



Imię i nazwisko autora rozprawy: Michał Antoszkiewicz  
Dyscyplina naukowa: Inżynieria Materiałowa

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Wpływ zawartości nanocząstek SiO<sub>2</sub> na właściwości mechaniczne powłok kompozytowych na bazie żywicy fenolowej w kontekście ich zastosowania w przemyśle wydobywczym ropy i gazu.**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: **The impact of SiO<sub>2</sub> nanoparticles content on the mechanical properties of composite coatings based on phenolic resin in the context of their application in the oil and gas extraction industry.**

Promotor  <i>podpis</i>	Drugi promotor  <i>podpis</i>
dr hab. inż. Marek Szkodo	
Promotor pomocniczy  <i>podpis</i>	Kopromotor  <i>podpis</i>
dr inż. Michał Landowski	

The author of the doctoral dissertation: Michał Antoszkiewicz

Scientific discipline: Material Engineering

## DOCTORAL DISSERTATION

Title of doctoral dissertation: **The impact of SiO<sub>2</sub> nanoparticles content on the mechanical properties of composite coatings based on phenolic resin in the context of their application in the oil and gas extraction industry.**

Title of doctoral dissertation (in Polish): **Wpływ zawartości nanocząstek SiO<sub>2</sub> na właściwości mechaniczne powłok kompozytowych na bazie żywicy fenolowej w kontekście ich zastosowania w przemyśle wydobywczym ropy i gazu.**

Supervisor	Second Supervisor
<i>signature</i>	<i>signature</i>
dr hab. inż. Marek Szkodo	
Auxiliary supervisor	Cosupervisor
<i>signature</i>	<i>signature</i>
dr inż. Michał Landowski	

Gdańsk, 2023

## OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Michał Antoszkiewicz

Ja, niżej podpisany(a), oświadczam, iż jestem świadomy(a), że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

**Wpływ zawartości nanocząstek SiO<sub>2</sub> na właściwości mechaniczne powłok kompozytowych na bazie żywicy fenolowej w kontekście ich zastosowania w przemyśle wydobywczym ropy i gazu.<sup>1</sup>**

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem Markiem Szkodo.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia .....

.....

*podpis doktoranta*

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia .....

.....

*podpis doktoranta*

---

<sup>1</sup> Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotnić w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.

2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

## OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Autor rozprawy doktorskiej:** Michał Antoszkiewicz

**Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim:** Wpływ zawartości nanocząstek SiO<sub>2</sub> na właściwości mechaniczne powłok kompozytowych na bazie żywicy fenolowej w kontekście ich zastosowania w przemyśle wydobywczym ropy i gazu.

**Tytuł rozprawy w języku angielskim:** The impact of SiO<sub>2</sub> nanoparticles content on the mechanical properties of composite coatings based on phenolic resin in the context of their application in the oil and gas extraction industry.

**Język rozprawy doktorskiej:** Polski

**Promotor rozprawy doktorskiej:** dr hab. inż. Marek Szmodo

**Data obrony:**

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim:** nanocząstki SiO<sub>2</sub>, powłoki fenolowe, nanokompozyty, odporność mechaniczna, przemysł wydobywczy

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim:** SiO<sub>2</sub> nanoparticles, phenolic coatings, nanocomposites, mechanical resistance, extraction industry

### **Streszczenie rozprawy w języku polskim:**

Zagadnienie ochrony przed korozją jest szczególnie ważne w przemyśle wydobywczym, gdzie roczne koszty związane z korozją w samych Stanach Zjednoczonych przekraczają 1,4 miliarda USD. Dodatkowo niekontrolowana korozja powoduje niebezpieczne awarie prowadzące do skażenia środowiska, a także utraty zdrowia i życia ludzi. Największymi i najbardziej narażonym na korozję elementami pracującym w odwiercie są kolumny rur. Ze względu na koszty zwykle stosuje się rury ze stali nieodpornej na korozję, a ich powierzchnię pokrywa się powłokami polimerowymi ograniczającymi dostęp korozyjnego medium do stali. Wiele z zabiegów prowadzonych w odwiercie naraża powłoki na zużycie ściernie i obciążenia udarowe. W związku z powyższym, ważne jest, aby powłoki polimerowe stosowane na powierzchni rur miały, poza odpornością chemiczną, także możliwie wysoką odporność mechaniczną i kawitacyjną. Popularnym rodzajem powłok stosowanych w odwiertach są tzw. modyfikowane powłoki fenolowe gdyż wykazują bardzo wysoką odporność chemiczną jednak ich odporność mechaniczna jest mniejsza niż innych powłok na przykład metalicznych. Jednym ze sposobów zwiększania odporności mechanicznej powłok polimerowych jest stosowanie różnego rodzaju napełniaczy. Stosunkowo nowym rodzajem napełniacza są nanocząstki, takie jak na przykład krzemionka dymiona. W niniejszej pracy sprawdzono jaki jest wpływ dodatku krzemionki dymionej hydrofilowej i hydrofobowej modyfikowanej strukturalnie na parametry mechaniczne powłok fenolowych, a także na ich odporność na zarysowanie, zużycie ściernie i erozję kawitacyjną. Wykazano, że stosując nanocząstki krzemionki można znacząco podnieść odporność powłok na zarysowanie i ścieranie co jednak



dzieje się kosztem osłabienia adhezji powłoki i jej odporności kawitacyjnej. Najwyższą odporność mechaniczną powłok uzyskano przy użyciu nanocząstek modyfikowanych chemicznie i strukturalnie. W pracy pokazano także, jak modyfikacja strukturalna nanocząstek oraz metoda ich dyspersji żywicy wpływają na strukturę kompozytu i jego właściwości mechaniczne.

#### **Streszczenie rozprawy w języku angielskim:**

The issue of corrosion protection is of high importance in the mining industry, where annual costs associated with corrosion, in the United States alone, exceed \$1.4 billion. Additionally, uncontrolled corrosion leads to dangerous failures resulting in environmental contamination, as well as loss of human health and lives. The largest and most corrosion-prone components working in boreholes are pipe columns. Due to the costs, pipes made of non-corrosion-resistant steel are usually used. Their surface is often covered with polymer coatings that limit the access of the corrosive medium to the steel. Many of the treatments carried out in boreholes expose the coatings to abrasive wear and impacts. Therefore, it is essential for the polymer coatings applied to the pipe surfaces to have not only chemical resistance but also the highest possible mechanical and cavitation resistance. A popular type of coating used in boreholes is the so-called modified phenolic coatings, which have very high chemical resistance, but their mechanical resistance is lower than other coatings, such as metallic ones. One way to increase the mechanical resistance of polymer coatings is to use various types of fillers. A relatively new type of filler is nanoparticles, such as fumed silica. In this study, the effect of adding hydrophilic and hydrophobic, structurally modified fumed silica on the mechanical parameters of phenolic coatings. The conducted measurements include nanoindentation, scratch tests, abrasive wear and cavitation erosion tests. It was shown that using silica nanoparticles can significantly increase the coatings' resistance to scratching and wear; however, this comes at the expense of weakening the adhesion of the coating and its cavitation resistance. The highest mechanical resistance of the coatings was achieved using chemically and structurally modified nanoparticles. The study also shows how the structural modification of nanoparticles and the method of their dispersion in the resin affect the composite's structure and its mechanical properties.

## Spis treści

Słownik skrótów i symboli.....	10
1 Wstęp .....	14
2 Mechanizmy degradacji materiałów metalowych i sposoby ich ochrony .....	16
2.1 Korozja materiałów metalowych.....	16
2.1.1 Korozja ogólna.....	16
2.1.2 Korozja szczelinowa .....	16
2.1.3 Korozja wżerowa .....	16
2.1.4 Korozja międzykrystaliczna .....	17
2.1.5 Korozja naprężeniowa i zmęczenie korozyjne .....	17
2.1.6 Niszczenie wodorowe .....	17
2.1.7 Korozja nitkowa .....	18
2.1.8 Korozja gazowa (chemiczna) .....	18
2.1.9 Korozja selektywna.....	19
2.2 Zużycie metali powodowane tarciem.....	19
2.3 Erozja kawitacyjna metali.....	19
2.4 Degradacja materiałów metalowych w przemyśle wydobywczym i sposoby ich ochrony ..	21
2.4.1 Korozja w wiertnictwie.....	21
2.4.2 Powłoki polimerowe jako metoda ochrony korozyjnej rur pracujących w odwiercie.....	22
2.4.3 Zużycie mechaniczne powłok polimerowych w wiertnictwie .....	24
3 Degradacja materiałów polimerowych .....	26
3.1 Korozja materiałów polimerowych.....	26
3.1.1 Degradacja termiczna .....	26
3.1.2 Degradacja chemiczna.....	27
3.1.3 Degradacja biologiczna.....	27
3.1.4 Utlenianie atmosferyczne.....	27
3.1.5 Degradacja mechaniczna.....	28
3.1.6 Korozja powłok na bazie żywic fenolowych .....	29
3.2 Zużycie ściernie materiałów polimerowych.....	30
3.2.1 Mechanizmy powstawania tarcia.....	30
3.2.2 Modelowanie odporności ścierniej polimerów.....	31

3.2.3	Porównanie odporności ściernej wybranych materiałów polimerowych.....	34
3.2.4	Dodatki zwiększające odporność ścierną polimerów .....	35
3.3	Erozja kawitacyjna polimerów.....	40
3.3.1	Mechanizmy erozji kawitacyjnej polimerów .....	40
3.3.2	Porównanie odporności kawitacyjnej polimerów.....	42
3.3.3	Wpływ dodatków na odporność kawitacyjną polimerów.....	43
3.3.4	Odporność kawitacyjna powłok polimerowych.....	44
4	Technologia powłok nanokompozytowych .....	45
4.1	Wpływ dodatku nanocząstek na powłoki na bazie żywic polimerowych .....	45
4.2	Problematyka dyspersji nanocząstek.....	46
4.2.1	Agregacja i aglomeracja nanocząstek.....	46
4.2.2	Metody roztwarzania .....	48
4.2.3	Wpływ modyfikacji powierzchniowej na stopień zdyspergowania.....	50
5	Technologia żywic fenolowych.....	51
5.1	Podział żywic fenolowych .....	51
5.1.1	Nowolaki .....	52
5.1.2	Rezole.....	52
5.2	Powłoki fenolowe .....	53
5.3	Wpływ dodatku nanocząstek na powłoki fenolowe .....	54
6	Wybrane metody badania parametrów mechanicznych powłok polimerowych.....	56
6.1	Nanoindentacja .....	56
6.1.1	Teoria nanoindentacji .....	56
6.1.2	Nanoindentacja nanokompozytów polimerowych .....	62
6.2	Test zarysowania .....	65
6.2.1	Twardości zarysowaniowa.....	66
6.2.2	Test zarysowania polimerów.....	68
6.2.3	Pomiar siły stycznej w czasie testu zarysowania.....	68
7	Teza, cele pracy i program badań.....	70
8	Materiały .....	72
8.1	Żywica do badań wstępnych.....	72
8.2	Żywica do badań właściwych.....	72

8.3	Nanocząstki.....	72
8.3.1	Cząstki hydrofilowe.....	73
8.3.2	Cząstki hydrofobowe modyfikowane strukturalnie.....	74
8.4	Podłoże .....	75
9	Badania wstępne .....	76
9.1	Badania wpływu metody roztwarzania na strukturę aglomeratów w żywicy.....	76
9.1.1	Technologia przygotowania próbek.....	76
9.1.2	Badania transmisyjnym mikroskopem elektronowym.....	76
9.1.3	Podsumowanie .....	79
9.2	Badania wpływu modyfikacji strukturalnej nanocząstek na ich rozkład w kompozycie .....	79
9.3	Badania wpływu metody roztwarzania na właściwości mechaniczne powłok nanokompozytowych.....	81
9.3.1	Przygotowanie powłoki.....	81
9.3.2	Testy nanoindentacji.....	82
9.3.3	Test zarysowania powłoki .....	84
9.4	Podsumowanie.....	86
10	Metodyka badawcza.....	87
10.1	Technologia przygotowania próbek.....	87
10.1.1	Przygotowanie żywicy .....	87
10.1.2	Nanoszenie powłoki .....	88
10.1.3	Utwardzanie powłoki .....	88
10.2	Metodyka badań nanoindentacyjnych .....	88
10.3	Metodyka testów zarysowania powierzchni .....	89
10.4	Metodyka testów ścieralności powłok.....	90
10.5	Metodyka testów kawitacyjnych .....	90
11	Wyniki badań.....	92
11.1	Wyniki nanoindentacji .....	92
11.2	Wyniki pomiaru modułu sprężystości.....	92
11.3	Wyniki testów zarysowania powłoki.....	93
11.3.1	Wykresy uśrednione.....	93
11.3.2	Analiza mikroskopowa zarysowań .....	98
11.4	Wyniki testów ścieralności .....	103

11.5	Wyniki badań kawitacyjnych .....	109
12	Dyskusja wyników .....	112
12.1	Dyskusja wyników nanoindentacji .....	112
12.2	Dyskusja wyników testu zarysowania powłoki .....	112
12.3	Dyskusja wyników testu ścieralności powłok .....	115
12.4	Dyskusja wyników testów kawitacyjnych .....	115
12.5	Zależności pomiędzy wynikami poszczególnych pomiarów .....	117
12.6	Wpływ modyfikacji nanocząstek na ich właściwości użytkowe oraz odporność mechaniczną powłok kompozytowych z ich dodatkiem .....	121
13	Podsumowanie .....	124
13.1	Wnioski .....	124
13.2	Dalsze prace .....	125
	Bibliografia .....	127
	Spis rysunków .....	143
	Spis tabel .....	148

## Słownik skrótów i symboli

$\mu$	współczynnik tarcia
$\mu\text{m}$	mikrometr
$\mu\text{N}$	mikroniuton
Å	angstrom $10^{-10}$ m
A2205	stal nierdzewna typu duplex (ASTM A2205)
$A_b$	pole powierzchni kontaktu węgelnika Berkovicha z próbką
Al	aluminium
$\text{Al}_2\text{O}_3$	tlenek glinu
AMEO	3-aminopropyltrimethoksy-silan
C	Celsiusz lub stała uwzględniająca współczynnik tarcia i współczynnik Poissona
CF	włókno węglowe
Cl <sup>-</sup>	jon chlorkowy
CR-39	żywica kolumbijska (dietyloglikolan dialilanu)
D	głębokość
DLVO	teoria Derjaguina, Landaua, Verveya, i Overbeeka
E	moduł sprężystości podłużnej
$E_{\text{eff}}$	efektywny moduł Younga
$E_i$	moduł sprężystości podłużnej materiału węgelnika
EP	poliepoksyd
$E_s$	moduł sprężystości podłużnej próbki
$F_N$	siła normalna
GLYMO	3-glycidylloksypropyltrimetoksy-silan
GPa	gigapaskal
h	godzina, głębokość lub znormalizowana, średnia odległość powierzchni trących
H	twardość lub odległość między cząstkami
$h_c$	głębokość kontaktu
HDPE	polietylen o wysokiej gęstości
$h_f$	głębokość końcowa w teście nanoindentacji, przy tej głębokości węgielnik traci kontakt z powierzchnią próbki
$h_{\text{max}}$	głębokość maksymalna
$H_s$	twardość zarysowaniowa
Hz	herc
K	złożony moduł sprężystości kontaktu
kg	kilogram
kHz	kiloherc
$K_{\text{IC}}$	odporność na pękanie - krytyczny współczynnik intensywności naprężeń
kT	energia cieplna (iloczyn temperatury i stałej Boltzmanna)

kx	tysiący razy (przy określaniu powiększenia)
l	litr
L	obciążenie
m	metr
Mg	megagram
min.	minuta
mm	milimetr
mN	miliniuton
MoS <sub>2</sub>	dwusiarczek molibdenu
MPa	megapaskal
N	newton
n	liczba cząstek przypadających na jednostkę objętości roztworu koloidalnego
n <sub>0</sub>	początkowa liczba cząstek przypadających na jednostkę objętości roztworu koloidalnego
nm	nanometr
N <sub>s</sub>	liczba zderzeń wypukłości twardego przeciwciała z powierzchnią polimeru
ob.	obroty
P	obciążenie
PAI	poli(amid-imid)
PA <sub>xy</sub>	poliamid typu xy, gdzie x i y oznaczają liczbę atomów węgla w cząstkach monomerów
PC	poliwęglan
PE	polietylen
PEEK	polieteroeteroketon
PEO	poli(tlenek etylenu)
PET	politereftalan etylenu
PI	poliimid
PKB	produkt krajowy brutto
P <sub>max</sub>	maksymalne obciążenie
PMMA	poli(metakrylan metylu)
POM	polioksymetylen
PP	polipropylen
PSU	polisulfon
PTFE	politetrafluoroetylen
pv	współczynnik ciśnienie-prędkość
PVC	poli(chlorek winylu)
PVDF	polifluorek winylidenu
R	promień wypukłości twardego przeciwciała
$\bar{R}$	średni promień wypukłości twardego przeciwciała

r.	rok
s	sekunda
S	sztywność kontaktu
$S_e$	pole powierzchni pod krzywą obciążenia odkształcenie uzyskaną w teście indentacji wgłębnikiem sferycznym
SiC	węglik krzemu
SnS	siarczek cyny
SS	stal nierdzewna
t	czas lub współczynnik zmęczenia materiału
TDI- $Al_2O_3$	cząstki korundu modyfikowane powierzchniowo 2,4-diizocyjanianotoluenem
TF- $TiO_2$	cząstki dwutlenku tytanu modyfikowane powierzchniowo kwasem trifluoroctowym
TiC	węglik tytanu
TiN	azotek tytanu
$TiO_2$	dwutlenek tytanu
UHMWPE	polietylen o ultradużej masie cząsteczkowej
USD	dolar amerykański
UV	promieniowanie ultrafioletowe
V	całkowite objętościowe zużycie
$V_a$	zużycie na skutek abrazyj
$V_A$	energia potencjalna oddziaływań van der Waalsa
VC	węglik wanadu
$V_{el}$	objętość segmentu sferycznego odkształcona sprężycie
$V_f$	zużycie na skutek zmęczenia
$v_i$	współczynnik Poissona wgłębnika
$V_R$	energia potencjalna oddziaływania elektrostatycznego odpychającego podwójnej warstwy elektrycznej
$V_s$	energia potencjalna oddziaływania odpychającego między powłokami elektronowymi wynikającego z zakazu Pauliego
$V_s$	współczynnik Poissona próbki
$V_T$	energia potencjalna
$V_{Tmax}$	bariera energii potencjalnej
W	szerokość zarysowania lub watt
w	zużycie ściernie
$W_E$	praca sprężysta
$W_P$	praca plastyczna
$ZrO_2$	dwutlenek cyrkonu
$\beta$	współczynnik korekcyjny, który pozwala uwzględnić niepłaską geometrię wgłębnika oraz fakt, że charakter oddziaływań wgłębnik – próbka nie jest



	całkowicie elastyczny. Dla wgłębnika Berkovicha przyjmowane są wartości z zakresu $1,0226 \leq \beta \leq 1,085$
$\gamma$	energia powierzchniowa
$\Delta$	znormalizowana deformacja
$\Delta_c$	krytyczna deformacja, przy której następuje przekroczenie granicy plastyczności
$\varepsilon$	wydłużenie przy zerwaniu
$\epsilon$	stała zależna od geometrii wgłębnika
$\zeta$	potencjał elektrokinetyczny
$\theta$	kąt natarcia
$v$	prędkość poślizgu
$\sigma$	naprężenie przy zerwaniu
$\sigma_R$	odchylenie standardowe wysokości wypukłości przeciwciała trącego
$\sigma_y$	granica plastyczności
$\Phi$	znormalizowana funkcja gęstości prawdopodobieństwa

# 1 Wstęp

Globalne koszty bezpośrednio związane z korozją przekraczają 4 biliony ( $4 \times 10^{12}$ ) USD i stanowią ok. 3% PKB krajów rozwiniętych. Około połowa tych kosztów związana jest ze środkami kontroli i zapobiegania. Pozostała część to koszty napraw i utraconych zdolności produkcyjnych [1], [2]. Dodatkowo korozja przyczynia się do awarii zagrażających życiu ludzi, a także powodujących katastrofy ekologiczne. Strat związanych z korozją nie da się całkowicie wyeliminować, ale można znacząco je ograniczyć. Wynika stąd potrzeba prowadzenia ciągłych badań na temat zjawisk związanych z korozją i metod ich ograniczenia.

Ludzkość opracowała wiele metod przeciwdziałania korozji takich jak nierdzewne stopy metali, chemiczne inhibitory korozji, metody ochrony anodowej i katodowej czy też różnego rodzaju powłoki. Niektóre źródła podają, że ponad 90% urządzeń technicznych pokrytych jest powłoką ochronną [3]. Powłoki polimerowe stanowią z tego ponad 80% [4]. Powłoki te są jedną z najczęściej używanych metod ze względu na ich niską cenę, wysoką skuteczność i łatwość aplikacji.

Zagadnienie ochrony przed korozją jest szczególnie ważne w przemyśle wydobywczym, gdzie roczne koszty związane z korozją w samych Stanach Zjednoczonych przekraczają 1,4 miliarda USD [5]. Dodatkowo niekontrolowana korozja powoduje niebezpieczne awarie prowadzące do skażenia środowiska, a także utraty zdrowia i życia ludzi. Ponad 25% awarii w przemyśle wiertniczym spowodowanych jest korozją [6]. Największymi i najbardziej narażonym na korozję elementami pracującym w odwiercie są kolumny rur płuczkowych, okładzinowych i wydobywczych. Ze względu na koszty zwykle stosuje się rury ze stali nieodpornej na korozję, a ich powierzchnię pokrywa się powłokami polimerowymi ograniczającymi dostęp korozyjnego medium do stali. Wiele z zabiegów prowadzonych w odwiercie naraża powłoki na zużycie ściernie i obciążenia udarowe. Takie zabiegi to przede wszystkim: zapuszczanie narzędzi do odwiertu, napędzanie mechaniczne pomp wgłębnych czy też coraz bardziej popularne szczelinowanie hydrauliczne, podczas którego przez kolumnę rur, przepływa płyn szczelinujący zawierający erozyjny propant z prędkością przekraczającą 10 m/s [7]. W związku z powyższym, ważne jest, aby powłoki polimerowe stosowane na powierzchni rur miały, poza odpornością chemiczną, także możliwie wysoką odporność mechaniczną i kawitacyjną.

Popularnym rodzajem powłok stosowanych w odwiertach są tzw. modyfikowane powłoki fenolowe a także powłoki zawierające w swoim składzie żywicę fenolową z dodatkami innych polimerów takich jak żywice epoksydowe, które poprawiają ich adhezję [8]. Tego rodzaju powłoki wykazują bardzo wysoką odporność chemiczną jednak ich odporność mechaniczna jest mniejsza niż innych powłok na przykład metalicznych.

Jednym ze sposobów zwiększania odporności mechanicznej powłok jest stosowanie różnego rodzaju napełniaczy takich jak suche smary, włókna czy też mikrocząstki o różnej morfologii. Stosunkowo nowym rodzajem napełniacza są nanocząstki, takie jak na przykład krzemionka dymiona. W niniejszej pracy sprawdzono jaki jest wpływ dodatku krzemionki dymionej hydrofilowej i hydrofobowej modyfikowanej strukturalnie na parametry mechaniczne powłok fenolowych, a także na ich odporność na zarysowanie, zużycie ściernie i erozję kawitacyjną.

W części literaturowej pracy przybliżono tematy korozji i erozji materiałów metalowych ze szczególnym naciskiem na degradację materiałów w wiertnictwie. Następnie omówiono temat

zastosowania powłok polimerowych do ochrony części urządzeń przed korozją w przemyśle wydobywczym. W dalszej części skupiono się na mechanizmach degradacji materiałów polimerowych w tym na ich erozji ściernej i kawitacyjnej. W kolejnym rozdziale dokonano przeglądu literatury odnośnie powłok polimerowych nanokompozytowych, czyli zawierających cząstki, których rozmiar nie przekracza 100 nm. Na szczególną uwagę w tej części zasługuje temat dyspersji nanocząstek w żywicy co jest głównym czynnikiem warunkującym pozytywny wpływ napelnacza na właściwości mechaniczne kompozytu. W rozdziale 5. poruszony został temat żywic fenolowych i powłok przygotowywanych na ich bazie. W rozdziale 6. opisane zostały wybrane metody badań parametrów mechanicznych z uwzględnieniem faktu, iż obiektem badanym są powłoki polimerowe.

W części badawczej najpierw zaprezentowano badania wstępne, które umożliwiły dobranie efektywnej metody przygotowania powłok nanokompozytowych. W dalszej części opisano metodologię, wyniki oraz dyskusję wyników przeprowadzonych badań parametrów mechanicznych. Badania, które zostały przeprowadzone to nanoindentacja, test zarysowania, test zużycia (w skali nanometrycznej) oraz test odporności na zjawisko erozji kawitacyjnej. W dyskusji wyników pokazano jakie nanocząstki i jaka ich zawartość ma najbardziej korzystny wpływ na odporność powłok. Przeanalizowano też, w jaki sposób poszczególne mierzone parametry są ze sobą powiązane. W podsumowaniu znajdują się wnioski odnośnie parametrów przygotowania powłok, które dają najlepsze wyniki pod względem odporności mechanicznej, a także sugestie dalszych badań, które powinny zostać przeprowadzone w celu wdrożenia bardziej odpornych powłok fenolowych.

## 2 Mechanizmy degradacji materiałów metalowych i sposoby ich ochrony

### 2.1 Korozja materiałów metalowych

Korozja to zjawisko stopniowego niszczenia materiału pod wpływem oddziaływania ze środowiskiem. Jest powodowana procesami chemicznymi, elektrochemicznymi, mikrobiologicznymi i fizycznymi [9]. Największe straty przynosi korozja metali, jednakże, w mniejszym lub większym stopniu, dotyczy praktycznie wszystkich materiałów. Poniżej przedstawione i krótko scharakteryzowane zostały najważniejsze rodzaje korozji materiałów metalowych.

#### 2.1.1 Korozja ogólna

Jest to najczęściej spotykany rodzaj korozji. Zjawisko to zachodzi na powierzchni styku metalu ze środowiskiem zewnętrznym. Powoduje powstanie luźno związanej warstwy produktów korozji, które nie stanowią bariery ochronnej hamującej dalsze utlenianie się materiału. W atmosferze i środowisku wodnym ulegają jej metale o niskiej odporności na korozję, jak na przykład stale zwykłej jakości, niestopowe i niskostopowe. W środowiskach kwaśnych ulega jej większość stopów metali [9, p. 20].

#### 2.1.2 Korozja szczelinowa

Jest to rodzaj korozji występujący w ograniczonych przestrzeniach (szczelinach), z których wymywanie produktów korozji jest ograniczone. Dotyczy głównie stopów, które odporne są na korozję ogólną. Praktycznie nie występuje w środowiskach pozbawionych tlenu. Najbardziej intensywnie występuje, gdy w środowisku znajdują się jony chlorkowe ( $\text{Cl}^-$ ). Początkowo reakcja postępuje tak jak przy korozji ogólnej: w kontakcie z elektrolitem w obszarach anodowych kationy metalu przechodzą do środowiska, podczas gdy w obszarach katodowych jony tlenu redukowane są do jonów wodorotlenkowych. Jako, że w szczelinie przepływ cieczy jest ograniczony, cały tlen zostaje wyczerpany i reakcja katodowa ustępuje, podczas gdy reakcja w obszarach anodowych dalej postępuje prowadząc do nadmiaru jonów naładowanych dodatnie. Ujemnie naładowane jony (głównie jony chlorkowe) wędrują do szczeliny celem wyrównania potencjału. Jony te powodują zakwaszenie środowiska szczeliny i działają katalitycznie na reakcje w obszarach anodowych powodując przyspieszenie korozji [10], [11].

#### 2.1.3 Korozja wżerowa

Mechanizm korozji jest bardzo podobny jak korozji szczelinowej. Inny jest natomiast mechanizm inicjalizacji, która następuje pod wpływem depasywacji małego obszaru na powierzchni stopu odpornego na korozję. Przyczyną depasywacji może być na przykład zarysowanie lub miejscowe rozpuszczenie warstwy tlenkowej. Ten rodzaj korozji jest szczególnie niebezpieczny, ponieważ prowadzi do powstania głębokich wżerów przy stosunkowo niewielkich zmianach na powierzchni. Dodatkowo wżer może zapoczątkować, często katastrofalne w skutkach, pękanie korozyjne [11]–[13].

#### 2.1.4 Korozja międzykrystaliczna

Ten rodzaj korozji występuje, gdy granice ziaren pozbawiane są pierwiastków hamujących korozję, takich jak chrom. Przykładem mogą być stale austenityczne, w których, w podwyższonych temperaturach, na przykład podczas spawania, z obszarów przyległych do granic, wydziela się węglík chromu. Powoduje to, że mikroobszary położone w pobliżu granicy ziarna mają obniżoną zawartość tego pierwiastka i tracą zdolność do pasywacji. Obniżenie zawartości niektórych pierwiastków stopowych w zewnętrznych obszarach ziaren może prowadzić do obniżenia potencjału elektrochemicznego tych obszarów. Prowadzi to do powstania mikroogniw galwanicznych, gdzie wewnętrzne obszary ziarna tworzą katodę, a zewnętrzne anodę, której powierzchnia jest roztwarzana. Korozja międzykrystaliczna powoduje obniżenie wytrzymałości i plastyczności materiału przy braku widocznych produktów korozji na powierzchni [9, pp. 21–23].

#### 2.1.5 Korozja naprężeniowa i zmęczenie korozyjne

Ten rodzaj korozji występuje przy jednoczesnym działaniu obciążeń mechanicznych i agresywnego środowiska. Polega na powolnej propagacji pęknięcia pomimo tego, że współczynnik intensywności naprężenia nie przekroczyłby wartości krytycznej w środowisku obojętnym. Obciążenie wstępnie skorodowanej próbki nie spowodowałoby propagacji pęknięcia w środowisku obojętnym, podczas gdy w środowisku korozyjnym, przy takim samym stanie naprężeń pęknięcie postępuje ze względu na synergiczne działanie obu czynników. Ten rodzaj korozji zachodzi przy naprężeniu rozciągającym. Do korozji naprężeniowej przyczyniają się głównie obciążenia zewnętrzne elementu, aczkolwiek naprężenia szczątkowe mogą także przyczyniać się do propagacji pęknięcia, a naprężenia szczątkowe ściskające mogą spowalniać zjawisko. W przypadku obciążeń cyklicznych występuje zjawisko o podobnej naturze nazywane zmęczeniem korozyjnym. Korozja naprężeniowa występuje w środowisku mokrym i jest zazwyczaj powodowana przez określoną substancję chemiczną. Na przykład obecność jonów chlorkowych powoduje pęknięcie korozyjne stali nierdzewnych i stopów aluminium, podczas gdy amoniak powoduje pęknięcie stopów miedzi. Korozję naprężeniową najłatwiej wytłumaczyć jako proces anodowego roztwarzania materiału na wierzchołku pęknięcia spowodowanym wymywaniem z niego niektórych składników stopowych. Katodą są natomiast ściany pęknięcia, gdzie tempo wymywania jest wolniejsze. Jednakże zjawisko to jest znacznie bardziej skomplikowane, a jego mechanizm zależy od określonej pary: środowisko-materiał [14].

#### 2.1.6 Niszczenie wodorowe

Jest to rodzaj korozji zachodzącej przy obecności wodoru atomowego w środowisku. W warunkach naturalnych wodór występuje w postaci cząsteczek  $H_2$ , jednak pod wpływem zjawisk chemicznych lub fizycznych, może nastąpić dysocjacja wodoru cząsteczkowego na wodór atomowy ( $H_2 \rightarrow 2H$ ). Wodór atomowy tworzy z żelazem roztwór stały międzywęzłowy i z łatwością dyfunduje w sieci krystalicznej. Wodór atomowy jest nietrwały, dlatego atomy wodoru łączą się, tworząc wodór cząsteczkowy. Dyfuzja cząsteczek wodoru  $H_2$  w sieci krystalicznej żelaza nie jest możliwa ze względu na wielkość cząsteczki. Cząsteczki wodoru akumulują się w strukturze metalu, co prowadzi do powstania ciśnienia wewnętrznego (naprężeń wewnętrznych). Dodatkowo, w podwyższonej temperaturze wodór może

reagować z węglem w roztworze lub też z węglnikami prowadząc do wytworzenia metanu. Naprężenia wywołane przez uwięzione gazy ułatwiają powstawanie pęknięć w materiale.

Niszczenie wodorowe przejawia się na różne sposoby w zależności od metalu lub stopu, którego dotyczy i może powodować objawy takie jak: pęknięcie, powstawanie pęcherzy, formowanie wodorków czy utrata plastyczności (kruchość wodorowa) [12, pp. 937–940]. Niszczenie wodorowe jest szczególnie problematyczne w przemyśle wydobywczym, gdzie konstrukcje metalowe mają często kontakt ze środowiskiem zawierającym siarkowodór ( $H_2S$ ), który dysocjuje pod wpływem zjawiska chemisorpcji na powierzchni metalu. Pęknięcie wodorowe nie występuje w temperaturze 130 °C, a w temperaturze ok. 25 °C postępuje najszybciej [9, pp. 32–35].

#### 2.1.7 Korozja nitkowa

Ten rodzaj korozji występuje na metalach pokrytych cienkimi (do ok. 0,1 mm) powłokami organicznymi przy wilgotności względnej 60 - 90% w temperaturze pokojowej lub lekko podwyższonej. Objawia się podłużnymi (nitkowatymi) wybrzuszeniami powłoki. Miejscami inicjacji korozji są zazwyczaj defekty powłoki lub miejsca jej zarysowania. Z miejsc inicjacji rozchodzą się w losowych kierunkach formacje o wyglądzie przypominającym włókna. Włókna te są w rzeczywistości drobnymi tunelami wypełnionymi produktami korozji pod wybrzuszoną powłoką.

Korozja nitkowa dotyka stopów żelaza, aluminium i magnezu i dotyczy szerokiego spektrum powłok organicznych. Najczęściej pojawia się na stalowych puszkach powleczonych powłokami ochronnymi, pomalowanych arkuszach stali i aluminium i innych lakierowanych metalowych powierzchniach w wilgotnym środowisku [12, pp. 624–626].

#### 2.1.8 Korozja gazowa (chemiczna)

Korozja gazowa zachodzi bez przepływu prądu elektrycznego na skutek reakcji chemicznej w środowisku gazowym o właściwościach utleniających. Występuje w podwyższonej temperaturze, w której para wodna nie skrapla się na powierzchni metalu. Gazami, które sprzyjają tego rodzaju korozji są m.in.: tlen, para wodna, dwutlenek węgla, siarka gazowa, chlorowce i wodór. Prowadzi do wytworzenia produktów korozji w postaci stałej (zgorzelina), ciekłej lub nawet gazowej. W przypadku, gdy produkty korozji są ciekłe lub gazowe, materiał nie może być stosowany w zakresie wysokich temperatur, ponieważ takie produkty korozji nie stanowią skutecznej bariery dla korozyjnego środowiska, i degradacja materiału nie jest hamowana. Jeżeli produkty korozji tworzą zgorzelinę, to odporność materiału na korozję gazową zależy od jej zwartości – brak nieciągłości i dobra przyczepność zgorzeliny do materiału rodzimego umożliwia znaczne spowolnienie procesów korozyjnych (zjawisko pasywacji).

W niektórych przypadkach może dochodzić do rozpuszczania składników atmosfery w materiale metalowym powodując zmiany jego właściwości fizykochemicznych i mechanicznych. Zmiany te zachodzą na skutek zjawisk takich jak: tworzenie się roztworów stałych, przemiany fazowe oraz reakcje chemiczne takie jak na przykład utlenianie wewnętrzne czy też powstawanie węglików [9, pp. 39–45].

### 2.1.9 Korozja selektywna

Dotyczy stopów dwuskładnikowych i wieloskładnikowych, w których w strukturze występuje roztwór stały. Rozpuszczaniu ulega tutaj składnik stopowy o mniejszym potencjale galwanicznym (anoda). Przykładami stopów które ulegają korozji selektywnej są:

- Mosiądze o strukturze  $\alpha+\beta$  – rozpuszczaniu ulega bogatsza w cynk faza  $\beta$
- Stale ferrytyczno-austenityczne – rozpuszczaniu ulega ferryt.

## 2.2 Zużycie metali powodowane tarciami

Zjawisko tarcia pojawia się w przypadku, gdy przemieszczają się względem siebie co najmniej dwa ciała pozostające ze sobą w kontakcie. Tarcie powoduje zużycie powierzchni materiałów, przy czym z reguły większemu zużyciu podlega materiał, który jest bardziej miękki. Wyróżnia się dwa mechanizmy niszczenia powodowanego tarciami:

- mechanizm adhezyjny – polega na tworzeniu się wiązań chemicznych pomiędzy atomami znajdującymi się na powierzchni stykających się materiałów. Na skutek wzajemnego przemieszczenia się ciał następuje ścinanie szczepień w najsłabszym przekroju wypukłości. Z reguły ścinanie następuje w miejscu gdzie przed szczepieniem znajdowała się granica pomiędzy powierzchniami, jednak w przypadku gdy powierzchnia metalu uległa umocnieniu na skutek odkształcenia może nastąpić ścinanie w obrębie materiału o niższej kohezji, a w konsekwencji wrywanie fragmentów metalu [15]. W przypadku czystych powierzchni metali tworzą się wiązania metaliczne, a siły adhezji są bardzo duże co przekłada się także na bardzo wysoki współczynnik tarcia ( $>5$ ). W praktyce jednak metale pracujące w środowisku pokrywają się cienką warstwą tlenków, która rozdziela powierzchnie metali, a wiązania metaliczne powstają jedynie w miejscach gdzie ta warstwa uległa uszkodzeniu [16].
- mechanizm ścierny – polega na mechanicznym odkształcaniu, przemieszczaniu (bruzdowaniu) i mikroskrawaniu miękkiego materiału przez ciało z materiału twardszego. Może być powodowany nierównościami twardego ciała współpracującego, ale także występowaniem twardych cząstek w obszarze styku dwóch ciał. Z reguły są to cząstki ceramiczne, które pojawiły się na skutek zanieczyszczenia lub też tlenki, które zostały wyrwane z powierzchni metali. Głębokość na jaką zagłębiają się cząstki w miękkim materiale a przez to i szybkość zużycia rosną wraz z obciążeniem [16]. Szczególnym przypadkiem zużycia ściernego jest zużycie na skutek przemieszczenia luźnego ścierniwa przesuwającego się wzdłuż powierzchni usypowo lub zawieszzone w przepływającym płynie. Efekt tego rodzaju erozji może być dodatkowo potęgowany w miejscach, gdzie zmienia się geometria przekroju naczynia lub kierunku przepływu cieczy. W takim wypadku ścierniwo może uderzać o powierzchnię powodując lokalnie wysokie zużycie. Przykładem takiej geometrii mogą być dysze [15].

## 2.3 Erozja kawitacyjna metali

Kawitacja to zjawisko występujące w urządzeniach pracujących w przepływającej cieczy w miejscach gdzie następuje lokalny spadek ciśnienia poniżej progu prężności par. Takie warunki mogą



powodować wrzenie cieczy i powstanie pęcherzyków kawitacyjnych [17]. W momencie, gdy ciśnienie wzrośnie następuje gwałtowne zapadanie się pęcherzyków i powstanie mikrostrumieni. Mikrostrumienie mogą uderzać o powierzchnię ciał stałych z prędkością dochodzącą do 100 m/s powodując lokalny wzrost ciśnienia od kilku do kilkuset GPa [18], [19]. Pęcherzyki zapadające się blisko powierzchni mogą generować ciśnienie przekraczające granicę plastyczności materiału powodując jego odkształcanie. Na skutek cyklicznych odkształceń zmieniają się właściwości mechaniczne przypowierzchniowe warstwy metalu, następuje jej umocnienie i wzrost kruchości. Dodatkowo powtarzające się obciążenia powodują degradację zmęczeniową. Degradacja może mieć zarówno charakter kruchego pęknięcia jak i plastycznego ścinania materiału [15].

Erozja kawitacyjna metali zachodzi w czterech etapach [17]. W pierwszym etapie zwanym okresem inkubacji, nie następuje ubytek masy materiału, a jedynie zmienia się struktura i właściwości warstwy wierzchniej, a także rozwijają się mikropęknięcia. W kolejnym etapie mikropęknięcia zaczynają łączyć się ze sobą, co powoduje wyrywanie fragmentów materiału z powierzchni. Jest to okres wzmożonego niszczenia, a prędkość ubytku masy osiąga wartość maksymalną. Powstają też makroskopowe pęknięcia i wżery. Krawędzie wżerów są lokalizacją wzmożonego niszczenia ze względu na obciążenia ścinające generowane na ich ścianach. W kolejnym etapie (osłabionego niszczenia) intensywność ubytku materiału spada ze względu na wypełnienie wżerów wodą oraz rozpraszanie i tłumienie strumieni kawitacyjnych przez wysoce rozwiniętą powierzchnię materiału [15]. W czwarty, ostatnim etapie prędkość erozji stabilizuje się na stałym poziomie, a struktura geometryczna powierzchni zmienia się tylko w niewielkim stopniu [17].

Elementy szczególnie narażone na erozję kawitacyjną to [15]:

- Obiekty szybko poruszające się w cieczy, np. wirniki pomp i śruby napędowe
- Obiekty drgające w cieczy, np. chłodzone cieczą ściany silników
- Rury, przewody i naczynia, w których występuje zmienna prędkość cieczy np. na skutek zmiennego przekroju.

Wyróżnia się kilka metod ochrony przed erozją kawitacyjną. W niektórych przypadkach możliwa jest optymalizacja warunków pracy urządzeń, tak by minimalizować zjawisko kawitacji. Korzystne mogą być także zmiany konstrukcyjne, w szczególności zmiana przekroju, przez który płynie ciecz powinna odbywać się stopniowo na większej odległości. Można także zadbać o odpowiedni wysoki ciśnienie w układzie [17]. Nie bez znaczenia jest też dobór materiałów. Przykładem metalu o wyjątkowej odporności na kawitację jest brąz aluminiowy, który często stosowany jest na śruby napędowe statków, również ze względu na swoją wysoką odporność na korozję w słonej wodzie [20]. Stosuje się także metody obróbki cieplno-chemicznej w celu zwiększenia odporności warstwy wierzchniej, w tym coraz bardziej popularną obróbkę laserem [17].



## 2.4 Degradacja materiałów metalowych w przemyśle wydobywczym i sposoby ich ochrony

### 2.4.1 Korozja w wiertnictwie

Roczne koszty związane bezpośrednio z korozją w przemyśle ropy i gazu w Stanach Zjednoczonych przekraczają 26 miliardów USD. Z tej kwoty ok 1,4 miliarda to koszty korozji w samym procesie wydobywczym [5]. Dodatkowo korozja powoduje niebezpieczne awarie, które mogą prowadzić do skażenia środowiska, utraty zdrowia i życia ludzi. Ponad 25% awarii w przemyśle wiertniczym spowodowanych jest korozją, a ponad połowa z nich powodowana jest kwaśnym ( $H_2S$ ) lub słodkim ( $CO_2$ ) płynem złożowym [6]. Głównymi elementami pracującymi w środowisku otworu wiertniczego są: kolumna wiertnicza, rury okładzinowe i rury wydobywcze.

#### 2.4.1.1 Kolumna wiertnicza

Kolumna wiertnicza to element wiertni, którego celem jest przekazywanie ruchu obrotowego i posuwistego na narzędzie wiertnicze (świder, koronka) oraz transport płuczki wiertniczej w głąb otworu. Składa się m.in.: z rur płuczkowych, łączników, obciążników, amortyzatorów, stabilizatorów i świdra. Typowymi materiałami na osprzęt wiertniczy są: stal węglowa, stopy tytanu i aluminium [21].

Większość uszkodzeń kolumny wiertniczej następuje na skutek korozji zmęczeniowej. Dodatkowo rury wiertnicze i głowice wierzące, zwłaszcza te wykonane z materiałów o podwyższonej wytrzymałości, są narażone na siarkowe pękanie naprężeniowe ze względu na zawartość siarkowodoru pochodzącego z urabianych skał. W celu ograniczenia korozji modyfikuje się właściwości płuczki. Wykorzystanie płuczek olejowych (zamiast wodnych) znacząco redukuje korozję. Jeżeli nie można zastosować płuczki olejowej stosuje się dodatki kontrolujące pH, usuwające tlen i siarkowodór, a także inhibitory korozji.

W odwiercie następuje też zużycie ściernie zewnętrznej powierzchni łączników, które mają większą średnicę niż rury płuczkowe przez co pozostają w kontakcie ze ścianami odwiertu. W celu ich ochrony napawa się je stopami o wysokiej odporności na zużycie na bazie takich składników jak węgielk wolframu, chrom, molibden, nikiel, cyna i bor [22].

#### 2.4.1.2 Kolumna rur okładzinowych

Jest to kolumna rur służąca jako element strukturalny zabezpieczający ściany odwiertu. Dodatkowo ma zadanie izolacji horyzontów wodnych, gazowych i roponośnych. Gdy dany fragment odwiertu ma zostać odizolowany kolumna wiertnicza jest wyciągana z otworu, a następnie wprowadzana jest kolumna okładzinowa. Do wnętrza rury pompowany jest cement, który następnie wypychany jest na zewnątrz rury przez płyn buforowy, wypełniając przestrzeń pierścieniową pomiędzy rurą a skałami co pozwala na uszczelnienie odwiertu [21].

Rury okładzinowe wykonywane są z materiału o wysokiej granicy plastyczności ze względu na to że ich górna część musi być w stanie wytrzymać ciężar całej długości kolumny. Materiały o wysokiej wytrzymałości są niestety podatne na siarkowe pękanie naprężeniowe w obecności siarkowodoru. Dobór odpowiedniego materiału dokonuje się na podstawie takich parametrów jak ciśnienie, temperatura i szybkość przepływ w odwiercie, a także chemiczny skład gazu i cieczy

wewnątrz odwiertu. Najczęściej stosowana jest stal węglowa jednak w niektórych wypadkach istnieje konieczność zastosowania stali nierdzewnej. W przypadku wysokiej zawartości chlorków i/lub CO<sub>2</sub> uzasadnione może być stosowanie stali duplex. Produkcja rur ze stopów odpornych na korozję nie jest ekonomicznie uzasadniona dlatego używane są rury ze stali węglowej platerowane tymi stopami. Czynnikiem wpływającym na intensyfikację procesów korozyjnych mogą być także wady płaszczu cementowego. Nieciągła warstwa cementu może powodować kontakt rur okładzinowych z formacjami skalnymi. W niektórych wypadkach pozostałości płuczki pomiędzy warstwą cementu a rurami powodowały pękanie siarkowe na skutek siarkowodoru wydzielającego się z degradującej płuczki wiertniczej [22].

#### 2.4.1.3 Rury wydobywcze

Wewnątrz rur okładzinowych wprowadza się rurę wydobywczą o mniejszej średnicy, której celem jest transport wydobywanego medium na powierzchnię. Prawdopodobnie zainstalowana kolumna rur wydobywczych chroni rury okładzinowe przed erozją i korozją [23]. W rurach wydobywczych umieszcza się dodatkowy osprzęt odwiertu, taki jak pompy zanurzeniowe, pompy tłokowo żerdziowe, zawory czy też urządzenia pomiarowe.

Większość wymagań materiałowych odnośnie rur okładzinowych ma zastosowanie również do rur wydobywczych. Zwykle używa się stali węglowej, ale w przypadku wysokiego ryzyka korozji używane są materiały o wyższej odporności na korozję.

W głębokich partiach odwiertu temperatura jest z reguły zbyt wysoka do kondensacji pary wodnej więc korozja elektrochemiczna jest ograniczona, natomiast zwiększa się prawdopodobieństwo pęknięcia korozyjnego na skutek oddziaływania chlorków. Korozja elektrochemiczna częściej występuje w rejonie bliskim powierzchni, gdzie występuje niższa temperatura i może następować kondensacja pary wodnej. Ze względu na różnorodność materiałów, z których wykonane są elementy pomp podpowierzchniowych występuje duże ryzyko wystąpienia korozji galwanicznej.

Niektóre ze składników płynu złożowego w warunkach otworowych mogą być bliskie punktu wrzenia. Z tego względu w miarę jak następuje spadek ciśnienia w odwiercie może nastąpić ich wrzenie wywołując erozję kawitacyjną [22]. Przy zastosowaniu pomp w głębinach wewnętrzna powierzchnia rur wydobywczych może być dodatkowo zużywana ściernie przez przewód pompowy. Przewód ten ruchem posuwisto zwrotnym napędza pompę głębiną, przy czym może ulegać boczeniu i uderzać o ściany rur [24].

#### 2.4.2 Powłoki polimerowe jako metoda ochrony korozyjnej rur pracujących w odwiercie.

Powłoki polimerowe są używane w wiertnictwie jako skuteczne i tanie rozwiązanie zapobiegające korozji. Bello i Wood [22] wymieniają dwie istotne grupy powłok polimerowych do zastosowań w odwiertach: termoplastyczne i termoutwardzalne. Do grupy powłok termoutwardzalnych należą głównie modyfikowane żywice fenolowe, epoksydowe oraz ich mieszanki. Powłoki termoplastyczne to żywice poliamidowe, polisiarczek fenylenu i polimery fluorowe [25], [26].

Lauer [27] wymienia następujące generacje powłok stosowanych na wewnętrznej powierzchni rur produkcyjnych:

- 1) **Powłoki epoksydowo-fenolowe aplikowane na mokro na podkład fenolowy.** Był to pierwszy rodzaj powłok polimerowych wykorzystywanych na przewód wiertniczy i produkcyjny. Jest to mieszanka żywic fenolowych i epoksydowych. Dzięki żywicy fenolowej uzyskiwana jest wysoka odporność chemiczna i temperaturowa, z kolei żywica epoksydowa nadaje powłoce elastyczność i odporność na uderzenia.
- 2) **Powłoki epoksydowo-nowolakowe nakładane proszkowo na podkład z modyfikowanego fenolu.** Podkład w tym wypadku jest mieszanką żywic na bazie fenolu i modyfikowanego fenolu. System ten charakteryzuje się większą odpornością na środowiska kwasowe niż pozostałe systemy. Dodatkowo wykazuje większą odporność na ścieranie niż system 1.
- 3) **Powłoki z modyfikowanej żywicy epoksydowo-fenolowej aplikowane na mokro na podkład fenolowy.** Jest to zmodyfikowana wersja systemu 1. Stosowana jest tam, gdzie odporność na ścieranie i uderzenia jest wyjątkowo istotna (3x wyższa odporność na ścieranie niż system 2.). Powłoki te są odporne na szczelinowanie hydrauliczne, cementowanie czy też wielokrotne mechaniczne interwencje przeprowadzane wewnątrz orurowania produkcyjnego.

W swoich rozważaniach Laurer pomija powłoki termoplastyczne do zastosowań w odwiertach, które są rzadziej stosowane praktycznie, natomiast są obecnie obiektem intensywnych badań [25], [26], [28].

Wymienione rodzaje powłok charakteryzują się bardzo wysoką odpornością chemiczną w warunkach odwiertu przy założeniu, że pracują w dopuszczalnym zakresie temperatur. Ich słabą stroną jest natomiast odporność mechaniczna, która jest wielokrotnie niższa niż powłok metalowych [29]. Z tego względu obecnie dużo prac skierowanych jest na wytworzenie powłok o możliwie najwyższej odpornością na ścieranie. Badania skierowane są zarówno na opracowanie nowych składów chemicznych [28], jak i na określeniu wpływu napelniaczy na właściwości powłok [25]. Bello i Wood [25] porównywali odporność na ścieranie powłok komercyjnie używanych w wiertnictwie. Badane były trzy powłoki termoutwardzalne i trzy powłoki termoplastyczne. Najwyższą odpornością wykazała się powłoka na bazie poliamidu (PA 11 bez napelniacza). Z powłok termoutwardzalnych najbardziej odporna była powłoka na bazie modyfikowanego nowolaku z dodatkiem mikrocząstek krzemionki i węgla wapnia, jednak odporność ta była ponad dwa razy niższa niż powłok poliamidowych. Według autorów pracy, zawartość mikrocząstek negatywnie wpływała na odporność powłok na zużycie ze względu na niską adhezję pomiędzy cząstkami i osnową, co przyczyniało się do powstawania mikropęknięć. Niestety w badaniu nie były użyte powłoki termoutwardzalne bez napelniacza więc możliwość porównania powłok termoutwardzalnych do termoplastycznych jest znikoma.

Innym ciekawym kierunkiem rozwoju powłok polimerowych do zastosowań w odwiertach są powłoki inteligentne. Powłoki te zawierają aktywne składniki, które mogą zostać uwolnione na skutek zewnętrznego oddziaływania. Wspomniane aktywne składniki mogą w różnorodny sposób oddziaływać z powłoką wywołując samonaprawę, samooczyszczenie czy też przeciwdziałanie korozji [26]. Przykładem mogą być powłoki epoksydowe z dodatkiem kapsułek mocznikowo-formaldehadowych napełnionych estrem sililowym. Estrы sililowe wykazują wysoką reaktywność w



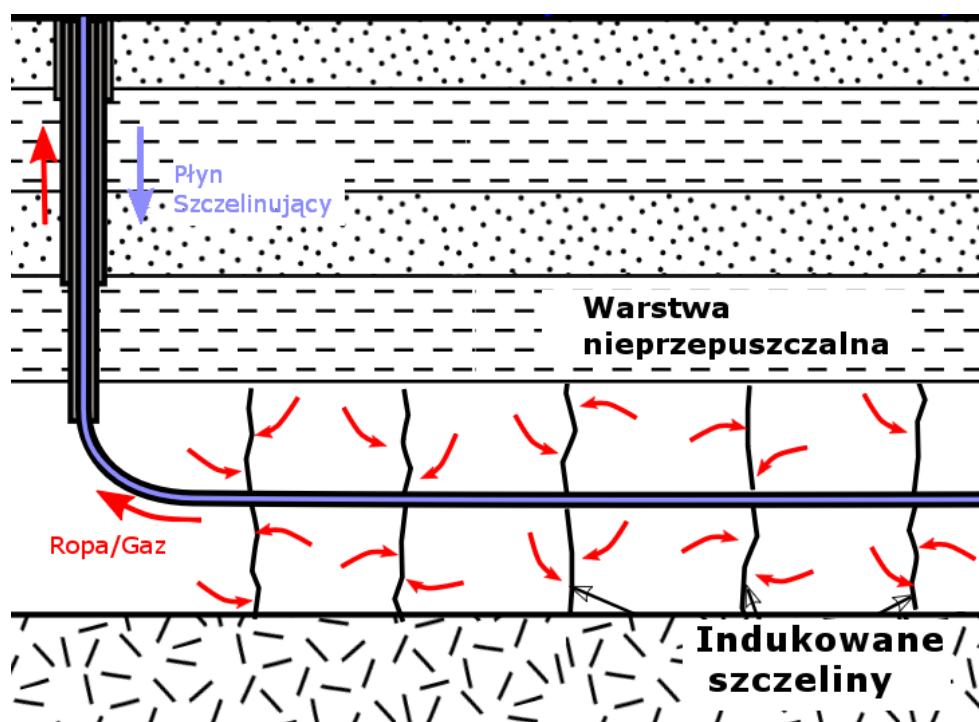
kontakcie z wodą i powierzchnią metali. Po uszkodzeniu powłoki ester sylilowy reaguje z metalem tworząc na jego powierzchni zwartą warstwę izolującą od korozyjnego środowiska [30].

#### 2.4.3 Zużycie mechaniczne powłok polimerowych w wiertnictwie

Powłoki polimerowe są skuteczną metodą walki z korozją rur w odwiercie, jednakże, ze względu na niskie parametry mechaniczne, w porównaniu do okładzin metalowych i wkładek epoksydowych wzmocnionych włóknem szklanym, ich odporność na zużycie ściernie jest stosunkowo mała. Zastosowania, w których odporność ścierna jest wyjątkowa istotna zostały wymienione i krótko opisane poniżej.

##### 2.4.3.1 Odwierty szczelinowane hydraulicznie

W przypadku niektórych złóż w skałach o niskiej przepuszczalności, takich jak na przykład skały łupkowe, w celu udostępnienia (rozszczelnienia) złoża, należy przeprowadzić szczelinowanie hydrauliczne. Zabieg polega na pompowaniu, zazwyczaj przez kolumnę rur produkcyjnych, cieczy szczelinującej pod bardzo wysokim ciśnieniem, nawet powyżej 120 MPa [31], przy prędkościach przepływu przekraczających 260 l/s [32]. Pod wpływem wysokiego ciśnienia następuje kruszenie skał i wytworzenie sieci spękań umożliwiających przepływ ropy lub gazu. Do płynu szczelinującego dodawany jest propant (np. piasek), który dostaje się do szczelin wraz z płynem szczelinującym, a po ustąpieniu ciśnienia zapobiega zamknięciu szczelin i umożliwia swobodny przepływ płynów złożowych. Powyższe cechy procesu szczelinowania hydraulicznego (duża prędkość przepływu i erozyjny charakter propoantu) powodują zużycie abrazyjne powłok [33]. Przy tak dużych prędkościach



rys. 2.1. Schemat zabiegu szczelinowania hydraulicznego. Opracowano na podstawie [34].

przepływu istnieje także ryzyko wystąpienia zjawiska kawitacji co może dodatkowo przyspieszyć tempo erozji rur i powłok.

#### 2.4.3.2 Zastosowanie pomp w głębinnych

W przypadku, gdy ciśnienie złożowe jest niewystarczające by płyn złożowy wydobywał się na powierzchnię samoczynnie stosuje się różnego rodzaju pompy. Najpopularniejsze są pompy w głębinne tłokowo żerdziowe. Pompa taka umieszczana jest na dnie odwiertu i napędzana jest poprzez ruch posuwisto zwrotny przewodu pompowego. W niektórych wypadkach zdarza się, że pracujący przewód pompowy trze o wewnętrzne ściany rur wydobywczych powodując intensywne zużycie powierzchni [35].

#### 2.4.3.3 Odwierty gdzie często prowadzone są prace serwisowe

Wykonanie jakiegokolwiek pracy serwisowej w odwiercie wymaga zapuszczenia do odwiertu odpowiednich narzędzi. Zapuszczanie do odwiertu odbywa się przy użyciu specjalnego przewodu (tzw. coiled tubing). Masa przeciętnego narzędzia wynosi ok. 200 kg, a prędkość zapuszczania przewodu dochodzi do 2,2 m/s [36]. Zabiegi takie prowadzą do degradacji powłok na dwa sposoby:

- a. Uderzenia zapuszczanego narzędzia o ściany odwiertu.
- b. Zużycie ściernie powierzchni rur na skutek tarcia przewodu.

Przykłady powłoki zdegradowanej wielokrotnymi interwencjami pokazano na zdjęciu poniżej.



rys. 2.2. Powłoka rury wydobywczej zdegradowana na skutek wielokrotnych interwencji serwisowych w odwiercie. Zdjęcie wykonane dzięki uprzejmości pracowników PGNiG.

## 3 Degradacja materiałów polimerowych

### 3.1 Korozja materiałów polimerowych

Materiały polimerowe pracują w szerokim spektrum środowisk i zastosowań, a czynników wywołujących ich degradację można wyróżnić bardzo wiele. Z tego względu trudno jest dokładnie przewidzieć czas życia produktu wykonanego z określonego tworzywa sztucznego w danym środowisku. W przeciwieństwie do metali, przy polimerach rzadko określa się tempo korozji materiału. Materiał może być albo odporny na dany rodzaj substancji/środowiska w danym zakresie temperatur, albo podatny, co zwykle wiąże się z szybką degradacją materiału i zazwyczaj wyklucza możliwość zastosowania danego polimeru [37]. Procesy korozyjne mogą prowadzić do zmian zarówno strukturalnych jak i chemicznych powodując utratę pożądanych właściwości mechanicznych, chemicznych, elektrycznych czy też estetycznych [38]. W wyniku degradacji duże cząsteczki polimerów rozpadają się na mniejsze, przy czym mogą to być cząstki tego samego polimeru o mniejszej masie cząsteczkowej lub produkty rozkładu o zmienionym składzie chemicznym powstające poprzez odszczepienia lub przemianę niektórych podstawników. Szczególnym przypadkiem degradacji jest depolimeryzacja, która polega na rozpadzie polimeru na monomery [39].

Można wyróżnić bardzo wiele czynników powodujących degradację polimerów, w tym: temperatura, promieniowanie (światłne, UV, wysokoenergetyczne), substancje chemiczne (m.in.: tlen, ozon, woda, para wodna) i obciążenia mechaniczne ze szczególnym uwzględnieniem cyklicznie zmieniających się naprężeń. Należy mieć na uwadze, że czynniki te bardzo rzadko występują w odosobnieniu. Najczęściej występuje co najmniej kilka z nich, co często prowadzi do wystąpienia efektu synergii [39]. Przykładem może być powłoka polimerowa działająca w środowisku otworu wiertniczego, gdzie występuje wysoka temperatura i ciśnienie, korozyjne ciecze i gazy (m.in. woda, tlen, siarkowodór, dwutlenek węgla i chlorki), zmienne naprężenia i kolizje ze zwiercinami [40], [41].

Mechanizmy korozji można podzielić na kilka głównych grup. Poniżej wymieniono i krótko scharakteryzowano najczęściej występujące.

#### 3.1.1 Degradacja termiczna

Degradacja materiałów polimerowych pod wpływem ekspozycji na działanie podwyższonej temperatury, gdy zachodzi bez udziału tlenu występującego w środowisku pracy, zwana jest pirolizą. Może zachodzić podczas eksploatacji lub już na etapie produkcji. Zmiany chemiczne zachodzą tutaj bez udziału innych substancji chemicznych, gdy energia zaabsorbowana przez molekuły przekracza energię jednego z wiązań. Na skutek działania ciepła może dochodzić do cięcia głównych łańcuchów polimeru lub łańcuchów bocznych. Mogą przy tym powstawać rodniki, które mogą dalej rekombinować tworząc produkty ciekłe, gazowe lub stałe (koks), osłabiając tym samym strukturę polimeru. Miejscami najbardziej podatnymi na cięcie są zakończenia łańcuchów oraz fragmenty o zdegenerowanej strukturze [42]. Przy podwyższonej temperaturze mogą też zachodzić takie zjawiska jak zmiana chemicznej struktury merów czy też nadmierne sieciowanie, które początkowo może poprawić właściwości mechaniczne tworzywa, jednak w dłuższym czasie prowadzi do utraty elastyczności [43].



W przemyśle rzadko spotyka się chemicznie czyste polimery. Zazwyczaj tworzywa zawierają przeróżne dodatki, wprowadzone celowo, jak na przykład barwniki i stabilizatory, czy też zanieczyszczenia, na przykład śladowe ilości wody. Dodatki te mogą w podwyższonej temperaturze reagować z łańcuchami polimerów powodując ich przyspieszoną degradację. Przykładem może być tu hydroliza zachodząca przy szczątkowej zawartości wody [39].

Czysta piroliza może występować tylko w próżni lub w środowisku obojętnym. Z tego względu degradacja termiczna zazwyczaj wynika z równolegle występujących zjawisk pirolizy i utleniania.

### 3.1.2 Degradacja chemiczna

Degradacja chemiczna zachodzi pod wpływem kontaktu polimeru ze środowiskiem korozyjnym. Głównymi czynnikami chemicznymi powodującymi degradację tworzyw sztucznych są kwasy, zasady, rozpuszczalniki i reaktywne gazy, jak na przykład ozon. Niszczenie następuje na skutek ługowania, hydrolizy lub utleniania.

W przypadku powłok polimerowych zjawiska te prowadzą do zmiany barwy, utraty połysku, pęknięcia, utraty adhezji do podłoża, pęcherzenia i delaminacji. Spękania powłoki, pory i mikrokratery zapewniają dostęp korozyjnego medium do chronionych powierzchni [44]. Dodatkowo w powłokach polimerowych mogą występować mikroobszary o mniejszym stopniu usieciowania, które mają właściwości hydrofilowe. Mają one najczęściej postać cienkich błon lub kanalików między micelami. Obszary te mają zwiększoną przewodność i umożliwiają transport jonów do podłoża, a dodatkowo są podatne na hydrolizę i rozpuszczenie przez co ulegają rozwinięciu wraz z upływem czasu [45].

### 3.1.3 Degradacja biologiczna

Występuje na skutek procesów biologicznych zachodzących w bakteriach i grzybach żyjących na powierzchni polimeru. Organizmy te wydzielają enzymy, które następnie reagują z łańcuchami polimerowymi, zmieniając ich właściwości chemiczne i fizyczne, a także redukując ich masę cząsteczkową poprzez depolimeryzację. Powstałe w ten sposób monomery mogą być następnie absorbowane przez błony komórkowe mikrobów i biodegradowane. Podatność tworzywa na ten rodzaj korozji zależy od jego mobilności, taktyczności, masy cząsteczkowej, stopnia krystaliczności, typu grup funkcyjnych obecnych w ich strukturze, a także obecności plastyfikatorów i innych dodatków [46].

### 3.1.4 Utlenianie atmosferyczne

Ulegają jej polimery wystawione na działanie gazów atmosferycznych, a w szczególności tlenu i ozonu. Utlenianie występuje zazwyczaj na końcach łańcuchów polimerowych, następstwem czego jest tworzenie się m.in. grup wodorotlenowych, aldehydowych i karbonylowych. Dodatkowo mogą się przy tym wydzielać związki o małej masie molowej. Dodatkowo utlenianie może prowadzić do nadmiernego sieciowania lub rozrywania łańcuchów polimerowych. Wyróżnia się dwa podtypy degradacji atmosferycznej: utlenianie termiczne i fotoutlenianie, które zostały scharakteryzowane poniżej [39].

#### 3.1.4.1 Fotoutlenianie

Występuje przy ekspozycji polimeru na działanie promieni UV. Utlenianie polimeru następuje na skutek przejścia przez cząsteczkę energii fotonu, co prowadzi do zerwania wiązania. Zjawisko to występuje z reguły jedynie na powierzchni materiału. Fotoutlenianie prowadzi do powstania rodników, które biorą udział w kolejnych reakcjach, co powoduje przyspieszenie procesu [47].

Na fotoutlenianie szczególnie wrażliwe są żywice epoksydowe i fenolowe, w których rozrywanie łańcuchów i sieciowanie następują jednocześnie. Prowadzi to do bardzo szybkiej utraty właściwości mechanicznych tworzywa. Z tego względu nie zaleca się używania powłok fenolowych w miejscach gdzie ma dostęp światło słoneczne [39].

#### 3.1.4.2 Utlenianie termiczne

Zawartość tlenu w środowisku pracy materiału polimerowego znacznie obniża temperaturę jego degradacji termicznej. W przeciwieństwie do fotoutleniania, utlenianie termiczne zachodzi w większej objętości. Głębokość występowania zjawiska zależy od tego, na jaką głębokość tlen wnika w materiał. Przykładowo dla polipropylenu może to być nawet 10 mm [48].

Utlenianie termiczne i świetlne to najczęściej spotykane mechanizmy degradacji polimerów [49]. Gdy oba te zjawiska występują jednocześnie występuje zjawisko synergii i przyspieszonego niszczenia materiału.

#### 3.1.5 Degradacja mechaniczna

Zachodzi w polimerach poddanych działaniu naprężenia. Intensywność degradacji mechanicznej jest silnie powiązana z niejednorodnościami materiału w mikroobszarach. Miejscami inicjacji pęknięć są obszary o obniżonej wytrzymałości, takie jak: wtrącenia, agregaty cząsteczek o małej długości łańcucha, zakończenia łańcuchów czy też resztki rozpuszczalnika. Pęknięcia pojawiające się w mikroobszarach stopniowo łączą się w większe pęknięcia powodując mierzalne uskoki [50].

Szczególnym przypadkiem degradacji mechanicznej, jest degradacja zmęczeniowa, która występuje, gdy materiał jest poddany obciążeniom cyklicznym. Odształcany materiał polimerowy wykazuje tarcie wewnętrzne, które powoduje, że krzywa naprężenie-odkształcenie ma charakter histerezy. Podczas odkształcania polimeru następują nieodwracalne przemiany termokinetyczne, a tracona energia kinetyczna wydziela się w postaci ciepła. W przypadku naprężeń o dużej zmienności, ciepło to może kumulować się w materiale, przyspieszając procesy degradacji termicznej. Polimery długotrwale obciążone mechanicznie stopniowo zmieniają swoje właściwości mechaniczne w wyniku rozwoju pęknięć. Ze względu na niską odporność mechaniczną oraz skłonność do pełzania, czyste polimery rzadko stosowane są na elementy przenoszące obciążenia. W celu zwiększenia odporności mechanicznej stosuje się różnego rodzaju napelniacze. Mogą to być na przykład różnego rodzaju włókna, które, ułożone wzdłuż działania siły, ograniczają zakres deformacji materiału do obszaru odkształceń sprężystych [39], [51].



### 3.1.6 Korozja powłok na bazie żywic fenolowych

Tworzywa na bazie żywicy fenolowej są stosunkowo odporne na działanie wysokich temperatur [52]. W atmosferze zawierającej tlen pierwsze oznaki degradacji termicznej widoczne są przy temperaturze ok. 300 °C. Wykryte w tej temperaturze grupy karbonylowe świadczą o tym, że pierwsze utlenianiu ulegają mostki metylenowe. Przy dalszym podgrzewaniu powstają chinony i kwasy karboksylowe [53].

W przypadku atmosfery obojętnej przy temperaturze 300-400 °C następuje reakcja kondensacji wcześniej nieprzereagowanych grup funkcyjnych z uwolnieniem cząsteczki wody. W reakcjach tych biorą udział resztkowe grupy metylolowe lub wodorotlenowe, przy czym następuje utworzenie mostków między oligomerami (odpowiednio mostek  $-CH_2-$  i  $-O-$ ) i uwolnienie cząsteczek  $H_2O$  [53]. Kolejny etap następuje dopiero powyżej 450 °C, w którym zerwaniu ulegają mostki  $-CH_2-$  i  $-O-$ , a pierścienie benzenu reagują ze sobą tworząc grupy bifenyłowe. W zakresie 500-560 °C następuje zerwanie łańcuchów polimerowych. Występują przy tym reakcje krakowania, odwodnienia, odwodornienia i autooksydacji [54], [55].

Jak wymieniono wcześniej głównym mechanizmem korozyjnym polimerów fenolowych w podwyższonej temperaturze jest utlenianie, które następuje niezależnie od obecności tlenu w atmosferze. Żywice fenolowe są jednak bardzo odporne na działanie podwyższonych temperatur, a pierwsze oznaki degradacji są widoczne dopiero w temperaturze 300 °C. W zakresie 300-500 °C emitowane są głównie substancje gazowe natomiast nie następuje depolimeryzacja. Skurcz materiału jest niewielki ale zwiększa się porowatość materiału i w konsekwencji obniża się jego gęstość, a struktura materiału ulega osłabieniu [56].

Powłoki fenolowe są chętnie wykorzystywane do ochrony materiałów metalowych przed degradacją wywołaną przez kontakt z korozyjną cieczą. Zawdzięczają to niskiej cenie i wysokiej skuteczności [57]. Powszechnie uważa się, że degradacja polimerowej bariery ochronnej inicjowana jest w miejscach występowania mikrodefektów powłoki. Defekty te powstają na skutek uszkodzeń mechanicznych, naprężeń powstałych w czasie utwardzania, czy też niedoskonałości metody nanoszenia powłoki, prowadzących do uwieżnienia w powłoce gazów i/lub rozpuszczalnika. W miejscach występowania tych defektów dostęp cieczy do powierzchni metalu jest ułatwiony co umożliwia powstawanie ogniwa elektrochemicznego. W miejscu styku cieczy z metalem rozpoczyna się roztwarzanie anodowe. Natomiast w miejscach, gdzie ciecz nie ma dostępu, powstają obszary katodowe, w których następuje redukcja tlenu. Prowadzi to do utraty adhezji wokół defektu, powstawania pęcherzy, a w konsekwencji łuszczenia powłoki [58]–[60].

Ze względu na stały rozwój technik nakładania powłok polimerowych ilość defektów stopniowo maleje. Z tego względu Morsch i inni [57] badali proces degradacji w przypadku powłok fenolowo-epoksydowych pozbawionych defektów. Badania wykazały, że sorpcja wody, pomimo pełnego utwardzenia powłoki oraz braku defektów, ma charakter heterogeniczny na poziomie nanometrycznym. Wynika to z minimalnych różnic stopnia usieciowania. Przenikanie wody do powłoki zachodzi szybko, co świadczy o tym, że rozkład pustek wynikających z różnic w gęstości usieciowania dostarcza preferencyjnych dróg transmisji przez powłokę. Następuje nierównomierne pęcznienie powłoki na skutek relaksacji łańcuchów, co prowadzi do powstania naprężeń i porów w powłoce. Badania nie wykazały natomiast hydrolizy łańcuchów fenolowych na skutek oddziaływania z elektrolitem czy też

wodą destylowaną. Pęcznienie powłoki w przypadku elektrolitu było mniejsze niż w przypadku wody destylowanej, co przyczyniło się do mniejszej liczby kanałów jonowych prowadzący do degradacji powierzchni styku powłoki z metalem.

## 3.2 Zużycie ściernie materiałów polimerowych

Materiały polimerowe mają naturalną wysoką odporność na korozję chemiczną. Z tego względu, przy ich stosunkowo niskiej cenie, są chętnie stosowane na powłoki zabezpieczające konstrukcje metalowe. Obecnie ponad 90% wszystkich konstrukcji metalowych jest zabezpieczona powłokami antykorozyjnymi z czego 80% to powłoki polimerowe [3]. Jednocześnie materiały polimerowe są coraz częściej stosowane w wymagających środowiskach, gdzie istotna jest nie tylko odporność chemiczna, ale również mechaniczna. Od powłok polimerowych wymaga się odporności na zarysowanie, abrazję, uderzenia i łuszczenie.

Odpowiedź polimerów na zarysowanie jest znacznie bardziej złożona niż w przypadku innych materiałów, na przykład metalowych lub ceramicznych. Mechanizm deformacji i rozproszenia energii w polimerach ma charakter lepko-plastyczny, przy czym mogą jednocześnie powstawać pęknięcia na dnie żłobienia. Dodatkowo po ustaniu obciążeń następuje większy niż w przypadku innych materiałów lepko-sprężysty powrót [61]. Zjawiska lepkiego odkształcania materiału są silnie zależne od czasu, utrudniając modelowanie zużycia ściernego materiałów polimerowych. W przypadku metali, twardość i twardość zarysowaniowa, wyznaczana na podstawie szerokości rysy, są dobrymi wyznacznikami odporności na zużycie ściernie [62]. W przypadku polimerów taka zależność nie istnieje [63]. Z tego względu większość modeli zużycia ściernego nie bierze pod uwagę twardości ani nawet twardości zarysowaniowej [64].

Utrata materiału podczas ścierania następuje na skutek dwóch zjawisk: zmęczenia i abrazji. Zmęczenie jest powodowane powtarzalnym sprężystym odkształcaniem powierzchni polimeru podczas ścierania. Abrazja wiąże się z kolei z odkształceniami plastycznymi. Udział poszczególnych zjawisk w procesie zużycia zależy od badanego polimeru i ma duży wpływ na przebieg procesu [65].

### 3.2.1 Mechanizmy powstawania tarcia

Przy zużyciu ściernym polimerów wyróżnia się dwa mechanizmy rozproszenia energii i powstawania tarcia. Pierwszy to tarcie na skutek bruzdowania powierzchni polimeru przez nierówności na powierzchni twardszego materiału. Drugi mechanizm to tarcie związane z pokonywaniem sił adhezji. To, który z tych mechanizmów będzie przeważający zależy w dużej mierze od chropowatości powierzchni twardego elementu i od właściwości polimeru przy obciążeniach ścinających [66], [67].

Przy mechanizmie bruzdowania następuje podpowierzchniowe odkształcenie polimeru polegające na przemieszczeniu polimeru na zewnątrz żłobienia, a także możliwe pęknięcie na dnie żłobienia. Proste modele pozwalają oszacować siłę tarcia na podstawie pracy sprężystej wykonanej podczas odkształcania polimeru. Takie modele przydatne są głównie przy modelowaniu tarcia elastomerów [64]. W przypadku polimerów gdzie duży udział ma odkształcenie plastyczne konieczne jest zastosowanie bardziej złożonych modeli uwzględniających pracę plastyczną, a także pęknięcie, takich jak model proponowany przez Bowdena i Tabora [66].

Siły adhezyjne na styku dwóch materiałów wynikają z oddziaływań molekularnych takich jak siły elektrostatyczne, van der Waalsa, oddziaływania pomiędzy dipolami, a także wiązania wodorowe. Wszystkie te oddziaływania charakteryzują się małym zasięgiem ograniczonym jedynie do obszaru styku ciał. Siła tarcia adhezyjnego wynika w tym wypadku z odkształceń ścinających i deformacji bardzo cienkiej warstwy polimeru w obszarze kontaktu [64].

Tarcie adhezyjne może przebiegać na dwa sposoby w zależności od sprężystości polimeru. Przy polimerach o wysokiej sprężystości, gdy stosunek modułu sprężystości do sił adhezji jest mały, podczas tarcia występuje przemieszczająca się fala szczepiania i rozczepiania zwaną falą Schallamacha. Energia tracona jest głównie poprzez lekko sprężyste odkształcanie polimeru podczas deadhezji [68].

Wraz ze wzrostem stosunku modułu sprężystości do sił adhezji spada amplituda fali Schallamacha. Dla plastomerów wielkość amplitudy fali jest znikoma i nie jest wykrywalna przez przyrządy optyczne. W przypadku, gdy siły adhezji powłoki polimerowej są mniejsze niż siły kohezji polimeru następuje poślizg, a rozproszenie energii następuje głównie na skutek ścinania bardzo cienkiej warstwy polimeru (rzędu pojedynczych nanometrów). Gdy siły adhezji przekraczają siły kohezji, może nastąpić przeniesienie części materiału polimerowego na powierzchnię przeciwelementu, a rozproszenie energii następuje głównie w filmie transferowym i w cienkiej warstwie powierzchniowej polimeru [64].

### 3.2.2 Modelowanie odporności ściernej polimerów

Przy projektowaniu materiałów polimerowych o zwiększonej odporności ściernej istotne jest zrozumienie zależności pomiędzy odpornością ścierną a innymi parametrami materiałowymi. Materiały metalowe wykazują dużą korelację odporności ściernej z twardością [69]. Przy materiałach polimerowych taka korelacja nie występuje [70]. Badacze nie stwierdzili też korelacji z innymi podstawowymi parametrami materiałowymi, takimi jak gęstość, moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, granica plastyczności, wiązkość czy nawet twardość zarysowaniowa [71]. Z tego względu wiele badaczy proponuje modele analityczne uwzględniające więcej niż jeden parametr materiałowy. Przykłady takich modeli wymieniono w tab. 3.1.

tab. 3.1 Przykłady modeli analitycznych uzależniających odporność ścierną od podstawowych parametrów materiałowych.

Autorzy	Rok publikacji	Model
S.B Ratner I.I.Farberowa O.V. Radyakenich E.G. Lur [72]	1964	$w \sim \mu \frac{L}{H\sigma\varepsilon}$ <p> <math>w</math> – zużycie ścierne  <math>\mu</math> – współczynnik tarcia  <math>L</math> – obciążenie  <math>\sigma</math> – naprężenie przy zerwaniu </p>

		<p><math>\varepsilon</math> – wydłużenie przy zerwaniu</p> <p><math>H</math> – twardość</p>
E. Hornbogen [73]	1975	$w \sim \sigma_y L^{3/2} \frac{E}{K_{IC}^2 H^{3/2}}$ <p><math>w</math> – zużycie ścierne</p> <p><math>\sigma_y</math> – granica plastyczności</p> <p><math>L</math> – obciążenie</p> <p><math>K_{IC}</math> – odporność na pękanie</p> <p><math>H</math> – twardość</p>
N. Viswanath D.G. Bellow [74]	1995	$w \sim \frac{Lvt\alpha}{\gamma}$ <p><math>L</math> – obciążenie</p> <p><math>v</math> – prędkość ślizgu</p> <p><math>t</math> – czas</p> <p><math>\gamma</math> – energia powierzchniowa</p>
K. G. Budinski [70]	1997	$w \sim \mu S_e$ <p><math>\mu</math> – współczynnik tarcia</p> <p><math>S_e</math> – pole powierzchni pod krzywą obciążenie-odkształcenie uzyskaną w teście indentacji wgłębniakiem sferycznym</p>
S. Panda M. Sarangi S. K. R. Chowdhur [65]	2018	$V = V_f + V_a$ <p><math>V</math> – całkowite objętościowe zużycie</p> <p><math>V_f</math> – zużycie na skutek zmęczenia</p> <p><math>V_a</math> – zużycie na skutek abrazji</p> $V_f \approx N_s \left( \frac{1.5C\psi}{\pi} \right)^t \int_{\Delta_0}^{\Delta_1} V_{el} f_F^t \Phi(h + \Delta) d\Delta$ <p>gdzie:</p> $\psi = \frac{K}{H} \sqrt{\frac{\sigma}{R}}$ $f_F = \sqrt{\Delta} + \sqrt{\Omega - \sqrt{\Delta}}$ $\Omega = \frac{6\pi}{\theta} \sqrt{\frac{R}{\sigma}}$ $\theta = K \frac{\sigma_R}{\gamma}$

	$V_a \approx N_s \frac{\pi^2 \mu H \bar{R}^2 \sigma^4}{K_{IC}^2} \int_{\Delta_c^4}^{\infty} f_A^3 \Phi(h + \Delta) d\Delta$ <p>gdzie:</p> $f_A = 2\Delta^{2/3} - \frac{\Delta_c}{\Delta^{1/3}} - \frac{2}{\gamma\Delta^{1/3}}$ <p> <math>N_s</math> – liczba zderzeń wypukłości twardego przeciwciała z powierzchnią polimeru  <math>C</math> – stała uwzględniająca współczynnik tarcia i współczynnik Poissona  <math>t</math> – współczynnik zmęczenia materiału  <math>V_{el}</math> – objętość segmentu sferycznego odkształcona sprężystością  <math>K</math> – złożony moduł Younga kontaktu  <math>H</math> – twardość polimeru  <math>\mu</math> – współczynnik tarcia  <math>R</math> – promień wypukłości twardego przeciwciała  <math>\bar{R}</math> – średni promień wypukłości twardego przeciwciała  <math>\sigma</math> – odchylenie standardowe wysokości wypukłości przeciwciała trącego  <math>K_{IC}</math> – odporność na pękanie  <math>\Phi</math> – znormalizowana funkcja gęstości prawdopodobieństwa  <math>h</math> - znormalizowana, średnia odległość powierzchni trących  <math>\Delta</math> - znormalizowana deformacja  <math>\Delta_c</math> – krytyczna deformacja, przy której następuje przekroczenie granicy plastyczności  <math>\gamma</math> – energia powierzchniowa </p>
--	---

Z tabeli tab. 3.1 widać, jak modele odporności polimerów na zużycie ewoluowały z czasem. Pierwotne modele uwzględniały proste zależności parametrów uzyskanych w próbie rozciągania, twardości czy też wiązkości. W późniejszych modelach pojawia się też energia powierzchniowa. Ciekawy model zaproponował w roku 1997 Budinski [70]. Model ten uwzględnia wyłącznie współczynnik tarcia i pracę plastyczną wykonaną w teście indentacji sfery. Budinski sprawdził poprawność modelu na dwudziestu powszechnie używanych tworzywach polimerowych. Odporność polimerów na zużycie sprawdzona została za pomocą testu zgodnego z normą ASTM G65 przy użyciu suchego piasku i obracającego się gumowego koła. Testy wykazały korelację modelu z wynikami pomiaru zużycia polimerów na poziomie 73%, a przy niektórych polimerach wielkość zużycia różniła się od modelowej o kilkaset procent. Jest to wynik daleki od ideału i pokazuje jak wiele jest w tej materii do zrobienia. Współcześnie powstające modele analityczne, jak na przykład model Pandy i in. [65], są znacząco bardziej

skomplikowane i mają często bardzo dużą liczbę parametrów co znacznie komplikuje ich wykorzystanie praktyczne. Dodatkowo jak dotąd nie dokonano ewaluacji tych modeli na dostatecznie dużej grupie polimerów, co pozwoliłoby określić ich dokładność.

Obecnie dużą popularnością cieszą się modele zużycia oparte o metodę elementów skończonych [75]–[77]. Metoda ta znalazła także zastosowanie przy modelowaniu zużycia polimerów [78], [79]. Modele elementów skończonych wykazują dużą korelację z wynikami eksperymentów, jednak wymagają kalibracji na podstawie wyników pomiarów tribometrem [78], co obniża ich przydatność w przewidywaniu odporności ściernej nowych materiałów. Właściwości uogólniające modelu również są dalekie od ideału. Przykładowo w modelu Martineza i in. [78] sama zmiana kształtu przeciwiłała trącego spowodowała 15% rozrzut pomiędzy symulacją i rzeczywistym testem na tribometrze.

Ciekawą metodę prognozowania odporności ściernej polimerów zaprezentowali Sinha i in. [63]. Proponują oni pomiar ilości oderwanych cząsteczek powstałych w teście zarysowania jako dobry wyznacznik odporności polimerów na zużycie cierne. Podczas testu wykonuje się dwa zarysowania przecinające się pod kątem prostym. Następnie za pomocą mikroskopu określa się liczbę cząstek pozostałych na wgłębniku. Wyniki pomiaru liczby cząstek wykazują dużą korelację z szybkością zużycia badaną tribometrem typu sworzeń-tarcza i zostały zweryfikowane przez badaczy na pięciu różnych polimerach, zarówno termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. Wadą tej metody jest trudność w zliczeniu liczby cząstek. Dodatkowo w przypadku polimerów o wysokiej odporności na zużycie, przy pojedynczym zarysowaniu cząstki w ogóle nie osadzały się na wgłębniku. Autorzy badania proponują w takim wypadku wykonać wielokrotne przejście wgłębника wzdłuż tych samych linii.

### 3.2.3 Porównanie odporności ściernej wybranych materiałów polimerowych

Jedno z najbardziej wyczerpujących porównań odporności ściernej polimerów na abrazyję suchym piaskiem wykonał Budinski [70]. Celem badania było znalezienie materiału polimerowego o odporności ściernej większej niż odporność polietylenu o ultradużej masie cząsteczkowej. Z pośród dwudziestu przebadanych polimerów tylko poliuretan o twardości Shore'a 90A wykazał wyższą odporność na zużycie niż polietylen i był około dwa razy bardziej odporny.

Sinha i in. [63] badali odporność na zużycie ścierne powszechnie używanych polimerów przy użyciu tribometru typu sworzeń-tarcza. Badanie wykazało bardzo niską odporność abrazyjną polimerów na bazie żywicy epoksydowej oraz szkła akrylowego (PMMA). Najwyższą odporność wykazały za to polietylen o ultradużej masie cząsteczkowej (UHMWPE) i polieteroeteroketon (PEEK), przy czym, UHMWPE był dwukrotnie bardziej odporny niż PEEK. Tak duża odporność wynika przede wszystkim ze zdolności do wielokrotnej deformacji bez pękania (wysoka wiązkość i wysokie wydłużenie przy zerwaniu). Dodatkowo UHMWPE wykazuje wyjątkowo niski współczynnik tarcia co bez wątpienia ma duży wpływ na jego odporność abrazyjną. Należy zwrócić uwagę, że odporność na ścieranie powyższych polimerów ulega znacznemu zmniejszeniu jeżeli obniżona zostanie wielkość wydłużenia przy zerwaniu [80]. Może się tak stać na przykład, na skutek wystawienia tworzywa UHMWPE na działanie promieni gamma [81].

### 3.2.4 Dodatki zwiększające odporność ścierną polimerów

W celu zwiększenia odporności ściernej polimerów stosuje się trzy rodzaje dodatków:

- Dodatki poprawiające parametry mechaniczne, m.in. sztywność.
- Dodatki zmniejszające współczynnik tarcia.
- Dodatki poprawiające przewodność cieplną

Najlepsze efekty uzyskuje się z reguły stosując kombinację powyższych typów dodatków.

#### 3.2.4.1 Dodatki poprawiające parametry mechaniczne

W celu poprawy właściwości mechanicznych z reguły dodaje się włókna lub ceramiczne cząstki o większej wytrzymałości mechanicznej niż materiał osnowy. Do kruchych polimerów dodaje się elastyczne napełniacze w celu poprawy ich wiązkości.

##### 3.2.4.1.1 Mikrocząstki

Yang and Hlavacek [82] badali wpływ dodatku szeregu cząstek ceramicznych na odporność ścierną kompozytów na bazie poli(chlorku winylu). Używane cząstki były przesiane przez sита ograniczające ich średnicę do kilkudziesięciu mikrometrów. Testy odporności ściernej prowadzone były na tribometrze typu sworzeń-tarcza. Największa poprawa odporności ściernej zauważalna były przy zastosowaniu węgliku krzemu i korundu. Przy dodatku korundu konieczne było zastosowanie także dodatkowego środka sprzęgającego. Cząstki węgliku krzemu i korundu poprawiały odporność ścierną w całym badanym zakresie stężeń tzn. 5 – 20% masowych, a odporność ścierna, dla każdego stężenia była porównywalna. Węgiel boru i popiół lotny także przyczyniły się do poprawy odporności ściernej jednak w znacznie mniejszym stopniu. Należy zauważyć, że w przypadku tych dwóch napełniaczy występuje pogorszenie odporności kompozytu przy małej zawartości napełniacza (5% masowych) i poprawa przy zawartości 15-30% masowych. Zaskakujące były wyniki badań dla dwóch najbardziej powszechnych napełniaczy: krzemionki i węgla wapnia, które obniżały odporność ścierną polimeru w całym badanym zakresie 5-30% masowych.

Durand i in. [83] badali jak zmienia się przebieg suchego zużycia kompozytów epoksydowych, pod wpływem zawartości różnego rodzaju mikrocząstek ceramicznych:  $Al_2O_3$ , TiC, SiC, TiN, VC,  $TiO_2$  i  $ZrO_2$  o średnicach z zakresu 5-100  $\mu m$ . W badaniach przy stałej zawartości cząstek  $Al_2O_3$ : 5% obj. stwierdzono, że cząstki o wielkości powyżej 20  $\mu m$  poprawiają, a poniżej 20  $\mu m$  pogarszają odporność na zużycie. Zwiększanie zawartości cząstek do zawartości 20% powodowało spadek zużycia kompozytu. Powyżej tej wartości nie widać było już dalszej poprawy, natomiast rośnie zużycie przeciwnie. Stwierdzono również, że większą odporność na zużycie mają kompozyty z dodatkiem węglików (SiC i TiC), a mniejszą tlenków ( $TiO_2$ , ZrO i  $Al_2O_3$ ). Mechanizm zużycia czystej żywicy epoksydowej polegał, w pierwszym etapie, na powstawaniu fal spękań prostopadłych do kierunku posuwu pary trącej. W miarę postępu zużycia fale materiału odrywały się od powierzchni formując cząstki zużycia. Odległości pomiędzy falami wynosiły ok. 15-20  $\mu m$ . W przypadku kompozytów z mikrocząstkami mniejszymi, z zakresu 5-15  $\mu m$  proces wyglądał identycznie jak przy czystej żywicy, a cząstki były wyrwane wraz z polimerem. Zauważono jednak, że odległości pomiędzy



tworzącymi się spękaniami były porównywalne z wielkością cząstek. W przypadku zastosowaniu cząstek większych niż 20  $\mu\text{m}$ , fale spękań oraz wrywanie materiału następowało tylko w obszarach pomiędzy cząstkami, natomiast cząstki pozostawały umocowane w polimerze. Po usunięciu materiału z obszaru pomiędzy cząstkami umacniającymi, następowało powolne ścieranie cząstek ceramicznych, co pozwoliło na spowolnienie procesu zużycia nawet pięćdziesięciokrotnie.

Jako napelniacze w technologii kompozytów polimerowych są także używane proszki metali. Rajesh i Bijwe [84] wykazali, że dodatek proszków miedzi i brązu w ilości 6% masowych wielokrotnie zwiększył odporność ścierną kompozytu na bazie poliamidu i krótkich włókien szklanych, przy czym dodatek proszku miedzi skutkował mniejszym zużyciem kompozytu niż dodatek proszku brązu. Według autorów badania cząstki metali wpłynęły pozytywnie na formację jednorodnego i gładkiego filmu transferowego. Miedź miała dodatkowo pozytywny wpływ na adhezję filmu do stalowego przeciwciała trącego.

#### 3.2.4.1.2 Włókna

W celu zwiększenia odporności ścierniej polimerów, można dodawać do nich różnego rodzaju włókna, przy czym mogą to być zarówno tkaniny jak i też krótkie włókna.

Przykładem mogą być krótkie włókna szklane, które dodane do poliamidu w ilości 20% masowych zwiększyły odporność materiału na nisko-amplitudowe zużycie oscylacyjne około czterokrotnie [84]. Włókna szklane są także używane do zwiększania odporności na zużycie żywic poliestrowych. Poprawę odporności zanotowano zarówno przy użyciu tkanin [85] jak i krótkich włókien [86]. Wyższa zawartość włókien wiązała się z mniejszym zużyciem zarówno w testach, gdzie przeciwciałem był wał pokryty papierem ściernym, jak i w testach z zastosowaniem ścierniwa w postaci piasku krzemionkowego. Badacze przypisują wyższą odporność kompozytów faktowi, że szklane włókna mają wyższą energię pęknięcia niż materiał osnowy [87].

Kolejnym włóknem poprawiającym odporność kompozytów polimerowych jest włókno węglowe. Kompozyty na bazie poliamidów z dodatkiem włókien węglowych są stosowane m.in. do wytwarzania kół zębatych [88]. Badania wykazały świetną odporność na zużycie kół zębatych na bazie żywicy PA12 i 15% obj. włókien węglowych jednak pod warunkiem zastosowania smaru. Inne badania wykazały z kolei zwiększenie odporności na zużycie powłok epoksydowych z dodatkiem 15% masowych włókien węglowych, jednak poprawa była widoczna jedynie w warunkach smarowania wodą [89].

W celu poprawy właściwości mechanicznych polimerów wykorzystywane są także włókna lniane i jutowe. W badaniach El-Sayeda i innych [90] testowano odporność na zużycie łożysk kompozytowych na bazie nienasyconej żywicy poliestrowej z dodatkiem wspomnianych włókien. Zależność odporności na zużycie oraz współczynnika tarcia od kierunku ułożenia włókien jutowych pokazano w tab. 3.2.

Najwyższą odporność na zużycie osiągnął kompozyt o zawartości 33% obj. włókien przy kierunku włókien prostopadłym do powierzchni, przy czym wiązało się to także z 14% wzrostem współczynnika tarcia. W przypadku ułożenia włókien równoległe do powierzchni zanotowano mniejszą



poprawę odporności na zużycie i wyższy współczynnik tarcia, jednak to czy włókna były ułożone prostopadle czy równoległe do kierunku posuwu pary trącej nie miało większego wpływu na wyniki.

tab. 3.2 Zależność współczynnika tarcia i tempa zużycia powierzchni kompozytu na bazie żywicy poliestrowej z dodatkiem 33% obj. włókien jutowych w zależności od kierunku ułożenia włókien. Testy wykonane przy podkrytycznej wartości współczynnika PV [90].

Kierunek ułożenia włókien	Współczynnik tarcia w odniesieniu do żywicy bez dodatków	Tempo zużycia w odniesieniu do żywicy bez dodatków
Prostopadle do powierzchni	+14%	-95%
Równoległe do powierzchni i prostopadle do kierunku ruchu pary trącej	+16%	-65%
Równoległe do powierzchni i równoległe do kierunku ruchu pary trącej	+16%	-65%

#### 3.2.4.2 Dodatki zmniejszające współczynnik tarcia

W maszynach i urządzeniach, w których występuje tarcie ślizgowe tempo zużycia elementów współpracujących można ograniczyć poprzez obniżenie współczynnika tarcia współpracujących elementów. W celu obniżenia współczynnika tarcia stosuje się z reguły różnego rodzaju substancje smarujące jak oleje i smary. Możliwe jest także dodanie substancji smarnej jako składnik kompozytu polimerowego. Pozwala to na stopniowe uwalnianie smaru z materiału, w miarę jak następuje jego zużycie. Popularnymi suchymi smarami dodawanymi do kompozytów polimerowych są grafit, disiarczek molibdenu, poli(tetrafluoroetylen) i siarczki cyny [89], [91]. Jia i in. badali wpływ dodatku trzech z powyższych suchych smarów (przy zawartości 5% masowych) na współczynnik tarcia i odporność na zużycie kompozytów na bazie poliimidów (PI) i krótkich włókien węglowych (CF). Wybrane wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 3.3.

tab. 3.3 Wpływ dodatku suchych smarów na właściwości mechaniczne i tribologiczne kompozytów na bazie poliimidów. Wyniki pomiarów zaczerpnięte z publikacji [91].

Badany materiał	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Współczynnik tarcia		Tempo zużycia [10e-6 mm <sup>3</sup> /(Nm)]	
		Ślizg suchy	Smarowanie wodą	Ślizg suchy	Smarowanie wodą
Czysty PI	41,4	0,23	0,21	31,82	3,83
PI+15%CF+5%PTFE	69	0,16	0,12	2,86	0,97
PI+15%CF+5%Grafit	65	0,13	0,11	5,14	1,18
PI+15%CF+5%MoS <sub>2</sub>	59	0,18	0,10	7,91	1,32

Jak wynika z danych zamieszczonych w tab. 3.3, wszystkie z powyższych suchych smarów spowodowały obniżenie współczynnika tarcia. W przypadku tarcia suchego najniższy współczynnik tarcia miał kompozyt z dodatkiem grafitu, a w przypadku tarcia mokrego disiarczku molibdenu. Najwyższą odporność na zużycie miał z kolei kompozyt z dodatkiem politetrafluoroetyleny (PTFE). Znaczna poprawa odporności ścierniej była widoczna zarówno w środowisku suchym jak i przy zastosowaniu smarowania wodą [91].

W innym badaniu [89] sprawdzano efektywność suchych smarów jako dodatku do kompozytów epoksydowych. Suche smary ( $\text{MoS}_2$ , SnS, Grafit, PTFE) dodawane były w ilości 20% obj. Badana była prędkość zużycia na tribometrze typu kulka-pryzmat. Podobnie jak w poprzednich badaniach najlepszy okazał się PTFE zarówno w testach na sucho jaki i przy smarowaniu wodą.

#### 3.2.4.3 Nanocząstki

W porównaniu do mikronapełniaczy, takich jak na przykład krótkie mikrowłókna lub mikrocząstki, dodatek nanocząstek poprawia odporność ścierną w mniejszym stopniu. Z drugiej strony zawartość nanocząstek wymagana do uzyskania maksymalnego umocnienia jest z reguły mniejsza, w zakresie 0-6% obj. [92]. Z tego względu nanokompozyty mają polepszoną odporność na zużycie, przy jednoczesnym zachowaniu, a nierzadko nawet poprawieniu pozostałych parametrów mechanicznych.

Schwartz i Bahadur [93] badali wpływ zawartości nanocząstek korundu o przeciętnej średnicy 33 nm, w zakresie zawartości 1% - 10% obj., na właściwości tribologiczne polisiarczku fenylenu. Badania prowadzone były na tribometrze typu sworzeń-tarcza. Najwyższą odporność na zużycie wykazywał kompozyt o zawartości 2% obj. nanokorundu. Jednocześnie przy większych ilościach odporność była mniejsza niż odporność referencyjnego polimeru (bez nanocząstek). Co ciekawe próbki o najwyższej odporności na zużycie wykazywały jednocześnie najniższą wytrzymałość w próbie zginania. Takie próbki wykazywały również najwyższą siłę adhezji filmu transferowego do przeciwiściana trącego. Pokazuje to, że wytrzymałość materiału nie jest kluczowa dla odporności na zużycie. Istotne mogą być takie czynniki jak formowanie filmu transferowego i jego adhezja do przeciwiściana.

W innym badaniu sprawdzano odporność żywicy epoksydowej zawierającej nanocząstki ceramiczne na zużycie na tribometrze typu sworzeń tarcza. Zarówno dodatek nanocząstek montmorylonitu sodowego jak i tlenku tytanu pozwoliły uzyskać wzrost odporności na zużycie i spadek współczynnika tarcia. Najniższe zużycie odnotowano dla kompozytu zawierającego 4% nanocząstek montmorylonitu [94].

Jako dodatek zwiększający odporność na zużycie polimerów są także stosowane nanowłókna i nanorurki węglowe. W badaniu Zhanga i in. [95] nanorurki węglowe spowodowały ponad pięciokrotny wzrost odporności ścierniej kompozytu na bazie żywicy epoksydowej. W innym badaniu [96] wykazano też pozytywny wpływ nanowłókien węglowych na odporność ścierną polieteroeteroketonu.

Jak wynika z powyższych przykładów dodatek nanocząstek i nanowłókien jest skuteczną metodą poprawy odporności na zużycie kompozytów polimerowych. Najwyższa odporność z reguły występuje przy zawartości nanocząstek w zakresie 1-6%, a wyższe zawartości powodują spadek odporności. Autorzy powyższych badań podkreślali fakt, iż, dla uzyskania wysokich parametrów wytrzymałościowych nanokompozytu, kluczowe jest rozbicie aglomeratów nanocząstek. W tym celu

koniczne jest zastosowanie intensywnych metod mieszania, przy czym, najczęściej wykorzystywaną metodą jest homogenizacja ultradźwiękowa [92], [94], [97].

#### 3.2.4.4 Kompozyty hybrydowe

Obecnie coraz większym zainteresowaniem cieszą się nanokompozyty hybrydowe, zawierające zarówno nanocząstki jak i tradycyjne napełniacze. Wetzel i in. [98] odkryli synergiczny wpływ nanocząstek tlenku tytanu i mikrocząstek krzemianu wapnia na odporność ścierną na zużycie kompozytów na bazie żywicy epoksydowej. Dodatek 4% nanocząstek tlenku tytanu spowodował spadek wskaźnika zużycia o 60%. Dodanie do nanokompozytu 12% mikrocząstek krzemianu wapnia pozwoliło na zmniejszenie wskaźnika zużycia o kolejne 80%, względem nanokompozytu. Autorzy badania sugerują, że wpływ nanocząstek na współczynnik zużycia wynika z ich pozytywnego wpływu na wiązkość materiału, podczas gdy mikrocząstki pozwalają na zwiększenie jego sztywności i utrzymanie dystansu od przeciwciała trącego.

Cho i Bahadur [99] badali wpływ dodatku nanocząstek tlenku miedzi na kompozyty na bazie polisiarczku fenylenu i włókien aramidowych lub węglowych. Również w tym badaniu wykazano synergiczne działanie dodatków, a odporność ścierna przy zastosowaniu włókien i nanocząstek była znacznie wyższa niż przy zastosowaniu tylko pojedynczego rodzaju napełniacza. Najwyższą odporność na zużycie miał kompozyt z dodatkiem 15% włókien aramidowych i 2% nanocząstek tlenku miedzi. Odporność ścierna powyższego kompozytu hybrydowego była dwa razy większa niż kompozytu z dodatkiem samych włókien aramidowych i prawie cztery razy większa niż kompozytu z dodatkiem samych nanocząstek tlenku miedzi.

Zhang i in. prowadzili kompleksowe badania nad odpornością na zużycie kompozytów hybrydowych na bazie żywic epoksydowych [100]–[102] i polisiarczku fenylenu. Jako tradycyjne napełniacze wykorzystane zostały włókna węglowe i suche smary (PTFE i grafit). Tempo zużycia kompozytów hybrydowych na bazie żywicy epoksydowej zawierającej zarówno tradycyjne napełniacze jak i nanocząstki tlenku tytanu było znacznie niższe niż wartość interpolowana liniowo pomiędzy tymi dwoma rodzajami napełniaczy. Dodatek nanocząstek pozwolił na obniżenie współczynnika tarcia, szczególnie w przypadku testów w ekstremalnych warunkach zużycia przy wysokim współczynniku pv (ciśnienie-prędkość). W przypadku kompozytu zawierającego tylko napełniacze tradycyjne współczynnik zużycia znacząco rósł wraz ze wzrostem współczynnika pv w skutek zmiany dominującego mechanizmu zużycia. Natomiast przy kompozytach hybrydowych współczynnik zużycia był względnie stabilny nawet przy ekstremalnych wartościach pv.

Jak widać z powyższych przykładów ceramiczne nanocząstki mają pozytywny wpływ na odporność nie tylko czystych polimerów, ale także kompozytów polimerowych zawierających napełniacze tradycyjne. Przy odpowiednio dobranych zawartościach dodatków uzyskuje się synergiczny wpływ na odporność na zużycie, a efekt umacniający nanocząstek jest szczególnie widoczny przy ekstremalnych warunkach zużycia powierzchni.

### 3.3 Erozja kawitacyjna polimerów

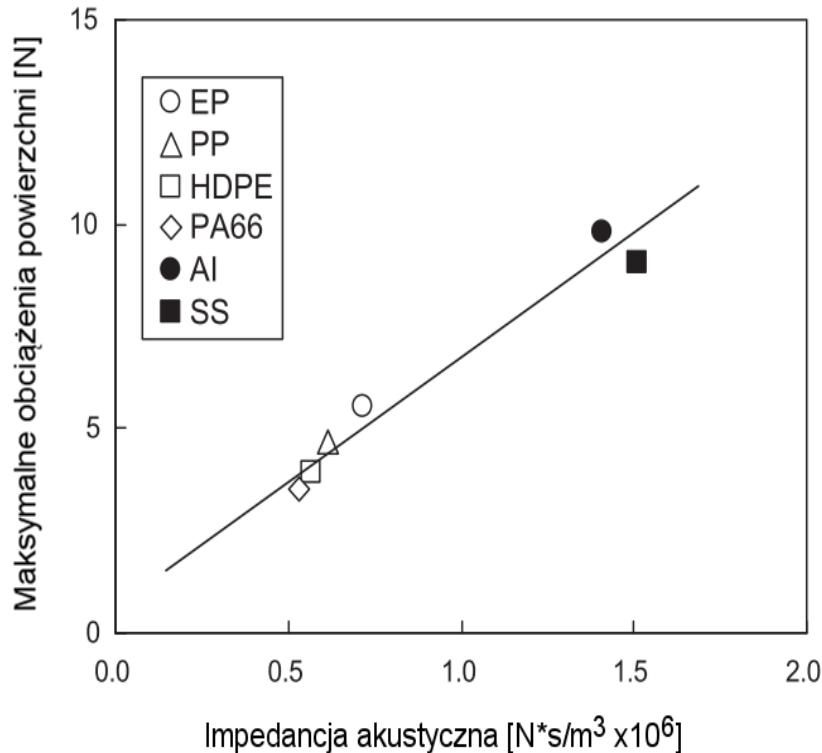
Polimery i powłoki polimerowe, ze względu na swoją wysoką odporność chemiczną i małą gęstość, często stosowane są na elementy hydrauliczne oraz powłoki elementów hydraulicznych [103]. Są to między innymi rury, wirniki pomp i zbiorniki. W przypadku, gdy występuje turbulentny, burzliwy przepływ cieczy może zachodzić zjawisko kawitacji, które prowadzi do niszczenia powierzchni elementów maszyn. W takich warunkach pracy elementy i powłoki polimerowe sprawdzają się lepiej niż materiały metalowe i ceramiczne ze względu na zdolność pochłaniania i rozpraszania energii [104], [105].

#### 3.3.1 Mechanizmy erozji kawitacyjnej polimerów

Mechanizm deformacji i rozpraszania energii w przypadku polimerów jest inny niż dla materiałów metalicznych i ceramicznych ze względu na właściwości lepko-sprężyste tych pierwszych. Powyższe właściwość mają duży wpływ na przebieg kawitacyjnego niszczenia tej grupy materiałów i przyczyniają się do ich stosunkowo dużej odporności. Istotny jest także fakt, że polimery mają dość niską przewodność cieplną, więc analizując ich odporność na obciążenia kawitacyjne należy brać pod uwagę zmiany właściwości mechanicznych związane ze wzrostem temperatury [104].

Hattori i Itoh [104] wykazali że energia oddziałująca na powierzchnię materiału jest liniowo zależna od impedancji akustycznej badanego materiału. Ze tego względu obciążenia oddziałujące na powierzchnię polimerów, wywoływane uderzeniami strumieni kawitacyjnych, są znacznie mniejsze niż w przypadku metali. Relacja obciążeń kawitacyjnych do impedancji akustycznej materiału przedstawiona została na rys. 3.1. Według Hattoriego i Itoha [104] erozja kawitacyjna plastików zachodzi w identyczny sposób jak ich pękanie zmęczeniowe, a odporność zmęczeniowa jest drugim, obok impedancji akustycznej, parametrem warunkującym odporność kawitacyjną.

Degradacja polimerów wykazuje różnorodność mechanizmów pękania - od całkowicie kruchego po w pełni ciągliwy. Twarde szkliste polimery jak politereftalan etylenu (PET) i polisulfon wykazują kruchy mechanizm erozji. Miękkie polimery takie jak polietylen wysokiej gęstości (HDPE) i nylon erodują w sposób ciągliwy. Mechanizm pośredni występuje w przypadku polioksymetylenu (POM) [106]. Szczególnie ciekawie proces niszczenia przebiegał w wypadku politetrafluoroetylen (PTFE). W początkowej fazie materiał ten wykazywał kruchy mechanizm pękania co przekładało się na szybki ubytek masy. Wraz z czasem eksperymentu spadała jednak krystaliczność polimeru a mechanizm pękania stawał się ciągliwy. Podwyższona energia pękania przekładała się na znaczne zmniejszenie ubytków w stanie ustalonym. Dodatkowo silnie rozwinięta powierzchnia, powstała na skutek pękania ciągliwego, miała większą zdolność rozpraszania energii uderzeń kawitacyjnych [103]. W przypadku kawitacji o wysokiej intensywności istotnym czynnikiem warunkującym odporność kawitacyjną polimerów może być wzrost temperatury materiału w czasie procesu. Lokalnie temperatura generowana na skutek implozji pęcherzyków kawitacyjnych może sięgać 700 °C [107]. Polimery ze względu na bardzo niską przewodność cieplną mają większe skłonności do akumulacji energii termicznej niż materiały metalowe i ceramiczne [107]. Dodatkowo odkształcanie materiału o charakterze lepko-sprężystym generuje większą ilość ciepła niż odkształcania sprężyste.



rys. 3.1. Zależność pomiędzy impedancją akustyczną próbki, a maksymalnymi obciążeniami powierzchni na skutek implodujących pęcherzyków kawitacyjnych. Oznaczenia: EP-żywica epoksydowa, PP-polipropylen, HDPE-polietylen o wysokiej gęstości, PA66-poliamid 66, Al-aluminium, SS-stal niskowęglowa o wytrzymałości na rozciąganie  $>400MPa$ . Opracowanie własne na bazie [104].

Z tego względu polimery o niskiej temperaturze mięknięcia, a także polimery, których właściwości mechaniczne znacznie pogarszają się ze wzrostem temperatury, degradują w sposób katastroficzny. Przykładami takich polimerów są poliuretany i polifluorek winylidenu [106].

Stechishin i in. [107] prowadzili ciągłą rejestrację wideo procesu erozji kawitacyjnej szeregu materiału polimerowych. Na podstawie wnikliwych badań zachodzących zjawisk wyróżnili trzy etapy erozji kawitacyjnej tych materiałów:

**Etap I.** Zrywanie najsłabszych wiązań chemicznych. Inicjacja i rozwój srebrnych spękań w obszarach o zwiększonym zagęszczeniu wtrąceń i nieciągłości. Wnikanie cieczy roboczej do powstałych spękań co prowadzi do wzmożonych reakcji pomiędzy polimerem, a środowiskiem. Powierzchnia staje się silnie rozwinięta i zwiększa się liczba ośrodków reaktywnych w postaci rodników, rozproszonych grup chemicznych, fibryli i globulek. Powstaje luźno związana warstwa powierzchniowa, która jest rozrywana i wymywana przez pulsujące fale ciśnienia. Ze względu na wielokierunkowe działanie sił podczas kawitacji pęknięcia powłoki zorientowane są w różnych kierunkach co sprzyja ich przecinaniu się i zrywaniu łańcuchów. Obciążenia ścinające występujące na ścianach wżerów powodują przyśpieszenie procesu. W czasie tego etapu następuje stopniowy wzrost szybkości ubytku masy.

Etap II. Dalsze odrywanie fragmentów spękaną warstwy przypowierzchniowej. Odslaniane są coraz większe obszary niezdegradowanej warstwy podpowierzchniowej. Następuje stopniowe zmniejszenie szybkości ubytku masy.

Etap III. Większość warstwy spękaną została całkowicie wypłukana (ok. 80%). Obciążenia kawitacyjne przenoszą się na kolejną warstwę materiału. Szybkość ubytku masy osiąga minimum.

### 3.3.2 Porównanie odporności kawitacyjnej polimerów

Odporność kawitacyjna materiałów polimerowych jest bardzo różnorodna. Wiele z materiałów polimerowych wykazuje wyższą odporność na erozję kawitacyjną niż materiały metalowe i ceramiczne. Przykładowo HDPE wykazywał ponad 20 razy mniejsze zużycie objętościowe niż stal węglowa, a tworzywo z poliamidu 66 było nawet 30 razy bardziej odporne. Z kolei polipropylen wykazywał zbliżoną, a żywica epoksydowa nawet niższą odporność od stali węglowej [104].

Jedno z najbardziej wyczerpujących porównań odporności kawitacyjnej różnych polimerów zostało przeprowadzone w 1990 r. przez Böhma i in. [106]. Wyniki pomiarów zostały zebrane w tab. 3.4.

tab. 3.4 Wyniki pomiaru odporności kawitacyjnej powszechnie używanych materiałów polimerowych. Na podstawie [106].

Typ polimeru	Nazwa Handlowa	Zużycie kawitacyjne po 5h testu [mm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ]
Poliuretan	Vulkanol, Polycast 880	próbka uległa stopieniowi
UHMWPE	DS - Solidur	0,53
HDPE	Solidur 10/100	0,85
POM + PE	PAS LX	0,24
POM	Hostaform	0,64
POM + PE + GF	PAS - LGX	3,01
Poliamid 66 + PE	PAS - 80X	0,09
PAI	Torlon 4301	10,07
PP	PAS - PP	11,2
PSU	PAS - SUL	21,53
PET	Ertalyte	35,57
PC		26,64
PVDF	Kynar	próbka uległa stopieniowi
Nylon + MoS <sub>2</sub>	Nylatron GSM	0,25
Poliester + MoS <sub>2</sub>	Vesconite	29,13
PEEK		2,36
PEEK + napelaniacz		14,15



Polimery, które dobrze sobie radzą z kawitacją to polietyleny, poliamidy i niektóre polioksymetyleny. Poliamid 6.6 wykazywał wybitną odporność w pięciogodzinnym teście kawitacyjnym co może być jednak mylące, bo po siedmiu godzinach następował dramatyczny wzrost szybkości ubytku masy. W dwudziestogodzinnym teście najlepiej wypadł UHMWPE wykazując trzyipółkrotnie mniejszy ubytek objętości niż poliamid 6.6 [106]. Poliuretany oraz PVDF erodują w sposób katastrofalny na skutek wzrostu temperatury materiału prowadzącego do jego stopienia. Wynika to z ich wysokiej histerezy mechanicznej oraz niskiej przewodności cieplnej [106]. Poliwęglan zawodzi ze względu na jego wysoką twardość i kruchość co uniemożliwia mu absorbowanie odkształceń generowanych przez obciążenia kawitacyjne. Według Böhma i in. [106] polimery (z wyjątkiem polipropylenu), które mają twardość pomiędzy 46 - 75 (mierzoną sklerometrem Shore'a) wykazują optymalne zachowanie w testach kawitacyjnych. Materiały te dobrze absorbują energię strumieni kawitacyjnych, a akumulacja zniszczeń postępuje powoli. Głównymi przedstawicielami tej grupy są polietyleny i poliamidy.

### 3.3.3 Wpływ dodatków na odporność kawitacyjną polimerów

Powszechnie używane dodatki do polimerów, jak na przykład włókna czy też ceramiczne cząstki, w sposób istotny zmieniają ich właściwości mechaniczne, a w tym także i odporność kawitacyjną. Yamatogi i in. [108] badali wpływ włókien szklanych, aramidowych i węglowych na odporność kawitacyjną kompozytów na bazie żywicy epoksydowej. Badania wykazały, że tylko włókna aramidowe poprawiały odporność żywicy. Najgorszą odporność kawitacyjną wykazały natomiast kompozyty na bazie włókien szklanych. W przypadku kompozytów z dodatkiem włókien szklanych i węglowych analiza wykruszonych cząstek materiału wykazała, że wrywane były fragmenty osnowy, pojedyncze włókna oraz całe wiązki włókien sklejonych żywicą epoksydową. W przypadku kompozytów z dodatkiem włókien aramidowych wyrwane fragmenty były w postaci znacznie mniejszych, jednorodnych brył. Autorzy wyższą odporność kompozytu z dodatkiem włókien aramidowych przypisują większej adhezji włókien do osnowy ze względu na ich kompatybilność chemiczną. Dodatkowo na powierzchni tego kompozytu w czasie procesu erozji powstawały „kokony” zbudowane z fibryli, które mogły rozpraszać uderzenia implodujących pęcherzyków kawitacyjnych. Guobys i in. [109] badali jak przebiega proces erozji kawitacyjnej żywicy epoksydowej z dodatkiem włókien szklanych. Według badaczy w pierwszym etapie erozji następuje poszerzanie i pogłębianie istniejących zarysowań i wgłębień na powierzchni kompozytu. Wykazali również, że włókna znajdujące się blisko powierzchni są miejscami inicjacji pęknięć i są stosunkowo szybko wrywane z powierzchni. W dalszych etapach procesu degradacji, miejsca te podlegają przyspieszonej erozji. Żywica pomiędzy włóknami wypłukiwana jest znacznie szybciej niż same włókna co prowadzi do praktycznie całkowitego odsłonięcia włókien. W wyniku badań ustalono także, że wieloosiowe ułożenie włókien daje najwyższą odporność, jednak najważniejszymi parametrami wpływającymi na odporność kompozytu są właściwości osnowy i jej kompatybilność z napełniaczem.

Innym popularnym rodzajem napełniacza żywic polimerowych są ceramiczne nanocząstki. Gopi i Nagarajan [110] wykazali, że dodatek kawitacyjnie rozdrobnionych nanocząstek elektrokorundu do PMMA pozytywnie wpłynął na jego odporność kawitacyjną. Wykorzystane nanocząstki miały średnicę z zakresu 1 – 300 nm i sferyczny kształt. PMMA zawierające nanocząstki wykazywało ponad



dwukrotnie większą odporność w ośmiogodzinnym teście kawitacyjnym niż materiał nie zawierający napełniacza.

Podwyższoną odporność kawitacyjną można także uzyskać tworząc mieszaninę kilku rodzajów polimerów. Przykładowo Kovacevic i in. [111] podwyższyli odporność na erozję kawitacyjną odpadowego poliestru (PET) dodając do niego odpadową żywicę kolumbijską CR-39. Jak twierdzą badacze, poprawa właściwości mechanicznych nastąpiła na skutek wytworzenia silnych wiązań chemicznych pomiędzy kompatybilnymi grupami na powierzchni cząstek żywicy CR-39 i osnowy. Uzyskanie tak silnej adhezji możliwe było dzięki aktywowaniu i oksydacji powierzchni cząstek CR-39. Optymalna zawartość napełniacza w badaniu wynosiła 0,5% masowych.

#### 3.3.4 Odporność kawitacyjna powłok polimerowych

W elementach maszyn i infrastruktury, gdzie wymagana jest wytrzymałość mechaniczna metali, a jednocześnie występuje korozyjne oddziaływanie środowiska, uzasadnione ekonomicznie jest stosowanie powłok polimerowych. Przykładem takiego zastosowania mogą być rury wiertnicze, których powierzchnia pokryta jest powłoką [112]. Obecnie powłok polimerowe stosuje się zarówno na nowo produkowane elementy, jak i w celu naprawy uszkodzonych elementów z innych materiałów. W przypadku gdy elementy narażone są na duże turbulентne przepływy cieczy, takie jak turbiny, śruby napędowe czy też zawory, powłoki mogą być degradowane przez zjawisko erozji kawitacyjnej [113]. Polimery bywają też używane w celu wypełnienia porów i nierówności powłok nieorganicznych w celu poprawy ich odporności kawitacyjnej. Przykładem może być użycie żywicy epoksydowej do wypełnienia porów i pęknięć w natryskiwanej plazmowo powłoce ceramicznej, które wpłynęło na poprawę żywotności elementów poddanych obciążeniom kawitacyjnym [114].

Deplancke i in. [115] wykazali wybitną odporność kawitacyjną powłok ze spiekanego UHMWPE. W celu poprawienia adhezji polimeru zastosowano teksturowanie podłoża poprzez przetapianie wiązką elektronów. Badano polietylen o dwóch gęstościach molowych: 0,6 Mg/mol i 10,5 Mg/mol. Degradacja powłoki postępowała poprzez łuszczenie kolejnych warstw polimeru. Polietylen o gęstości molowej 10,5 Mg/mol wykazywał wybitną odporność na erozję kawitacyjną znacznie wyższą niż polietylen o gęstości molowej 0,6 Mg/mol, brąz aluminiowy i stal nierdzewna (A2205) [116].

Lazar i in. [117] badali z kolei odporność kawitacyjną dwóch rodzajów żywic: epoksydowo-nowolakowej i winylowo-estrowej. Żywica epoksydowa jak wspomniano wcześniej jeść krucha i słabo znosi obciążenia kawitacyjne natomiast charakteryzuje się wysoką adhezją do podłoża. Dodatek żywicy fenolowej typu nowolak lub winylowo-estrowej pozwala zwiększyć elastyczność, a przez to także odporność kawitacyjną. Badacze dodali do żywic także kolagen celem zwiększenia sprężystości materiału, a także chlorki baru, miedzi, skandiu i itru, które poprawiają właściwości polimeru poprzez wytworzenie nanostruktury. Główną przyczyną degradacji powłok było ich odrywanie od podłoża. Pomimo tego powłoki polimerowe miały wyższą odporność niż powłoki ceramiczne i metalowe.

## 4 Technologia powłok nanokompozytowych

Materiały kompozytowe wytwarza się poprzez zmieszanie, co najmniej, dwóch materiałów o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych celem otrzymania komponentu o nowych właściwościach. Głównym składnikiem kompozytu jest osnowa. Do materiału osnowy dodawane są kolejne materiały zwane napełniaczami. O nanokompozytach mówi się gdy cząstki napełniacza mają wymiary poniżej 100 nm (wartość przyjęta umownie znacznie mniejsza od 1  $\mu\text{m}$ ). Z reguły charakteryzują się one lepszymi właściwościami mechanicznymi i użytkowymi niż mikrokompozyty. Wiąże się to z istnieniem pewnej granicznej wielkości, przy której następuje zmiana właściwości materiału. Często już niewielka zawartość nanonapełniacza, nawet rzędu kilku procent, jest w stanie istotnie poprawić parametry wytrzymałościowe kompozytu. Nanokompozyty można podzielić na trzy główne grupy odpowiadające materiałowi osnowy:

- kompozyty ceramiczne,
- kompozyty metalowe,
- kompozyty polimerowe.

Napełniaczami (nanonapełniaczami) mogą być cząstki, włókna, rurki i płytki zarówno ceramiczne, jak i metalowe lub polimerowe, których przynajmniej jeden wymiar jest znacznie mniejszy niż 1  $\mu\text{m}$  [118].

### 4.1 Wpływ dodatku nanocząstek na powłoki na bazie żywic polimerowych

Powłoki hybrydowe zawierające zarówno składniki organiczne jak i nieorganiczne są obiektem badań od wielu lat [119], [120]. Przez ten czas udowodniono ich znakomite właściwości mechaniczne, optyczne i fizykochemiczne. Znalazły one zastosowanie w przemyśle wiertniczym, samochodowym, lotniczym, optoelektronicznym i wielu innych [121]. Dowiedziono pozytywnego wpływu nanocząstek na takie właściwości tribologiczne powłok polimerowych jak: odporność na zarysowanie czy też zużycie ściernie [122]. Może to być związane ze zwiększoną twardością powłok [123], [124]. Wykazano również, że nanocząstki krzemionki wytwarzane metodą płomieniową (krzemionka pirogeniczna) w większym stopniu poprawiają twardość [125] i odporność ścierną [126] niż te same stężenia krzemionki wytwarzanej metodą zol-żel, co jest najprawdopodobniej związane z morfologią aglomeratów, która zapewnia lepsze właściwości nośne [119]. W przypadku gdy jako wypełniacza użyto mieszanki nano i mikrocząstek (nanocząstki krzemionki i mikrocząstki korundu) uzyskano efekt synergetyczny – poprawa twardości i odporności na ścieranie była dużo większa niż w przypadku zastosowania jednego rodzaju napełniacza [127].

Odporność ścierna nanokompozytów polimerowych zależy nie tylko od rodzaju polimeru, rodzaju i ilości napełniacza, ale także od właściwości czynnika trącego i produktów zużycia [128]. W szczególności produkty zużycia powłoki mogą wpłynąć na współczynnik tarcia [129]. Opracowano szereg modeli, które uzależniają odporność ścierną od podstawowych własności mechanicznych polimerów, takich jak moduł sprężystości podłużnej, twardość, wytrzymałość na rozciąganie czy też odporność na kruche pęknięcie [80], [130]–[132]. Niestety modele te są ciągle niedostatecznie dokładnie lub też charakteryzują tylko niewielką podgrupę materiałów polimerowych

[70]. Z względu na ogromną złożoność procesów zużycia ściernego polimerów, prace nad opracowaniem odpowiednich modeli wciąż trwają.

## 4.2 Problematyka dyspersji nanocząstek

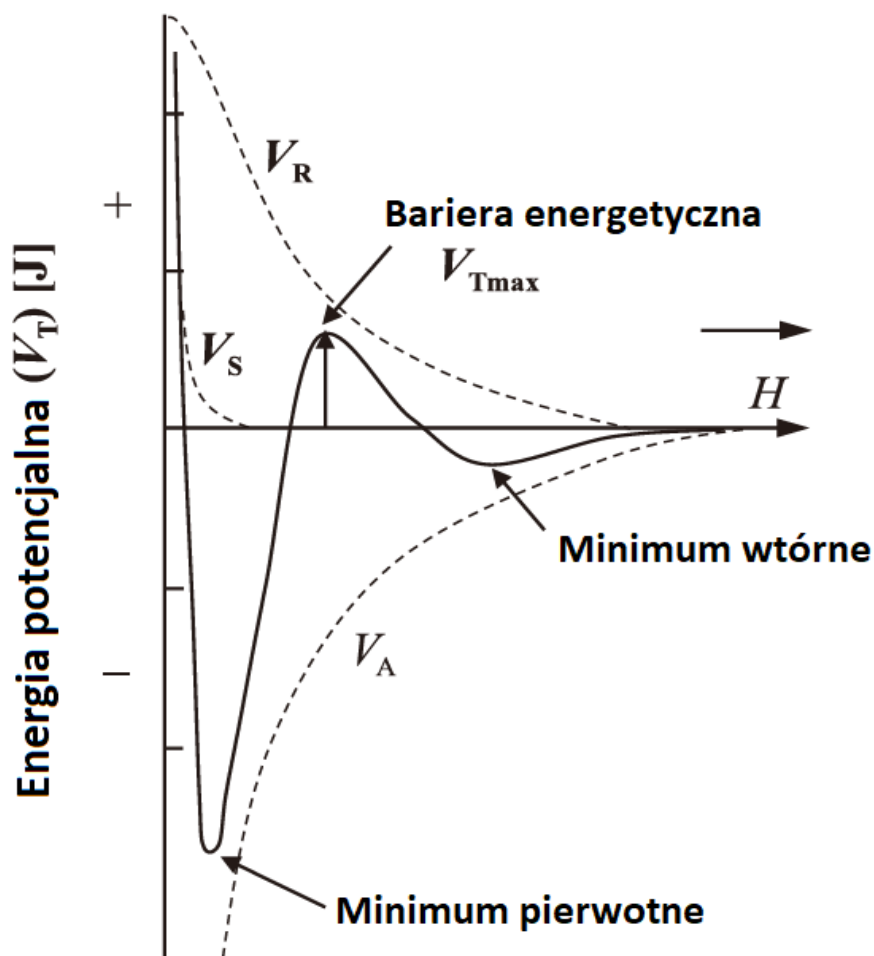
Nanocząstki mają bardzo duży stosunek powierzchni do objętości i nadmiarową energię powierzchniową. Z tego względu mają silną tendencję do aglomeracji i minimalizacji energii powierzchniowej, która jest większa niż energia kinetyczna powodowana ruchami Browna. Siły adhezji i kohezji pomiędzy nanocząstkami spowodowane są oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, takimi jak: oddziaływania van der Waalsa, oddziaływania między trwałymi dipolami czy też wiązania wodorowe [133]. Wzajemne oddziaływania pomiędzy nanocząstkami i ich tendencja do aglomeracji prowadzi do nierównomiernego ich rozmieszczenia w nanokompozycie i pogorszenia jego właściwości mechanicznych [134].

### 4.2.1 Agregacja i aglomeracja nanocząstek

Nanocząstki agregują i aglomerują już na etapie syntezy. Agregaty powstają, gdy cząstki pierwotne zostają ze sobą spieczone tzn. połączone wiązaniami chemicznymi, takimi jak: wiązania metaliczne, jonowe i kowalencyjne. Aglomeraty to z kolei luźno związana grupa cząstek lub agregatów połączonych oddziaływaniami fizycznymi m.in. siłami van der Waalsa, kapilarnymi czy też elektrostatycznymi [133].

Przy procesach wytwarzania nanocząstek z fazy ciekłej, jak na przykład metoda strącania, cząstki pierwotne łatwo tworzą aglomeraty. Można temu przeciwdziałać poprzez utrzymywanie właściwego pH zawiesiny oraz poprzez dodatek surfaktantów. Zazwyczaj jednak metody fazy ciekłej wymagają późniejszego suszenia w wysokiej temperaturze co zazwyczaj powoduje aglomerację [135], [136].

Przy procesach wytwarzania nanocząstek z fazy gazowej, na przykład metodą płomieniową, łatwo formują się agregaty, które następnie zostają spieczone pod wpływem wysokiej temperatury. Aglomeracje powstają podczas późniejszej kondensacji [133]. Proces aglomeracji cząstek fazy stałej w zawiesinach wodnych i organicznych dobrze opisuje teoria opracowana przez: Derjaguina, Landaua, Verveya, i Overbeeka (teoria DLVO). Teoria DLVO uwzględnia oddziaływania van der Waalsa, elektrostatyczne oddziaływania podwójnej warstwy elektrycznej oraz oddziaływania odpychające między powłokami elektronowymi wynikające z zakazu Pauliego (oddziaływania Borna). Teoria ta została zilustrowana na rys. 4.1. Wykres pokazuje energię potencjalną ( $V_T$ ) pary cząstek w funkcji odległości pomiędzy nimi ( $H$ ). Kiedy odległość między cząstkami wynosi ok. 4 Å, energia potencjalna osiąga minimum (minimum pierwotne), co wskazuje na stan zaglomerowany. Energia potencjalna, przy znacznie większych odległościach między cząstkami, osiąga minimum wtórne umożliwiając wytworzenie stabilnej zawiesiny. Kiedy bariera potencjału pomiędzy dwoma minimami ( $V_{Tmax}$ ) jest 10-20 razy większa niż energia kinetyczna ( $kT$ ), zdyspergowane nanocząstki będą stabilnie zawieszane w stanie wtórnego minimum potencjału. Kiedy bariera potencjału ( $V_{Tmax}$ ) jest niższa niż



rys. 4.1. Kohezja pary nanocząstek oraz energia potencjalna dyspersji według teorii DLVO.  $V_A$  - oddziaływania van der Waalsa,  $V_R$  – elektrostatyczne odpychające oddziaływania podwójnej warstwy elektrycznej,  $V_S$  – oddziaływania odpychające między powłokami elektronowymi wynikające z zakazu Pauliego,  $V_T$  – całkowita energia potencjalna wynikająca z powyższych oddziaływań,  $H$  - odległość pomiędzy cząstkami. Opracowanie własne na podstawie [235].

energia kinetyczna ( $kT$ ), potencjał elektrokinetyczny ( $\zeta$ ) jest niski, a zdyspergowane cząstki łatwo wracają do stanu zaglomerowanego (minimum pierwotne). Gdy wielkość cząstek spada, spadają wartości  $V_A$  i  $V_R$ , a energia potrzebna do zdyspergowania jest niższa [137], [138]. Tempo aglomeracji nanocząstek w roztworze koloidalnym opisuje następująca zależność [139]:

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 n^2 \quad (4.1)$$

gdzie:

- $n$  - jest liczbą cząstek przypadających na jednostkę objętości roztworu koloidalnego w chwili  $t$ ,
- $k_2$  - jest stałą drugiego rzędu

Całkując powyższe równanie i ustalając  $n = n_0$  w chwili  $t = 0$  otrzyma się:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = k_2 t \quad (4.2)$$

W trakcie procesu koagulacji współczynnik  $k_2$  zazwyczaj maleje, co może doprowadzić do osiągnięcia stanu równowagi, w którym cząstki są tylko częściowo zaglomerowane. Związane jest to z wysokością  $dn/dt = k_2 n^2$  (4.1) wynika, że nanocząstki w roztworze koloidalnym będą tworzyły aglomeraty tym szybciej i większe będzie ich początkowe stężenie. Stężenie cząstek podczas wczesnych etapów koagulacji może być określone bezpośrednio poprzez zliczanie lub pośrednio na podstawie mętności (rozpraszanie światła lub spektrofotometria).

#### 4.2.2 Metody roztwarzania

Energia potrzebna do dyspersji zaglomerowanych cząstek dzieli się na fizyczną (mechaniczną) i chemiczną (modyfikacja powierzchniowa). Proces wymaga całkowitego zwilżenia powierzchni cząstek oraz rozbicia agregatów/aglomeratów na cząstki pierwotne, a następnie stabilizacji tak powstałej zawiesiny koloidalnej. Rozbijanie aglomeratów odbywa się z wykorzystaniem sił ścinających lub kompresyjnych, natomiast stabilizacja koloidu zależy od elektrostatycznych oddziaływań odpychających pomiędzy cząstkami lub efektu wykluczonej objętości.

Opracowano szereg metod uzyskiwania zdyspergowanej zawiesiny nanocząstek:

- Metoda prekursora - polega na dodaniu prekursorów nieorganicznych nanocząstek do żywicy polimerowej, a następnie wywołaniu reakcji chemicznej, która przeprowadzi prekursor w nanocząstki [140].
- Metoda nanoreaktora – prekursor nanocząstek wprowadzany jest do nanoreaktorów w formie miceli wytworzonych przez substancje amfifilowe lub szczepione polimery [141].
- Enkapsulacja nanocząstek w polimerach – przy odpowiednich warunkach polimeryzacja monomerów następuje na powierzchni nanocząstek, tworząc warstwę polimerową otaczającą nanocząstkę [142], [143].
- Niskoenergetyczne mielenie perełkowe – dyspergowanie w cieczy odbywa się za pomocą młyna perełkowego. W młynie tym mieszadło wprawia w ruch kule o średnicy 7-50  $\mu\text{m}$ , które rozbijają aglomeraty. Zaletą metody, w porównaniu z metodami wysokoenergetycznymi (np. sonikacja, mielenie kulowe), jest znaczne ograniczenie kruszenia nanocząstek. Ze względu na mały rozmiar perełek konieczne jest zastosowanie separatora odśrodkowego celem odwirowania ich z zawiesiny [133].
- Wysokoenergetyczne mielenie kulowe – metoda stosowana do żywic w stanie stałym jak np. PMMA, umożliwia rozdrobnienie aglomeratów nanocząstek za pomocą wysokoenergetycznych zderzeń kul o średnicy 20 mm w młynie planetarnym [144].
- Mielenie za pomocą młyna trój-walcowego – w tego rodzaju młynie współpracują trzy cylindry o jednakowych średnicach, pracujące z różnymi prędkościami obrotowymi. Różnica w prędkości obrotowej blisko położonych walców powoduje powstanie w cieczy sił ścinających, które rozdrabniają cząstki fazy stałej. Dodatkowo aglomeraty rozbijane są podczas przeciskania przez wąską szczelinę między wałami. Metoda ta jest przydatna przy wysokich zawartościach fazy stałej w produkcie i rozdrabnianiu dużych aglomeratów. Intensywność naprężenia rośnie tu wraz ze spadkiem wielkości cząstek [145], [146].

- Zmodyfikowane rozpylanie magnetonowe – metoda, w której rozpylane nanocząstki bezpośrednio padają na cienki film z cieczy z surfaktantem utworzony na obracającym się bębnie. Metoda umożliwiła otrzymanie stabilnej zawiesiny nanocząstek srebra o wielkości 3 nm [135].
- Homogenizacja wysokociśnieniowa:
  - Mielenie strumieniowe na mokro – aglomeraty rozbijane są poprzez zderzenie dwóch strumieni zawiesiny płynących w przeciwnych kierunkach pod dużym ciśnieniem [105], [147].
  - Rozpylanie z dyszy – zawiesina jest rozpylana z wąskiej dyszy pod bardzo wysokim ciśnieniem (nawet setki megapaskali). Szybki przepływ w wąskiej dyszy powoduje powstanie dużych sił ścinających, a nagły spadek ciśnienia umożliwia wystąpienie zjawiska kawitacji. Można też skierować strumień na płytę uderzeniową lub dwa strumienie na siebie by dodatkowo poprawić efektywność roztwarzania. Do roztwarzania nanocząstek nadają się dysze o średnicach 0,2-0,5 mm [148], [149].
- Roztworzenie kawitacyjne (sonikacja) – w tej metodzie wykorzystuje się ultradźwięki, które powodują wystąpienie efektu kawitacji. Zapadające się pęcherzyki kawitacyjne powodują lokalne skoki ciśnienia i zderzenia cząstek, powodując rozrywanie aglomeratów a nawet kruszenie pojedynczych nanocząstek [150].

Wang i inni [150] badali zachowanie zawiesin nanocząstek ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) pod wpływem sonikacji ultradźwiękowej. Badania wykazały, że zawiesina poddana roztwarzaniu kawitacyjnemu ulega zdyspergowaniu w znacznie większym stopniu niż podczas konwencjonalnego mieszania. Dodatkowo udowodniono, że sonikacja prowadzi także do kruszenia i aktywacji powierzchniowej nanocząstek. Przy odpowiednich warunkach, gdy energia akustyczna dostarczana jest do zawiesiny nanocząstek w żywicy polimerowej, następuje polimeryzacja żywicy na powierzchni nanocząstek. Tak enkapsulowane nanocząstki mają znacznie mniejszą energię powierzchniową, co skutkuje mniejszą skłonnością do agregacji i stabilizacją zawiesiny. W tych samych badaniach wykazano, że sonikacja ma „czyszczący” efekt na nanocząstki krzemionki. W procesie roztwarzania eliminowane były hydrofobowe grupy wprowadzone wcześniej na powierzchni nanocząstek z użyciem silanów, takich jak np. 2,2-metylchlorosilan.

Tak duży wpływ sonikacji na zawiesiny nanocząstek związany jest z efektem kawitacji akustycznej tj. cyklu formowania, wzrostu i implozji pęcherzyków w cieczy. Podczas implozji, następuje lokalny wzrost temperatury w miejscu implozji pęcherzyka nawet do  $5000^\circ\text{C}$  (sic!), a ciśnienie może dochodzić do ok. 500 atmosfer przez kilka milisekund. Dodatkowo pęcherzyk zapadający się w pobliżu powierzchni ciała stałego wytwarza mikrostrumień cieczy skierowany w kierunku powierzchni o prędkości przewyższającej 100 m/s. W przypadku, gdy wielkość cząstek w zawieszynie nie przewyższa  $\sim 200 \mu\text{m}$  formacja strumienia nie następuje przy częstotliwościach drgań rzędu 20 kHz. Jednakże, w takim wypadku, fale uderzeniowe wywołane implozjami pęcherzyków powodują wysokoprędkościowe zderzenia cząstek. Prędkości zderzeń osiągają połowę prędkości dźwięku w cieczy, a temperatura na powierzchni cząstek wzrasta do ok.  $3000^\circ\text{C}$  [151].

#### 4.2.3 Wpływ modyfikacji powierzchniowej na stopień zdyspergowania

Modyfikacja powierzchniowa nanocząstek krzemionki koloidalnej (AEROSIL 380) za pomocą 3-aminopropyltrimetoksy-silanu (AMEO) oraz 3-glycidyloxypropyltrimetoksy-silanu (GLYMO) ma znikomy wpływ na stopień dyspersji w nanokompozycie polimerowym. Cząstki modyfikowane GLYMO wykazywały największy stopień zdyspergowania. Jest to przypisywane obniżeniem sił przyciągania nanocząstek poprzez modyfikację [152].



## 5 Technologia żywic fenolowych

Żywice fenolowe są to żywice bazujące na reakcji formaldehydu z fenolem lub fenolem substytuowanym. Tworzywa sztuczne produkowane na bazie żywic fenolowych nazywane są fenoplastami. Fenoplasty cechują się małą i średnią masą cząsteczkową (długością łańcucha) polimerów [153]. Ich właściwości zależą od rodzajów użytych fenoli, stosunku stechiometrycznego formaldehydu do fenolu oraz odczynu roztworu podczas reakcji polimeryzacji [154].

Osobą, która w roku 1907 odkryła i opatentowała metodę wytwarzania pierwszego całkowicie syntetycznego polimeru na bazie fenolu był dr. Leo Hendrik Baekeland (1863 -1944). Od jego nazwiska polimer ten nazwano bakelitem. Obecnie żywica fenolowa jest produkowana w ilości 5 mln ton/rok i ma setki zastosowań [155]. Poniżej kilka rodzajów produktów uzyskiwanych na bazie żywic fenolowych [156]:

- laminaty dla przemysłu elektronicznego i meblowego,
- kule do bilardu i elementy gier planszowych,
- elementów wnętrz samolotów, statków i samochodów,
- mikrobalony używane do kontroli gęstości,
- środek wiążący do produkcji klocków hamulcowych i tarczy sprzęgła,
- kleje i spoiwa - głównie w przemyśle drewnianym,
- farby i lakiery,
- powłoki antykorozyjne.

Taka liczba zastosowań związana jest z ich właściwościami mechanicznymi, chemicznymi, optycznymi i elektrycznymi. Fenoplasty są odporne na działanie wielu związków chemicznych, odporne na ścieranie, a także wykazują wysoką oporność elektryczną, przez co znajdują zastosowanie jako powłoki ochronne elementów pracujących w agresywnych i abrazyjnych środowiskach. Niestety materiały te są również kruche i wykazują wysoki współczynnik tarcia, przez co występuje konieczność wprowadzania do żywic różnego rodzaju dodatku, które niwelują powyższe wady [156].

### 5.1 Podział żywic fenolowych

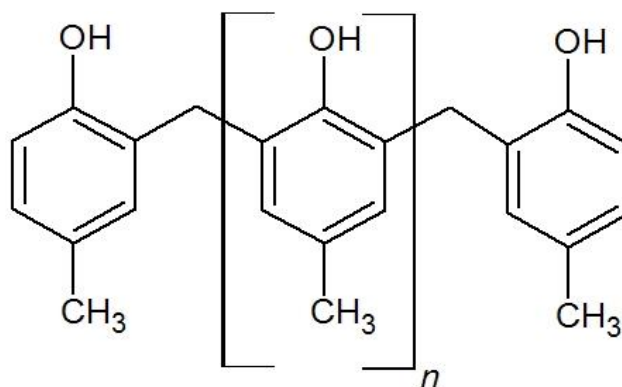
Materiały na bazie żywic fenolowych mogą być przekształcane i dostosowywane do zastosowania poprzez dodawanie nowych grup reaktywnych do pierścienia fenolowego. Reakcja formaldehydu z fenolem może prowadzić do powstania rezolu, reaktywnego w podwyższonych temperaturach lub stabilnego nowolaku.

Rezole produkowane są z użyciem alkalicznych katalizatorów i przy stosunku molowym formaldehydu do fenolu większym niż 1 (zazwyczaj ok. 1,5), natomiast nowolaki produkowane są z użyciem katalizatorów o odczynie kwasowym i przy stosunku molowym formaldehydu do fenoli mniejszym niż 1 [154].

### 5.1.1 Nowolaki

Żywice nowolakowe do zastosowania na powłoki otrzymywane są z p-krezolu i o-krezolu z wykorzystaniem kwasowego katalizatora. W przeciwieństwie do żywic rezolowych, stosunek molowy formaldehydu do fenolu jest mniejszy niż 1 co sprawia, że, jak widać na rys. 5.1, końcowe pierścienie fenolu nie mają dołączonych grup hydroksymetylowych. Kontrola masy cząsteczkowej żywicy jest możliwa poprzez zmianę stosunku molowego formaldehydu do fenolu [154]. Zwiększając stosunek molowy formaldehydu do fenolu zwiększa się także temperaturę mięknięcia żywicy [153]. Żywice nowolakowe, stosowane na powłoki, to:

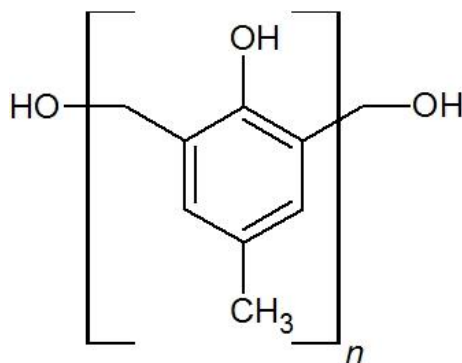
- Nowolaki rozpuszczalne w alkoholach, otrzymywane z o- i p-krezolu, mające niską masę cząsteczkową, używane do przygotowania żywic epoksydowo-nowolakowych poprzez reakcję z epichlorohydryną.
- Nowolaki rozpuszczalne w olejach, otrzymywane przy małej zawartości formaldehydu i z zastosowaniem fenolu substytuowanego (np. p-t-butylofenolu), stosowane w połączenie z olejami schnącymi jak lakiery.
- Nowolaki modyfikowane kalafonią, stosowane głównie jako tanie lakiery i tusze drukarskie.



rys. 5.1. Wyidealizowana struktura żywicy nowolakowej. Opracowanie własne.

### 5.1.2 Rezole

W środowisku alkalicznym, początkowo następuje reakcja fenolu z formaldehydem, której produktami są metylowe pochodne fenolu, p-krezol i o-krezol. Jako że metylowe pochodne fenolu są bardziej



rys. 5.2. Wyidealizowana struktura żywicy rezolowej na bazie p-krezolu. Opracowanie własne.

reaktywne niż fenol niesubstytuowany, następuje dalsze metylowanie i formowanie kolejno 2,4-dimetylofenolu i 2,4,6-trimetylofenolu. Przy dużym nadmiarze formaldehydu 2,4,6-trimetylofenol jest głównym składnikiem żywicy. Przy mniejszym stosunku molowym formaldehydu do fenolu, ale wciąż większym niż 1, następuje polimeryzacja fenolu i wytworzenie żywicy rezolowej o większej masie cząsteczkowej. Przy nadmiarze formaldehydu na końcowych grupach fenowych przyłączają się grupy hydroksymetylowe, a niektóre pierścienie aromatyczne mają trzy podstawniki. Sieciowanie takiej żywicy następuje w podwyższonej temperaturze. Są one używane jako kleje i plastyki, jednak nie sprawdzają się, jako powłoki ze względu na zbyt duże usieciowanie.

Żywice rezolowe, użyteczne jako powłoki, przygotowywane są z monosubstytuowanych fenoli, lub mieszanek monosubstytuowanych fenoli z fenolem. Substytuowane fenole redukują stopień usieciowania utwardzonej żywicy co poprawia właściwości mechaniczne powłok. Rezonele dzielą się na rozpuszczalne w alkoholach i rozpuszczalne w olejach. Żywice rozpuszczalne w alkoholach używane są jako powłoki puszek i zbiorników. Są odporne na pęcznienie pod wpływem olejów i hydrolizę. Do utwardzenia wymagają krótkiego wygrzewania z użyciem kwasowego katalizatora. Żywice te mogą być także mieszane z żywicami epoksydowymi, co poprawia adhezję powłok wykonywanych na ich bazie. Żywice rozpuszczalne w olejach łączy się z olejem np. z siemienia lnianego w celu uzyskania lakieru. Obecnie jednak ten rodzaj żywic rzadko się wykorzystuje [154].

## 5.2 Powłoki fenolowe

Materiały polimerowe na bazie fenolu i formaldehydu są szeroko stosowane w przemyśle ze względu na ich właściwości, takie jak: dobra stabilność temperaturowa, odporność na ścieranie, odporność chemiczna, wysoka oporność elektryczna i stabilność wymiarowa [157]. Czynnikiem ograniczającym ich zastosowanie jest natomiast wysoka kruchość i wysoki współczynnik tarcia [158]. Z tego względu rzadko stosuje się niemodyfikowane fenoplasty. Celem poprawienia elastyczności fenoplastów, do żywicy dodaje się wiązki polimery jak na przykład żywica epoksydowa, olej silikonowy, gumy naturalne lub syntetyczne [159], olej z łupin orzecha nerkowca [160] czy też kwas borowy [161]. Większość tych substancji zawiera grupy hydroksylowe, które reagują z grupami hydroksylowymi żywicy fenolowej. Inną metodą jest dodatek cząstek organicznych lub nieorganicznych, jak na przykład krzemionka, guma czy też poliamid.

Li i in. [156] w swoich badaniach dodawali szereg modyfikatorów celem zwiększenia elastyczności i zmniejszenia współczynnika tarcia kompozytów fenolowych. W celu zwiększenia elastyczności do żywicy fenolowej dodana została żywica poliamidowa. Najlepsze wyniki uzyskano przy dodatku 2% masy. Uzyskany kopolimer wykazywał o 64,9% większą wytrzymałość na rozciąganie i o 250,3% większą udarność, wyznaczoną metodą Izoda, w stosunku do niemodyfikowanego polimeru. Jednocześnie, przy tym samym stężeniu poliamidu, zmniejszone zostały: współczynnik tarcia i szybkość zużycia ściernego odpowiednio o 40% i 65%. Jako modyfikator, którego celem było dalsze zmniejszenie szybkości zużycia ściernego i współczynnika tarcia, przetestowano dwa rodzaje smarów stałych w postaci mikrocząstek: disiarczek molibdenu o przeciętnej średnicy cząstki 10  $\mu\text{m}$  oraz grafit o średnicy cząstki 25  $\mu\text{m}$ . Oba rodzaje mikronapełniacza, kilkukrotnie zmniejszyły współczynnik tarcia i szybkość zużycia ściernego,

jednocześnie nastąpiło pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie i udarności ze względu na małą kompatybilność napełniacza z osnową. W przypadku obu napełniaczy najkorzystniejsze okazało się stężenie 3% masowych, które spowodowało ok. trzykrotny spadek szybkości zużycia ściernego kompozytu.

### 5.3 Wpływ dodatku nanocząstek na powłoki fenolowe

Song i Zhanga [162] badali wpływ dodatku nanocząstek  $TiO_2$  na właściwości tribologiczne powłok na bazie żywicy fenolowej. W badaniach porównane zostały cząstki modyfikowane powierzchniowo kawasem trifluorooctowym (TF- $TiO_2$ ) i cząstki niemodyfikowane. Badacze wykazali, że współczynnik tarcia powłok spada wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek i osiąga minimum przy zawartości ok. 7% (masowo). Cząstki modyfikowane miały większy wpływ na zmniejszenie współczynnika tarcia niż cząstki niemodyfikowane. W teście ścierania powłok na urządzeniu MHK-500, dodatek nanocząstek zmniejszył prędkość ubytku masy. W przypadku cząstek niemodyfikowanych poprawa była ok. dwukrotna, a w przypadku modyfikowanych ok. sześciokrotna względem żywicy niemodyfikowanej. W obu przypadkach stężenie ok. 3% (masowo) nanocząstek okazało się najkorzystniejsze. Przy dalszym zwiększaniu zawartości tlenu tytanu odporność ścierna powłoki ulegała pogorszeniu.

Podobne badania prowadzane były z użyciem nanocząstek  $Al_2O_3$  przez Songa, Zhanga i Mena [163]. Wykorzystane zostały cząstki o średnicy ok. 9 nm modyfikowane powierzchniowo 2,4-diizocyjanianotoluenem (TDI- $Al_2O_3$ ), oraz cząstki niemodyfikowane. Tak jak w badaniach przedstawionych wcześniej, w przypadku nanocząstek modyfikowanych, uzyskano znacznie wyższą odporność na ścieranie wytworzonej powłoki. Było to spowodowane zwiększeniem sił adhezji na granicy osnowy polimerowej i cząstek. Tak jak w przypadku cząstek  $TiO_2$ , zawartość 3% (masowo)  $Al_2O_3$  dawała najlepsze rezultaty, tzn. najmniejszy ubytek masy podczas pomiaru zużycia ściernego. Nanocząstki zmniejszały także współczynnik tarcia.

Taheri-Behrooz i in. [164] badali wpływ dodatku 1%, 2% i 3% nanocząstek  $SiO_2$  na właściwości mechaniczne cienkich powłok fenolowych. Wykorzystywali do tego krzemionkę przygotowaną metodą strącania. Nanocząstki były dodawane do żywicy fenolowej typu rezol. Żywica z cząstkami mieszana była w konwencjonalnym mieszadle, a następnie poddana działaniu sonikacji ultradźwiękowej przez 30 min celem rozbicia aglomeratów. Utwardzone powłoki były badane poprzez nanoindentację oraz test zarysowania próbki. Badacze stwierdzili wzrost wartości modułu sprężystości powłok o zawartości 1% i 2% nanocząstek odpowiednio o 7% i 12,5%. W przypadku próbki o zawartości 3%  $SiO_2$  zanotowano niewielki spadek modułu sprężystości. Twardość powłoki wzrosła o 27,3% w przypadku próbki o zawartości 2% nanocząstek. Testy zarysowania wykazały, że dodatek nanocząstek nie ma istotnego wpływu na współczynnik tarcia oraz odporność ścierną.

Podsumowując:

- Zarówno nanocząstki  $Al_2O_3$ , jak i  $TiO_2$  pozytywnie wpływają na odporność powłok fenolowych na ścieranie.
- Oba rodzaje nanocząstek zmniejszają współczynnik tarcia powłok fenolowych.
- Dla obu rodzajów nanocząstek najlepsze efekty uzyskiwane były przy zawartości ok. 3% (masowo) nanocząstek.

- Nanocząstki można modyfikować powierzchniowo (TF-TiO<sub>2</sub> i TDI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) co powoduje wytworzenie warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek.
- Modyfikacja taka zwiększa siły adhezyjne pomiędzy fenolową osnową, a powierzchnią nanocząstki co skutkuje poprawą odporności ścierną powłok.
- Dodatek 1-3% nonokrzemionki wytworzonej metodą strącania nie spowodował istotnego wpływu na odporność ścierną i współczynnik tarcia powłok fenolowych.

## 6 Wybrane metody badania parametrów mechanicznych powłok polimerowych

### 6.1 Nanoindentacja

Wciskanie penetratora jako metoda pomiaru odporności materiałów na działanie sił skupionych została opracowana ponad 100 lat temu przez szwedzkiego inżyniera Johana Augusta Brinella. W tego typu badaniach wgłębnik o znanej geometrii jest wciskany w powierzchnię próbki przy określonej, stałej sile, a pole powierzchni lub głębokość powstałego odcisku jest wyznacznikiem odporności materiału na odkształcenie. Odporność ta jest często charakteryzowana przez twardość czyli stosunek siły do pola powierzchni odcisku [165]. W metodzie Brinella jako wgłębnik wykorzystywana jest kula ze stali lub węglików spiekanych. W późniejszym okresie opracowano metody wykorzystujące także inne geometrie wgłębników (np. Vickersa, Berkovicha i Knoop [166]). Wspólną cechą tych metod pomiaru jest to, że są problematyczne, gdy chce się wykonać je w małej skali za względu na konieczność pomiaru małych odcisków i trudności przy pomiarach powierzchni o dużej chropowatości.

Przez ostatnie 40 lat rozwinęła się metody wciskania z ciągłym pomiarem siły i głębokości. Metoda ta jest chętnie używana do określania właściwości powłok ze względu na możliwość uzyskania małych deformacji i ograniczenia wpływu właściwości podłoża na wyniki pomiaru. Urządzenia do nanoindentacji umożliwiają precyzyjną kontrolę głębokości lub siły docisku wgłębnika, podczas gdy mierzony jest drugi z tych parametrów. Precyzja dzisiejszych instrumentów pozwala na pomiar odkształceń w zakresie nanometrów [167]. Podczas eksperymentu nanoindentacji kreślone są krzywe obciążenie – odkształcenie, których analiza pozwala na oszacowanie takich parametrów jak twardość czy też moduł Younga bez konieczności bezpośredniego pomiaru pola powierzchni odcisku.

#### 6.1.1 Teoria nanoindentacji

Najbardziej rozpowszechniona metoda badania parametrów mechanicznych z użyciem nanoindetera została opracowana przez amerykańskich naukowców Warrena Olivera i Georgea M. Pharra w 1992 roku [168]. Od tego czasu znacząco się rozwinęła, jednak fundamenty metody pozostały niezmiennie.

##### 6.1.1.1 Krzywa histerezy obciążenie – odkształcenie

Typowy eksperyment nanoindentacji składa się z 3 etapów:

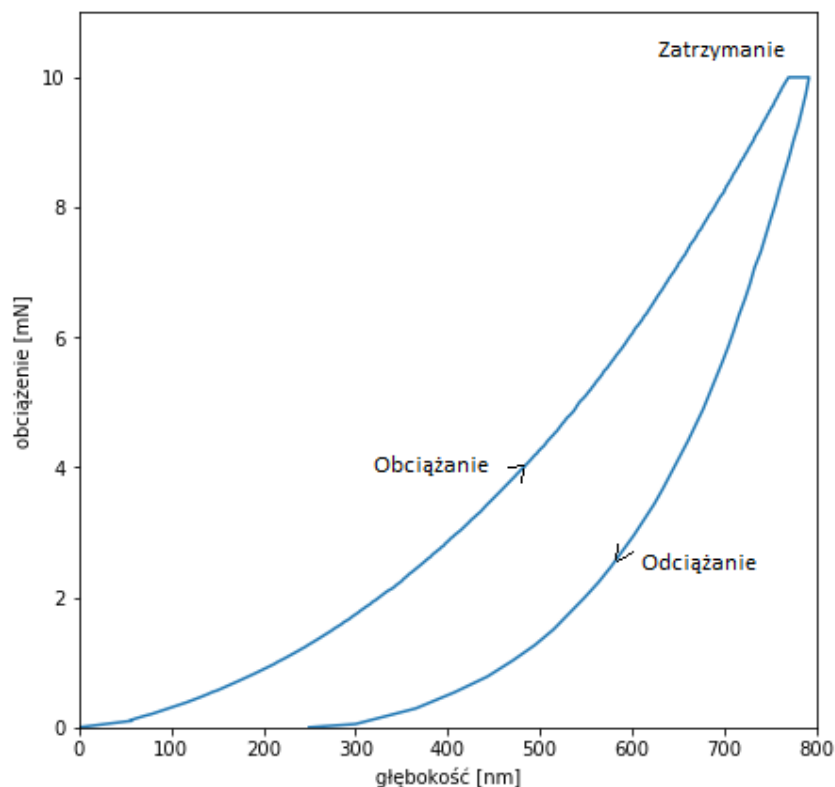
- obciążanie – w tym etapie siła docisku wgłębnika jest zwiększana od zera do wartości maksymalnej,
- zatrzymanie – w tym etapie utrzymywana jest maksymalna wartość siły, głębokość wciąż może rosnać ze względu na efekty lepko-sprężystości i lepko-plastyczności,
- odciążanie – w tym etapie siła docisku wgłębnika jest zmniejszana od wartości maksymalnej do zera.

Przez cały czas trwania eksperymentu dokonywany jest pomiar przemieszczenia wgłębnika względem początkowej, niezdeformowanej powierzchni. Na podstawie tego pomiaru kreślona jest krzywa

histerezy obciążenie-odkształcenie. Przykładowa krzywa wykreślona podczas eksperymentu nanoindentacji, wraz z oznaczeniem poszczególnych etapów, pokazana została na rysunku rys. 6.1.

#### 6.1.1.2 Wyznaczanie twardości na podstawie krzywej histerezy

Dzięki poznaniu mechanizmów deformacji objawiających się podczas eksperymentu wciskania wgłębnika oraz związku tych mechanizmów z parametrami badanych materiałów możliwe stało się



rys. 6.1. Przykładowa krzywa histerezy obciążenie-odkształcenie uzyskana podczas eksperymentu nanoindentacji. Na wykresie oznaczono kolejne etapy eksperymentu. Opracowanie własne.

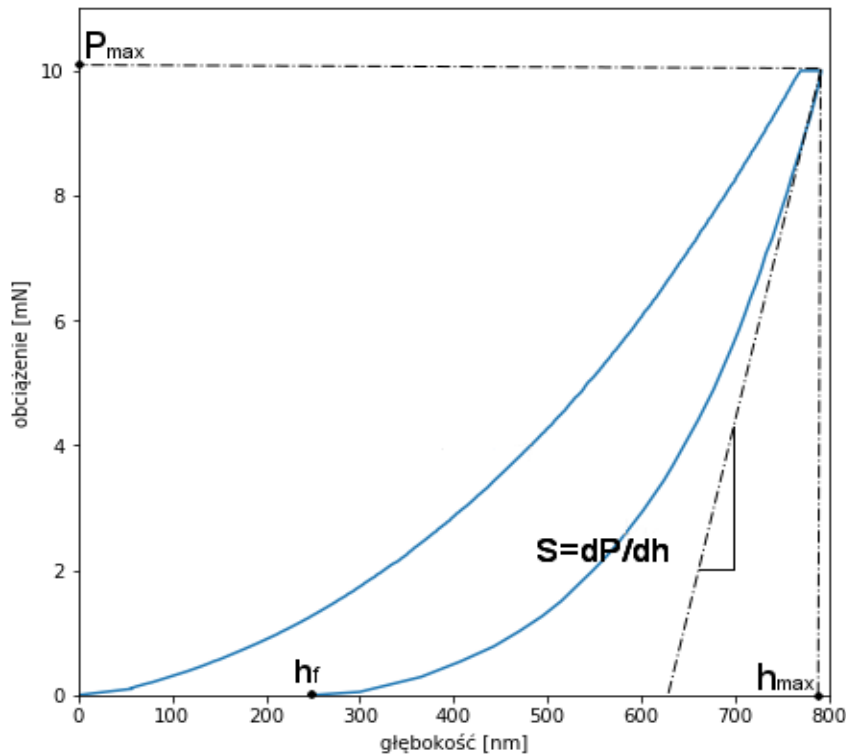
szerokie zastosowanie metody nanoindentacji w badaniach powłok. Największy wkład w rozwój tej metody wnieśli opracowania Doerner'a i Nixa [169] oraz Oliver'a i Pharra [168]. Metodologia opracowana przez powyższych badaczy pozwala na określenie twardości oraz modułu Younga na podstawie krzywej histerezy obciążenie-odkształcenie uzyskanej podczas pojedynczego cyklu obciążania i odciążania wgłębnika. Przyjmuje się, że deformacja podczas obciążania wgłębnika ma naturę zarówno plastyczną jak i elastyczną, powodując powstanie trwałego odkształcenia. Z kolei podczas odciążania przyjmuje się, że odkształcenie ma charakter zdominowany przez odkształcenie sprężyste. Stwierdzenie to nie jest całkowicie prawdziwe, jednak symulacje metodą elementów skończonych pokazują że, w większości przypadków, powrotna deformacja plastyczna jest znikoma [170].

Pierwszym krokiem do wyznaczenia twardości i modułu Younga na podstawie krzywej histerezy jest określenie trzech kluczowych parametrów:

- maksymalnego obciążenia użytego w teście:  $P_{max}$ ,



- maksymalnego odkształcenia:  $h_{max}$  – jest to maksymalne zagłębienie wgłębnika względem pierwotnej, nieodkształconej powierzchni,
- sztywność kontaktu:  $S$  – zdefiniowana jako nachylenie górnej części krzywej uzyskanej w etapie odciążania.  $P_{max}$ .



rys. 6.2. Krzywa histerezy obciążenie-odkształcenie uzyskana w eksperymencie nanoindentacji z wyróżnieniem parametrów potrzebnych do określenia twardości oraz modułu Younga. Opracowanie własne.

Wartości maksymalnego obciążenia i odkształcenia mogą być odczytane bezpośrednio z wykresu (patrz rys. 6.2). Sztywność kontaktu znajduje się jako pochodną krzywej odciążania w punkcie maksymalnego obciążenia. Doerner i Nix w swojej metodzie analizy przyjmowali, że krzywa ta ma charakter liniowy w początkowym etapie odciążania, a pochodna była obliczana na podstawie prostej aproksymującej początkowy fragment krzywej odciążania [169]. Oliver i Pharr [168] dowodzą natomiast, że krzywa odciążania ma charakter potęgowej określony zależnością:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (6.1)$$

gdzie:

- $\alpha$  i  $m$  to aproksymowane parametry krzywej,
- $h$  to głębokość,
- $P$  to obciążenie,
- $h_f$  to głębokość, przy której wgłębnik stracił kontakt z próbką podczas odciążania (patrz rys. 6.2).

W zależności od badanego materiału wykładnik  $m$  jest zmienny i zawiera się w zakresie: 1,2 – 1,6. Z tego względu, do wyznaczania sztywności kontaktu, zalecane jest użycie aproksymacji potęgowej,

która znacznie lepiej oddaje kształt krzywej odciążania. Kolejnym krokiem jest wyznaczenie tzw. głębokości kontaktu. Jest to głębokość na jakiej wgłębnik pozostawał w kontakcie z powierzchnią próbki w chwili maksymalnego docisku. Znając geometrię wgłębnika można wyznaczyć pole powierzchni kontaktu wgłębnika z powierzchnią próbki, na podstawie głębokości kontaktu. W przypadku materiałów, w który nie dochodzi do wypiętrzenia materiału na brzegach odcisku, pole powierzchni kontaktu jest zbliżone do pola powierzchni odcisku [171]. Według Olivera i Pharra głębokość kontaktu wyznacza się ze wzoru:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (6.2)$$

gdzie  $\epsilon$  to stała zależna od geometrii wgłębnika. Dla wgłębnika o kształcie paraboloidy wynosi ona:  $\epsilon = 0,75$ . Aby wyznaczyć pole powierzchni kontaktu wykorzystuje się tak zwaną funkcję kształtu wgłębnika. Jest to funkcja uzależniająca pole powierzchni przekroju poprzecznego wgłębnika od odległości od jego wierzchołka:

$$A = F(h_c) \quad (6.3)$$

Podstawiając głębokość kontaktu do powyższego wzoru uzyskuje się przybliżoną wartość zrzutowanego pola powierzchni odcisku  $A$  na powierzchnię równoległą do powierzchni próbki. Twardość badanego materiału określa się następnie przyrównując pole powierzchni odcisku do maksymalnej siły użytej w teście:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (6.4)$$

#### 6.1.1.3 Wyznaczanie modułu Younga na podstawie krzywej histerezy

Krzywa histerezy odkształcenie-obciążenie pozwala też określić moduł Younga badanego materiału. W tym celu wyznacza się tzw. efektywny moduł Younga, który uwzględnia zarówno odkształcenie próbki jak i odkształcenie wgłębnika. Efektywny moduł Younga wyznacza się ze wzoru:

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (6.5)$$

gdzie:

- $S$  to sztywność kontaktu
- $A$  to pole powierzchni kontaktu wgłębnika z powierzchnią próbki
- $\beta$  to współczynnik korekcyjny, który pozwala uwzględnić niepłaską geometrię wgłębnika oraz fakt, że charakter oddziaływań wgłębnik – próbka nie jest całkowicie elastyczny. Dla wgłębnika Berkovicha przyjmowane są wartości z zakresu  $1.0226 \leq \beta \leq 1.085$ .

Znając efektywnym moduł Younga można wyznaczyć moduł dla badanego materiału wykorzystując poniższą zależność:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-v_s^2}{E_s} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \quad (6.6)$$

gdzie:

- $E_s$  to moduł Younga próbki,
- $E_i$  to moduł Younga materiału, z którego wykonany jest wgłębnik (zwykle diament),
- $v_s$  to współczynnik Poissona próbki,

- $\nu_i$  to współczynnik Poissona materiału wglębnika.

#### 6.1.1.4 Błędy i korekcje w nanoindentacji

Nanoindentacja jest badaniem bardzo precyzyjnym. Istotne są tu przemieszczenia rzędu pojedynczych nanometrów i zmiany siły rzędu  $\mu\text{N}$ . Wyróżnia się następujące źródła niepewności i błędów w nanoindentacji [172]:

- Właściwości testowanych materiałów.
- Modele używane do ewaluacji danych pomiarowych.
- Właściwości wglębnika.
- Właściwości urządzenia pomiarowego.
- Wstępna głębokość penetracji.
- Zmiany temperatury (dryf termiczny).
- Profil kontaktu.
- Efekt wielkości wgłębienia.
- Siły powierzchniowe i siły adhezji.
- Rozrzut pomiarów.

Z tego względu wymagany jest szereg kalibracji i korekcji, które pozwalają w znacznym stopniu ograniczyć wpływ niepewności na dokładność pomiaru. Poniżej scharakteryzowano największe źródła niepewności wraz z metodami ich niwelowania.

#### 6.1.1.5 Funkcji kształtu wglębnika

Funkcja kształtu wglębnika charakteryzuje pole powierzchni jego przekroju poprzecznego w zależności od odległości od wierzchołka. Pozwala na wyznaczenie pola powierzchni kontaktu wglębnika z próbką na podstawie głębokości kontaktu. W przypadku idealnego wglębnika Berkovicha funkcja ta ma postać:

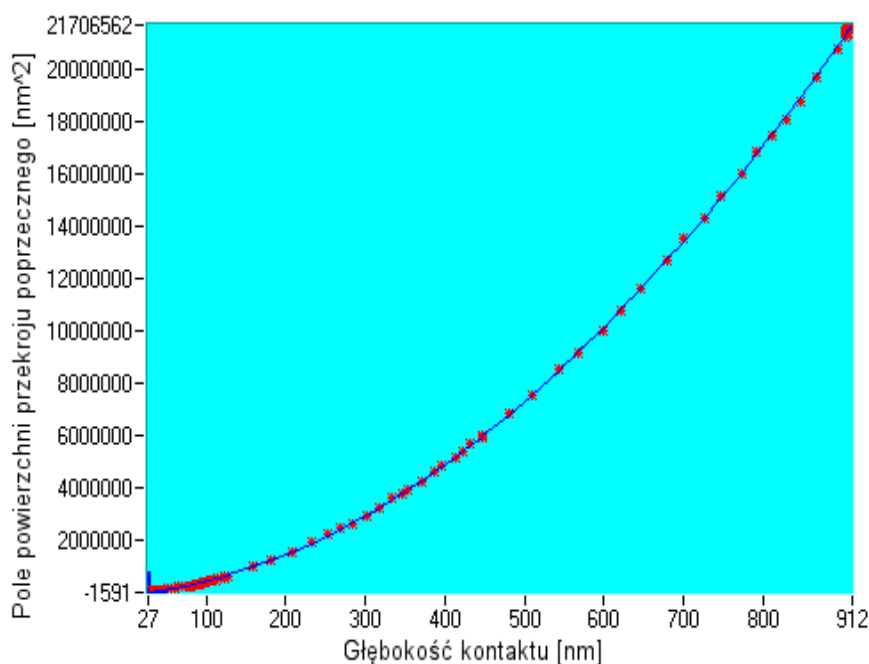
$$A_b = 24,5h_c^2 \quad (6.7)$$

Jednak ze względu na zaokrąglenie wierzchołka wglębnika, rzeczywista funkcja charakteryzująca pole powierzchni przekroju poprzecznego wglębnika może się znacznie różnić od wyidealizowanej. Dodatkowo kształt tej funkcji zmienia się wraz ze zużyciem wglębnika, którego wierzchołek ulega stopniowemu zaokrągleniu. Z tego względu zalecane jest eksperymentalne wyznaczenie funkcji kształtu przed każdym istotnym pomiarem. Jako funkcję kształtu dla rzeczywistego wglębnika zwykle wykorzystuje się poniższe odwzorowanie:

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots \quad (6.8)$$

gdzie  $C_0, C_1 \dots C_n$  są stałymi, a  $h_c$  to odległość od wierzchołka wglębnika. Funkcja ta dobrze opisuje dane eksperymentalne, jednak nie ma znaczenia fizycznego i powinna być stosowana tylko w zakresie, w którym dostępne były dane pomiarowe (nie nadaje się do ekstrapolacji). W celu wyznaczenia powyższych współczynników dla konkretnego wglębnika wykonuje się szereg wgłębień w materiale o znanym module Younga (rzadziej wykorzystywana jest też twardość) [171]. Najczęściej używanym materiałem referencyjnym do określania funkcji kształtu wglębnika jest krzemionka topiona

[173], która jest szkłem kwarcowym o wysokiej czystości charakteryzującym się strukturą amorficzną. Na podstawie serii wgłębień wykonanych przy różnych obciążeniach w materiale referencyjnym wyznaczane są pola powierzchni odcisku. Do wyznaczonych punktów dopasowuje się krzywą opisaną równaniem 6.5. Z reguły już cztery pierwsze wyrazy powyższej funkcji wystarczą, żeby dobrze oddać charakter krzywej, co jest widoczne na rys. 6.3. W tym przypadku wyznaczono jedynie parametry  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  i  $C_3$ , a wartość pozostałych parametrów przyjęto jako 0.



rys. 6.3. Zbiór pomiarów funkcji kształtu wgłębnika (kolor czerwony) oraz krzywa wielomianowa 3-go stopnia dopasowana do punktów (kolor granatowy). Pomiary wykonano w próbce referencyjnej z krzemionki topionej. Opracowanie własne.

#### 6.1.1.6 Podatność ramy urządzenia

Poza wgłębnikiem i próbką, w czasie eksperymentu, odkształca się także rama urządzenia. Odkształcenie jest tym bardziej istotne, im większej siły używa się przy pomiarze. Dlatego dla każdego urządzenia wyznacza się współczynnik podatności ramy (jednostka [nm/mN]). Współczynnik ten umożliwia wprowadzenie odpowiedniej korekcji do danych zbieranych w czasie eksperymentu.

#### 6.1.1.7 Dryf temperaturowy

Nawet w stabilizowanej termicznie komorze, małe zmiany temperatury powodują rozszerzanie lub kurczenie się wgłębnika, próbki oraz części układu pomiarowego. Aby skorygować wyniki eksperyment prowadzi się pomiar dryfu temperaturowego poprzez utrzymanie wgłębnika w kontakcie z próbką przy użyciu możliwie małej siły i badanie tempa zmian mierzonej głębokości. Zazwyczaj, w czasie odciażania wgłębnika wstrzymuje się zmniejszanie siły, typowo przy wartości ok 10% obciążenia maksymalnego [174]. Wykonuje się pomiar zmian głębokości w czasie od kilkudziesięciu sekund do kilku minut przy stałej sile docisku. Zmiany głębokości w czasie pozwalają określić wielkość dryfu temperaturowego. Do uzyskanych punktów pomiarowych dopasowuje się model, zazwyczaj w

postaci funkcji liniowej, charakteryzujący zmiany mierzonej głębokości w czasie. Po dopasowaniu prostej do punktów pomiarowych ekstrapoluje się pomiar na czas eksperymentu i koryguje krzywą histerezy obciążenie-odkształcenie.

#### 6.1.1.8 Zależna od czasu odpowiedź materiałów

W przypadku wielu materiałów odpowiedź na zmianę obciążenia jest zależna od czasu. Związane jest to ze zjawiskami lepkosprężystości i lepkoplastyczności. Przykładami takich materiałów mogą być polimery, tkanki biologiczne, a nawet metale w określonych warunkach. Zagłębienie wgłębnika może się zwiększać pomimo stałej siły. W takim wypadku pozorna twardość i moduł Younga będą malały wraz z rosnącym czasem pomiaru. Dodatkowo, ze względu na opóźnioną odpowiedź materiału, część krzywej histerezy kreślonej podczas zmniejszania obciążenia wgłębnika może być zaburzona (bardziej wypukła). Z tego względu pozorna sztywność kontaktu wyznaczana z początkowego fragmentu krzywej odciążania, ma wartość wyższą od rzeczywistej [172].

Aby prawidłowo zmierzyć twardość oraz moduł Younga takich materiałów konieczny jest odpowiedni dobór parametrów eksperymentu, takich jak szybkość narastania i zmniejszania obciążenia, a także czas zatrzymania przy maksymalnym obciążeniu. Według Chudoba'y i Richtera [175] czas utrzymania maksymalnego obciążenia wgłębnika powinien być tak długi, by na koniec okresu utrzymania prędkość zagłębiania się wgłębnika była mniejsza niż 1% całkowitego odkształcenia na minutę. Niestety takie podejście znacznie wydłuża czas eksperymentu. Zalecane czasy utrzymania różnią się w zależności od materiału. Dla materiałów o wysokiej skłonności do pełzania, jak na przykład glin, przekraczają 100 s.

#### 6.1.2 Nanoindentacja nanokompozytów polimerowych

Nanoindentacja jest metodą bardzo przydatną w badaniach nanokompozytów na bazie polimerów. Metoda ta jest wysoce czuła na zawartość napełniacza, jego dyspersję, a także na siłę adhezji na styku cząstek z osnową [176], [177]. W przypadku materiałów nanokompozytowych może występować zmienność parametrów w przestrzeni, która wynika z lokalnych różnic koncentracji napełniacza. Ze względu na minimalną objętość, z którą oddziałuje wgłębnik, możliwe jest zbadanie zmienności właściwości takich materiałów na powierzchni a także w funkcji głębokości [178], [179].

Ze względu na specyficzne właściwości materiałów polimerowych (a także kompozytów na ich bazie) nanoindentacja naraża na szereg trudności w sposobie dokonywania pomiarów, a także ich interpretacji. Ze względu na ich niską twardość, mechanika kontaktu wgłębnika z polimerem może się znacząco różnić od opracowanej przez Olivera i Pharra dla materiałów ceramicznych i metali. Dodatkowo tworzywa polimerowe są materiałami, których odpowiedź na obciążenia jest istotnie zależna od czasu [180].

### 6.1.2.1 *Mechanika kontaktu twardego wgłębnika z miękkim polimerem*

Polimery nie powodują odkształcenia wgłębnika, jak w przypadku materiałów twardych przez co mechanika kontaktu może się znacząco różnić. Z tego względu Briscoe i in. [181] zalecają kalibrację funkcji kształtu wgłębnika przy użyciu polimerowej próbki referencyjnej. Z kolei Loubet i in. [182] w swoim opracowaniu sugerują, że interakcja na styku wgłębnika z polimerem oraz trudności z prawidłowym wykryciem momentu kontaktu przy miękkich materiałach prowadzą do przeszacowania wartości modułu Younga oraz twardości. Wprowadzili oni pojęcie pozornego defektu wierzchołka wgłębnika i opracowali metodę kalibracji powierzchni kontaktu dla płtykch wgłębień.

Flores and Baltá-Calleja [176] wyszli z założenia że twardość i moduł Young są niezmiennie w funkcji głębokości wgłębienia w przypadku jednorodnych próbek ze szklanego polimeru. Na tej podstawie opracowali alternatywną metodę korekcji defektu wierzchołka poprzez ekstrapolację kształtu krzywych histerezy z pomiarów przy głębokościach większych niż 2  $\mu\text{m}$ , na kształt krzywych uzyskanych przy mniejszych odkształceniach. Takie podejście znacznie zniwelowało poziom przeszacowania twardości i modułu Young przy małych głębokościach odkształcenia.

Obecnie, gdy istnieje potrzeba wykonania płtykch pomiarów nanoindentacji na próbkach polimerowych, powszechne jest wykonanie pełnej kalibracji zgodnie z metodą Olivera Pharr'a [168], [171] na standaryzowanych materiałach polimerowych takich jak poliwęglan lub poli(metakrylan metylu) [183], [184].

### 6.1.2.2 *Zależna od czasu odpowiedź materiału*

Oliver i Pharr już w swoim pierwszym opracowaniu z roku 1992 [168] stwierdzili, że odkształcenie odzyskane podczas pierwszego odciążania wgłębnika może nie być całkowicie sprężyste i z tego względu analiza właściwości sprężystych materiału na podstawie pierwszego odciążania może prowadzić do przekłamania wyników. Uważa się jednak, że metodę Olivera-Pharra można stosować, o ile nie występuje przyrost głębokości podczas odciążania, co można zaobserwować na wykresie histerezy o charakterystycznym kształcie nosa. W celu zredukowania tego efektu stosuje się odpowiednio długi czas utrzymania maksymalnego obciążenia połączony z szybkim odciążaniem. Założenie o możliwości zmierzenia czysto sprężystego odkształcenia przy takim podejściu pozostaje wciąż otwartym tematem dyskusji [185], [186]. Hochstetter i in. proponują przyjęcie praktycznej zasady, która mówi, że można przyjąć czysto sprężyste odciążanie jeżeli prędkość odkształcania materiału na końcu etapu utrzymania stałej siły jest co najmniej 10 razy mniejsze niż na jego początku [182]. Feng i Ngan zaproponowali bardziej rozbudowane podejście korekcji pozornej sztywności na podstawie pomiaru tempa odkształcania materiału na końcu okresu utrzymania maksymalnej siły, a następnie skorygowania krzywej odciążania [187].

### 6.1.2.3 *Problematyka dryfu temperaturowego*

Rozszerzanie temperaturowe badanego materiału oraz wgłębnika w czasie eksperymentu powoduje przemieszczenie, które nakłada się na mierzone odkształcanie badanej próbki. Standardowa metoda

korekcji, opisana szerzej w rozdziale 6.1.1.7, zakłada pomiar szybkości i kierunku odkształceń temperaturowych przy stałym obciążeniu wgłębnika. W przypadku materiałów lepkosprężystych, jak na przykład polimery, odpowiedź materiału jest zależna od czasu i głębokości penetracji i zmienia się przy utrzymaniu stałej siły. Określenie udziału dryfu temperaturowego w tak zmierzonym przemieszczeniu jest problemem nietrywialnym i dotąd nierozwiązanym. Feng i Ngan [187] określili warunek, którego spełnienie gwarantuje marginalny wpływ dryfu temperaturowego na mierzony moduł Younga. Kryterium te określa czas odciążania w zależności od zadanej prędkości odciążania, sztywności i głębokości kontaktu. W praktyce jednak powszechnie jest minimalizowanie wpływu dryfu temperaturowego poprzez wykonywanie pomiarów w warunkach równowagi temperaturowej, po odpowiednio długim czasie stabilizacji. Dodatkowo stosuje się krótkie cykle obciążania i odciążania [180].

#### 6.1.2.4 Efekt wielkości wgłębienia

Efekt wielkości wgłębienia to zjawisko pozornego wzrostu twardości i modułu Younga przy wykonywaniu pomiarów z malejącą głębokością. Na efekt ten składa się szereg czynników. Nieprawidłowo skalibrowana funkcja kształtu wgłębnika, tj. niedoszacowanie stopnia stępienia wierzchołka powoduje zaniżenie wyliczonego pola powierzchni odcisku [188]. Dodatkowo wysoki stopień zaokrąglenia wierzchołka powoduje, że w początkowej fazie wgłębienia mechanika kontaktu odzwierciedla kontakt sfery z powierzchnią płaską, która znacząco różni się od mechaniki kontaktu piramidy z powierzchnią [188]. Kolejnym czynnikiem powodującym występowanie efektu kształtu jest spóźnione wykrycie momentu, w którym wystąpił kontakt wgłębnika z próbką [189]. W celu prawidłowego określenia parametrów mechanicznych materiału przy małych wielkościach wgłębienia należy dokładnie przeanalizować każdy z możliwych czynników wpływających na zaniżenie wartości twardości i modułu Younga. Przykładem może być wpływ chropowatości powierzchni, który jest silnie zauważalny w przypadku polimerów, ze względu na trudność uzyskania powierzchni o wysokiej gładkości [184].

W celu wyjaśnienia wpływu wielkości wgłębienia na wynik pomiar twardości i modułu Younga korzystano z szeregu matematycznych modeli plastyczności z czego najbardziej obiecujące wydają się być modele bazujące na gradiencie naprężenia [190], [191]. Studium efektu wielkości wgłębienia dla termoutwardzalnych tworzyw epoksydowych i termoplastycznych poliwęglanów wykazało, że efekt ten można dobrze opisać modelem plastyczności gradientu naprężeń bazującym na mechanizmie molekularnych załamań [191].

Na efekt wielkości wgłębienia wpływ ma także prędkość odkształcania. W przypadku liniowego przyrostu obciążenia, przy wykorzystaniu popularnych wgłębników piramidalnych, tempo odkształcania jest bardzo wysokie na początku eksperymentu i maleje w miarę przyrostu siły i pola powierzchni kontaktu [192]. Z tego względu studium zmienności właściwości mechanicznych w strefach przypowierzchniowych należy prowadzić przy stałej prędkości odkształcania co jest prawdziwe przy spełnieniu poniższej zależności:

$$\frac{dP}{dt} = const. \quad (6.9)$$



Powyżej opisane efekty w znaczącym stopniu utrudniają określenie gradientu parametrów materiałowych na grubości badanej powłoki polimerowej. Z tego względu badania takie powinny być prowadzone ze szczególną starannością, uwzględniając wszystkie powyższe czynniki wpływające na efekt wielkości wgłębienia.

#### 6.1.2.5 Wpływ podłoża na pomiary właściwości powłok polimerowych

W przypadku dokonywania pomiarów właściwości mechanicznych cienkich powłok metodą nanoindentacji należy uwzględnić możliwy wpływ podłoża na wyniki. W celu zminimalizowania wpływu podłoża, powszechnie stosowaną regułą jest wykonywanie wgłębień nie większych niż 10% grubości powłoki. W przypadku gdy nie jest to możliwe ze względu na bardzo małą grubość powłoki, stosowane są różnego rodzaju modele, które umożliwiają oszacowanie modułu Younga i twardości na podstawie wyników pomiaru złożonej odpowiedzi układu powłoka-materiał [193]–[195].

Przy szacowaniu twardości przydatna jest metoda opracowana przez Hana i in. [193]. Metoda ta polega na pomiarze sztywności kontaktu w funkcji głębokości. Następnie wykonuje się analizę metodą Olivera-Pharra, dopasowuje się funkcję wielomianową do wyników pomiaru twardości dla poszczególnych głębokości, a następnie ekstrapoluje funkcję na zerową głębokość. Metoda ta wymaga wcześniejszej znajomości własności sprężystych powłoki. Należy podkreślić, że wpływ podłoża na wyniki pomiaru twardości jest znacznie mniejszy niż na pomiar modułu Younga ponieważ pole oddziaływań plastycznych rozciągające się pod wgłębniem ma znacznie mniejszy zasięg niż pole oddziaływań sprężystych [196].

Popularną metodą wyznaczania modułu Younga cienkich powłok jest modelowanie układu jako szeregowo połączonych sprężyn, co umożliwia wyznaczenie zredukowanego modułu Younga powłoki, gdy znane są zredukowany moduł Younga podłoża i grubość powłoki. Metoda ta sprawdza się w przypadku indentacji wgłębniem cylindrycznym miękkich powłok naniesionych na twarde podłoże [195]. Dla powłoki, której moduł Younga jest co najmniej dwa razy większy niż moduł Younga podłoża, Hay i Crawford [197] proponują model, w którym powłoka oddziałuje zarówno równolegle jak i w szeregu z podłożem. Ich badania pokazują, że model ten dobrze się sprawdza w przypadku wgłębień sięgających nawet 25% grubości powłoki.

Inna praktyczna metoda określania modułu Younga cienkich powłok opisana została w standardzie ISO 14577-4 [198]. Polega na wykonaniu szeregu wgłębień z malejącą głębokością, a następnie liniowej ekstrapolacji wyników pomiarów modułu na zerową głębokość wgłębienia.

## 6.2 Test zarysowania

Pomysł wykorzystania zarysowania w celu określenia właściwości materiału pojawił się już w XIX wieku. Friedrich Mohs opracował w 1825 skalę twardości bazującą na zdolności materiałów do wzajemnego zarysowania. Badanie twardości na skali Mohsa polega na próbie widocznego zarysowania materiału kolejnymi, coraz twardszymi materiałami – od talku (twardość 1) po diament (twardość 10). Pomimo tego, że metoda ta wykazuje się małą precyzją to jest używana do dzisiaj w

geologii [199]. Skala twardości Mohsa wykazuje korelację ze skalą twardości indentacyjnej (np. Vickersa).

Test zarysowania mierzy odporność materiału na deformację plastyczną i pod tym względem przypomina indentacyjny pomiar twardości. Procedura testowa jest formą kontrolowanego zużycia abrazyjnego przez co jest chętnie używana jako wskaźnik odporności na tego rodzaju niszczenie. Należy przy tym pamiętać, że z reguły geometria wgłębnika używanego do testu jest znacząco różna od geometrii wypukłości znajdujących się na powierzchni materiałów co w zasadniczy sposób wpływa na przebieg niszczenia. Test zarysowania umożliwia wyznaczenie twardości zarysowaniowej, a także określić mechanizmy deformacji materiałów i siłę adhezji powłok. Jako taki, test ten jest bardziej techniką pomiaru jakościowego niż ilościowego i znajduje zastosowanie głównie w testach porównawczych materiałów o zbliżonych właściwościach [200].

Rozwój metod precyzyjnego pomiaru siły i przemieszczenia przyczynił się do opracowania nowoczesnych technik badania odporności powierzchni na zarysowanie. Techniki te polegają na przeciągnięciu twardego wgłębnika o znanej geometrii po powierzchni badanego materiału. Podczas testu stosowana jest stała lub liniowo rosnąca w czasie siła docisku wgłębnika do powierzchni. Prędkość posuwu z reguły pozostaje stała przez czas eksperymentu. Przykładem takiej metody może być test Brinbaum'a, który stosuje wgłębnik o geometrii narożnika sześcianu [201]. Nowoczesne metody umożliwiają ciągły pomiar głębokości, na którą zagłębił się wgłębnik, siły tarcia oraz emisji akustycznej.

### 6.2.1 Twardości zarysowaniowa

Testy zarysowania badają podatność materiału na odkształcenia plastyczne i w tym względzie przypomina metody testowania twardości. Twardość z reguły określa się jako stosunek siły obciążającej wgłębnik do pola powierzchni, która ten wgłębnik podpira. Zakłada się, że w czasie przemieszczania wgłębnika wzdłuż powierzchni próbki, obciążana jest połowa rzutowanej powierzchni wgłębnika o średnicy równej szerokości zarysowania (oznaczona jako  $W$ , rys. 6.4) [202]. Ta teoretyczna geometria kontaktu została pokazana na rys. 6.5. W celu określenia twardości zarysowaniowej, po wykonaniu testu dokonuje się pomiarów szerokości zarysowania. Następnie twardość wyznacza się z równania [202]:

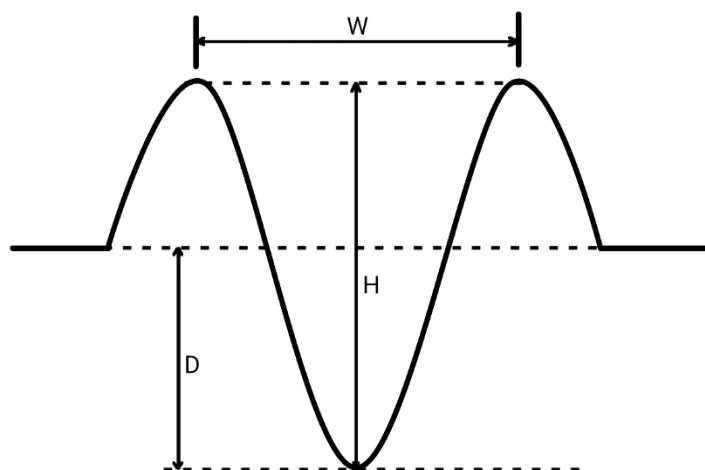
$$H_S = \frac{8F_N}{\pi W^2} \quad (6.10)$$

gdzie:

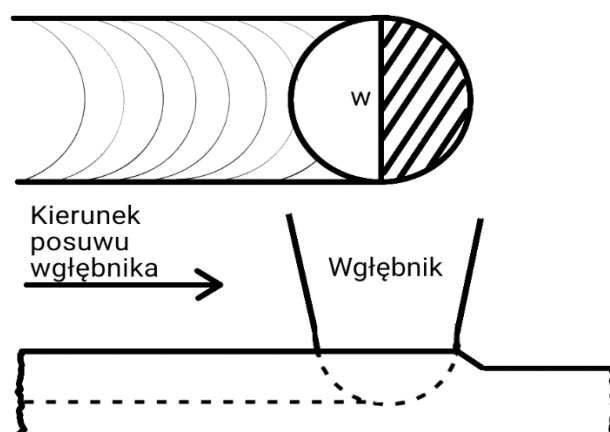
$H_S$  – twardość zarysowaniowa,

$F_N$  – siła normalna,

$W$  – szerokość zarysowania.



rys. 6.4. Metody pomiaru szerokości ( $W$ ) i głębokości ( $D/H$ ) zarysowania ukazane na jego przekroju poprzecznym. Opracowanie własne.



rys. 6.5. Wizualizacja powierzchni przenoszącej obciążenia w czasie testu zarysowania wgłębnikiem sferycznym. Opracowanie własne.

Ze względu na to, że pomiary rysy wykonywane są po przeprowadzeniu testu, wyniki zależą tylko od właściwości plastycznych, natomiast pomijana jest odpowiedź sprężysta materiału [202]. Należy wziąć pod uwagę, że wartość twardości zarysowaniowej może być nawet dwukrotnie większa niż twardości indentacyjnej. Wynika to z faktu, że założona we wzorze (6.7) wielkość powierzchni kontaktu może różnić się od rzeczywistej. Dzieje się tak w przypadku, gdy badany materiał posiada wysokie właściwości sprężyste, co powoduje duży powrót sprężystego odkształcenia za przesuwanym się wgłębnikiem. W granicznym przypadku wielkość powierzchni kontaktu może być równa pełnemu przekrojowi poprzecznemu wgłębnika na głębokości kontaktu czyli dwa razy większa niż zakładana [203].

Przyjmuje się, że test zarysowania próbuje objętość materiału dwa do trzy razy większą niż głębokość zarysowania [204]. Przy badaniu twardości zarysowaniowej istotny wpływ na wynik pomiaru

ma tarcie na styku węgelnika i badanego materiału. Wprowadzenie substancji smarującej powoduje zmniejszenie szerokości zarysowania i w konsekwencji spadek mierzonej twardości [202]. Mierzona twardość zarysowania w dużej mierze zależy także od mechanizmu deformacji podczas testu [202].

### 6.2.2 Test zarysowania polimerów

Uszkodzenia tribologiczne powodują pogorszenie właściwości funkcjonalnych i estetycznych powłok polimerowych. Polimery, ze względu na swoją niską twardość, są szczególnie narażone na zarysowania, które mogą prowadzić do przzerwania powłoki i utraty ochrony przeciwkorozyjnej. Dlatego wielu badaczy poszukuje metod zwiększenia odporności polimerów na zarysowanie i potrzebne są metody badania tej odporności [205]–[207].

Materiały polimerowe wykazują dużą różnorodność mechanizmów deformacji (a przez to także twardości zarysowaniowej) przy względnie małych zmianach parametrów eksperymentu, takich jak prędkość posuwu, kąt natarcia, siła docisku i temperatura polimeru. Często spotykaną właściwością polimerów jest też spadek ich twardości zarysowaniowej wraz ze wzrostem siły docisku węgelnika. Zależność ta nie została dotąd w pełni wytłumaczona [202]. Z powyższych względów opracowana została norma precyzująca przebieg i parametry eksperymentu zarysowania polimerów w celu wyznaczenia ich odporności na zarysowanie [208]. Definiuje ona geometrię węgelnika, prędkość posuwu oraz siłę docisku. Zalecane jest wykonanie wszystkich pomiarów w tej samej temperaturze, ze względu na dużą zależność właściwości mechanicznych polimerów od temperatury. Zalecane jest też odczekanie 24 godzin po wykonaniu testu w celu umożliwienia lepkosprężystego powrotu i prawidłowego określenia docelowej głębokości zarysowania. Dodatkowo w normie określona jest metodyka analizy wyników testu. Według normy, w zależności od zastosowania materiału, w różny sposób definiuje się punkt uszkodzenia i powiązane z nim obciążenie krytyczne. W przypadku badań właściwości estetycznych może to być określony poziom kontrastu pomiędzy materiałem rodzimym a wnętrzem zarysowania. Punkt uszkodzenia można też zdefiniować jako początek mikro-pękania, bruzdowania czy też łuszczenia. W przypadku powłok ochronnych może to być moment, w którym uszkodzenia powłoki powodują odsłonięcie podłoża, na którym osadzona jest powłoka. Odporność na zarysowanie może być też oznaczona ilościowo za pomocą pomiaru szerokości lub głębokości zarysowania przy określonej sile docisku węgelnika [208].

W testach zarysowania polimerów wyróżnia się dwa główne mechanizmy niszczenia: deformacja plastyczna i kruche pęknięcie [205]. To, który z tych mechanizmów będzie dominujący zależy od właściwości materiału oraz rozkładu i wielkości naprężeń. Dodatkowo, przy dostatecznie dużym obciążeniu, może następować odrywanie materiału polimerowego od podłoża (łuszczenie) [205].

### 6.2.3 Pomiar siły stycznej w czasie testu zarysowania

W czasie przemieszczania węgelnika wzdłuż powierzchni badanego materiału na węglek oddziałuje siła styczna do powierzchni próbki, przeciwstawiająca temu ruchowi. Siła ta utożsamiana jest z siłą tarcia i jest wynikiem złożenia dwóch komponentów: tarcia kinetycznego działającego na wierzchołek węgelnika oraz siły reakcji generowanej na skutek odkształcania powierzchni badanego materiału.

Nowoczesne urządzenia do przeprowadzania testów zarysowania wykorzystują specjalną sondę tensometryczną do pomiaru siły stycznej. Znając siłę docisku wgłębnika i siłę tarcia można wyznaczyć współczynnik tarcia. Zmiana współczynnika tarcia jest dobrym wyznacznikiem przebiegu mechanizmu niszczenia w czasie zmian obciążenia i w niektórych wypadkach może być użyta do automatycznego wyznaczania punktu uszkodzenia i odpowiadającego obciążenia krytycznego [201].

## 7 Teza, cele pracy i program badań

Dokonany przegląd literatury nie pozwolił jednoznacznie stwierdzić jaki rodzaj żywicy polimerowej będzie najlepszym wyborem do stosowania jej na powłoki ochronne kolumn rur wykorzystywanych w przemyśle wydobywczym. Dodatkowo nie znaleziono również informacji jednoznacznie wskazujących jaki rodzaj nanocząstek oraz jaki ich kształt i jaka ilość będą najbardziej odpowiednie dla wzmocnienia powłoki polimerowej, która planowana jest w zastosowaniach w przemyśle poszukiwawczym i wydobywczym węglowodorów. Nie znaleziono również wskazówek jaka technologia wytwarzania kompozytów przyniesie najlepsze efekty, to jest zapewni największą jednorodność struktury nanokompozytu i co za tym idzie pozwoli uzyskać materiał o najlepszych możliwych właściwościach, które zwiększą trwałość eksploatacyjną chronionych elementów. To wszystko sprawiło, że Autor niniejszej dysertacji podjął wyzwanie, które polegało na zaplanowaniu i przeprowadzeniu szeregu eksperymentów a także na analizie i dyskusji uzyskanych wyników. Autor przyjął następującą tezę pracy:

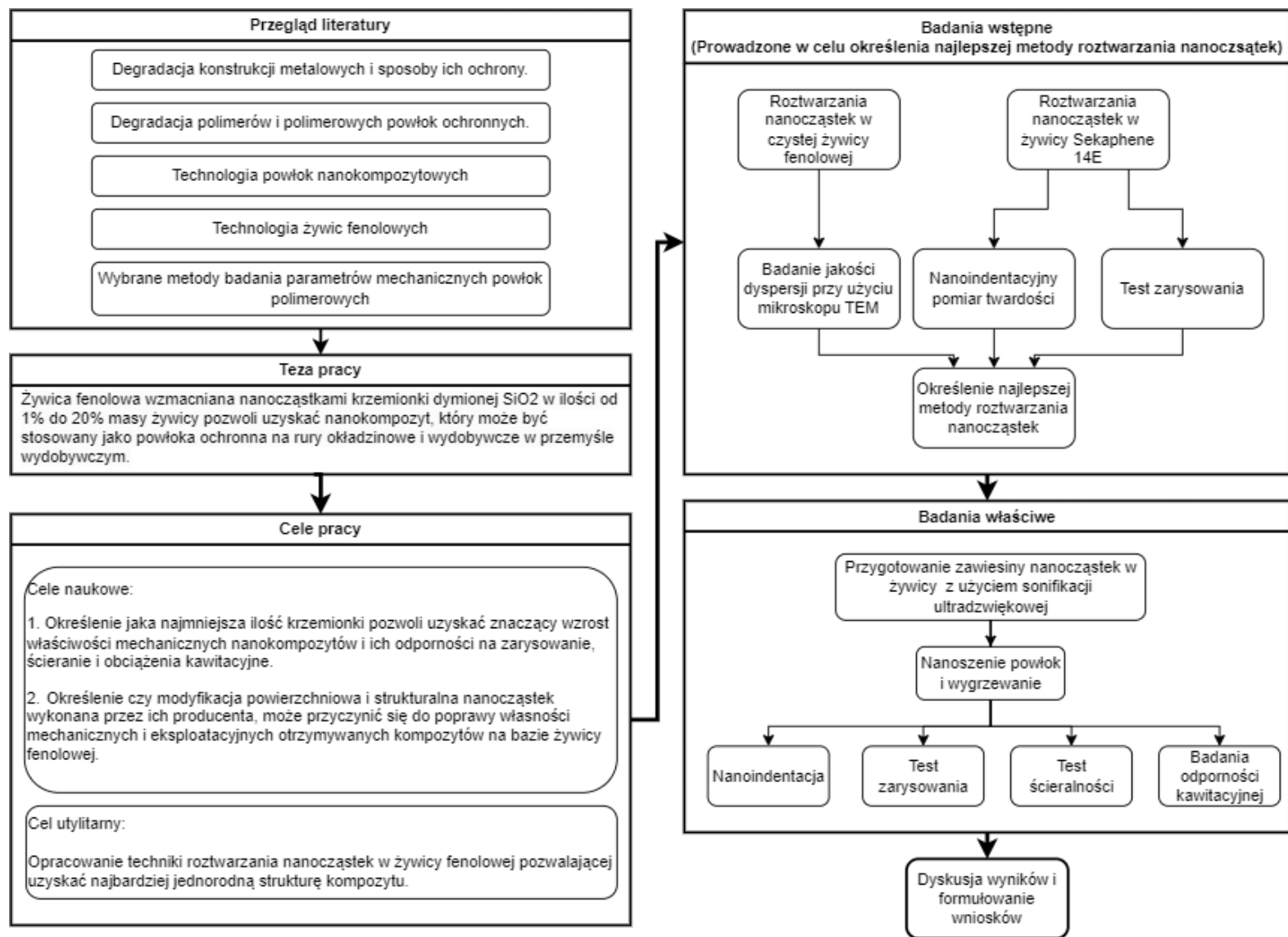
**Żywica fenolowa wzmocniana nanocząstkami krzemionki dymionej  $\text{SiO}_2$  w ilości od 1% do 20% masy żywicy pozwoli uzyskać nanokompozyt, który stosowany jako powłoka ochronna na rury okładzinowe, płuczkowe i wydobywcze w przemyśle wydobywczym, będzie wykazywał podwyższoną odporność na uszkodzenia mechaniczne.**

Żeby udowodnić lub odrzucić przyjętą tezę pracy został opracowany program badań i cele pracy. Przyjęto zarówno cele naukowe jak i cele użytkowe. Do celów naukowych zaliczono:

1. Określenie jaka najmniejsza ilość krzemionki pozwoli uzyskać znaczący wzrost właściwości mechanicznych nanokompozytów i ich odporności na zarysowanie, ścieranie i obciążenia kawitacyjne.
2. Określenie czy modyfikacja powierzchniowa i strukturalna nanocząstek wykonana przez ich producenta, może przyczynić się do poprawy własności mechanicznych i eksploatacyjnych otrzymywanych kompozytów na bazie żywicy fenolowej.

Do celów użytkowych zaliczono opracowanie techniki roztwarzania nanocząstek w żywicy fenolowej pozwalającej uzyskać najbardziej jednorodną strukturę kompozytu.

Ażeby osiągnąć założone cele naukowe i użytkowe przygotowany został program badań, który w postaci schematu blokowego przedstawiono na **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania..**



rys. 7.1. Schemat blokowy przedstawiający program badań.



## 8 Materiały

### 8.1 Żywica do badań wstępnych

Badania wstępne prowadzone były celem ustalenia najlepszej metody roztwarzania nanocząstek. Do tego celu została wybrana żywica PHENODUR PR 411/75B. Jest to żywica fenolowa bez dodatków co umożliwiło stosunkowo proste identyfikowanie nanocząstek z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Czysta żywica fenolowa charakteryzuje się słabą adhezją, dlatego na powłoki stosuje się mieszkankę żywicy fenolowej i epoksydowej lub poliestrowej. Tego typu powłoki mają zastosowanie do wewnętrznych i zewnętrznych powierzchni puszek, kontenerów, zbiorników i rur. Powłoki takie są bezbarwne, odporne chemicznie i mechanicznie [209].

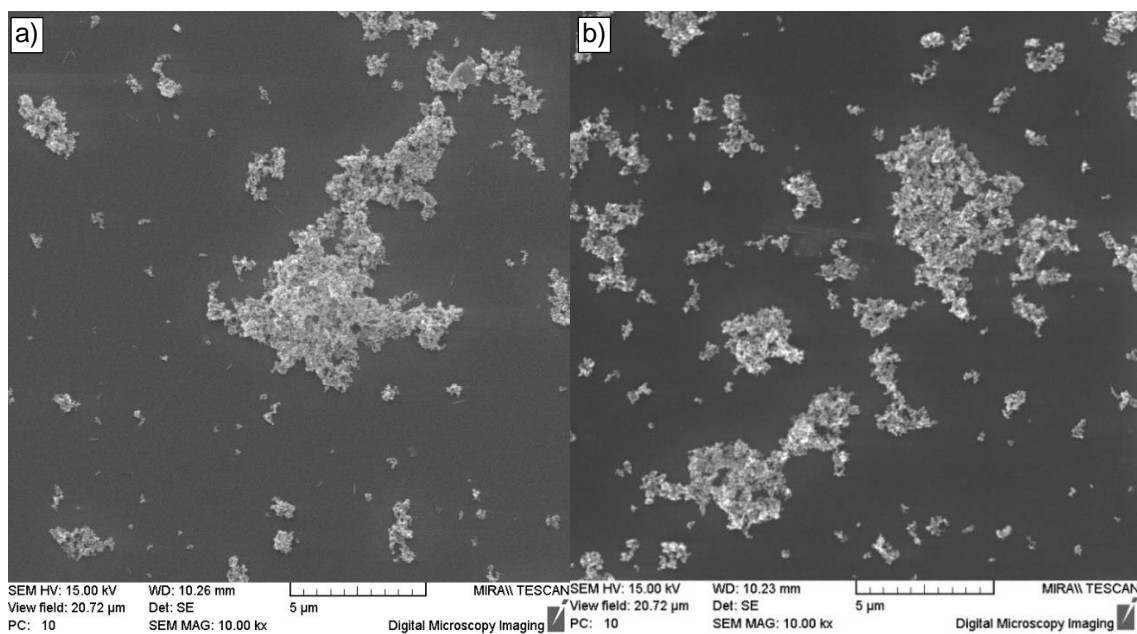
### 8.2 Żywica do badań właściwych

Jako baza użyta została żywica SÄKAPHEN® Si 14 E. Jest to jednoskładnikowa, termoutwardzalna powłoka na bazie modyfikowanego fenolu przeznaczona do ochrony: wymienników ciepła, skraplaczy, rur, zbiorników oraz wirników turbin, kompresorów i pomp pracujących zarówno w medium gazowym jak i ciekłym. Powłoki wykonane na bazie żywicy odporne są na środowiska silnie kwasowe (1-8 pH), roztwory soli, spaliny, alkohole i zanieczyszczoną wodę. Powłoki nadają się do pracy w temperaturze z zakresu od -20°C do 180°C.

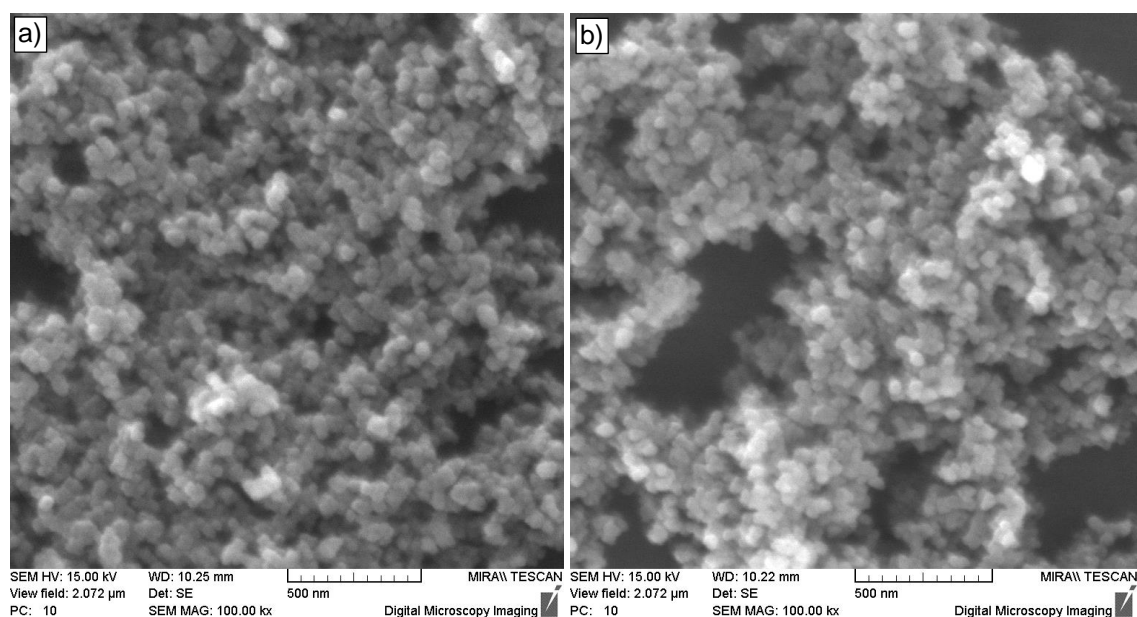
### 8.3 Nanocząstki

Do badań wykorzystane zostały nanocząstki krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ) firmy Evonik. Jest to krzemionka koloidalna otrzymywana metodą hydrolizy płomieniowej. Charakteryzuje się bardzo dużą powierzchnią właściwą. Proces hydrolizy płomieniowej powoduje powstanie silnie związanych (spieczonych) agregatów w postaci długich łańcuchów utworzonych z pojedynczych nanocząstek, dzięki czemu nie ulegają tak łatwo sedymentacji w żywicach jak cząstki niezgrupowane. Cząstki mają strukturę amorficzną [210]. W badaniach zastosowano dwa rodzaje cząstek: standardowa hydrofilowa krzemionka wytwarzana metodą płomieniową: AEROSIL® 200 oraz krzemionka hydrofobowa, modyfikowana chemicznie i strukturalnie: AEROSIL® R9200. Producentem nanocząstek jest firma Evonik Resource Efficiency GmbH.

Nanocząstki zostały sfotografowane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego celem określenia ich wielkości oraz struktury aglomeratu. Rezultaty badań mikroskopowych nanocząstek przedstawiono na rys. 8.1. Jak wynika z rys. 8.1 cząstki połączone są w duże aglomeraty. Przy większym powiększeniu (rys. 8.2) można zaobserwować pojedyncze cząstki i ich agregaty. Wielkość pojedynczej nanocząstki została określona na około 40-50 nm. Wielkości agregatów i aglomeratów są bardzo zróżnicowane i trudno je określić. Nie widać istotnych różnic w kształcie nanocząstek ani w strukturze aglomeratów pomiędzy cząstkami hydrofobowymi i hydrofilowymi. Na zdjęciu nanocząstek zdyspergowanych w cieczy, wykonanym transmisyjnym mikroskopem elektronowym, można określić strukturę agregatów (spieczone cząstki pierwotne), których rozbitcie konwencjonalnymi metodami nie jest możliwe (rys. 8.3).



rys. 8.1. Nanocząstki hydrofilowe – rys. a) i nanocząstki hydrofobowe – rys. b). Zdjęcia wykonane mikroskopem SEM, przy powiększeniu 10 kx.

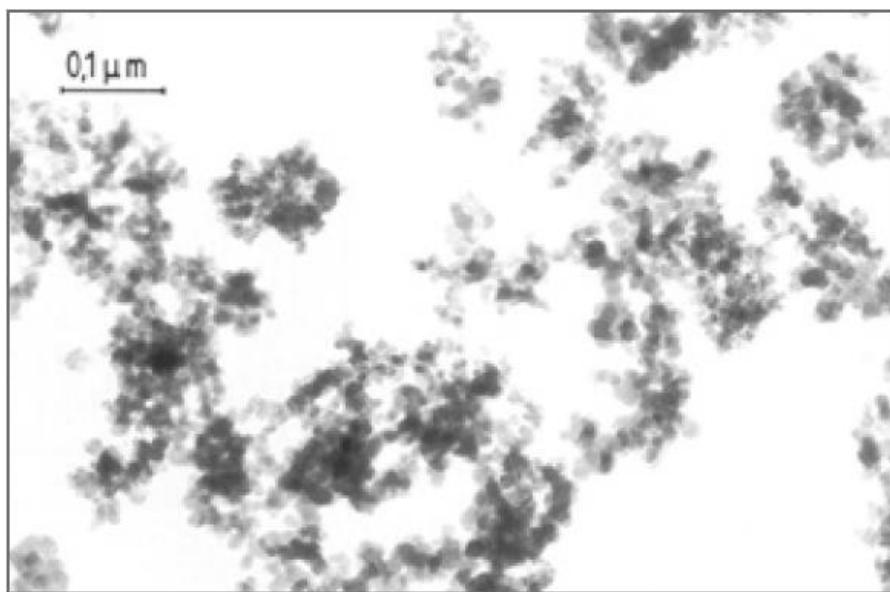


rys. 8.2. Nanocząstki hydrofilowe – rys. a) i nanocząstki hydrofobowe – rys. b). Zdjęcia nanocząstek, wykonane mikroskopem SEM, przy powiększeniu 100 kx.

### 8.3.1 Cząstki hydrofilowe

AEROSIL® 200 to cząstki przygotowane w procesie hydrolizy płomieniowej z czterochlorku krzemu ( $\text{SiCl}_4$ ). Materiał ten charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą: ok.  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . Przeciętna wartość średnicy cząstki pierwotnej to 12 nm. Nanocząstki te wykorzystuje się w celu modyfikacji właściwości reologicznych cieczy, uzyskania właściwości tiksotropowych farb i powłok polimerowych,

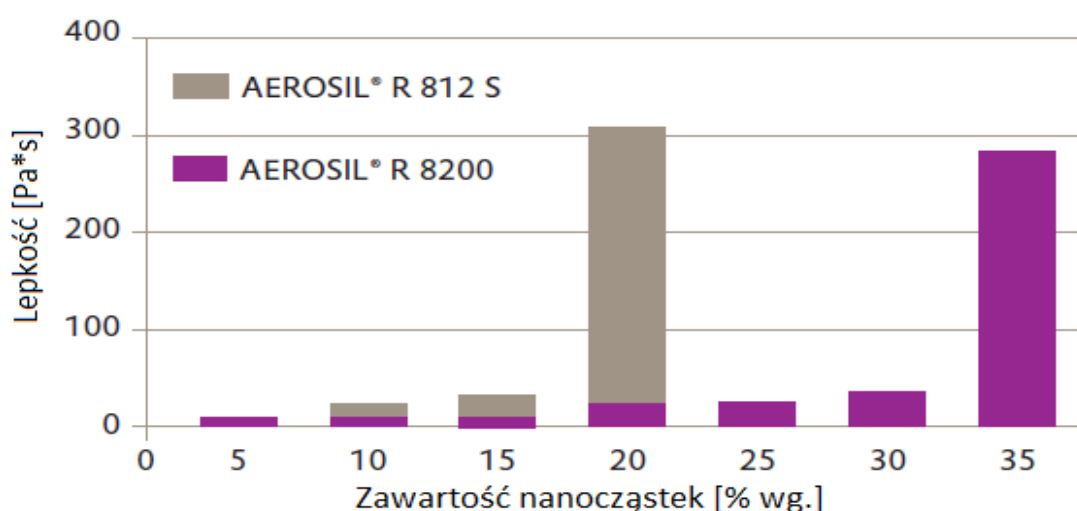
zapobieganiu sedymentacji zawiesin, zwiększania wytrzymałości materiałów na bazie gumy silikonowej, a także ułatwienia przepływu materiałów sypkich.



rys. 8.3. Zdyspergowane nanocząstki AEROSIL® 200 sfotografowane mikroskopem elektronowym. Zamieszczono dzięki uprzejmości firmy Evonic.

### 8.3.2 Cząstki hydrofobowe modyfikowane strukturalnie

AEROSIL® R 9200 to także cząstki przygotowane w procesie hydrolizy płomieniowej jak powyższe. Poddawane są natomiast modyfikacji strukturalnej i chemicznej. Chemiczna modyfikacja powierzchniowa przeprowadzana jest przy pomocy organofunkcyjnych silanów. W jej wyniku na powierzchni cząstek przyłączają się organiczne grupy, które nadają materiałowi właściwości hydrofobowe. Grupy te pozwalają na wytworzenie wiązania pomiędzy powierzchnią mineralną (nanocząstką), a polimerem [211]. Dodatkowo nanocząstki te modyfikowane są mechanicznie celem



rys. 8.4. Wpływ zawartości nanocząstek hydrofobowych niemodyfikowanych (R 812S) i modyfikowanych strukturalnie (R 8200) na lepkość gumy silikonowej RTV-2C. Zamieszczono dzięki uprzejmości firmy Evonic.

rozbicia aglomeratów i zapobiegania ponownemu ich formowaniu. Taka modyfikacja strukturalna pozwala, w znacznym stopniu, wyeliminować właściwości zagęszczające, a ciecz, w której roztworzono nanocząstki nie nabiera właściwości tiksotropowych. Umożliwia to wytworzenie nanokompozytów o znacznie większej zawartości nanocząstek (nawet powyżej 20% masowych), przy minimalnym wpływie na właściwości reologiczne cieczy [210]. Nanocząstki tego typu wykorzystuje się celem zwiększenia odporności na zarysowanie tworzyw polimerowych a także by ułatwić swobodny przepływ materiałów sypkich [212].

## 8.4 Podłoże

Ze względu na szeroki zakres badanych parametrów powłok, zastosowane zostały dwa materiały podłoża.

### **Podłoże do badania parametrów mechanicznych powłoki**

Powłoki nanoszone były na podłoże ze stali nierdzewnej X4CrNi18-10. Na tym podłożu wykonano próbki do badań nanoindentacji oraz testów płytkiego zarysowania, w który głębokość penetracji nie przekraczała 1/10 grubości powłoki.

### **Podłoże do badania odporności na zużycie ściernie oraz degradację kawitacyjną**

Rury okładzinowe i produkcyjne wykorzystywane w wiertnictwie, ze względu na wysoce korozyjne środowisko pracy, pokrywane są powłokami polimerowymi. Powłoki te często nie wytrzymują erozyjnych zabiegów prowadzonych w odwiercie. Stąd poszukiwane są ciągle nowe metody zwiększania odporności mechanicznej używanych powłok [8].

Do badań zastosowano podłoże ze stali P110. Stal ta jest praktycznym przykładem materiału, z której produkuje się rury okładzinowe i produkcyjne w wiertnictwie. Stal ta zdefiniowana jest w normie API 5CT/ISO 11960 [213]. Stal P110 to stal wysokiej wytrzymałości o minimalnej wartości granicy plastyczności 110 PSI (758 MPa). Norma określa maksymalną zawartość fosforu 0,03% i siarki 0,03%. Poza tymi obostrzeniami skład chemiczny stali nie jest definiowany w normie. Wymagana obróbka cieplna dla stali P110 to hartowanie i wysokie odpuszczanie. Stale spełniające powyższe założenia mają strukturę sorbityczną.

## 9 Badania wstępne

Badania wstępne prowadzone były celem określenia najlepszej metody roztwarzania nanocząstek. Porównywane były dwie metody roztwarzania: roztwarzanie przy użyciu mieszadła magnetycznego i roztwarzanie przy użyciu sonifikatora ultradźwiękowego. Sprawdzone wpływ metody roztwarzania na przestrzenny rozkład nanocząstek w utwardzonej żywicy, a także na parametry mechaniczne końcowego produktu (utwardzonej powłoki)

### 9.1 Badania wpływu metody roztwarzania na strukturę aglomeratów w żywicy

Do badań użyta została bezbarwna żywica fenolowa PHENODUR PR 411/75B. Nie zawiera ona pigmentu ani żadnych innych dodatków nieorganicznych, dzięki czemu możliwe było łatwe zaobserwowanie, z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), rozkładu nanocząstek w kompozycie. Dodatkowo żywica PHENODUR PR 411/75B w znacznie mniejszym stopniu ulegała kruszeniu w czasie preparowania cienkich folii niż żywica SÄKAPHEN® Si 14 E. Zastosowano nanocząstki hydrofilowe AEROSIL® 200.

#### 9.1.1 Technologia przygotowania próbek

Pierwszym etapem było roztworzenie nanocząstek w żywicy. Porównywane były dwie metody roztwarzania nanocząstek:

- Roztwarzanie w żywicy za pomocą mieszadła magnetycznego, przy prędkości obrotowej 700 ob./min. przez 12 godz.
- Roztwarzanie nanocząstek w rozpuszczalniku za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego o mocy 400 W, w dwudziestu cyklach trwających po 30 sekund. Przerwy między cyklami wprowadzone były celem ochłodzenia cieczy. Następnie rozpuszczalnik z nanocząstkami dodawano do żywicy i mieszano mieszadłem magnetycznym jw. przez 30 min.

Nanocząstki dodawane były do zawartości 6%, liczone jako procent masy końcowego (utwardzonego) produktu. Powłoki nakładane były na powierzchnię folii aluminiowej. Żywica była następnie utwardzana poprzez wygrzewanie w temperaturze 190 °C w czasie jednej godziny. Utwardzona żywica była następnie oddzielana od folii aluminiowej i cięta ostrzem diamentowym w celu uzyskania cienkiej folii (ok. 100 nm grubości).

#### 9.1.2 Badania transmisyjnym mikroskopem elektronowym

Cienkie folie, które uzyskano z utwardzonej żywicy z nanocząstkami prześwietlane były z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego, celem określenia wpływu metody roztwarzania nanocząstek na strukturę aglomeratów.

Na **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** przedstawiono obrazy wykonane przy powiększeniu dwa tysiące razy. W przypadku zastosowania konwencjonalnej metody roztwarzania nanocząstek (mieszadło magnetyczne) liczba dużych aglomeratów (o średnicy powyżej 1 µm) jest znacznie większa niż w przypadku materiału rozdrabnianego metodą sonifikacji.

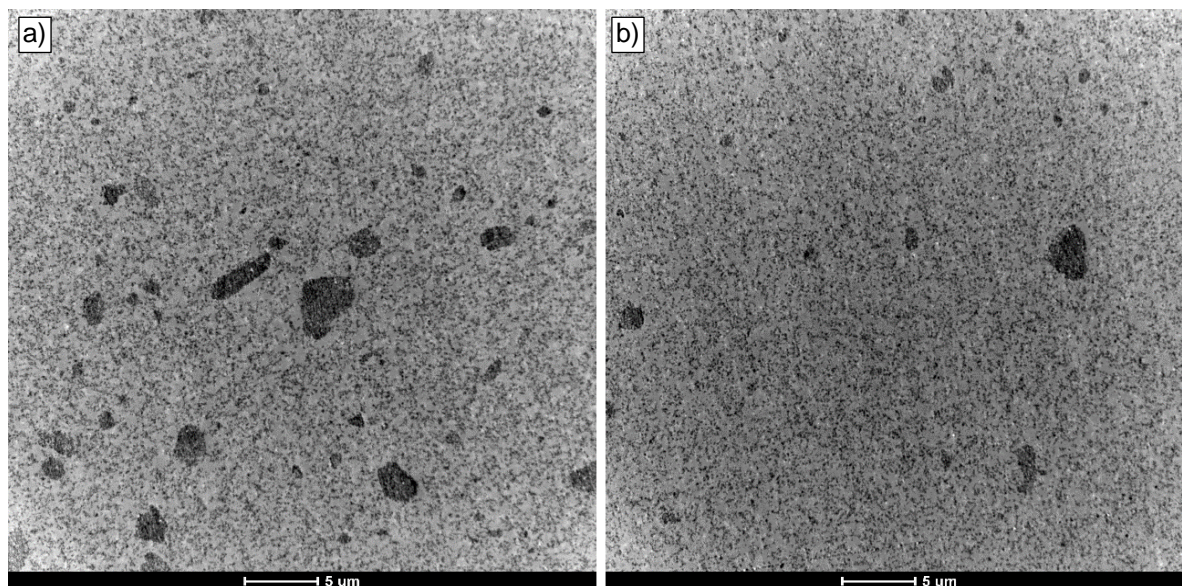


Z kolei na rys. 9.2 pokazano strukturę kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu dziesięć tysięcy razy. Rys. 9.2a przedstawia strukturę kompozytu uzyskaną dla nanocząstek roztwarzanych mieszadłem magnetycznym, natomiast rys. 9.2b mikrostrukturę kompozytu, jaka powstała po roztwarzaniu nanocząstek z wykorzystaniem sonifikatora. Na obu rysunkach widoczne są nanocząstki spieczone ze sobą w postaci agregatów. Struktura agregatów jest podobna w przypadku materiału przygotowanego mieszadłem magnetycznym jak i sonifikatorem.

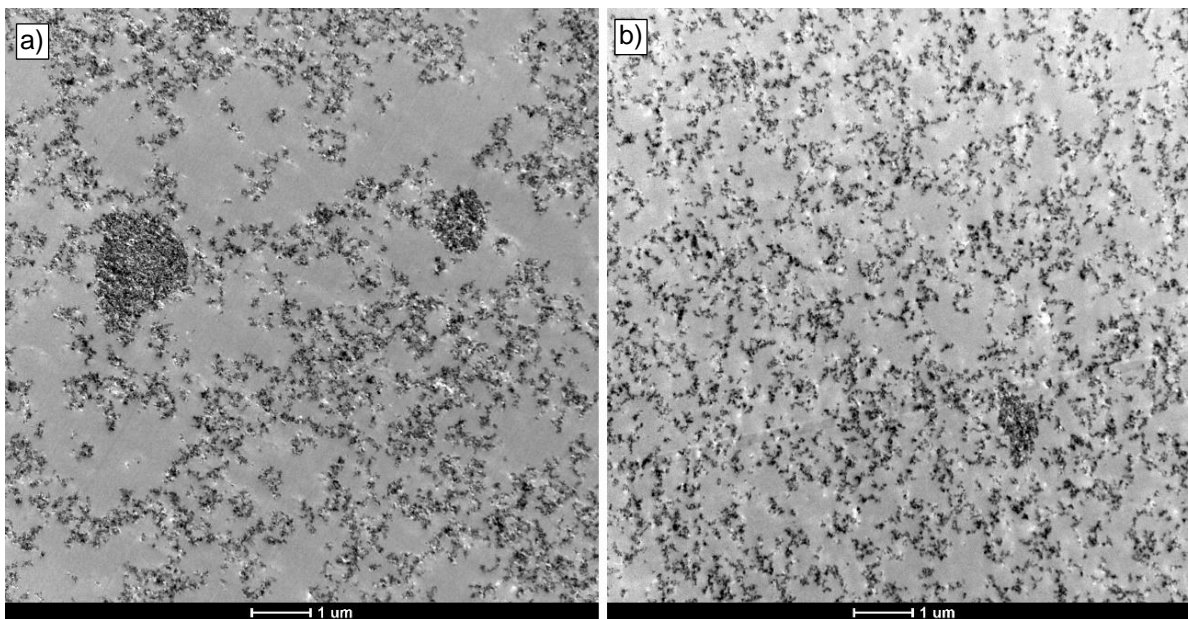
W przypadku żywicy przygotowanej metodą sonifikacji ultradźwiękowej przestrzenny rozkład nanocząstek jest znacznie bardziej równomierny. Nie widać większych aglomeratów ani przestrzeni pozbawionych nanocząstek. W przypadku żywicy przygotowanej mieszadłem magnetycznym zauważyć można pojedyncze aglomeraty, a także obszary o zwiększonym zagęszczeniu nanocząstek. Widoczne są też obszary o średnicy  $> 1 \mu\text{m}$ , gdzie nanocząstki w ogóle nie występują.

Kolejny rysunek (rys. 9.3 **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**) przedstawia strukturę agregatów nanocząstek, wykonaną przy powiększeniu sto tysięcy razy. Jak wynika z rys. 9.3 agregaty mają podobną, silnie rozgałęzioną, strukturę w przypadku obu metod roztwarzania.

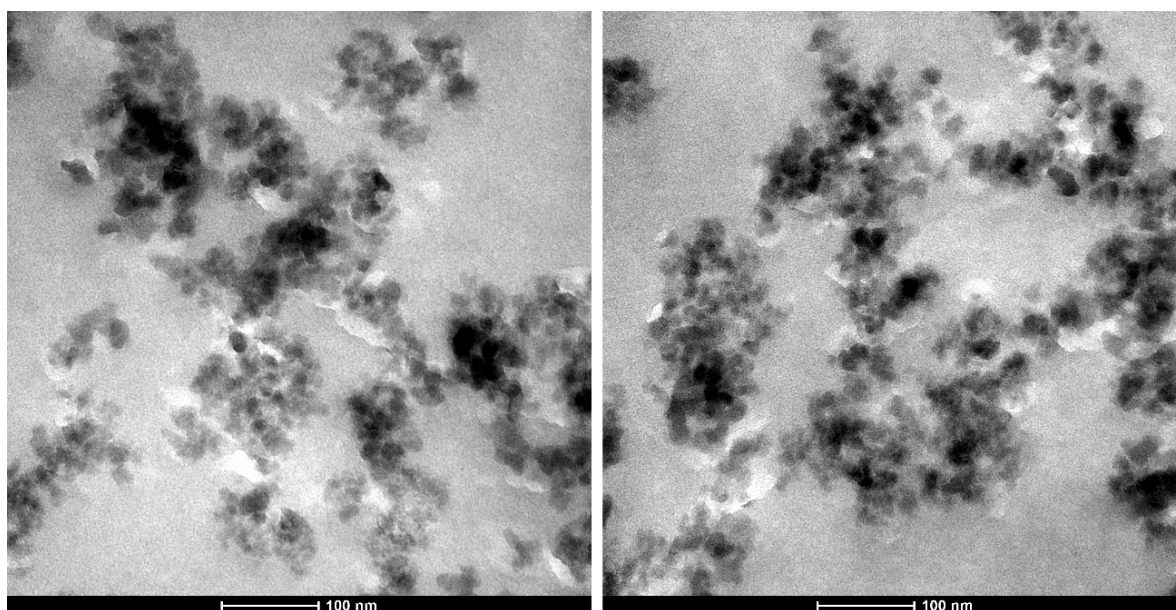
Z kolei na rys. 9.4 pokazano aglomeraty, które nie zostały rozbite w procesie roztwarzania. Nie widać znaczących różnic pomiędzy budową aglomeratów, które uzyskano w wyniku mieszania magnetycznego (rys. 9.4a), a mieszaniem przy użyciu sonifikatora (rys. 9.4b).



rys. 9.1. Struktura kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu  $\times 2000$ . Nanocząstki roztwarzane za pomocą mieszadła magnetycznego – rys. a), nanocząstki roztwarzane z wykorzystaniem sonifikatora – rys. b).

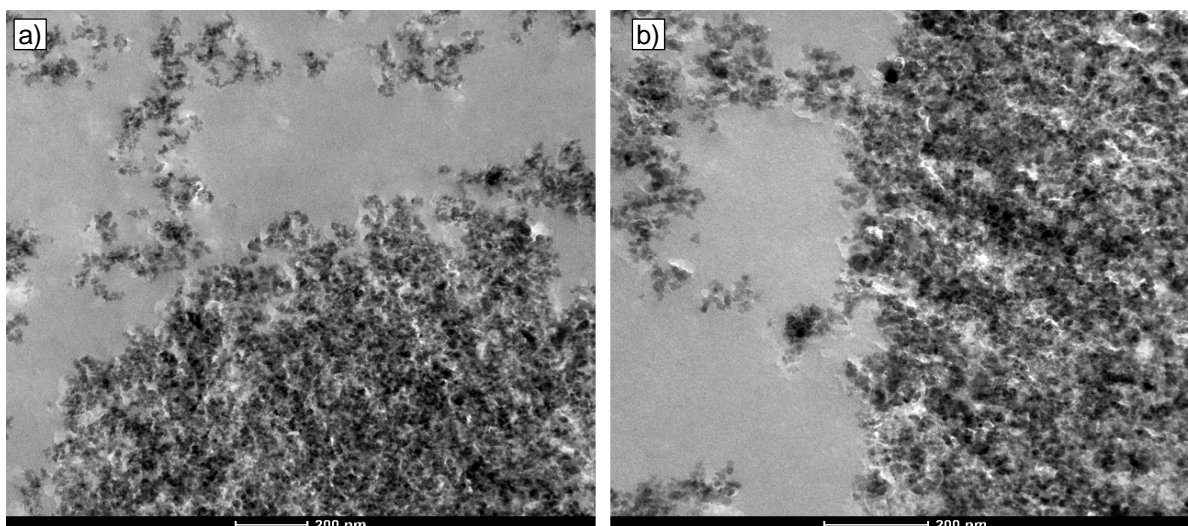


rys. 9.2. Zdjęcia kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu  $\times 10k$ . Struktura kompozytu z nanocząstkami roztwarzanymi mieszadłem magnetycznym – rys. a), oraz roztwarzane z wykorzystaniem sonifikatora – rys. b).



rys. 9.3. Struktury kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu  $\times 100k$ . Struktura kompozytu z nanocząstkami roztwarzanymi mieszadłem magnetycznym – rys. a), oraz roztwarzane z wykorzystaniem sonifikatora – rys. b). W obu przypadkach widoczna jest struktura silnie związanych (spieczonych) agregatów.





rys. 9.4. Zdjęcia kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu  $\times 50k$ . Struktura kompozytu z nanocząstkami roztwarzanymi mieszadłem magnetycznym – rys. a), oraz roztwarzane z wykorzystaniem sonifikatora – rys. b). W obu przypadkach widoczna luźno związana struktura aglomeratów.

### 9.1.3 Podsumowanie

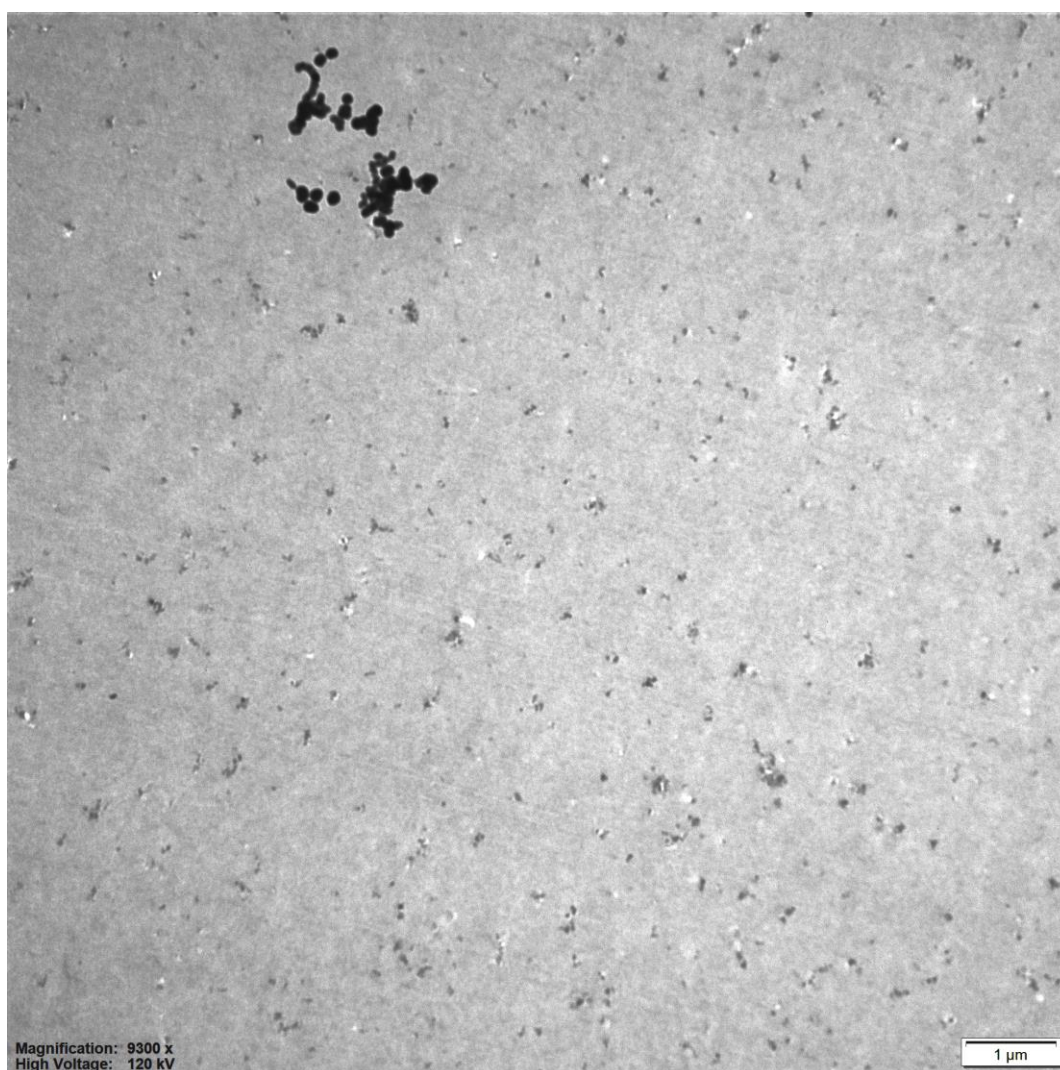
Badano wpływ metody roztwarzania nanocząstek w żywicy na ich przestrzenny rozkład w kompozycie. Wykorzystana została bezbarwna żywica fenolowa nie zawierająca dodatków. Porównano metodę roztwarzania wysokoenergetycznymi ultradźwiękami (sonifikacja) z metodą roztwarzania niskoenergetycznym mieszadłem. Po wygrzaniu, struktura kompozytów była rejestrowana z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Jak wykazały badania mikroskopowe, metoda mieszania nie miała wpływu na strukturę agregatów i aglomeratów. Miała natomiast wpływ na liczbę aglomeratów i rozmieszczenie agregatów w kompozycie. Metoda wysokoenergetyczna pozwoliła na bardziej równomierne rozmieszczenie nanocząstek i ich agregatów. Również liczba aglomeratów, które nie zostały rozbite jest przy zastosowaniu tej metody znacznie mniejsza. Mniejsze są też przestrzenie pozbawione nanocząstek, a struktura kompozytu jest bardziej jednorodna. Z tego względu metoda roztwarzania kawitacyjnego została wybrana jako docelowa i były używana we wszystkich dalszych badaniach.

## 9.2 Badania wpływu modyfikacji strukturalnej nanocząstek na ich rozkład w kompozycie

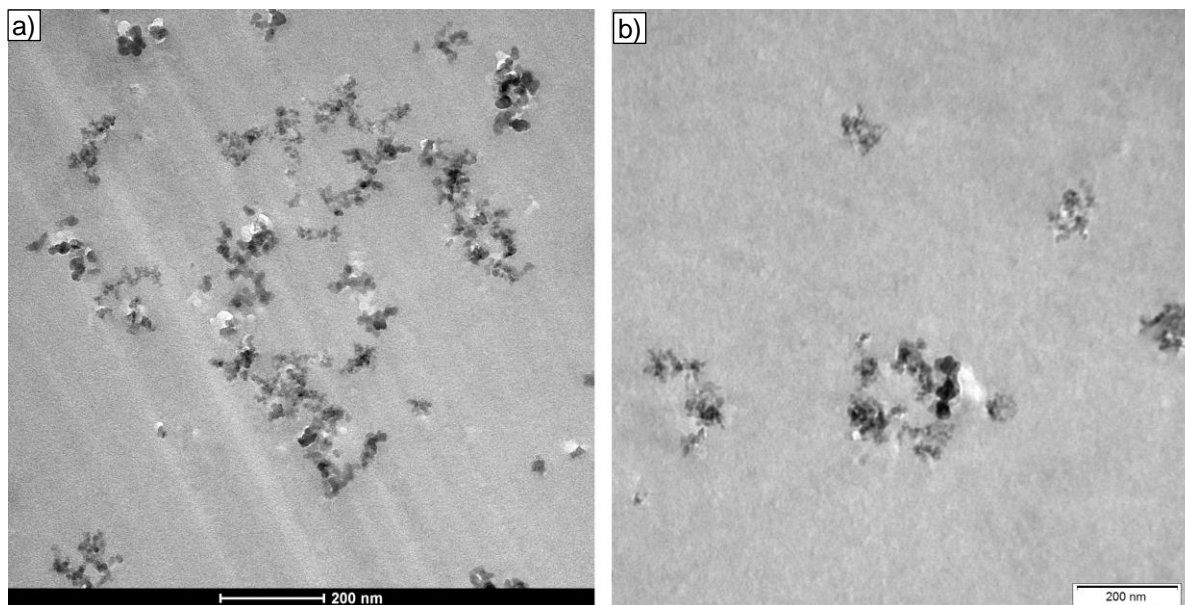
Oprócz tradycyjnych nanocząstek krzemionki dymionej dostępne są także nanocząstki modyfikowane strukturalnie. Ich producent, firma Evonik, udostępnia niewielką ilość informacji na temat tego na czym polega modyfikacja strukturalna napelnacza. Nanocząstki modyfikowane strukturalnie charakteryzują się powierzchnią właściwą zbliżoną do nanocząstek niemodyfikowanych. Różnią się natomiast ich właściwości użytkowe. W przeciwieństwie do nanocząstek niemodyfikowanych, cząstki modyfikowane strukturalnie mają bardzo znikomy wpływ na lepkość zawiesin z ich dodatkiem. Pozwala to na uzyskanie znacznie wyższego stężenia nanocząstek, nawet powyżej 20% masowych. Dodatkowo producent nanocząstek opisuje bardzo dobry wpływ tego rodzaju napelnacza na odporność

kompozytów na zarysowanie [214], [215]. W celu lepszego zrozumienia właściwości cząstek modyfikowanych strukturalnie przygotowany został kompozyt na bazie czystej żywicy fenolowej z dodatkiem 6% masowych nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie Aerosil R9200. Metodyka przygotowania próbek była identyczna jak w badaniach opisanych w rozdziale 9.1. Zdjęcie kompozytu wykonane mikroskopem transmisyjnym przy małym powiększeniu (x9300) pokazano na rys. 9.5. Na obrazie widać, że spieczone agregaty nanocząstek mają w większości kształt zbliżony do sferycznego, a agregaty w formie długich łańcuchów występują rzadko. Widoczne są także pojedyncze agregaty składające się z dużych cząstek – cząstki o średnicy przekraczającej 100 nm i agregaty przekraczające 1  $\mu\text{m}$ .



rys. 9.5. Zdjęcia kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych, modyfikowanych strukturalnie nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu x9300.

Na rys. 9.6 porównano strukturę agregatów nanocząstek hydrofilowych (rys. 9.6a) i hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie (rys. 9.6b) przy powiększeniu x68k. Nanocząstki hydrofilowe tworzą głównie podłużne rozgałęzione agregaty. Agregaty nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie są kształtem zbliżone do kuli i składają się z mniejszej liczby nanocząstek.



rys. 9.6. Zdjęcia kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu  $\times 68k$ . Struktura kompozytu z nanocząstkami hydrofilowymi – rys. a), oraz hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie – rys. b).

### 9.3 Badania wpływu metody roztwarzania na właściwości mechaniczne powłok nanokompozytowych

Celem badania była wstępna ewaluacja hipotezy wpływu dodatku nanocząstek na odporność mechaniczną powłok fenolowych oraz sprawdzenie wpływu metody roztwarzania nanocząstek w żywicy na te własności.

#### 9.3.1 Przygotowanie powłoki

Do badań wykorzystana została żywica SÄKAPHEN® Si 14 E oraz dwa rodzaje nanocząstek: hydrofilowe (Aerosil A200) i hydrofobowe niemodyfikowane strukturalnie (Aerosil R 974). Porównywane były dwie metody roztwarzania nanocząstek: roztwarzanie z wykorzystaniem zjawiska kawitacji oraz roztwarzanie z użyciem mieszadła magnetycznego. Technika roztwarzania była identyczna jak w przypadku badań opisanych w sekcji 7.1. Nanocząstki dodawano do zawartość 6% (procent masowy w końcowym, utwardzonym produkcie).

Przygotowane zostały następujące próbki:

- próbka 0.: referencyjna – żywica bez nanocząstek,
- próbka 1.: nanocząstki hydrofilowe roztwarzane homogenizatorem ultradźwiękowym,
- próbka 2.: nanocząstki hydrofilowe roztwarzane mieszadłem magnetycznym,
- próbka 3.: nanocząstki hydrofobowe roztwarzane homogenizatorem ultradźwiękowym,
- próbka 4.: nanocząstki hydrofobowe roztwarzane mieszadłem magnetycznym.



Powłoka była наносzona pędzlem na powierzchnię stali nierdzewnej. Grubość mokrej warstwy mierzona była za pomocą grzebienia pomiarowego i wynosiła w każdym przypadku ok 100  $\mu\text{m}$  (+/-10  $\mu\text{m}$ ) co daje ok. 50  $\mu\text{m}$  (+/-5  $\mu\text{m}$ ) powłoki po utwardzeniu. Powłoki były suszone w temperaturze 60 °C przez okres 24h, a następnie wygrzewane w piecu w temperaturze stopniowo narastającej od 60°C do 180 °C przez 2h.

### 9.3.2 Testy nanoindentacji

Nanoindentacja umożliwia określenie twardości oraz modułu sprężystości powłoki. Dzięki wykonaniu wgłębień nie przekraczających 1/10 grubości powłoki parametry podłoża nie mają wpływu na uzyskane wyniki.

#### 9.3.2.1 Metodologia pomiarów i analizy danych pomiarowych

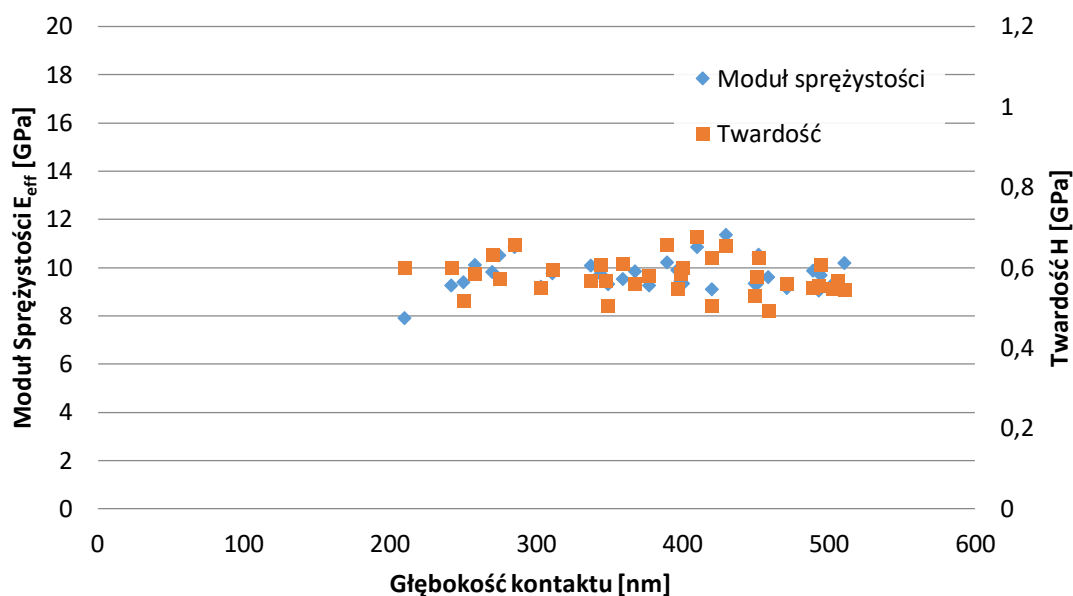
Nanoindentacja przeprowadzona została na każdej próbce w trzydziestu sześciu punktach. Pomiar wykonywane były wgłębnikiem Berkovicha. Maksymalna siła docisku wgłębnika zwiększana była stopniowo od 1 mN przy pierwszym wgłębieniu do 10 mN w punkcie ostatnim. Pomiar odbywał się następujących etapach:

- Zbliżenie wgłębnika do próbki do momentu wykrycia kontaktu z powierzchnią.
- Zwiększanie siły docisku wgłębnika liniowo w czasie do wartości maksymalnej przez czas 10 sekund.
- Utrzymywanie maksymalnego obciążenia przez 10 sekund.
- Zmniejszanie siły docisku wgłębnika liniowo w czasie 2 sekund, do momentu utraty kontaktu wgłębnika z powierzchnią próbki.

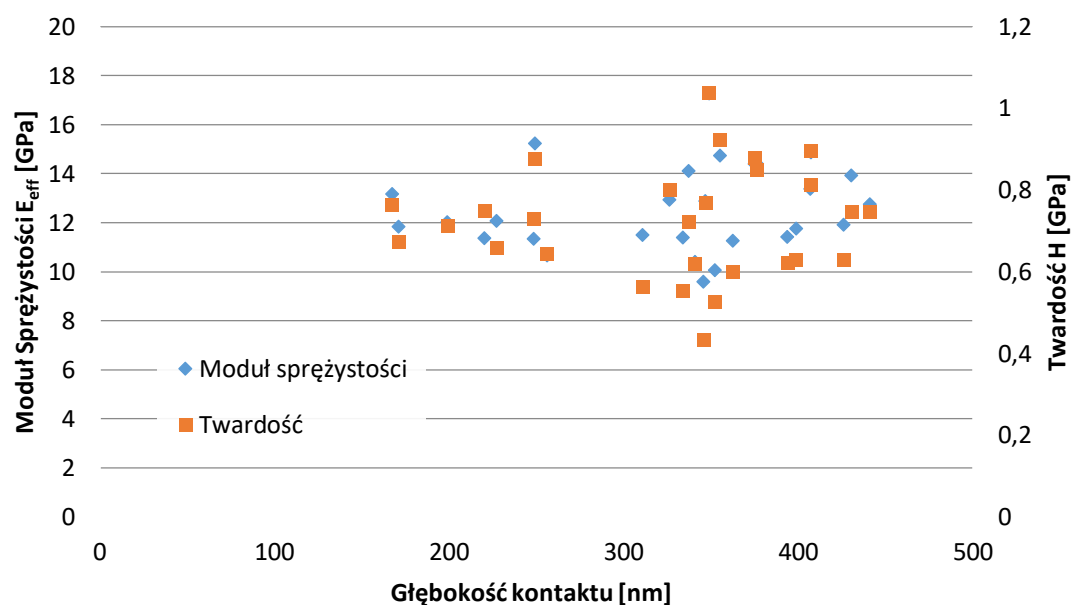
Wynik analizowane były metodą Olivera Pharra [171] w celu określenia twardości i modułu sprężystości materiału powłoki. Wyniki odstające od średniej o więcej niż dwukrotność odchylenia standardowego zostały usunięte ze zbioru. Metoda Olivera Pharra umożliwia określenie głębokości kontaktu wgłębnika z badanym materiałem dla każdego pomiaru.

#### 9.3.2.2 Wyniki

Przykładowe zależności twardości i modułu Younga od głębokości kontaktu pokazano na rys. 9.7 (powłoka referencyjna bez dodatku nanocząstek) i rys. 9.8 (powłoka z dodatkiem nanocząstek hydrofobowych roztwarzanych kawitacyjnie). Próbki nie wykazywały większych zmian twardości ani modułu Younga z głębokością kontaktu. Próbki porównywane były pod względem średniej wartości oraz odchylenia standardowego pomiarów.



rys. 9.7. Wykres zależności twardości ( $H$ ) oraz efektywnego modułu sprężystości ( $E_{eff}$ ) od głębokości kontaktu dla próbki bez nanocząstek.



rys. 9.8. Wykres zależności twardości ( $H$ ) oraz efektywnego modułu sprężystości ( $E_{eff}$ ) od głębokości kontaktu dla próbki z nanocząstkami hydrofobowymi roztworzonymi kawitacyjnie.

Wyniki porównania przedstawione zostały w tab. 9.1.

Błąd standardowy pomiaru wyniósł maksymalnie:

- 0,027 [GPa] dla pomiaru twardości,
- 0,29 [GPa] dla pomiaru modułu sprężystości.

tab. 9.1. Średnia oraz odchylenie standardowe pomiaru twardości oraz modułu sprężystości powłok fenolowych zawierających 6% nanocząstek krzemionki.

	Średnia Twardość H [GPa]	Średni Moduł Sprężystości E <sub>eff</sub> [GPa]
Bez nanocząstek (powłoka referencyjna)	0,56 (+/-0,048)	9,20 (+/-0,51)
Nanocząstki hydrofilowe, roztwarzanie kawitacyjne	0,73 (+/-0,11)	12,60 (+/-1,64)
Nanocząstki hydrofilowe, mieszadło	0,64 (+/-0,11)	11,56 (+/-1,06)
Nanocząstki hydrofobowe, roztwarzanie kawitacyjne	0,72 (+/-0,13)	12,60 (+/-1,74)
Nanocząstki hydrofobowe, mieszadło	0,73 (+/-0,16)	12,80 (+/-1,75)

#### 9.3.2.3 Dyskusja wyników

Powłoki zawierające nanocząstki miały o ok. 30% wyższą twardość i o ok. 37% wyższy moduł sprężystości niż powłoka referencyjna. Metoda roztwarzania nie miała wpływu na parametry mechaniczne powłoki z nanocząstkami hydrofobowymi. W przypadku powłoki z cząstkami hydrofilowymi roztwarzanie z użyciem mieszadła dało gorsze rezultaty niż roztwarzanie sonifikatorem. W przypadku roztwarzania kawitacyjnego parametry mechaniczne powłoki są niemal identyczne dla obu typów nanocząstek. Dodatkowo można zauważyć, że dodatek nanocząstek zwiększył rozrzut wyników pomiaru ponad dwukrotnie. Jest to najprawdopodobniej związane z nierównomiernym rozkładem nanocząstek w osnowie kompozytu.

#### 9.3.3 Test zarysowania powłoki

Testy przeprowadzone były celem określenia wpływu metody roztwarzania nanocząstek na odporność powłoki kompozytowej na zarysowanie.

##### 9.3.3.1 Metodologia pomiarów i analizy wyników

Do testu wykorzystano wgłębnik stożkowy o kącie wierzchołkowym 90°, zakończony sferą o promieniu 25 μm. Badanie przeprowadzane było na dystansie 0,5 mm w 3 etapach:

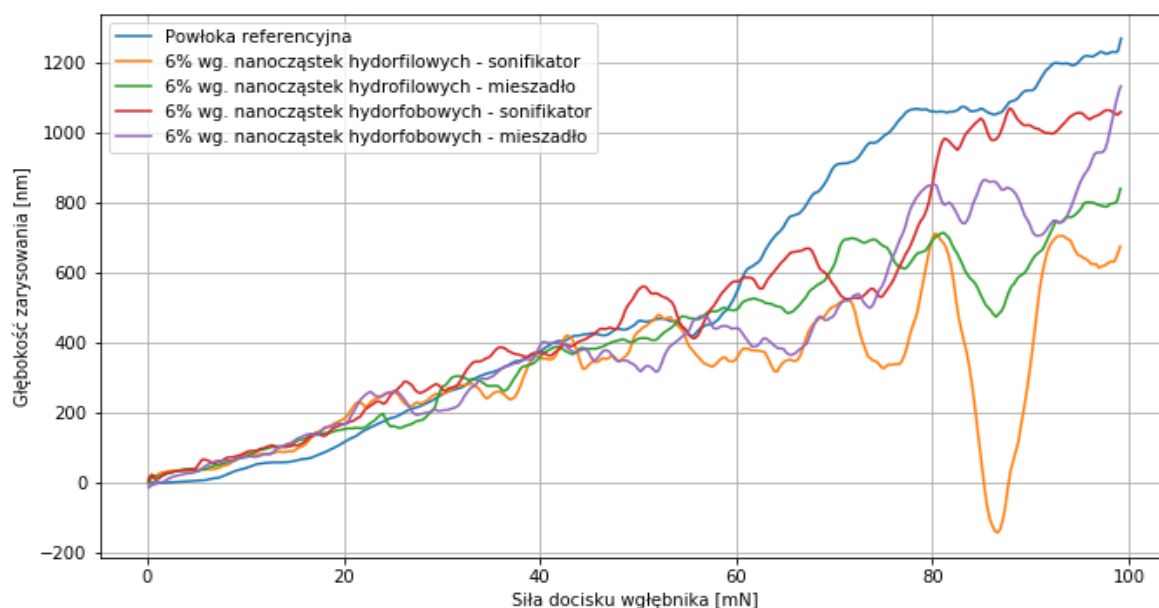
- I. Na początku skanowana była topografia powierzchni przy stałym obciążeniu wgłębnika wynoszącym 0,1 mN.
- II. Następnie, wzdłuż tej samej linii, prowadzony był właściwy test zarysowania, podczas którego siła była liniowo zwiększana od 0 do 100 mN. Rejestrowa była wielość zagłębienia wgłębnika w materiale powłoki.
- III. W ostatnim etapie, powierzchnia ponownie była skanowana wzdłuż linii zarysowania przy obciążeniu 0,1 mN.

Głębokość zarysowania określana była poprzez porównanie głębokości przed i po zarysowaniu (różnica krzywych z etapów III i I). Dodatkowo krzywe głębokości zostały wygładzone algorytmem średniej ruchomej (20 próbek).

### 9.3.3.2 Wyniki

Na rys. 9.9 przedstawiono uśrednione krzywe z trzech pomiarów ukazujące zmiany głębokość zarysowania w zależności od siły docisku węgelnika.

Dodatkowo, dla każdej próbki wyznaczono, jako średnią z trzech pomiarów, maksymalną głębokość zarysowania (tab. 9.2)



rys. 9.9. Zależność głębokości zarysowania od siły docisku węgelnika. Wykreślone krzywe są krzywymi uśrednionymi z trzech testów zarysowania dla każdej powłoki.

tab. 9.2 Uśrednione z trzech pomiarów maksymalne głębokości zarysowania

Dodawane nanocząstki i sposób roztwarzania.	Średnia (z trzech pomiarów) maksymalna głębokość zarysowania [nm]
Bez nanocząstek	1270
Nanocząstki hydrofilowe, roztwarzanie kawitacyjne	713
Nanocząstki hydrofilowe, mieszadło	841
Nanocząstki hydrofobowe, roztwarzanie kawitacyjne	1070
Nanocząstki hydrofobowe, mieszadło	1133



### 9.3.3.3 Dyskusja wyników

Przy sile docisku wglębniaka poniżej 60 mN głębokość zarysowania dla wszystkich rodzajów powłoki była zbliżona. Powyżej tej wartości głębokość zarysowania gwałtownie rosła dla próbki referencyjnej (bez dodatku nanocząstek). Powłoki zawierające nanocząstki wykazywały podwyższoną odporność na zarysowanie przy sile docisku wglębniaka powyżej 60 mN. Najwyższą odpornością wykazała się powłoka zawierająca nanocząstki hydrofilowe roztwarzane sonifikatorem.

## 9.4 Podsumowanie

Badania wstępne prowadzone były celem wstępnej ewaluacji tezy o wpływie dodatku nanocząstek na odporność mechaniczną powłok fenolowych oraz określenia najlepszej metody roztwarzania nanocząstek. Wykazano, że nanocząstki zwiększają twardość, moduł sprężystości oraz odporność na zarysowanie powłok fenolowych i bardziej szczegółowe badania tego zjawiska są zasadne.

Porównywane zostały dwie metody roztwarzania: roztwarzanie przy użyciu mieszadła i roztwarzanie przy użyciu sonifikatora ultradźwiękowego. Użycie sonifikatora pozwoliło na bardziej równomierne rozmieszczenia nanocząstek w końcowym produkcie i uzyskanie wyższych parametrów wytrzymałościowych. Z tego względu metoda sonifikacji została użyta do wytwarzania kompozytów do dalszych badań.

W porównaniu nanocząstek hydrofilowych do hydrofobowych wyniki były zbliżone, jednak nanocząstki hydrofilowe dały lepsze wyniki w teście zarysowania – mniejsza głębokość zarysowania.

Dodatkowo zbadana wpływ modyfikacji strukturalnej nanocząstek na ich przestrzenny rozkład w kompozycie. Tego rodzaju nanocząstki były rozmieszczone bardziej równomiernie a ich agregaty były mniejsze i bardziej zwarte. Z tego względu w dalszych badaniach będą użyte nanocząstki hydrofobowe modyfikowane strukturalnie AEROSIL R9200 zamiast ich odpowiednika, który tej modyfikacji nie był poddawany (AEROSIL R 974).

## 10 Metodyka badawcza

### 10.1 Technologia przygotowania próbek

#### 10.1.1 Przygotowanie żywicy

Do badań właściwych, wpływu dodatku nanocząstek na właściwości powłok fenolowych posłużyła powłoka SÄKAPHEN Si 14 E (zwana dalej żywicą). Do żywicy dodawano dwa rodzaje nanocząstek krzemionki:

- krzemionka hydrofilowa: AEROSIL 200,
- krzemionka hydrofobowa, modyfikowana chemicznie i strukturalnie: AEROSIL R9200. Należy nadmienić że był to inny rodzaj nanocząstek niż używane w badaniach wstępnych. (Nanocząstki hydrofobowe używane w badaniach wstępnych nie były modyfikowane strukturalnie.)

Nanocząstki dodawane były do rozpuszczalnika organicznego, a następnie roztwarzane za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego firmy Hielscher model UP400St o mocy 400W i częstotliwości pracy 24 kHz. Ciecz umieszczona była w płaszczu wodnym celem jej chłodzenia. Zabieg prowadzony był w dwudziestu cyklach złożonych z: 30 s roztwarzania i 2 min. chłodzenia cieczy. Następnie do rozpuszczalnika z nanocząstkami dodawano żywicę fenolową i mieszano mieszadłem magnetycznym przez okres 30 minut (rys. 10.1).



rys. 10.1. Mieszadło magnetyczne wykorzystywane do mieszania rozpuszczalnika i nanocząstek z żywicą.

Krzemionka dodawana była do żywicy w stężeniach pokazanych w **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** (liczone jako procent masowy końcowego – utwardzonego produktu). Ze względu na trudności z roztwarzaniem nanocząstek niemodyfikowanych strukturalnie (AEROSIL® 200), uzyskanie stężenia wyższego niż 8% nie było możliwe ze względu na znaczne zwiększenie lepkości żywicy. W przypadku nanocząstek modyfikowanych strukturalnie takie problemy nie występowały

nawet przy stężeniu 20%. Po zakończeniu mieszania żywica była odgazowywana w komorze próżniowej w czasie 20 min.

tab. 10.1 Masowa zawartość nanocząstek w przygotowanej żywicy

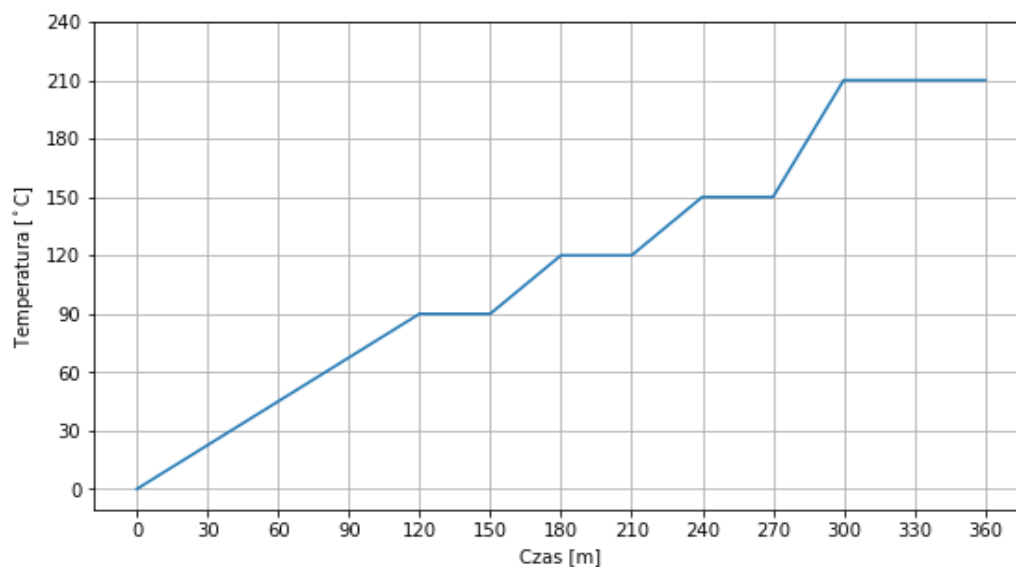
AEROSIL® 200	AEROSIL® R9200
1%, 2%, 4%, 8%	1%, 2%, 4%, 8%, 12%, 16%, 20%

### 10.1.2 Nanoszenie powłoki

Powłoki nanoszone były za pomocą pędzla. Grubość mokrej powłoki mierzona była przy użyciu grzebienia pomiarowego i w każdym wypadku wynosiła ok. 90 (+/-10)  $\mu\text{m}$ . Pęcherze powietrza wprowadzone podczas nanoszenia powłoki usunięte zostały poprzez umieszczeni próbek w komorze próżniowej na czas 10 min.

### 10.1.3 Utwardzanie powłoki

Powłoki utwardzane były w piecu zgodnie z harmonogramem zalecanym przez producenta przedstawionym na poniższym rysunku. Zastosowanie kilku przystanków temperaturowych pozwoliło na całkowite odparowanie rozpuszczalnika z powłoki.



rys. 10.2. Diagram czasowy obróbki cieplnej powłok fenolowych.

## 10.2 Metodyka badań nanoindentacyjnych

Badania nanoindentacji przeprowadzone zostały celem określenia twardości oraz modułu Younga powłok. Na każdej próbce wykonano 36 pomiarów w obszarze kwadratu 1mm x 1mm. Każdy pomiar składał się z 4 etapów:

- Zbliżania węgelnika do powierzchni próbki do momentu wykrycia kontaktu.

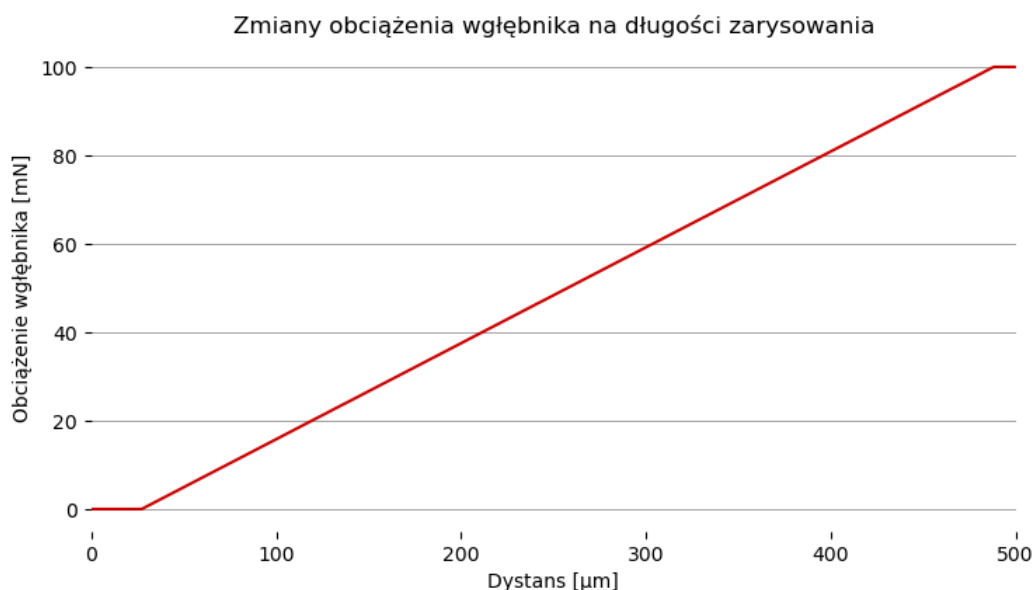
- Zwiększanie siły docisku węgelnika od 0 do 10 mN liniowo w czasie 20 s.
- Utrzymanie stałej siły docisku 10 mN w czasie 10 s.
- Zmniejszanie siły od 10 mN do 0 w czasie 2 s.

Przez cały okres trwania eksperymentu dokonywany był pomiar głębokości, na którą zagłębił się węglek. Na podstawie pomiaru, wykreślone zostały krzywe histerezy obciążenie-odkształcenie, które są podstawą do wyznaczenia parametrów mechanicznych powłoki. Siła docisku węgelnika została dobrana w taki sposób, aby głębokość zagłębienia węgelnika nie przekraczała 1  $\mu\text{m}$  czyli ok. 2% grubości powłoki. Takie ustawienie pozwala na uniknięcie wpływu parametrów podłoża, na którym naniesiona jest powłoka, na wyniki pomiaru. Pomiaru wykonywane były węglem Berkovicha. Krótki czas odciążania węgelnika pozwala zminimalizować efekty lepkosprężyste materiałów polimerowych i dokładniej określić moduł Younga. Stosunkowo duży rozrzut wyników był motywacją do wykonania wielu pomiarów (36) na każdej próbce.

### 10.3 Metodyka testów zarysowania powierzchni

Do testu wykorzystano węglek stożkowy o kącie wierzchołkowym  $60^\circ$ , zakończony sferą o promieniu 5  $\mu\text{m}$ . Temperatura powietrza w komorze urządzenia badawczego wynosiła:  $24^\circ\text{C}$ . Próbka umieszczana była w komorze urządzenia na co najmniej 30 min. przed przeprowadzeniem testu celem stabilizacji jej temperatury. Badanie przeprowadzane było na dystansie 500  $\mu\text{m}$  w 3 etapach:

- Na początku skanowana była topografia powierzchni przy stałym obciążeniu węgelnika wynoszącym 0,1 mN w celu zbadania ukształtowania powierzchni przed zarysowaniem.
- Następnie, na tym samym odcinku, prowadzony był właściwy test zarysowania, podczas którego siła była liniowo zwiększana od 0 do 100 mN. Zmiany obciążenia węgelnika w czasie testu pokazano na rys. 10.3.
- W ostatnim etapie powierzchnia ponownie była skanowana wzdłuż linii zarysowania przy obciążeniu 0,1mN.



rys. 10.3. Zmiany obciążenia węgelnika w czasie testu zarysowania powłoki.

Podczas każdego etapu rejestrowana była głębokość oraz siła tarcia. Na każdej próbce wykonano dziesięć testów zarysowania. Głębokość zarysowania określana była poprzez porównanie głębokości przed i po zarysowaniu (Różnica krzywych z etapów III i I). Dodatkowo krzywe głębokości zostały wygładzone algorytmem średniej ruchomej (20 próbek).

#### 10.4 Metodyka testów ścieralności powłok

Badanie zostało przeprowadzone w celu określenia wpływu dodatku nanocząstek na odporność powłok na zużycie. Badanie zostało przeprowadzone przy użyciu stanowiska NanoTest Vantage firmy Micro Materials. Badanie polegało na utrzymywaniu wgłębnika dociśniętego do powierzchni próbki ze stałą siłą. Jednocześnie próbka była wprawiona w ruch posuwisto zwrotny w płaszczyźnie prostopadłej do osi wgłębnika. W czasie testu mierzona była głębokość na jaką zagłębił się wgłębnik. Eksperyment został przeprowadzony przy następujących parametrach:

- Siła docisku wgłębnika: 1 mN.
- Dystans ruchu posuwisto zwrotnego próbki: 25  $\mu\text{m}$ .
- Częstotliwość ruchu posuwisto zwrotnego próbki: 1 Hz.
- Geometria wgłębnika: stożkowy o kącie wierzchołkowym  $60^\circ$  zakończony sferą o promieniu 5  $\mu\text{m}$ .
- Czas pojedynczego testu: 100 min.
- Liczba testów wykonanych na każdej próbce: 3.
- Temperatura powietrza w komorze urządzenia badawczego: 24  $^\circ\text{C}$ .

Próbka umieszczana była w komorze urządzenia na co najmniej 30 min. przed przeprowadzeniem testu celem stabilizacji jej temperatury. Po przeprowadzeniu testu miejsce zużycia zostało sfotografowane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

#### 10.5 Metodyka testów kawitacyjnych

Wybrane próbki zostały przebadane pod kątem odporności kawitacyjnej. Próbki do badań kawitacyjnych zostały wybrane na podstawie wyników poprzednich badań. Badane były:

- Powłoka referencyjna.
- Powłoka o zawartości 2% masowych nanocząstek hydrofilowych.
- Powłoka o zawartości 16% masowych nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie.

Testy kawitacyjne zostały przeprowadzone na stanowisko magnetostrykcyjnym: Hielsher UP400st. Badane próbki były nieruchome, umieszczone na przeciwko drgającej sonotrody (konfiguracja przeciw próbki). Badania prowadzone były zgodnie z normą ASTM G-32 [216] z następującymi parametrami:

- Środowisko: woda destylowana.
- Odległość próbki od drgającej sonotrody: 0,5 mm.
- Temperatura podczas testów:  $25 \pm 1$   $^\circ\text{C}$ .
- Częstotliwość drgań: 24 kHz.

- Średnica końcówki kawitacyjnej 14 mm.
- Amplituda drgań:
  - Pierwsze 10 min.: 24  $\mu\text{m}$ .
  - Kolejne 10 min.: 35  $\mu\text{m}$ .

Zmiana amplitudy w czasie eksperymentu była motywowana koniecznością zachowania rozsądnego czasu pomiaru przy jednoczesnym zapewnieniu dostatecznie długiego czasu inkubacji by możliwe było wychwycenie różnic pomiędzy odpornością kawitacyjną testowanych powłok. Początkowe testy przy amplitudzie 50  $\mu\text{m}$  powodowały szybką degradację powłok już podczas pierwszej minuty testu.

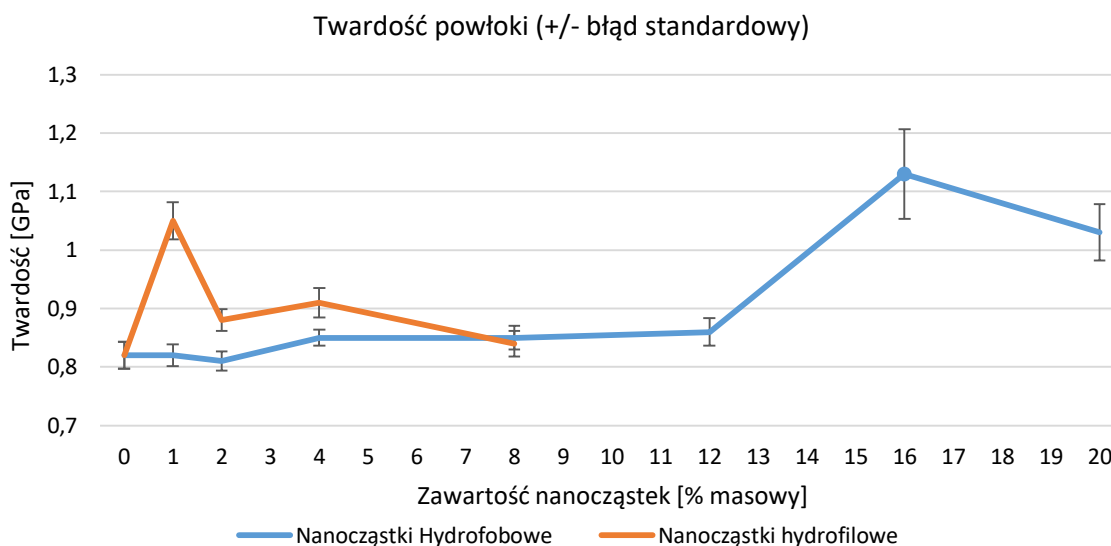
Próbki w określonych odstępach czasu były wyjmowane ze stanowiska, płukane w destylowanej wodzie, suszone, a następnie ważone. Ubytek masy dla powłok był mierzony po: 0, 3, 5, 8, 10, 11, 13, 16 oraz 20 min działania obciążeń kawitacyjnych.

Dla każdego rodzaju powłok przygotowano zostały dwie próbki. Pierwsza próbka z każdego rodzaju była badana przez pełne 20 min. Druga próbka badana była do czasu inkubacji określonego jako czas ostatniego pomiaru masy, gdzie nie wystąpił mierzalny ubytek masy próbki.

## 11 Wyniki badań

### 11.1 Wyniki nanoindentacji

Na rys. 11.1 przedstawiono zależność twardości powłoki od zawartości nanocząstek dla dwóch rodzajów nanocząstek. Słupki błędów ukazują błąd standardowy.



rys. 11.1. Twardość powłok mierzona za pomocą nanoindentera.

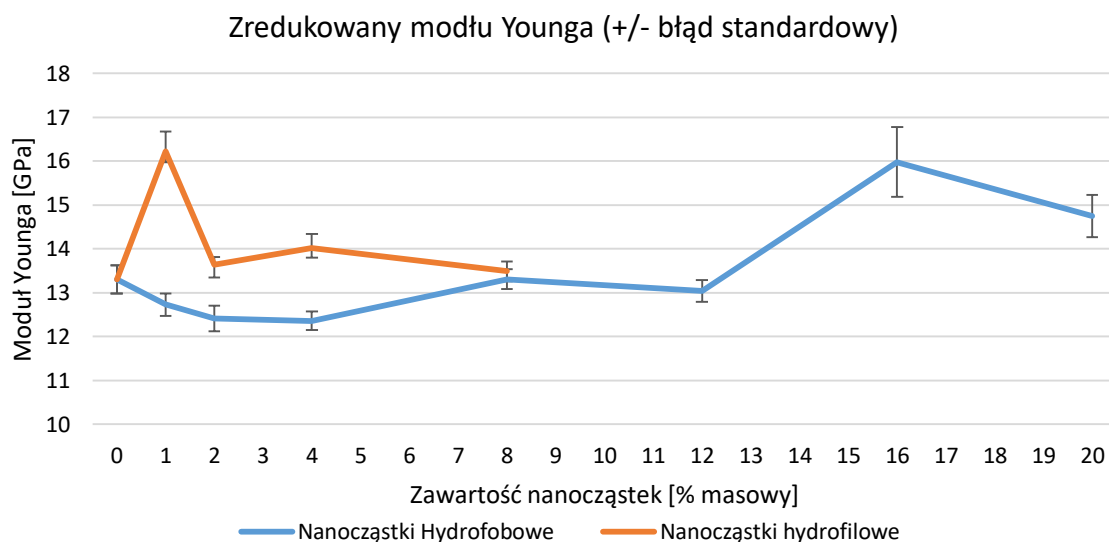
Z rys. 11.1 wynika, że dodatek nanocząstek krzemionki powoduje wzrost twardości powłoki fenolowej. W przypadku nanocząstek hydrofilowych największy wzrost twardości występuje przy zawartości 1% nanocząstek i jest większy o 28% w porównaniu z powłoką referencyjną. Przy wyższej zawartości nanocząstek twardość spada i przy zawartości 8% ma wartość zbliżoną do powłoki referencyjnej (bez nanocząstek). Rozrzut wyników pomiaru w przypadku powłoki referencyjnej i powłok z nanocząstkami hydrofilowymi jest na tym samym poziomie co wskazuje na jednorodność struktury powłoki i dobre zdyspergowanie nanocząstek.

W przypadku nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie, do zawartości 12% nanocząstek, wzrost twardości praktycznie nie występuje lub jest niewielki. Wyraźny wzrost twardości uwidacznia się natomiast w przypadku powłok o zawartości 16% i 20% nanocząstek. Jest to wzrost o odpowiednio 38% i 26% w stosunku do powłoki referencyjnej. W przypadku tych powłok należy zwrócić uwagę, że wraz ze wzrostem twardości nastąpił także znaczny wzrost rozrzutu wyników, co sugeruje, że otrzymane powłoki nie są całkowicie jednorodne i można wnioskować, że cząstki w większym stopniu łączyły się w aglomeraty.

### 11.2 Wyniki pomiaru modułu sprężystości

Na rys. 11.2 przedstawiono zależność zredukowanego modułu sprężystości od zawartości nanocząstek. Słupki błędów ukazują błąd standardowy.





rys. 11.2 Moduł Younga powłok mierzony za pomocą nanoindentera.

W przypadku powłok z nanocząstkami hydrofilowymi moduł sprężystości, podobnie jak twardość, osiąga maksimum przy zawartości nanocząstek wynoszącej 1%. Przy tym stężeniu wzrost modułu względem powłoki referencyjnej wynosi 21%. Przy wyższych stężeniach następuje spadek sztywności powłoki.

W przypadku powłok z modyfikowanymi nanocząstkami hydrofobowymi obserwuje się spadek modułu sprężystości przy małych stężeniach napełniacza (1-4%). Najwyższy spadek sztywności występuje przy zawartości 4% i wynosi ok. 7%, w stosunku do powłoki referencyjnej. Przy zawartościach 8% i 12% moduł sprężystości jest zbliżony do wartości dla próbki referencyjnej. Przy wyższych stężeniach, sztywność rośnie i osiąga maksimum przy zawartości nanocząstek 16%. Taka zawartość nanocząstek pozwoliła otrzymać powłokę, która posiada o 20% wyższy moduł sprężystości wzdłużnej niż powłoka referencyjna.

### 11.3 Wyniki testów zarysowania powłoki

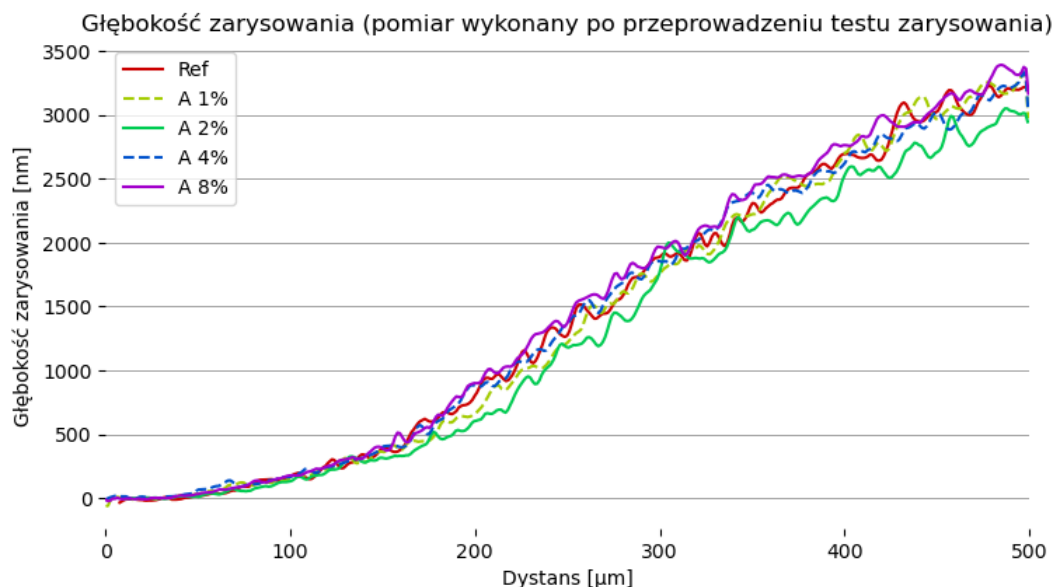
#### 11.3.1 Wykresy uśrednione

W celu ogólnego przedstawienia różnic pomiędzy powłokami, zostały przygotowane uśrednione wykresy głębokości zarysowania, siły tarcia i współczynnika tarcia. Wykresy przedstawiają przebiegi uśrednione ze wszystkich 10 testów.

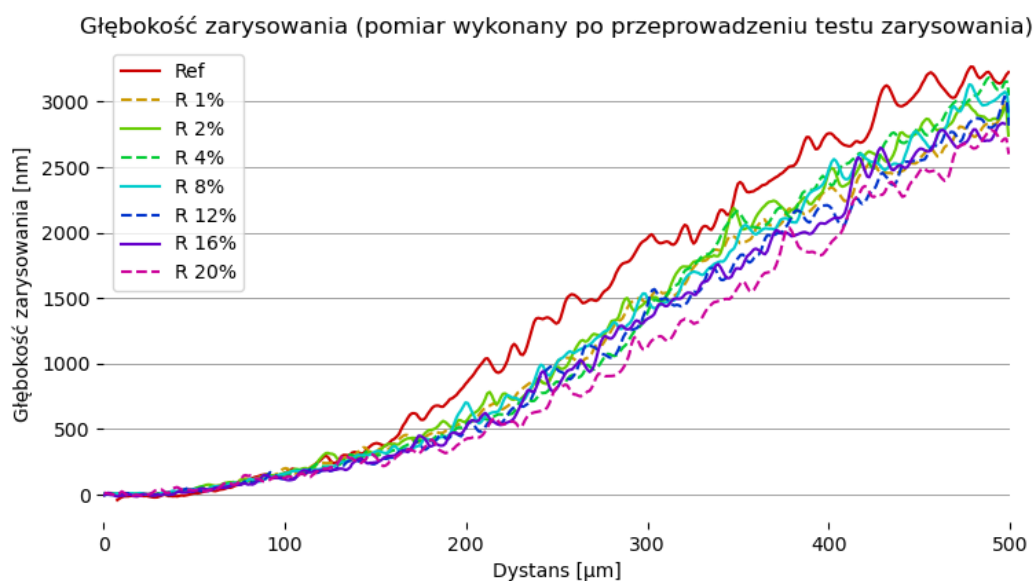
##### 11.3.1.1 Głębokość zarysowania

Na rys. 11.3 i rys. 11.4 przedstawiono zmiany głębokości zarysowania w funkcji odległości od miejsca pierwszego kontaktu wglębnika z próbką, odpowiednio dla powłok z nanocząstkami hydrofilowymi i hydrofobowymi. Z rys. 11.3 wynika, że nanocząstki hydrofilowe miały niewielki wpływ na głębokość zarysowania. Najmniejszą głębokość zarysowania w tej grupie zanotowano dla próbki z zawartością 2% nanocząstek. Przebiegi dla pozostałych zawartości (0, 1, 4, 8%) są bardzo zbliżone. Na wszystkich

krzywych widać zmianę nachylenia krzywej i przyspieszenie wzrostu głębokości po około 160  $\mu\text{m}$  zarysowania co odpowiada obciążeniu wgłębniaka wynoszącego ok. 30 mN.



rys. 11.3. Głębokość zarysowania w funkcji dystansu od miejsca pierwszego kontaktu wgłębniaka z powierzchnią dla powłok z nanocząstkami hydrofilowymi. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 8% (próbka „A 8%”). Pomiar przeprowadzono po wykonaniu testu zarysowania.



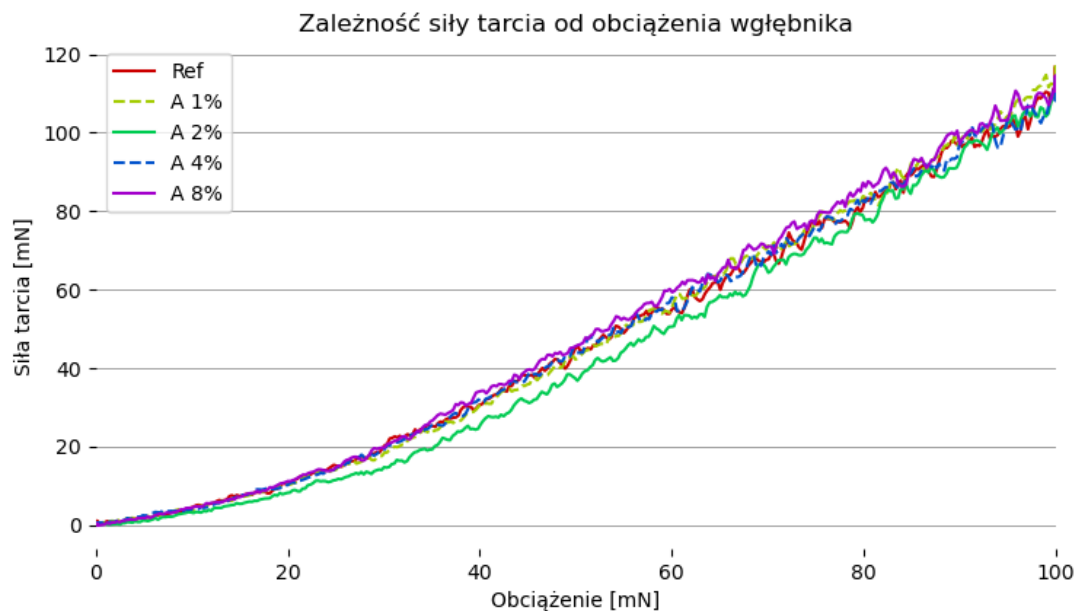
rys. 11.4. Głębokość zarysowania w funkcji dystansu od miejsca pierwszego kontaktu wgłębniaka z powierzchnią dla powłok z nanocząstkami hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 20% (próbka „R 20%”). Pomiar przeprowadzono po wykonaniu testu zarysowania.

W przypadku nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie (rys. 11.4) wpływ na głębokość zarysowania był znacznie większy. Głębokość zarysowania powłok z nanocząstkami była wyraźnie mniejsza od głębokości zarysowania powłoki referencyjnej. Głębokość zarysowania malała wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek i osiągała minimum przy zawartości 20%, co było

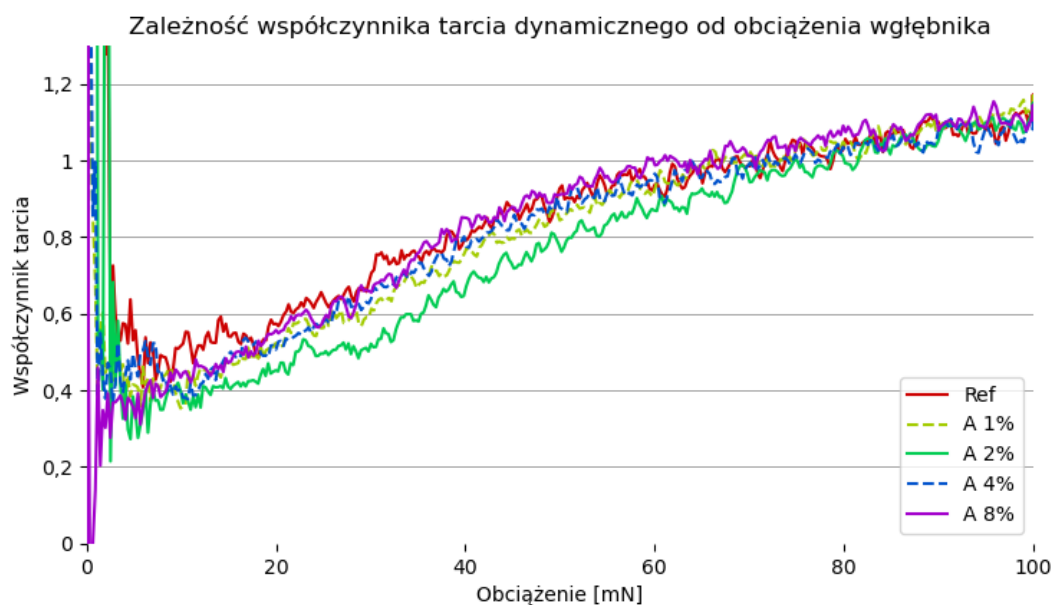
maksymalną ilością nanocząstek. Punkt zmiany nachylenia krzywej, w którym nastąpił wzrost szybkości przemieszczania wgłębnika w materiale, również się przesunął i wyniósł ok. 200  $\mu\text{m}$ , co odpowiada obciążeniu wgłębnika wynoszącym ok. 40 mN.

### 11.3.1.2 Siła tarcia i współczynnik tarcia

Na rys. 11.5 rys. 11.7 przedstawiono zależność siły tarcia dynamicznego od obciążenia wgłębnika odpowiednio dla powłok z nanocząstkami hydrofilowymi i hydrofobowymi.

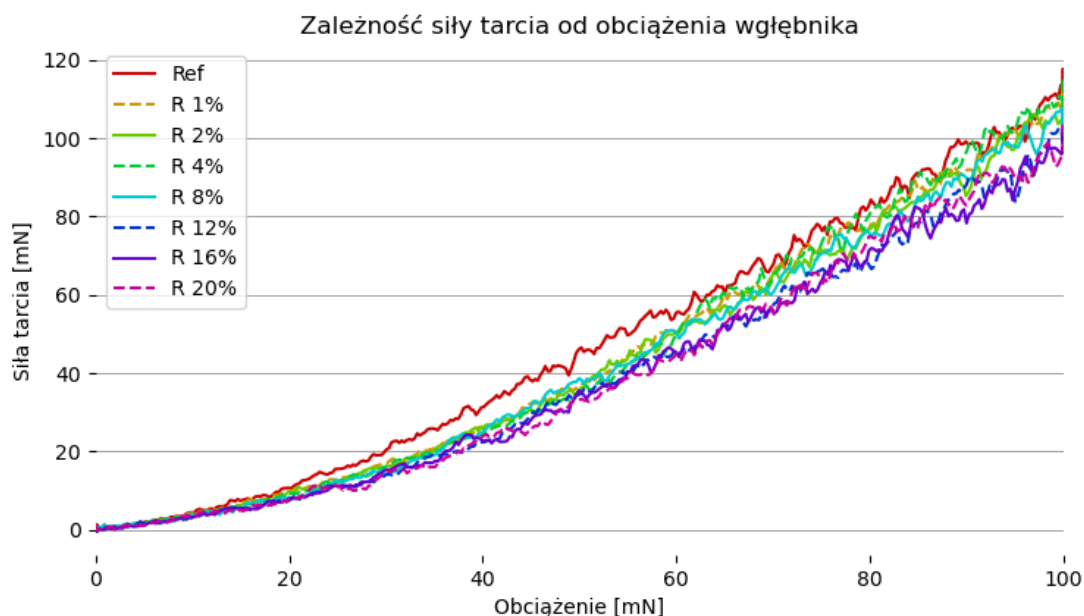


rys. 11.5. Siła tarcia w funkcji obciążenia wgłębnika dla powłok z nanocząstkami hydrofilowymi. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 8% (próbka „A 8%”). Pomiar wykonano w czasie testu zarysowania.

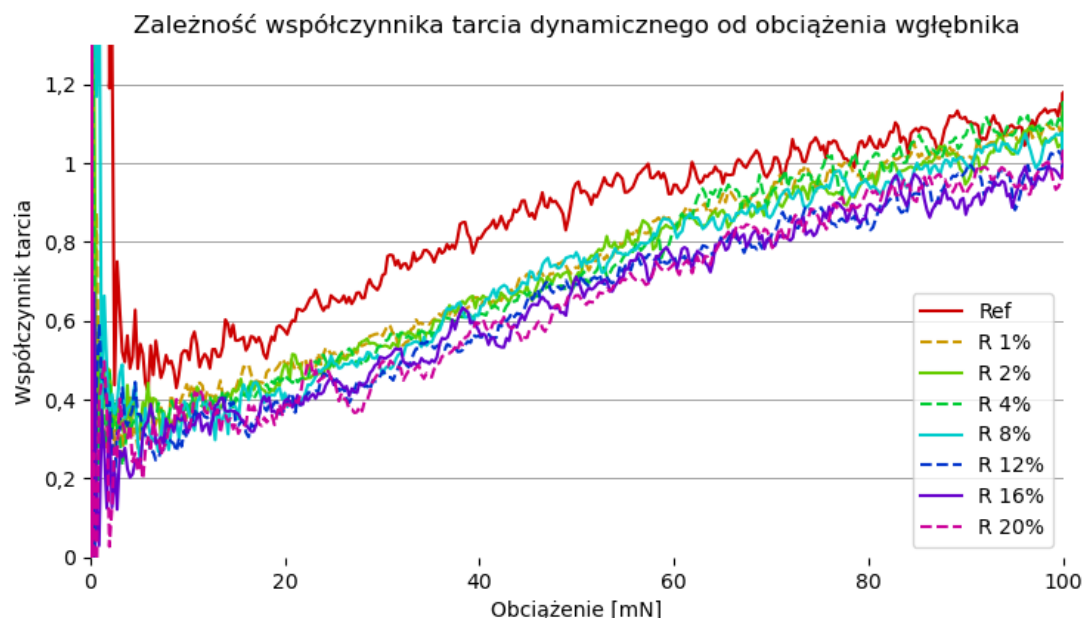


rys. 11.6. Współczynnik tarcia w funkcji obciążenia wgłębnika dla powłok z nanocząstkami hydrofilowymi. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 8% (próbka „A 8%”). Pomiar wykonano w czasie testu zarysowania.

Na wykresach można zauważyć, że zależność nie jest liniowa co sugeruje, że współczynnik tarcia jest również zależny od obciążenia. Współczynnik tarcia w funkcji obciążenia został przedstawiony na rys. 11.6 (nanocząstki hydrofilowe) i rys. 11.8 (nanocząstki hydrofobowe). Współczynnik tarcia rośnie od wartości z zakresu 0,3 - 0,6 przy niskich obciążeniach do wartości z zakresu 0,8 – 1,1 przy obciążeniu maksymalnym. Wartość współczynnika tarcia stabilizuje się przy maksymalnym obciążeniu.



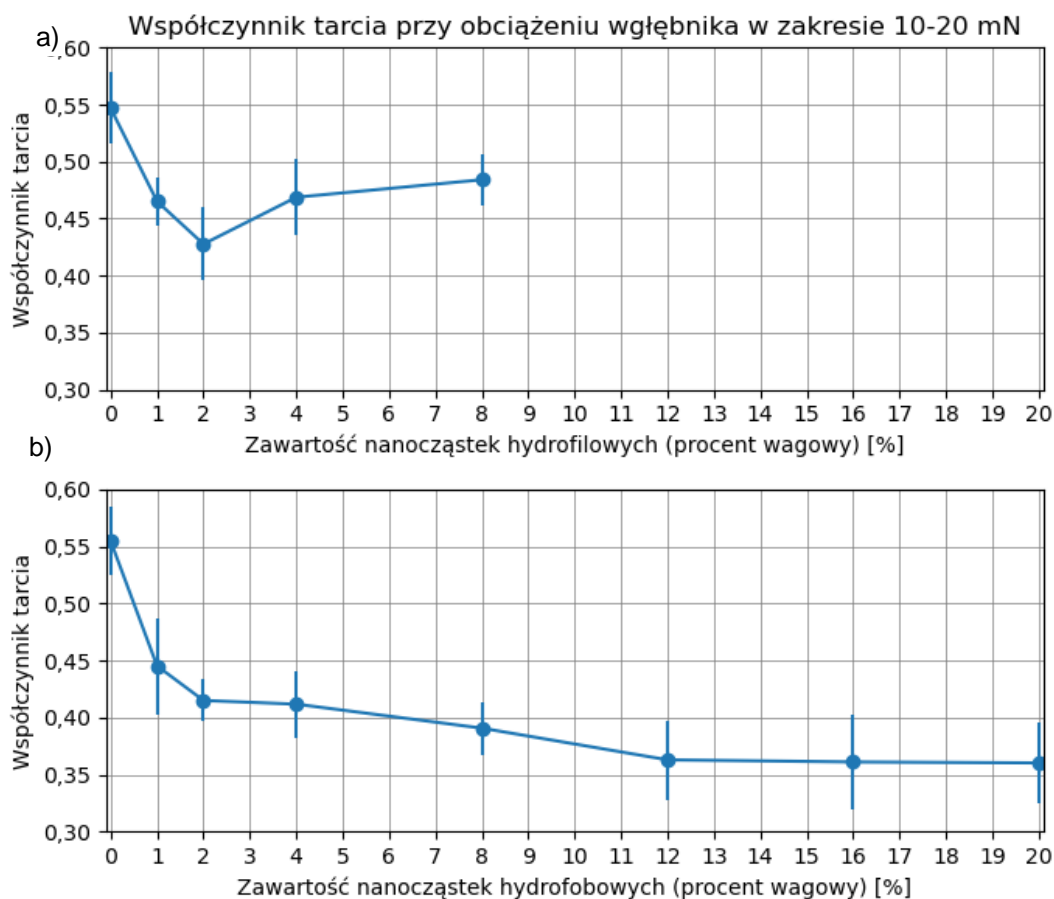
rys. 11.7. Siła tarcia mierzona w funkcji obciążenia węglownika dla powłok z nanocząstkami hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 20% (próbka „R 20%”). Pomiar wykonano w czasie testu zarysowania.



rys. 11.8. Współczynnik tarcia w funkcji obciążenia węglownika dla powłok z nanocząstkami hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 20% (próbka „R 20%”). Pomiar wykonano w czasie testu zarysowania.

Na wykresach można zauważyć także, że powłoki, które charakteryzowały się najmniejszą głębokością zarysowania (A 2% i R 20%) mają najniższy współczynnik tarcia. W celu umożliwienia dokładnego porównania próbek pod względem współczynnika tarcia, zostały przygotowane wykresy przedstawiające średnie współczynniki tarcia każdej z próbek, w dwóch zakresach obciążenia wglębnika. Wybrane zakresy obejmowały:

- Niskie obciążenie wglębnika, w zakresie od 10 do 20 mN (rys. 11.9).
- Wysokie obciążenie wglębnika, w zakresie od 80 do 90 mN (rys. 11.10)



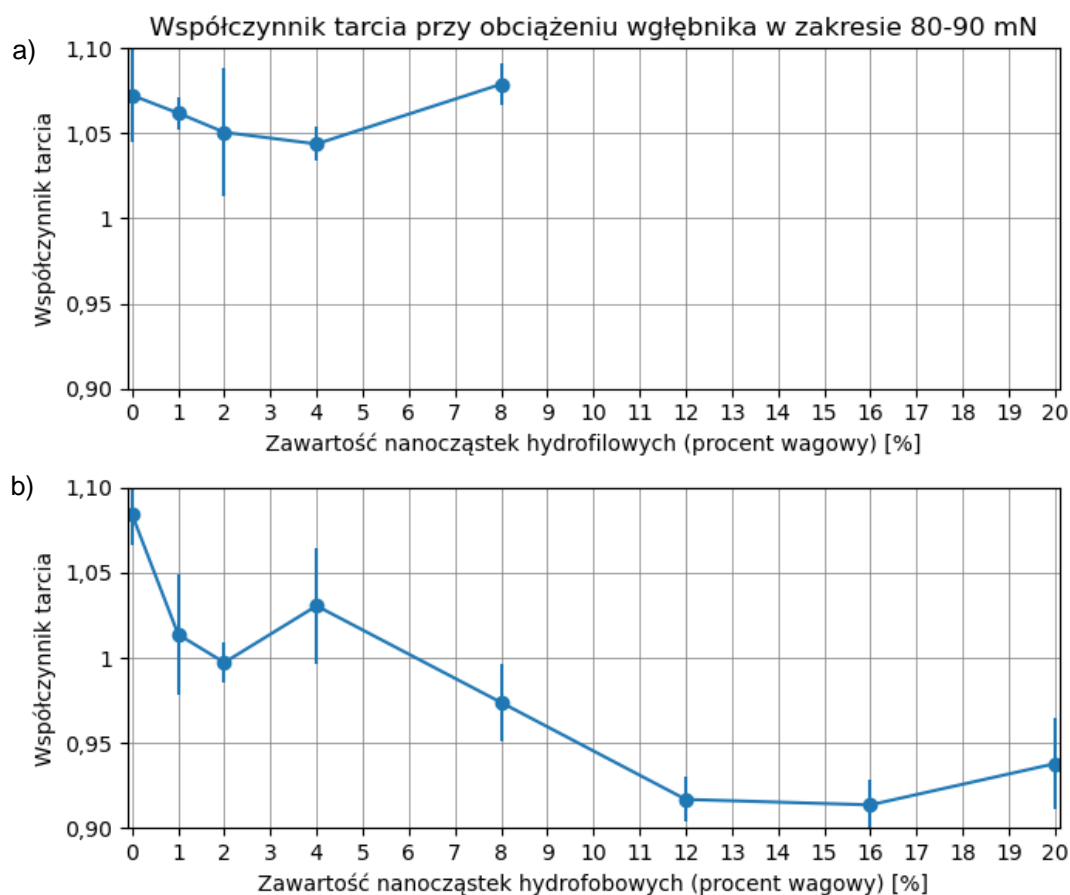
rys. 11.9. Współczynnik tarcia przy obciążeniu od 10 do 20 mN dla nanocząstek hydrofilowych – rys. a), oraz hydrofobowych – rys. b).

W przypadku nanocząstek hydrofilowych wyraźnie widać, że mała zawartość nanocząstek prowadzi do obniżenia współczynnika tarcia. Współczynnik tarcia osiąga minimum przy zawartości 2% nanocząstek przy niskim obciążeniu oraz przy zawartości 4% nanocząstek przy wysokim obciążeniu. Powyżej tych stężeń następuje wzrost współczynnika tarcia.

W przypadku nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie współczynnik tarcia spada monotonicznie wraz ze wzrostem stężenia nanocząstek przy niskim obciążeniu. Natomiast przy wysokim obciążeniu wykazuje wzrosty dla 4% i 20% nanocząstek, a dla pozostałych zawartości maleje wraz ze wzrostem udziału masowego nanocząstek w strukturze powłoki.

Najniższe wartości współczynnika tarcia dla niskiego obciążenia osiąga powłoka o zawartości 20% nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie. Wartość ta jest o 34% niższa niż

wartość współczynnika tarcia dla powłoki referencyjnej. Z kolei przy wysokim obciążeniu najniższy współczynnik tarcia posiada powłoka o zawartości 16% i jego wartość jest o 15% niższa niż dla powłoki referencyjnej.



rys. 11.10. Współczynnik tarcia przy obciążeniu od 80 do 90 mN dla nanocząstek hydrofilowych – rys. a), oraz hydrofobowych – rys. b).

### 11.3.2 Analiza mikroskopowa zarysowań

W celu określenia mechanizmów niszczenia powłok podczas testu zarysowania wykonano zdjęcia z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego.

#### 11.3.2.1 Powłoki z nanocząstkami hydrofilowymi

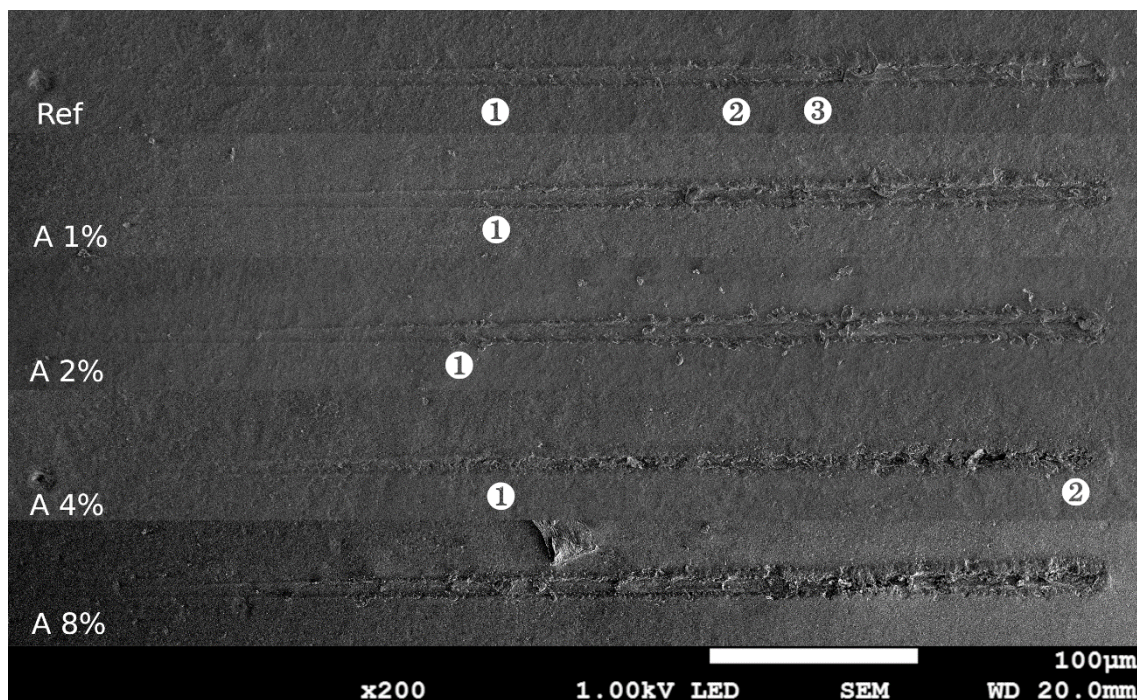
Na rys. 11.11 przedstawiono rysy wykonane na powierzchni powłok z nanocząstkami hydrofilowymi. Rysa oznaczona jako „Ref”, przedstawia ewolucję zarysowania wraz ze wzrostem obciążenia, powłoki bez dodatku nanocząstek. Kolejne rysy (oznaczone „A 1%” - „A 8%”) obrazują zarysowania powłok zawierających 1% - 8% (stosunek masowy) nanocząstek hydrofilowych.

Przy małym obciążeniu (do ok. 30 mN) głównym mechanizmem niszczenia jest brzdowanie. W trakcie brzdowania następuje plastyczne wyciśnięcie materiału spod węgelnika i jego spiętrzenie na krawędziach zarysowania. Przy wzroście obciążenia powyżej 30 mN pojawiają się pierwsze oznaki wrywania fragmentów materiału (rysowania), co objawia się poprzez obecność produktów zużycia w zagłębieniu rysy i na zewnątrz zarysowania oraz poszarpanymi krawędziami zarysowania.

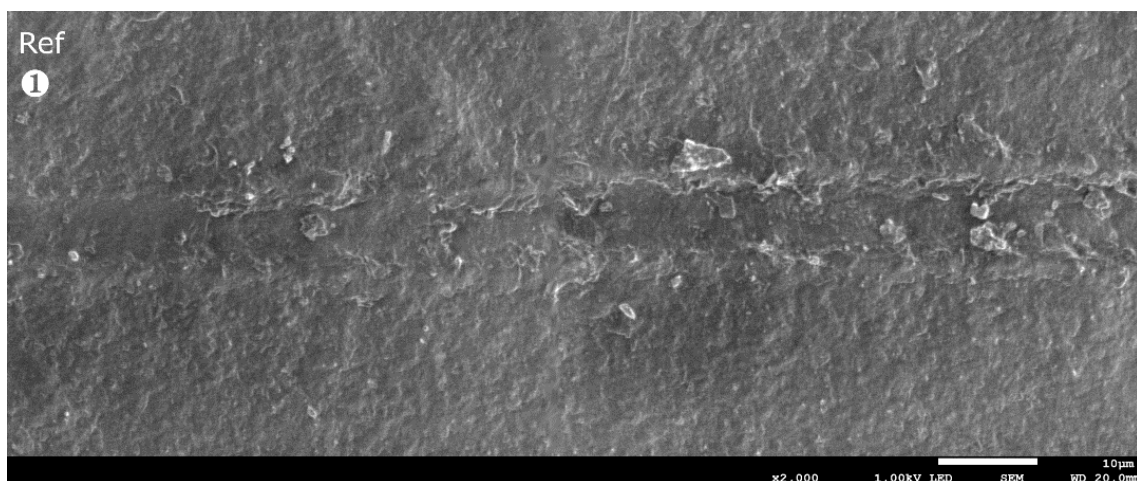


Jednocześnie na tym etapie brak jest śladów pęknięcia materiału. Ten etap został pokazany w większym powiększeniu na rys. 11.12.

Pojedyncze mikropęknięcia powłoki zaczynały pojawiać się przy obciążeniu ok. 70 mN (rys. 11.13a), natomiast przy obciążeniu ok. 80 mN. widoczne są pojedyncze skruszenia powłoki na dnie zarysowania, tak jak to widoczne jest na rys. 11.13b.

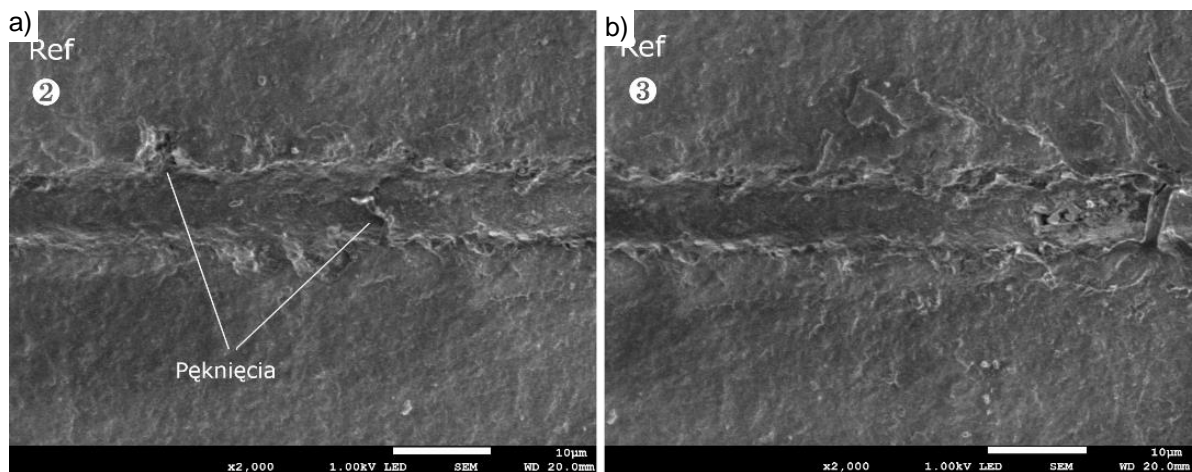


rys. 11.11. Obrazy rys na powłoce z dodatkiem nanocząstek hydrofilowych. Zdjęcia wykonane zostały skaningowym mikroskopem elektronowym. Cyframi w kole oznaczone lokalizacje, które zostały powiększone i przedstawione na kolejnych rysunkach.

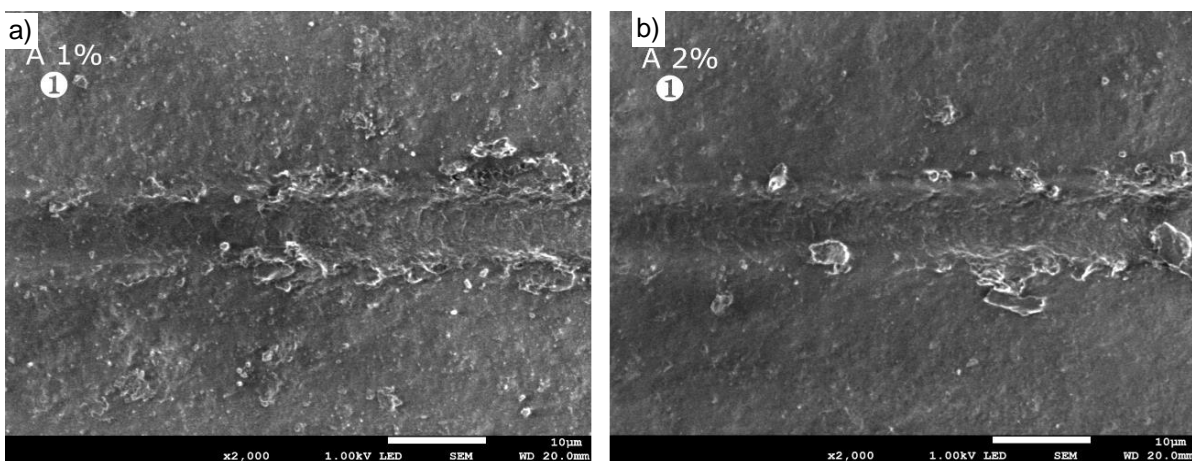


rys. 11.12. Powiększenie fragmentu zarysowania powłoki referencyjnej, w którym po raz pierwszy pojawia się odrywanie materiału (brzdowanie przechodzi w zarysowanie).

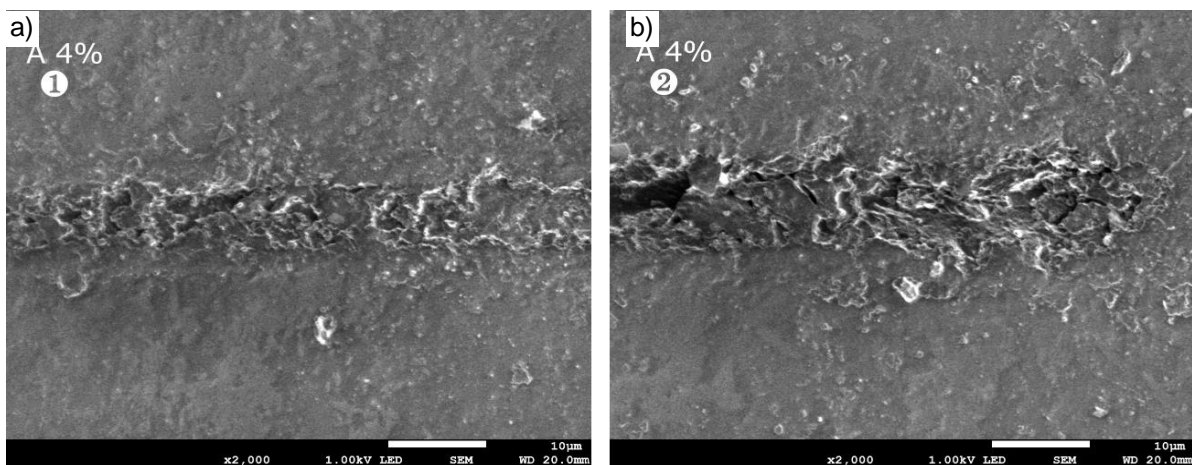




rys. 11.13. Powiększone fragmenty zarysowania powłoki referencyjnej, w których: pojawiły się pęknięcia – rys. a) oraz wykruszenia powłoki na dnie zagłębienia – rys. b).



rys. 11.14. Powiększenie fragmentu zarysowania powłok o zawartości 1% - rys. a) i 2% nancząstek hydrofilowych – rys. b), w którym po raz pierwszy pojawia się odrywanie materiału (brzdowanie przechodzi w zarysowanie).



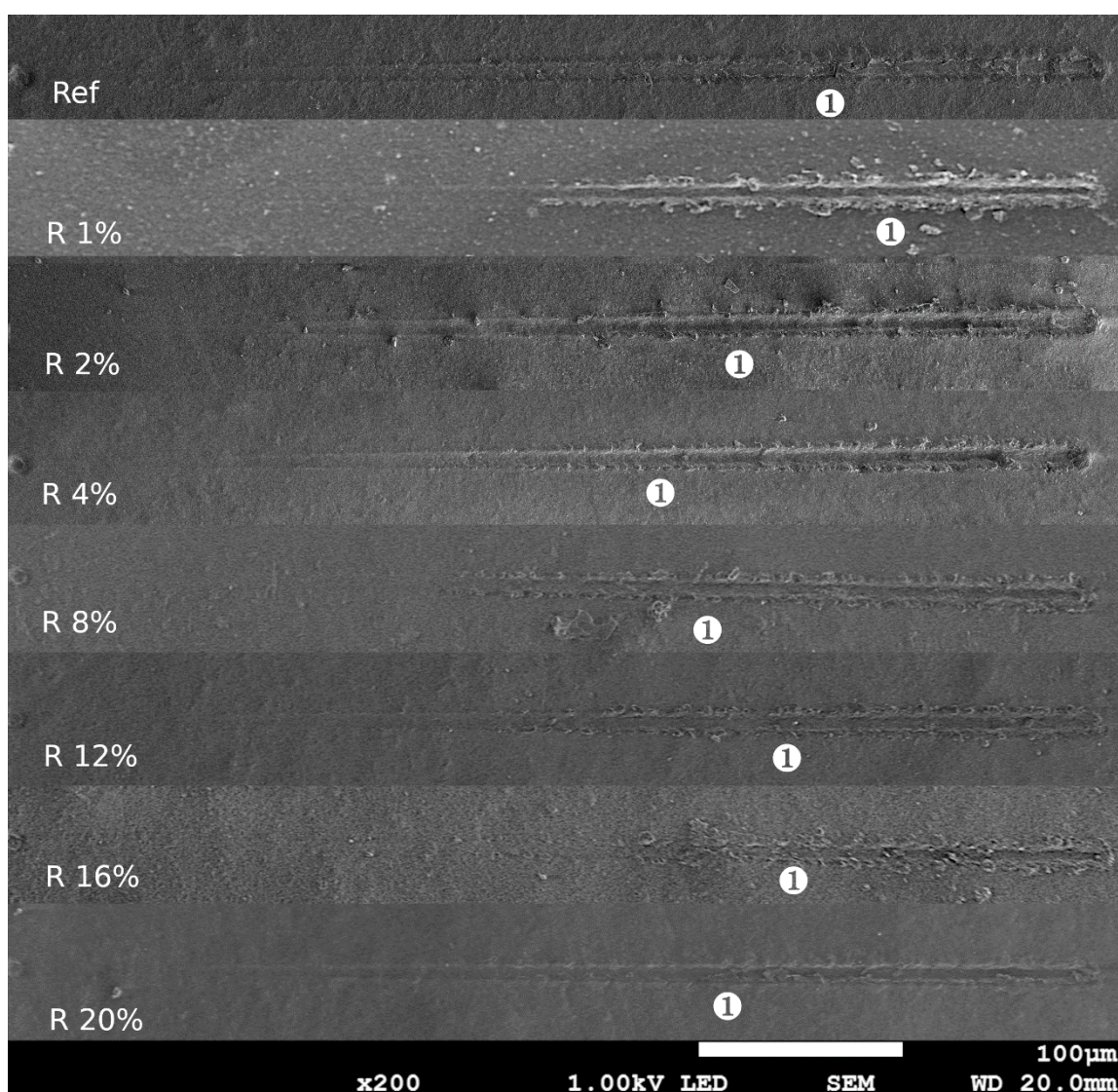
rys. 11.15. Powiększenie fragmentu zarysowania powłoki o zawartości 4% nancząstek hydrofilowych, gdzie pojawiło się wykruszenie materiału spod przesuwającego się wgłębniaka dla małych – rys. a) i dużych obciążeń – rys. b).

W przypadku powłok o zawartości 4% i 8% nanocząstek hydrofilowych powyżej obciążenia 50 mN następuje intensywne kruszenie i wrywanie fragmentów powłoki spod przesuwanego się wgłębnika. Na dnie zarysowania widoczne są liczne jamy i spękania. Powiększone fragmenty zarysowania ukazujące te efekty na powłoce o zawartości 4% nanocząstek przedstawiono na rys. 11.15.

Zarysowania powłoki o zawartości 1% i 2% nanocząstek hydrofilowych są wyglądem zbliżone do zarysowań powłoki referencyjnej. Na zdjęciach nie znaleziono natomiast mikropęknięć ani przypadków kruszenia powłoki na dnie bruzdy.

#### 11.3.2.2 Powłoki z nanocząstkami hydrofobowymi

Na rys. 11.16 pokazano zarysowania na powierzchni powłok z nanocząstkami hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie.



rys. 11.16. Zarysowania powłok z dodatkiem nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie. Zdjęcia wykonane zostały skaningowym mikroskopem elektronowym. Liczby przedstawiają lokalizacje, które w większym powiększeniu przedstawiono na kolejnych rysunkach.

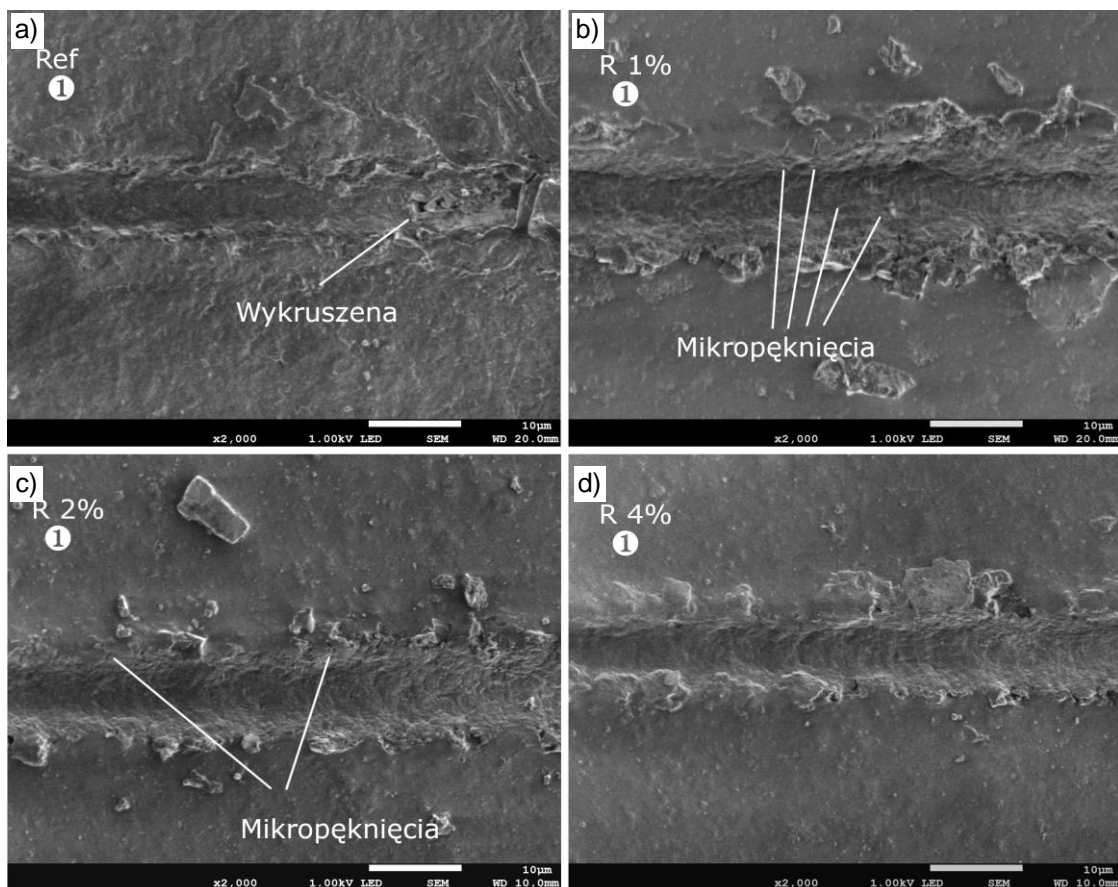


Zdjęcie oznaczone jako „Ref” przedstawia ewolucję zarysowania wraz ze wzrostem obciążenia powłoki bez dodatku nanocząstek. Kolejne zdjęcia (oznaczone „R 1%” - „R 20%”) przedstawiają zarysowania powłok zawierających od 1% do 20% nanocząstek hydrofobowych.

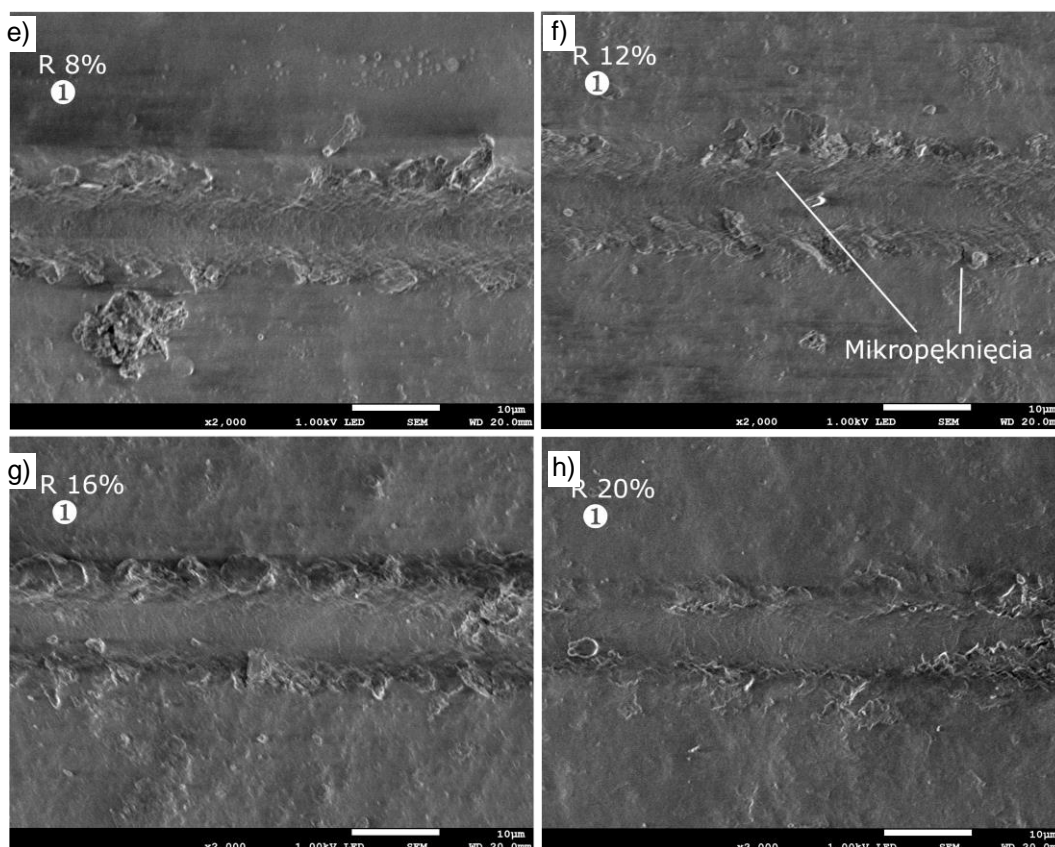
Wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek widoczność zarysowania maleje co jest zgodne z wcześniejszymi pomiarami pokazującymi, że przy większej zawartości nanocząstek głębokość zarysowania maleje.

Na każdym zarysowaniu wybrano lokalizacje do obserwacji przy większym powiększeniu. Lokalizacje te oznaczone zostały cyfrą w kole. Powyższe lokalizacje można zobaczyć przy większym powiększeniu na rys. 11.18 i rys. 11.18.

Na żadnej z powłok zawierających nanocząstki hydrofobowe modyfikowane strukturalnie nie zauważono kruszenia materiału na dnie bruzdy, które występowało przy powłokach zawierających powyżej 4% nanocząstek hydrofilowych, a także w ograniczonym stopniu na powłoce referencyjnej. Dla powłok o zawartości 1% i 2% nanocząstek hydrofobowych znaleziono dużą liczbę mikropęknięć na brzegach bruzdy, a w przypadku powłoki o zawartości 1% nanocząstek także na dnie bruzdy. Powyżej 4% nanocząstek mikropęknięcia praktycznie nie występowały z wyjątkiem pojedynczych pęknięć na brzegach bruzdy występujących w powłoce o zawartości 12% nanocząstek.



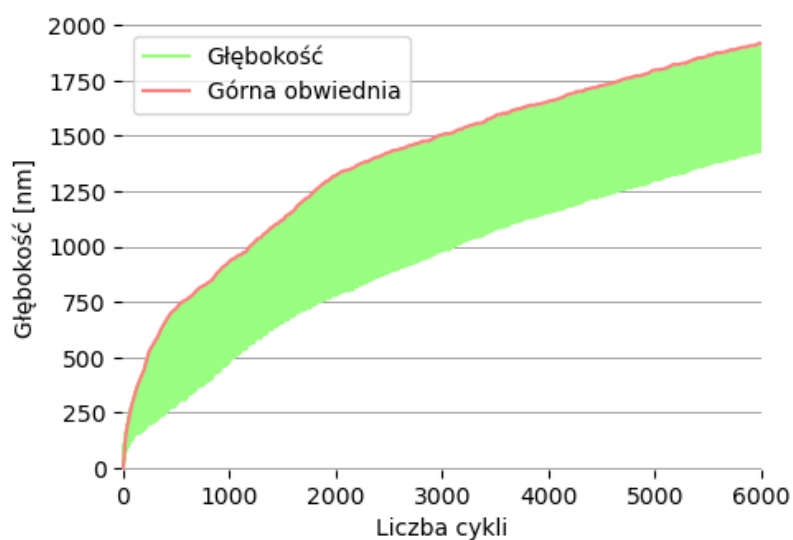
rys. 11.17. Obrazy z zaznaczonych miejsc na rys. 11.16 przedstawiające szczegóły zarysowań dla powłoki referencyjnej - rys. a), zawierającej do 1% do 4% nanocząstek – rys. b) do rys. d).



rys. 11.18. Obrazy z zaznaczonych miejsc na rys. 11.16 przedstawiające szczegóły zarysowań dla powłoki zawierającej od 8% do 20% nanocząstek – rys. e) do rys. h).

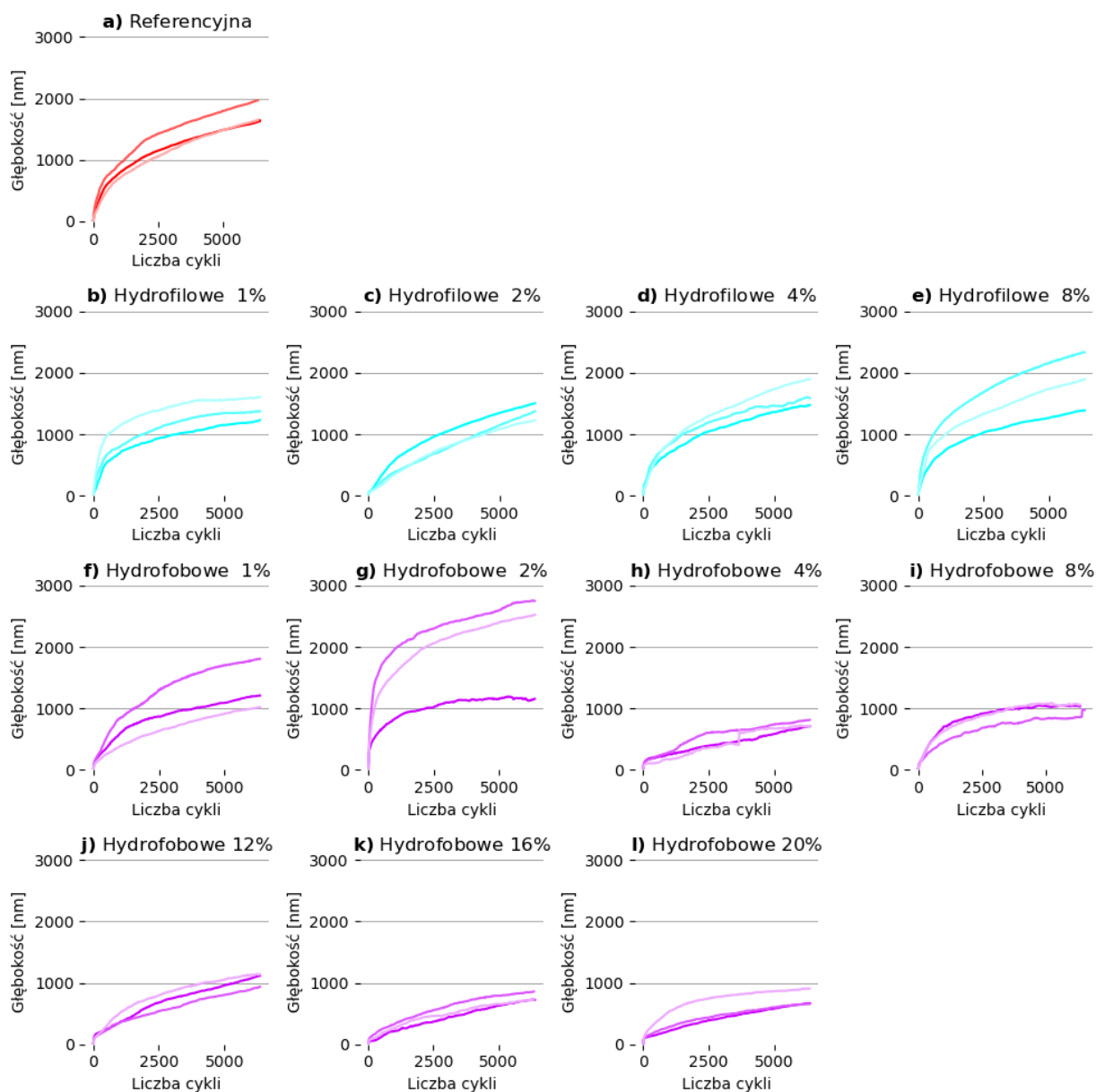
#### 11.4 Wyniki testów ścieralności

Na rys. 11.19 pokazano zmiany mierzonej głębokości w czasie testu ścieralności w funkcji liczby cykli dla pojedynczego testu próbki referencyjnej. Ze względu na nierówność powierzchni oraz nierównomierne ścieranie powłoki wykres głębokości ma charakter oscylacyjny zgodny z częstotliwością ruchu posuwisto-zwrotnego próbki.



rys. 11.19. Zmiany mierzonej głębokości w czasie testu ścieralności próbki referencyjnej (kolor zielony) oraz zaznaczona górna obwiednia (kolor czerwony).

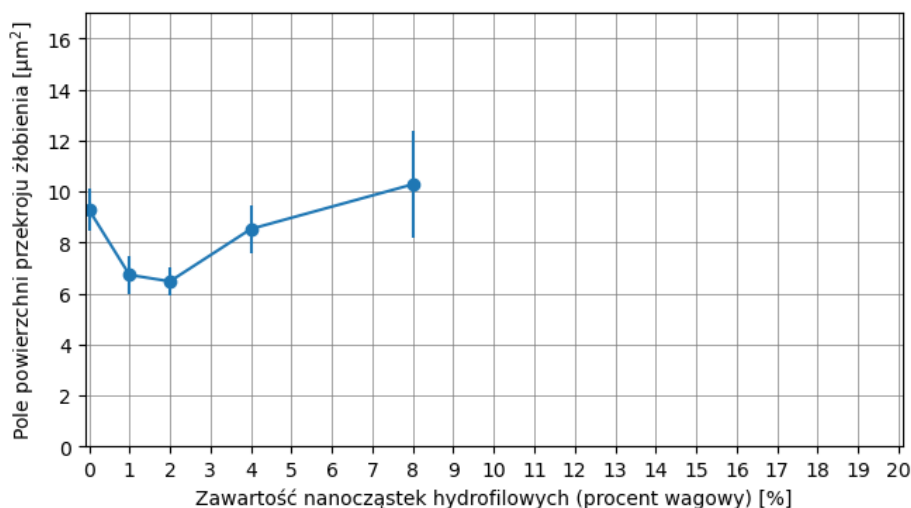
Do dalszej analizy porównawczej użyta została górna obwiednia wykresu, która reprezentuje głębokość w miejscu gdzie ubytek materiału jest największy. Górna obwiednia wyznaczana jest jako maksimum kroczące o długości 20 próbek. Uzyskaną obwiednię dla próbki referencyjnej zaznaczono na rys. 11.19. Porównanie maksymalnej głębokości brzozy uzyskanej w teście ścieralności wszystkich próbek wykreślono na rys. 11.20. Na każdym rysunku pokazano trzy krzywe odpowiadające trzem testom ścieralności. Kolorem czerwonym oznaczono próbkę referencyjną, błękitnym próbki powłoki z dodatkiem nanocząstek hydrofilowych, a fioletowym próbki powłoki z dodatkiem nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie. Wszystkie wykresy mają ten sam zakres wartości na osi głębokości w celu ułatwienia porównania poszczególnych próbek.



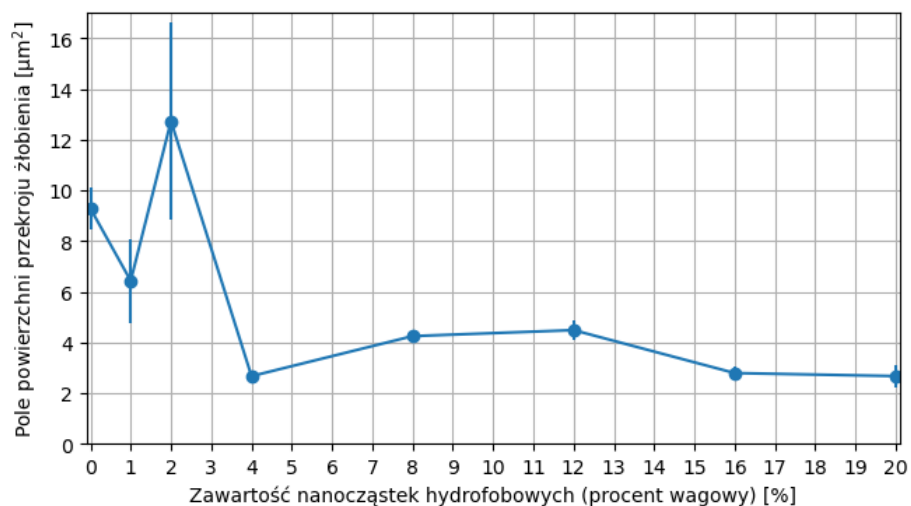
rys. 11.20. Głębokość (górna obwiednia) uzyskana w teście ścieralności w funkcji liczby cykli dla próbki referencyjnej - rys. a), próbek zawierających 1-8% nanocząstek hydrofilowych - rys. b) – e) oraz próbek zawierających 1-20% - rys. f) - l).

Na rys. 11.20 można zauważyć, że tempo przyrostu głębokości bruzdy stopniowo maleje z czasem eksperymentu. Widoczne jest także, że najbardziej odporne na ścieranie są powłoki o zawartości 4 – 20% nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie.

Dla każdego pomiaru wyznaczono końcową głębokość maksymalną bruzdy. Na podstawie głębokości maksymalnej i przy znanej geometrii wgłębnika możliwe było wyznaczanie maksymalnego pola powierzchni przekroju poprzecznego bruzdy. Porównanie średniego (z 3 eksperymentów) pola powierzchni przekroju poprzecznego bruzdy pokazano na: rys. 11.21 (nanocząstki hydrofilowe) i **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** (nanocząstki hydrofobowe modyfikowane strukturalnie).



rys. 11.21. Zależność pola powierzchni przekroju poprzecznego żłobienia powstałego w teście zużycia poprzez ścieranie powłok od zawartości nanocząstek **hydrofilowych**. Średnia wyliczona na podstawie trzech testów. Słupki błędów przedstawiają błąd standardowy.



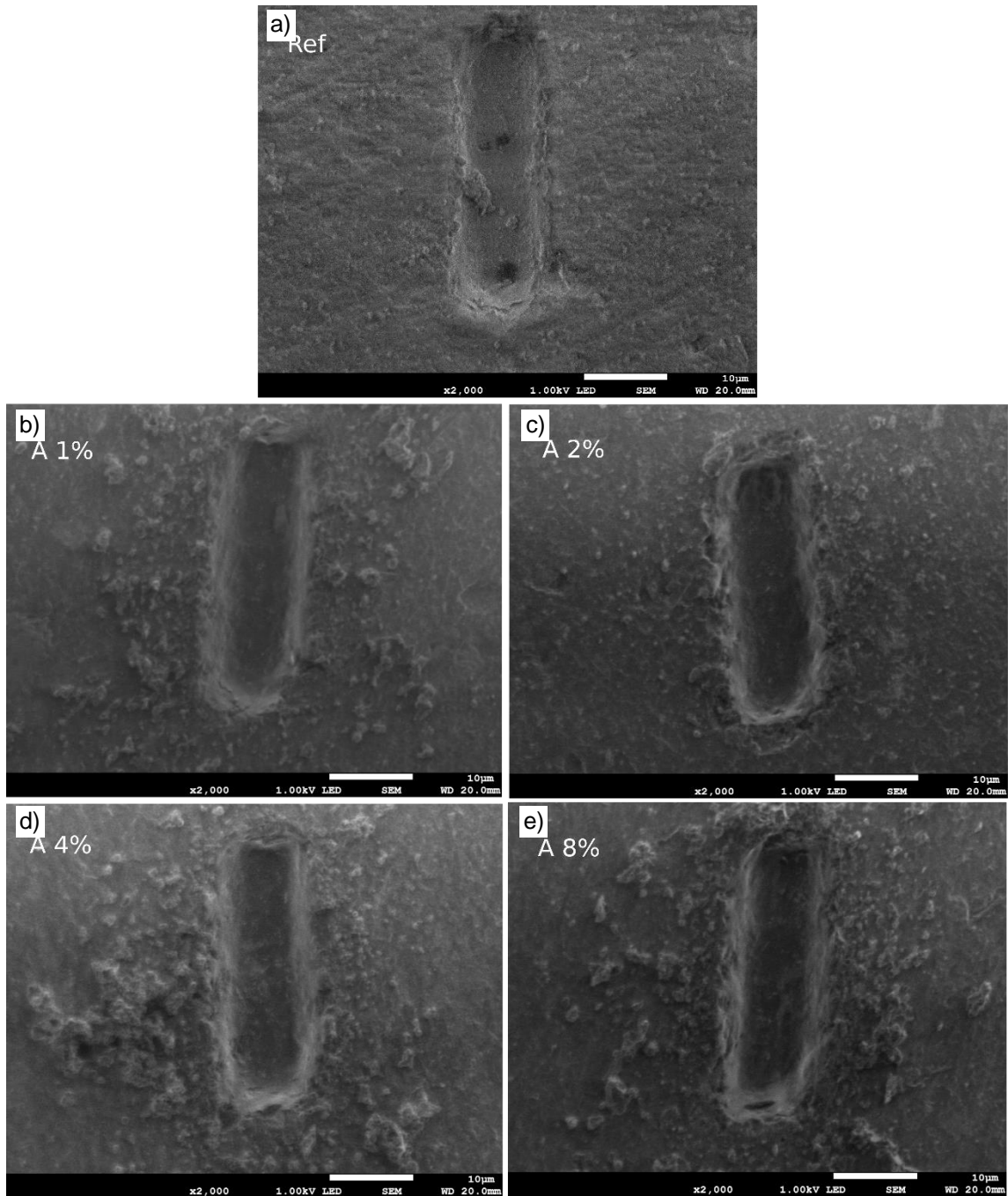
rys. 11.22. Zależność pola powierzchni przekroju poprzecznego żłobienia powstałego w teście zużycia poprzez ścieranie powłok od zawartości nanocząstek **hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie**. Średnia wyliczona na podstawie trzech testów. Słupki błędów przedstawiają błąd standardowy.

W przypadku powłoki o zawartości 1% i 2% masowych nanocząstek hydrofilowych (rys. 11.21) widoczny jest spadek pola przekroju poprzecznego bruzdy względem powłoki referencyjnej. Najniższy ubytek materiału występował dla powłoki, dla której zawartość nanocząstek wynosiła 2% masowych i ubytek ten był o 30% niższy niż w wypadku powłoki referencyjnej. Przy zawartości 4% masowych nanocząstek hydrofilowych pole przekroju bruzdy jest zbliżone do próbki referencyjnej. Przy zawartości 8% widoczny jest z kolei niewielki spadek odporności powłoki na zużycie spowodowane ścieraniem. Powyżej 4% zawartości nanocząstek, rośnie natomiast rozrzut wyników, co może świadczyć o tym, że struktura powłoki jest mniej jednorodna, niż w przypadku pozostałych powłok.

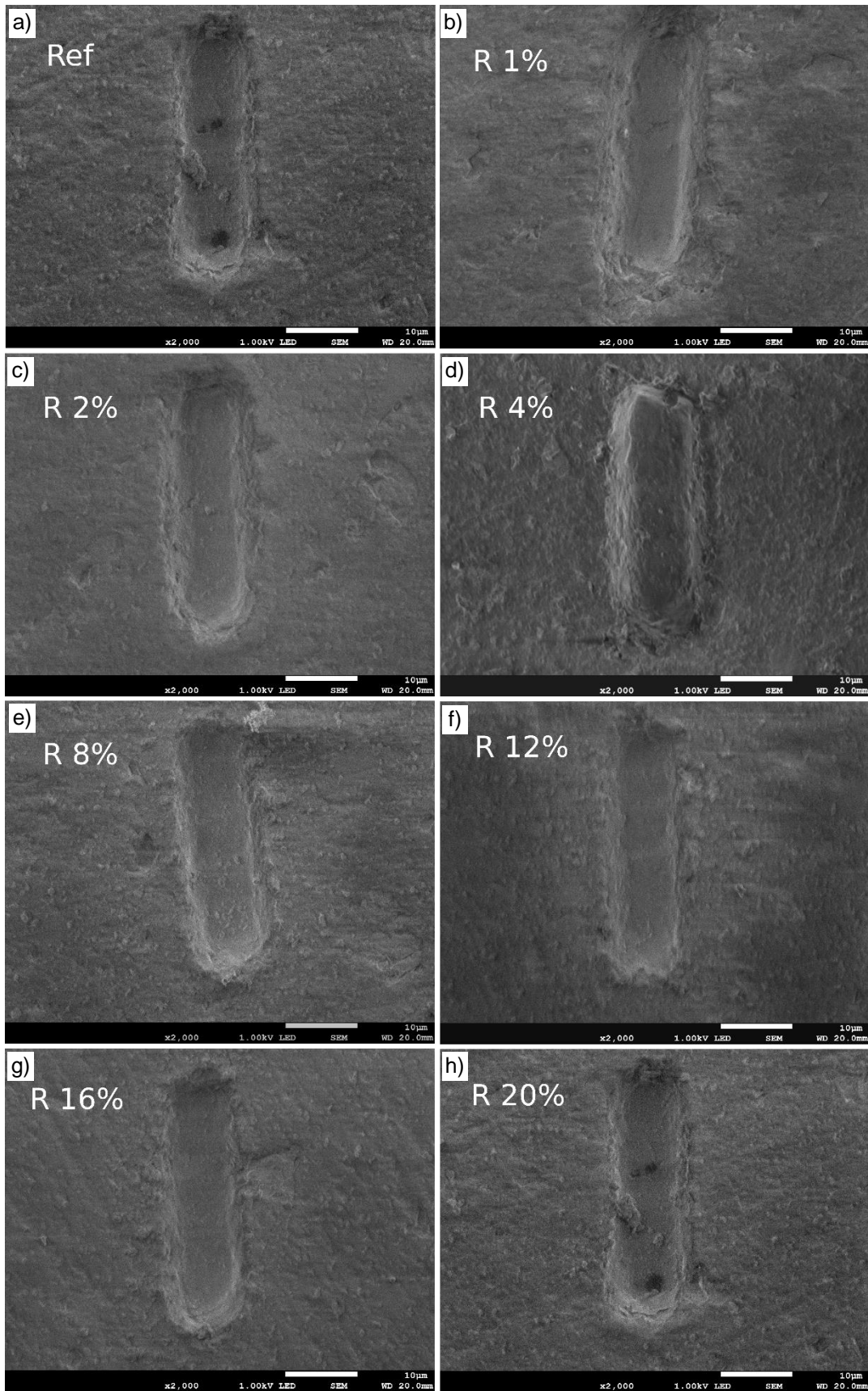
W przypadku powłoki z dodatkiem nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie (rys. 11.22) widoczna jest bardziej znacząca poprawa odporności na zużycie spowodowane ścieraniem. Jedynie powłoka z dodatkiem 2% masowych nanocząstek wykazywały większe pole powierzchni przekroju bruzdy niż powłoka referencyjna. Powłoki zawierające od 4% do 20% nanocząstek wykazywały zwiększoną odporność na ten rodzaj zużycia. Najwyższą odporność na zużycie wykazała powłoka o zawartości 20% nanocząstek. Pole powierzchni przekroju bruzdy powstałej na powierzchni tej powłoki było o 71% mniejsze niż przy w przypadku powłoki referencyjnej. Odporność powłok o zawartości nanocząstek w zakresie 4% - 20% była bardzo zbliżona, a różnice pomiędzy powłokami o zawartości 4%, 16%, 20% mieściły się w zakresie błędu standardowego. Powyższa zależność może sugerować, że stosowanie napelniacza powyżej 4% zawartości nie jest ekonomicznie uzasadnione, jeżeli istotna jest jedynie odporność powłoki na zużycie poprzez ścieranie, przy niskich obciążeniach. Rozrzut wyników w przypadku powłok z nanocząstkami hydrofobowymi, modyfikowanymi strukturalnie był znacznie niższy niż w przypadku powłok z nanocząstkami hydrofilowymi co sugeruje, że tego rodzaju cząstki lepiej poddają się dyspersji umożliwiając wytworzenie bardziej jednorodnej powłoki. Jedynie powłoki z mniejszą zawartością nanocząstek (1% i 2%) charakteryzowały się dużym rozrzutem wyników.

Na rys. 11.23 i rys. 11.24 przedstawiono obrazy mikroskopowe bruzd powstałych w teście zużycia powłok zawierających odpowiednio nanocząstki hydrofilowe i hydrofobowe modyfikowane strukturalnie. W przypadku powłoki o zawartości 1% nanocząstek hydrofilowych (rys. 11.23a) wygląd bruzdy jest zbliżony do bruzdy powstałej na próbce referencyjnej. Powyżej 2% (rys. 11.23b) zawartości nanocząstek hydrofilowych brzegi bruzdy stają się bardziej poszarpane i widoczne są odpryski większych fragmentów materiału, a zużycie przybiera bardziej kruchy charakter, co zbiegło się z wyższym zużyciem powłok. W przypadku powłok z nanocząstkami hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie (rys. 11.24) efekt taki nie występował i wszystkie bruzdy były do siebie podobne.





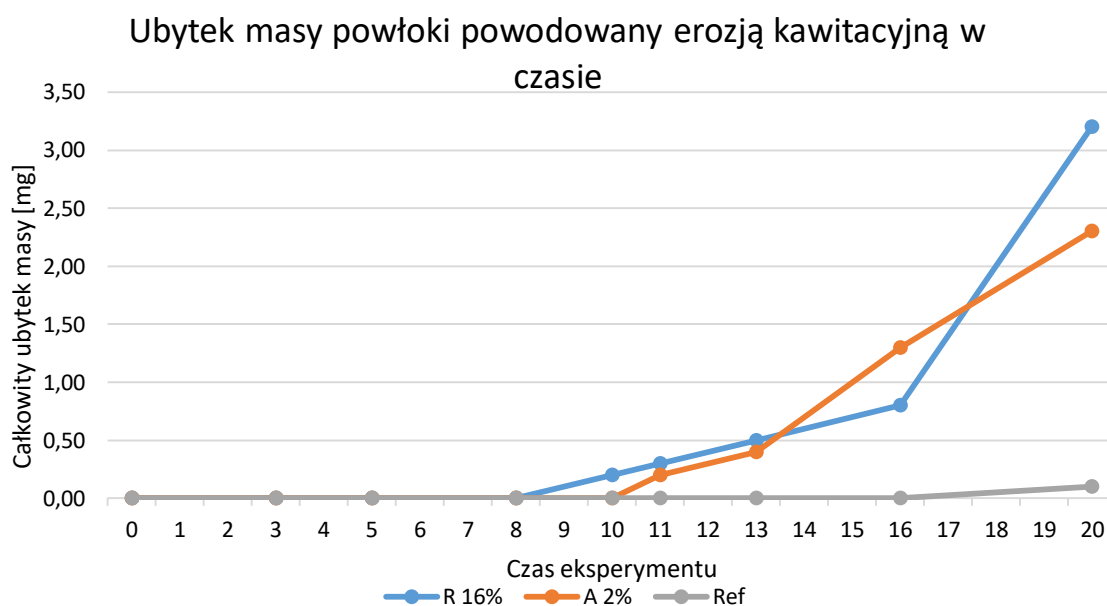
rys. 11.23. Widok miejsc zużycia spowodowanych ścieraniem, powłok zawierających nanocząstki hydrofilowe w ilości od 0% - rys. a) do 8% - rys. e).



rys. 11.24. Widok, miejsc zużycia spowodowanego ścieraniem, powłok zawierających nanocząstki hydrofobowe w ilości od 0% - rys. a) do 20% - rys. h).

## 11.5 Wyniki badań kawitacyjnych

Na rys. 11.25 przedstawione zostały wartości skumulowanego ubytku masy w funkcji czasu, dla próbki referencyjnej, próbki z powłoką zawierającą 2% nanocząstek hydrofilowych i 16% nanocząstek hydrofobowych. Test kawitacyjny wykonano dla jednej próbki każdego badanego typu powłoki. Jak wynika z rys. 11.25, degradacja próbki referencyjnej, spowodowana dynamicznymi obciążeniami kawitacyjnymi, postępowała najwolniej, o czym świadczy najdłuższy czas inkubacji. Powłoki z dodatkiem nanocząstek degradowały znacznie szybciej niż powłoka referencyjna. Najszybciej degradowała powłoka z dodatkiem 16% nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie.



rys. 11.25. Zmiany masy próbek powłok fenolowych w funkcji czasu działania obciążeń kawitacyjnych.

Badania kawitacyjne powtórzono także na drugim komplecie próbek, o tych samych parametrach, w celu potwierdzenia zbadanych zależności. Druga seria pomiarów prowadzona była do osiągnięcia czasu inkubacji. Wyznaczone czasy inkubacji dla obu serii przedstawione zostały w tab. 11.1.

tab. 11.1. Czasy inkubacji wyznaczone w testach degradacji kawitacyjnej powłok fenolowych: referencyjnej (Ref), z dodatkiem 2% nanocząstek hydrofilowych (A 2%) i z dodatkiem 16% nanocząstek hydrofobowych (R 16%). Zbadane na 2 próbkach każdego rodzaju powłoki.

Oznaczenie powłoki	Czas inkubacji - próbka 1 [min]	Czas inkubacji - próbka 2 [min]	Średni czas inkubacji [min]
Ref	16	13	14,5
A 2%	10	10	10
R 16%	8	5	6,5

Z tabeli 11.1 wynika, że dodatek nanocząstek negatywnie wpłynął na odporność kawitacyjną powłok, co potwierdziło się w przypadku obu serii testów. Jednocześnie czas inkubacji w przypadku próbki z dodatkiem 16% nanocząstek hydrofobowych był o 55% niższy niż próbki referencyjnej. Lepszą odporność wykazała powłoka z dodatkiem 2% nanocząstek hydrofilowych. Tu spadek średniego czasu inicjacji wynosił 31%.

Na rys. 11.26 przedstawiono zdjęcia makroskopowe powłok poddanych obciążeniom kawitacyjnym zarówno po okresie inkubacji, a także próbki po przeprowadzaniu pełnego 20-minutowego testu.

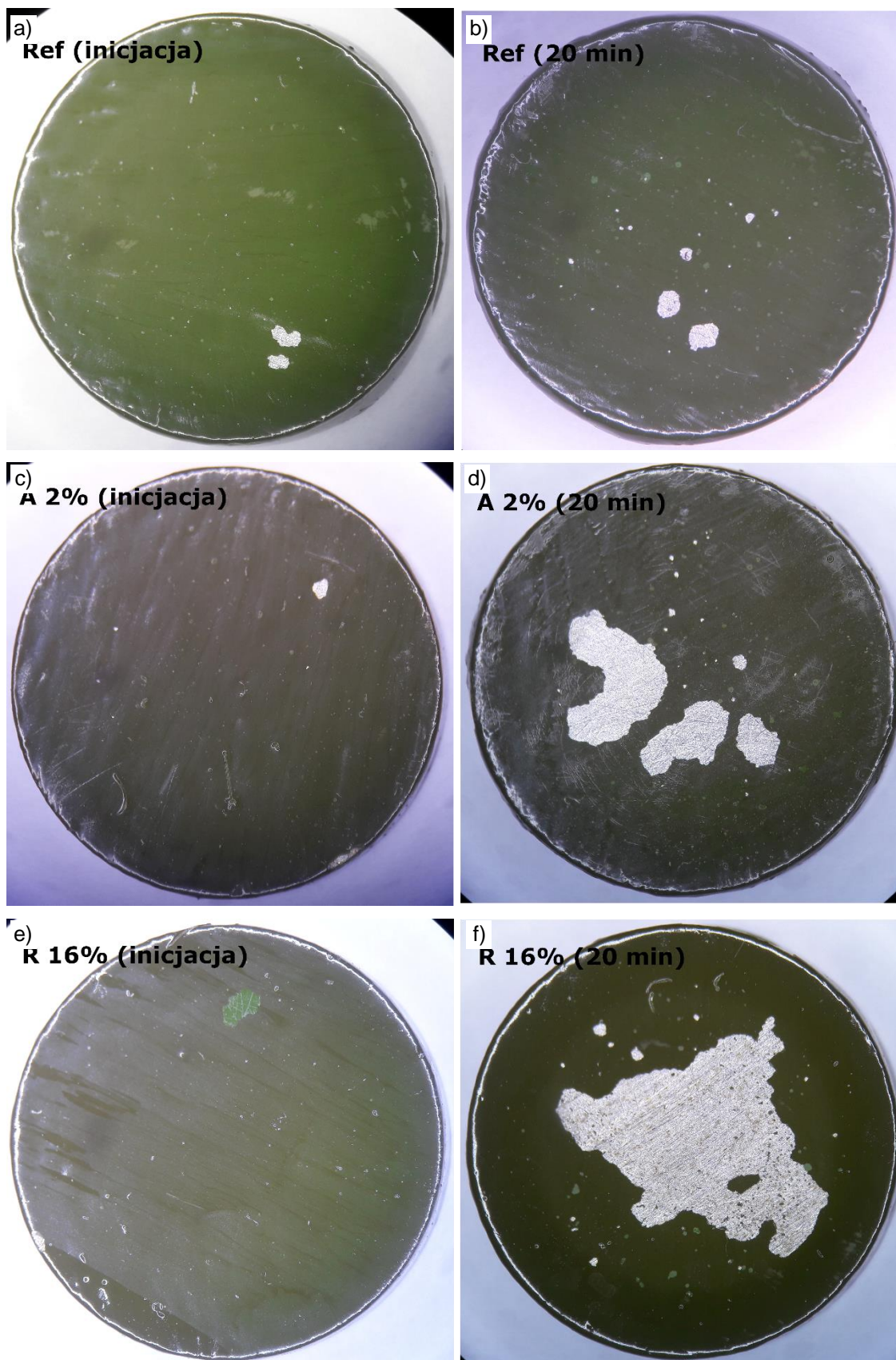
Na zdjęciach makroskopowych erodowanych powierzchni widać, że powłoki ulegały zniszczeniu poprzez odrywanie jej fragmentów na skutek niedostatecznej siły adhezji. W większości wypadków następowało odrywanie powłoki od podłoża, natomiast w niektórych wypadkach występowało także odrywanie wierzchniej warstwy powłoki od warstwy podkładowej.

Zdjęcia makroskopowe potwierdzają, że najszybciej degradowała powłoka z nanocząstkami hydrofobowymi. W wypadku tej powłoki po 20 minutach testu zaobserwować można, że oderwana jest cała centralna część powłoki, a na brzegach widoczne są liczne obszary, gdzie nastąpiła inicjacja procesu niszczenia. Na próbce tej samej powłoki, która była testowana tylko do czasu inkubacji, widać też jedyne zaobserwowane oderwanie większego fragmentu (średnica kilku mm) warstwy wierzchniej od warstwy podkładowej. Powyższe zjawisko może sygnalizować, że nanocząstki hydrofobowe mogą negatywnie wpływać także na adhezję pomiędzy poszczególnymi warstwami powłoki. By potwierdzić te spostrzeżenie należałoby przeprowadzić testy na większej liczbie próbek.

W przypadku próbki z nanocząstkami hydrofilowymi widoczna jest mniejsza powierzchnia, dla której następowało oderwanie powłoki od podłoża, a centralna część próbki nie została całkowicie zniszczona. Poza dużymi obszarami, gdzie nastąpiło całkowite oderwanie powłoki widoczne są także liczne mniejsze obszary, gdzie oderwana została tylko warstwa wierzchnia powłoki.

Powłoka referencyjna uległa najmniejszym zniszczeniom w czasie 20 min. testu. Są natomiast widoczne liczne mikroobszary, gdzie nastąpiła inicjacja zniszczeń. Jak widać na zdjęciu wykonanym po czasie inkubacji, inicjacja łuszczenia powłoki następowała głównie w miejscach wybrzuszeń powłoki spowodowanych nierównościami podłoża.





rys. 11.26. Zdjęcia makroskopowe powierzchni próbek powłok fenolowych poddanych testowi kawitacyjnemu. Powłoka referencyjna, zawierająca 2% nanocząsek hydrofilowych i zawierająca 16% nanocząsek hydrofobowych po czasie inkubacji – rys. a), c) i e) i po 20 min działania obciążeń kawitacyjnych – rys. b), d i f).

## 12 Dyskusja wyników

### 12.1 Dyskusja wyników nanoindentacji

Badania nanoindentacji wykazały, że nanocząstki krzemionki dymionej skutecznie podwyższają twardość i moduł Younga powłok fenolowych. Wpływ nanocząstek krzemionki na poprawę odporności mechanicznej materiałów polimerowych został wykazany także przez innych badaczy [217]–[220].

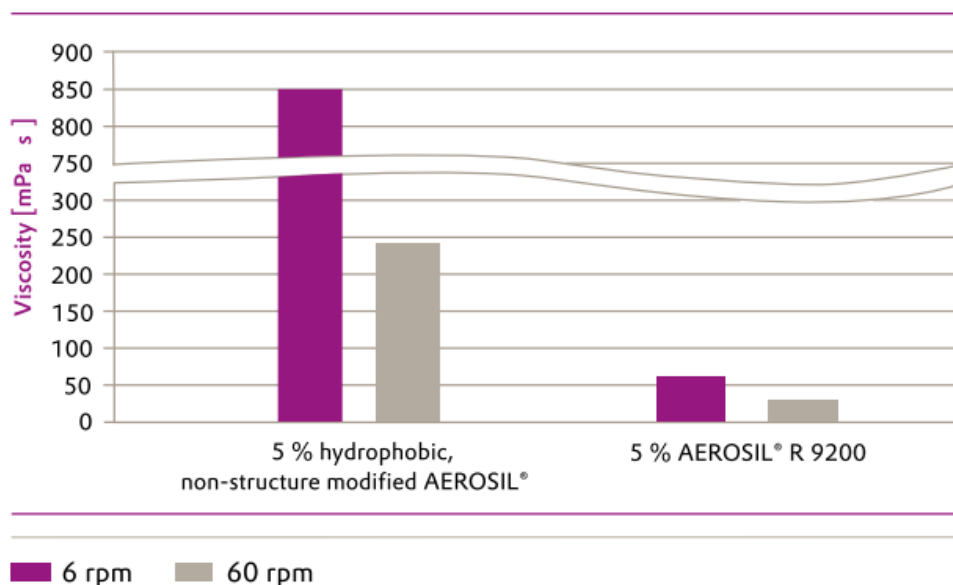
Taheri-Behrooz i in. [217] również badali powłoki fenolowe, natomiast użyli sferoidalnych nanocząstek krzemionki. Ich badania wykazały, że największą poprawę właściwości mechanicznych powłok uzyskuje się przy niskich stężeniach napelnacza. Najwyższy moduł Younga uzyskali przy zawartości 2% nanocząstek, wzrost o 12% względem polimeru bez napelnacza. Z kolei najwyższą twardość uzyskali przy zawartości 3% - wzrost o 45% względem polimeru bez napelnacza. Wyniki Taheriego-Behrooza są zbliżone do wyników uzyskanych dla powłok z dodatkiem nanocząstek hydrofilowych uzyskanych metodą płomieniową co jest zaskakujące zważywszy na znaczącą różnicę w morfologii tych dwóch napelnaczy. Powyższe może sugerować, że bardziej istotnym parametrem napelnacza od jego morfologii są jego właściwości powierzchniowe, które mają duży wpływ na aglomerację cząstek w żywicy.

Również krzemionka dymiona była badana pod względem wpływu na właściwości mechaniczne materiałów polimerowych. W badaniach Reida i in. [218] niemodyfikowana krzemionka dymiona dodawana była do poli(tlenku etylenu). Badacze wykazali, że wpływ nanocząstek zależy od masy cząsteczkowej polimeru. W przypadku żywicy o niższej masie cząsteczkowej (PEO35) zanotowano spadek twardości i modułu Younga przy niskiej zawartości nanocząstek i stopniowy wzrost wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek do 10%. W przypadku żywicy o wyższej masie cząsteczkowej (PEO100) następowało zmniejszenie twardości przy niskich stężeniach (1%; 3,5%) i zwiększenie przy wyższych stężeniach nanocząstek (7,5%; 10%). Taka zależność przypomina wyniki uzyskane w bieżącym badaniu dla nanocząstek hydrofobowych. Reid i in. przypisują spadek modułu i twardość przy małej zawartości napelnacza pęcherzom gazów, które zostały uwięzione w żywicy. Jest to prawdopodobna hipoteza, ponieważ dodatek nanocząstek znacznie zwiększa lepkość żywicy zmniejszając efektywność procesu odgazowania. Dodatkowo silnie rozwinięta powierzchnia nanocząstek krzemionki dymionej również może sprzyjać uwięzieniu gazów w żywicy.

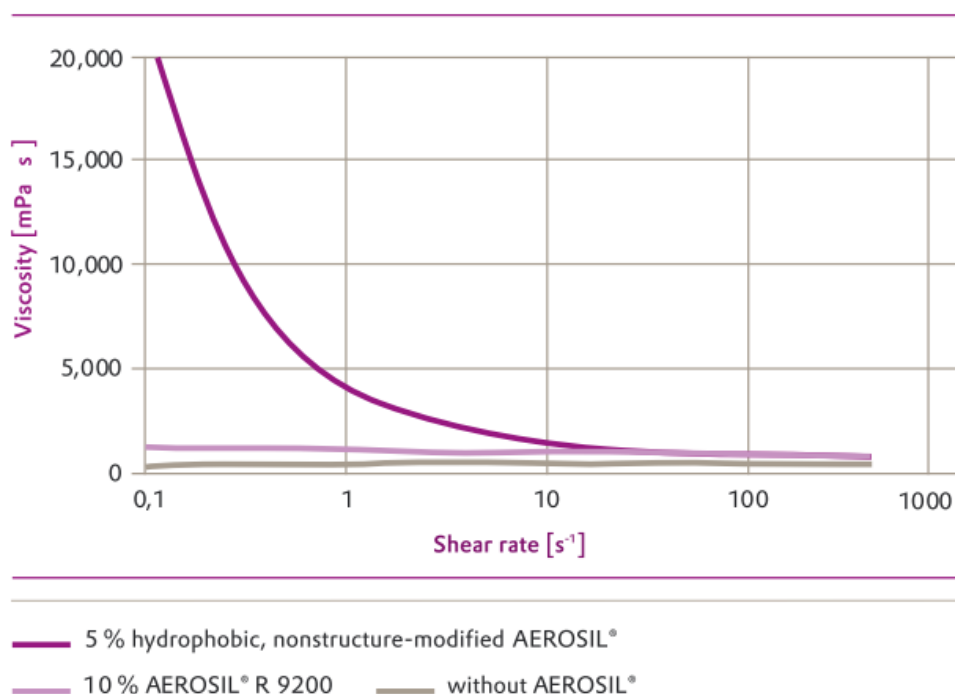
### 12.2 Dyskusja wyników testu zarysowania powłoki

Badania w sposób jednoznaczny wykazały, że dodatek nanocząstek do żywicy fenolowej ma wpływ na proces zarysowania powłok powstałych na jej bazie. Wpływ ten widać nie tylko w odporności na zarysowanie, mierzonej jako końcowa głębokość zarysowania, ale także we współczynniku tarcia, mechanizmach degradacji, a także widoczności powstałego zarysowania. Odpowiednio dobrane rodzaj i stężenie nanocząstek pozwalają w istotny sposób zwiększyć odporność powłoki na bazie żywicy fenolowej na zarysowanie. Hydrofobowe nanocząstki krzemionki dymionej modyfikowane strukturalnie i chemicznie pozwoliły na uzyskanie największej odporności zarysowaniowej. Powyższy wniosek zgodny są z informacjami pochodzącymi z noty aplikacyjnej tych nanocząstek [214]. Również niemodyfikowane nanocząstki hydrofilowe pozwalały na zwiększenie odporności zarysowaniowej,

natomiast poprawa następowała tylko przy małych stężeniach nanocząstek (do 2% masowych). Negatywny wpływ większych zawartości (> 4% masowych) nanocząstek niemodyfikowanych strukturalnie może wynikać z ich wpływu na lepkość nieutwardzonej żywicy (patrz rys. 12.1). Wysoka lepkość utrudnia usuwanie pęcherzy powietrza i parującego rozpuszczalnika co może doprowadzić do powstania pustek w powłoce.



rys. 12.1. Wpływ dodatku 5% masowych nanocząstek niemodyfikowanych i modyfikowanych strukturalnie (R9200) na lepkość lakieru akrylowego przy różnych prędkościach ścinania (6 i 60 obrotów na minutę), zmierzone lepkościomierzem Brookfielda. Rysunek zamieszczono dzięki uprzejmości firmy Evonik [214].



rys. 12.2. Zależność lepkości lakieru od szybkości ścinania wyznaczone dla lakieru bez dodatku nanocząstek, z dodatkiem 5% masowych nanocząstek niemodyfikowanych i modyfikowanych strukturalnie. Zmierzone przy użyciu lepkościomierza rotacyjnego Physica. Wykres zamieszczono dzięki uprzejmości firmy Evonik [214].



Zdjęcia mikroskopowe zarysowań zdają się potwierdzać tą tezę. Zarysowanie powłoki o zawartości 4% i 8% masowych nanocząstek odsłania sieć pustek znajdujących się pod powierzchnią powłoki. Zawiesiny nanocząstek niemodyfikowanych strukturalnie wykazują dodatkowo wyższą lepkość przy mniejszych prędkościach ścinania (płyn rozrzedzany ścinaniem) więc usuwanie pęcherzy przy nieruchomej próbce jest bardzo utrudnione. Z kolei nanocząstki modyfikowane strukturalnie wykazują względnie stałą lepkość zawiesiny niezależnie od prędkości ścinania (rys. 12.2). W przypadku tych nanocząstek nie zaobserwowano zmienionej struktury podpowierzchniowej nawet przy zarysowaniach powłoki o zawartości 20% masowych nanocząstek i to właśnie ta powłoka wykazywała najwyższą odporność na zarysowanie.

Niektórzy badacze w testach zarysowania powierzchni polimerów stosują wgłębniki o dużym kącie wierzchołkowym. Przykładowo w badaniach Adamsa i in. [207] zastosowano wgłębник Berkovicha, który przesuwany po powierzchni ma mały kąt natarcia  $\theta = 24,7^\circ$  co przekłada się na małe odkształcenie [204]. Małe odkształcenie z kolei nie pozwoliło na oderwanie materiału, a jedynie na jego plastyczne przemieszczenia na brzegi bruzdy. W przypadku wgłębnika sferycznego, zastosowanego w bieżącym badaniu, kąt natarcia nie jest stały i zwiększa się wraz ze wzrostem zagłębienia wgłębnika w materiale co pozwoliło zaobserwować płynne przejście pomiędzy bruzdowaniem, a rysowaniem.

Adams i in. [207] wykazali, że przy zarysowaniu polimeru materiał spiętrzony na brzegach bruzdy może podlegać umacnianiu odkształceniowemu co czyni go bardziej podatnym na uszkodzenia zmęczeniowe i pękanie. W bieżącym badaniu pęknięcia są szczególnie widoczne w przypadku powłok zawierających niskie stężenia nanocząstek hydrofobowych (1% i 2%), co może sugerować, że w przypadku tych powłok umacnianie odkształceniowe zachodzi bardziej intensywnie.

Badania wykazały spadek współczynnika tarcia na skutek dodatku nanocząstek krzemionki. Podobny efekt uzyskiwano także przy innych polimerach i innych rodzajach nanocząstek. Przykładowo Chakraborty [221] uzyskał spadek współczynnika tarcia po dodaniu 0,25% - 1% masowych nanocząstek tlenku cynku do PMMA. Należy podkreślić, że w przypadku nanocząstek krzemionki hydrofobowych, modyfikowanych strukturalnie współczynnik tarcia spadał wraz ze wzrostem stężenia nanocząstek i osiągał minimum przy stężeniu w zakresie 12% - 20% masowych. W przypadku nanocząstek hydrofilowych najniższy współczynnik tarcia występował przy zawartości 2% masowych. Przy zawartości 4% i 8% wartość współczynnika tarcia była zbliżona do wartości wyznaczonej dla powłoki referencyjnej. Z badań wynika, że niższy współczynnik tarcia badanych powłok był powiązany z wyższą odpornością na zarysowanie (mierzoną jako głębokość zarysowania). Powyższy wniosek zgodny jest z wynikami innych badań eksperymentalnych i symulacji numerycznych [205], [222].

Badania mikroskopowe wykazały, że przy niższym obciążeniu deformacja powłoki następowała w sposób ciągły, natomiast przy wyższym obciążeniu mechanizm niszczenia ulegał zmianie polegającej na pojawieniu się dodatkowo kruchej pęknięcia. Podobną zmianę mechanizmu niszczenia obserwowano także w badaniach zarysowania innych polimerów, na przykład PMMA [202].

Różnice współczynnika tarcia pomiędzy powłokami o różnej zawartości nanocząstek były największe przy niskim obciążeniu wgłębniaka, natomiast przy zwiększaniu obciążenia różnice te

mały. Powyższa zależność pozwala domniemywać, że zawartość nanocząstek ma wpływ głównie na tarcie kinetyczne, przy niskich obciążeniach. Przy wyższym obciążeniu wgłębniaka rośnie rola siły reakcji wynikającej z deformacji materiału, na którą zawartość nanocząstek zdaje się mieć mniejszy wpływ.

### 12.3 Dyskusja wyników testu ścieralności powłok

Badania wykazały pozytywny wpływ dodatku nanocząstek krzemionki na odporność powłoki fenolowej na zużycie. Nanocząstki hydrofilowe i hydrofobowe modyfikowane strukturalnie pozwoliły na zredukowanie ubytków materiału w testach zużycia odpowiednio o 30% i 71%, w stosunku do powłoki referencyjnej.

W przypadku powłok z dodatkiem nanocząstek hydrofilowych najbardziej efektywna zawartość nanocząstek pod względem odporności na zużycie wynosiła 2% masowych. Inni badacze uzyskiwali podobne wyniki także dla innych materiałów polimerowych z dodatkiem krzemionki dymionej. Przykładowo Selim Gürgen uzyskał 25% wzrost odporności na zużycie polietylenu (UHMWPE) przy 2% masowych zawartości nanocząstek krzemionki tego samego typu [223]. Jednocześnie, w przytaczanych badaniach, dodatek 3% nanocząstek powodował spadek odporności względem próbki o zawartości 2%.

Jeżeli chodzi o nanocząstki hydrofobowe modyfikowane strukturalnie (Aerosil R9200), najbardziej efektywna, pod względem odporności na zużycie, była zawartość 20% masowych. W przypadku tych cząstek wzrost odporności na zużycie był znacznie większy niż w przypadku nanocząstek hydrofilowych, co przekładało się na zmniejszenie ubytku aż o 71%. Zwiększanie zawartości nanocząstek powyżej 4% masowych miało marginalny wpływ na wielkość ubytku. Ten rodzaj nanocząstek jest stosunkowo rzadko spotykany w literaturze. W jednym z takich badań sprawdzano odporność na zużycie kompozytu na osnowie PEEK z dodatkiem włókien węglowych i różnych stężeń (1%, 2%, 5%, 10% masowych) tych nanocząstek [219]. Badacze ustalili, że najniższa prędkość zużycia występowała przy małych stężeniach nanocząstek: 1% i 2%. Przy stężeniu 5% masowych następowało nieznaczne, a przy 10% masowych znaczne pogorszenie odporności na zużycie. Powyższe obniżenie odporności kompozytu przy wyższych stężeniach nanocząstek było prawdopodobnie związane z metodą mieszania żywicy poprzez wytłaczarkę dwuśrubową. Taki sposób mieszania nie generuje dostatecznych sił ścinających w cieczy, które mogłyby rozbić aglomeraty i zapewnić prawidłową dyspersję napełniacza. W badaniach opisywanych w bieżącej rozprawie zastosowano z kolei wysokoenergetyczne roztwarzania ultradźwiękowe, dzięki czemu napełniacz był właściwie zdyspergowany a odporność na zużycie nie spadała nawet przy zawartości 20% masowych nanocząstek.

### 12.4 Dyskusja wyników testów kawitacyjnych

Powłoki z dodatkiem nanocząstek, zarówno hydrofilowych jak i hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie, wykazywały obniżoną odporność na erozję kawitacyjną. Wszystkie powłoki, włącznie z powłoką referencyjną, ulegały niszczeniu na skutek łuszczenia powłoki. Delaminacja występowała

głównie na granicy pomiędzy powłoką a podłożem, a rzadziej na granicy pomiędzy dwoma warstwami powłoki. Powyższe pozwala domniemywać, iż głównym powodem tak szybkiego niszczenia była słaba siła adhezji powłoki do podłoża, a dodatek nanocząstek jeszcze tą adhezję osłabił. Z problemami deadhezji cienkich powłok polimerowych do podłoża spotykali się także inni badacze [113], [117].

Plastyczno/sprężyste polimery w postaci objętościowej są z reguły materiałami bardzo odpornymi na zjawisko kawitacji ze względu na ich zdolność do absorbowania dużej energii przy ich odkształcaniu plastycznym [115]. Tego typu polimery wykazywały często wyższą odporność kawitacyjną niż materiały ceramiczne i metalowe [117]. W przypadku polimerów kruchych jak na przykład żywica epoksydowa stosuje się dodatki zwiększające sprężystość, na przykład kolagen lub żywicę fenolową nowolakową [117]. Żeby ten sam polimer wykorzystać jako powłokę do zastosowań, w których występuje zjawisko kawitacji należy zapewnić odpowiednią przyczepność powłoki do podłoża. Z reguły taki efekt uzyskuje się poprzez zwiększenie chropowatości podłoża zgodnie z zaleceniami producenta [224]. W wypadku bieżących badań chropowatość podłoża została zwiększona poprzez jego przetarcie papierem ściernym o gradacji P90. Niestety w świetle przeprowadzonych badań takie przygotowanie powierzchni wydaje się nie być wystarczającym. W celu zwiększenia chropowatości powierzchni substratu, a przez to i siły adhezji, można zastosować metody takie jak piaskowanie czy też szczotkową obróbkę powierzchni [225]. Można też zastosować bardziej intensywne metody obróbki powierzchni, jak na przykład teksturowanie wiązką elektronów, którą w swoich badaniach użyli Deplancke i in. [115].

W testach kawitacyjnych, powłoki z nanocząstkami ulegały znacznie szybciej degradacji niż powłoka referencyjna. Powyższe wyniki nie są zgodne z wynikami innych badaczy, którzy uzyskiwali spowolnienia procesu erozji kawitacyjnej po dodaniu na przykład nanocząstek  $Al_2O_3$  do polimeru PMMA [110]. Na obniżenie odporności kawitacyjnej powłok z zawartością nanocząstek mogły mieć wpływ następujące czynniki:

- Niedostateczna adhezja powłoki do podłoża spowodowana zbyt małą chropowatością podłoża.
- Mikro-pęcherze powietrza uwięzione przez rozwiniętą strukturę aglomeratów nanocząstek.
- Niedostateczna adhezja osnowy do nanocząstek.

Z tego względu badania powłok warto powtórzyć po próbie wyeliminowania powyższych problemów. Chropowatość podłoża można zwiększyć poprzez piaskowanie lub teksturowanie powierzchni wiązką elektronów lub laserową. Efekt mikropęcherzy można zredukować poprzez:

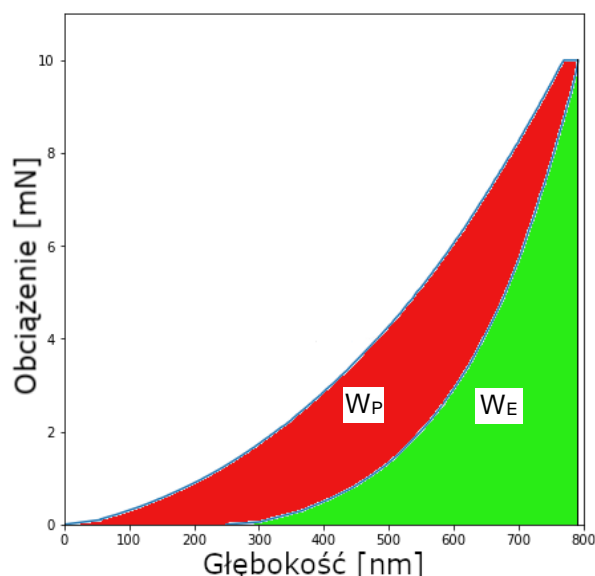
- Zastosowanie mniejszego stężenia nanocząstek by zmniejszyć efekt aglomeracji nanocząstek. Zawartość 2%-4% nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie może być warta zbadania.
- Wydłużenie procesu roztwarzania kawitacyjnego w celu lepszego rozbicia aglomeratów
- Zastosowanie innego rodzaju nanocząstek krzemionki, które nie mają tak silnie rozwiniętej powierzchni. Na przykład wytwarzanych poprzez strącanie lub fragmentację soniczną (kawitacyjną) [110].

By zwiększyć siłę adhezja napelnacza można przetestować modyfikację powierzchni nanocząstek różnego rodzaju silanowymi środkami powierzchniowo czynnymi.

## 12.5 Zależności pomiędzy wynikami poszczególnych pomiarów

Poniższa część pozwoli na prześledzenie w jaki sposób parametry powłoki wyznaczone w poszczególnych eksperymentach są ze sobą powiązane. Celem tego wywodu jest znalezienie zależności pomiędzy parametrami wyznaczanymi w testach nanoindentacji, a wynikami czasochłonnych i trudnych w interpretacji testów zużycia i zarysowania. Znalezienie takich zależności pozwoliłoby na łatwiejsze i szybsze wytypowanie obiecujących powłok na podstawie samych testów nanoindentacji.

W literaturze można znaleźć liczne próby powiązania odporności na zużycie z właściwościami materiałów takimi jak twardość ( $H$ ), moduł sprężystości podłużnej ( $E$ ) czy plastyczność [226]–[228]. Twardość długo była uznawana jako główny parametr materiału wpływający na odporność materiału na zużycie, jednak jest wiele badań wskazujących, że także moduł sprężystości ma duże znaczenie [227]–[229]. Niektórzy badacze proponują zastosowanie współczynnika  $H/E$  lub  $H^3/E^2$  jako dobrego wskaźnika odporności na zarysowanie i zużycie [227], [228]. Innym parametrem charakteryzującym zachowanie materiału pod obciążeniem jest indeks plastyczności, który wyznaczany jest w teście nanoindentacji jako stosunek pracy plastycznej ( $W_P$ ) do całkowitej pracy, która jest sumą pracy plastycznej i sprężystej ( $W_P + W_E$ ) przedstawionych na rys. 12.3 [230].



rys. 12.3. Sposób określania pracy sprężystej ( $W_E$ ) jako pole powierzchni pod krzywą odciążania oraz pracy plastycznej ( $W_P$ ) jako pole powierzchni pomiędzy krzywymi obciążania i odciążania. Opracowanie własne.

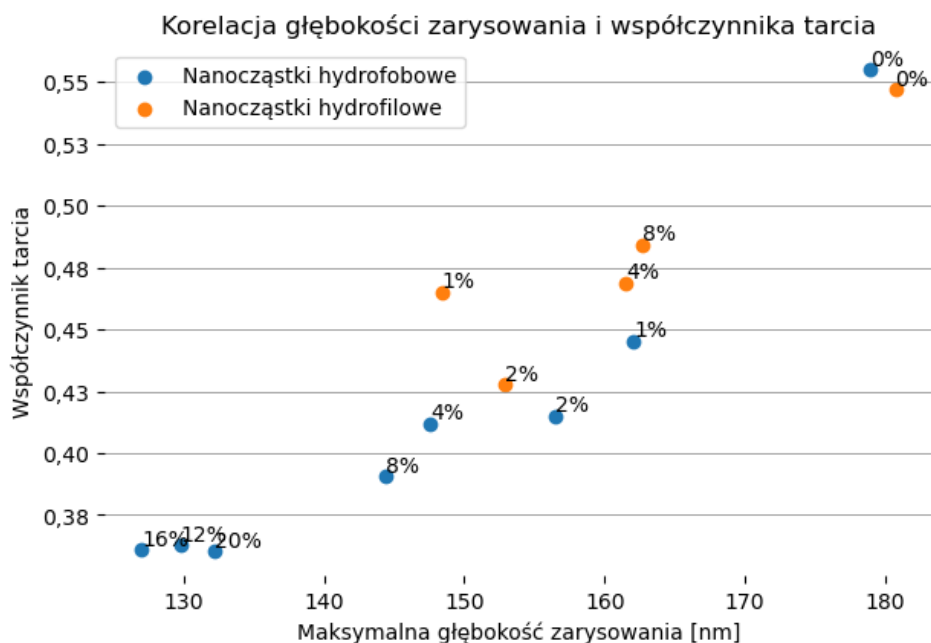
Indeks plastyczności pokazuje to, na ile materiał jest w stanie powrócić do swojego pierwotnego kształtu po ustaniu obciążenia co potencjalnie może być dobrym wskaźnikiem odporności na zarysowanie i zużycie.

W celu sprawdzenia jaki jest wpływ powyższych parametrów na odporność materiału na zarysowanie i zużycie wyznaczone zostały współczynniki korelacji liniowej Pearsona pomiędzy poszczególnymi wartościami. Wartości współczynnika przedstawione zostały w tab. 12.1.

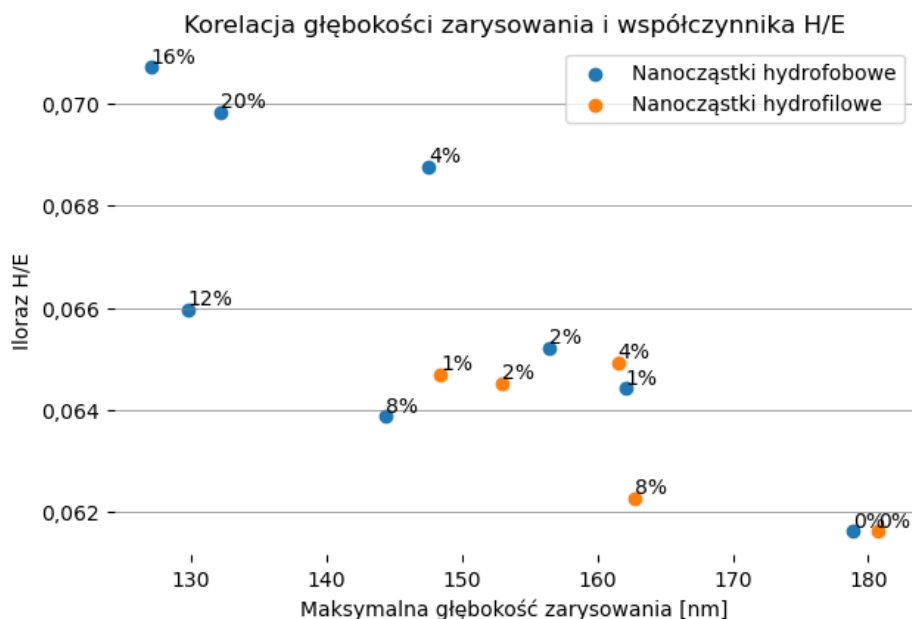
tab. 12.1 Współczynnik korelacji liniowej Pearsona pomiędzy parametrami powłoki wyznaczonymi w eksperymentach nanoindentacji (twardość, moduł Younga, Indeks plastyczności,  $H/E$ ,  $H^3/E^2$ ), zarysowania powłoki (współczynnik tarcia, głębokość zarysowania) i zużycia (wielkość ubytku w teście zużycia). Zielonym kolorem oznaczono wartości współczynnika świadczące o wysokiej korelacji. Wykresy zależności tych parametrów zostały pokazane na oddzielnych rysunkach w dalszej części pracy.

	Twardość (H)	Moduł Younga (E)	Współczynnik tarcia	Indeks Plastyczności	H/E	$H^3/E^2$	Głębokość zarysowania	Wielkość ubytku w teście ścieralności
Głębokość zarysowania	-0,64	-0,40	0,95	0,46	-0,83	-0,77	x	0,74
Wielkość ubytku w teście ścieralności	-0,52	-0,31	0,66	0,54	-0,72	-0,66	0,74	x

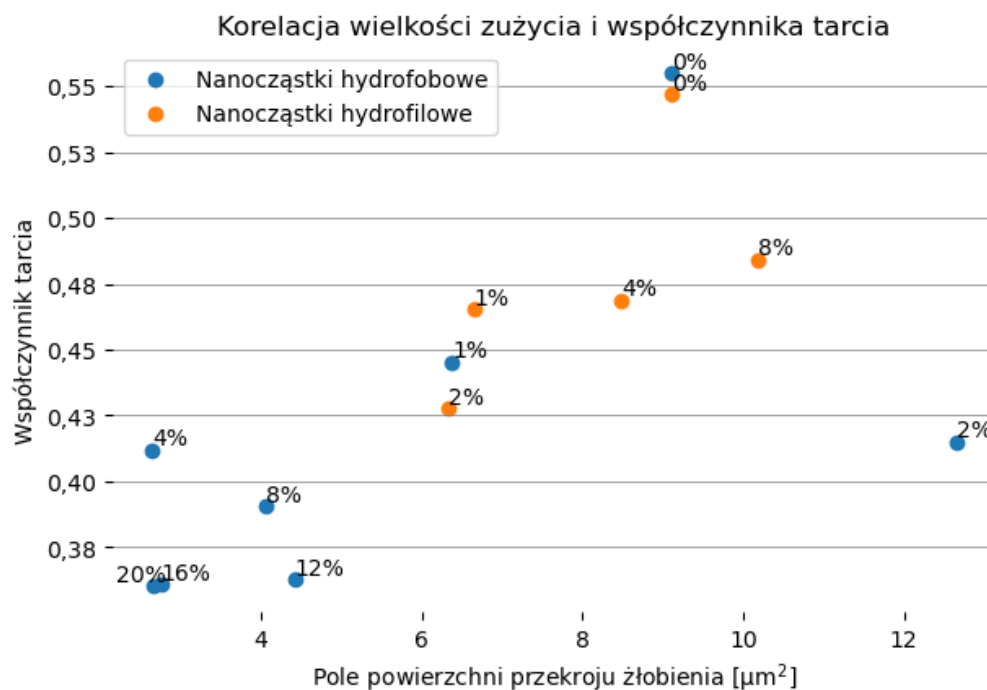
Jak wynika z danych zamieszczonych w tab. 12.1 głębokość zarysowania uzyskana w teście zarysowania bardzo silnie korelowała ze współczynnikiem tarcia, a także wykazywała silną odwrotną korelację ze współczynnikiem  $H/E$ . Zależności tych parametrów przedstawiono odpowiednio na rys. 12.4 i rys. 12.5. Z kolei na rys. 12.6 i rys. 12.7 przedstawione zostały korelacje ubytku materiału uzyskanego w teście ścieralności z współczynnikiem tarcia i współczynnikiem  $H/E$ . Na ostatnim wykresie (rys. 12.8) przedstawiono zależność ubytku materiału w teście zużycia od maksymalnej głębokości bruzdy uzyskanej w teście zarysowania.



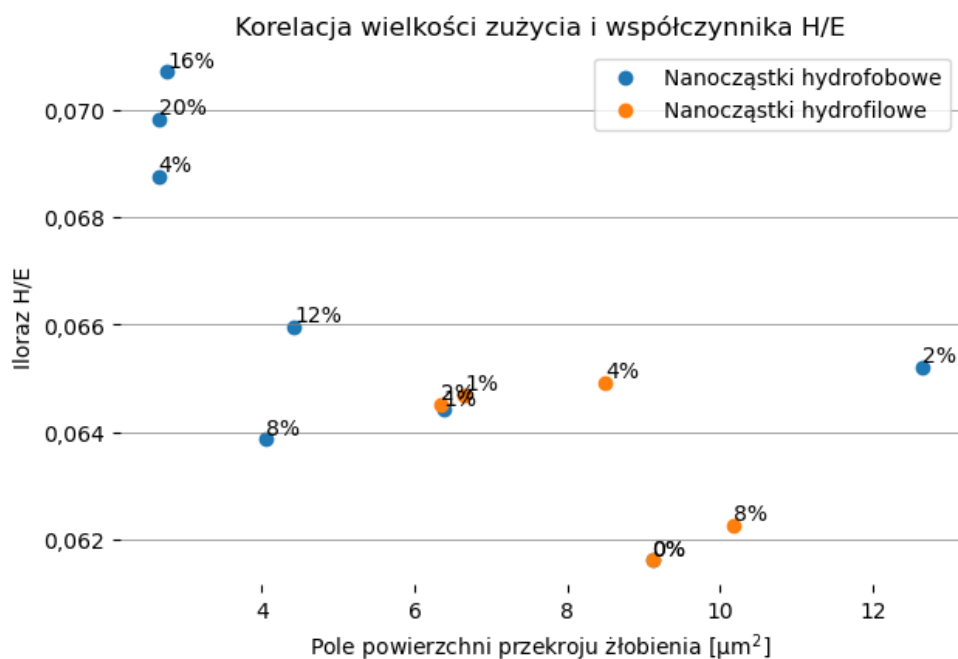
rys. 12.4. Zależność współczynnika tarcia od maksymalnej głębokości bruzdy uzyskanej w teście zarysowania. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi: 0,95.



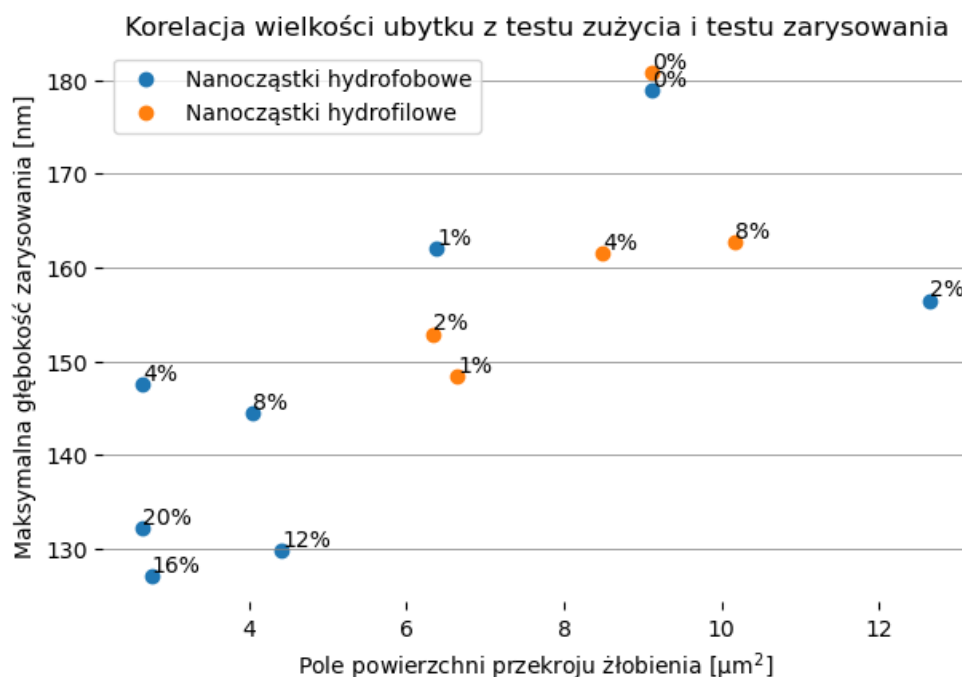
rys. 12.5. Zależność współczynnika H/E (twardość/moduł Younga) od maksymalnej głębokości bruzdy uzyskanej w teście zarysowania. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi: -0,83.



rys. 12.6. Zależność współczynnika tarcia od wielkości ubytku (pole powierzchni przekroju bruzdy) uzyskanego w teście ścierania. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi: 0,66.



rys. 12.7. Zależność współczynnika H/E (twardość/moduł Younga) od wielkości ubytku (pole powierzchni przekroju bruzdy) uzyskanego w teście zużycia. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi:  $-0,72$ .



rys. 12.8. Zależność maksymalnej głębokości bruzdy uzyskanej w teście zarysowania od wielkości ubytku (pole powierzchni przekroju bruzdy) uzyskanego w teście zużycia. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi:  $0,74$ .



Zależność współczynnika tarcia od głębokości bruzdy uzyskanej w teście zarysowania wykazuje silną liniową korelację, a wykres punktowy na rys. 12.4 potwierdza tą tezę. W przypadku testu ścieralności korelacja wielkości ubytku ze współczynnikiem tarcia przyjmuje niższą wartość: 0,66. Analizując rys. 12.6 można zauważyć, że wartości tych parametrów w większości układają się blisko linii trendu, natomiast w ten trend nie wpisuje się pojedyncza wartość dla próbki o zawartości 2% nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie.

Wykresy na rys. 12.5 i rys. 12.7 potwierdzają tezę, że współczynnik H/E, zaproponowany przez Matthews'a i Laylanda w 2000 r. [227], jest dobrym wskaźnikiem odporności na zarysowanie i zużycie. W 2002 r. Musil i in. [228] zaproponowali rozwinięcie parametru do postaci  $H^3/E^2$ , który według nich lepiej opisuje odporność na zużycie. Jednak dla testów zużycia wykonanych na potrzeby niniejszej rozprawy, ta postać parametru wykazywała niższą korelację zarówno z wynikami testów zarysowania jak i testu zużycia. Należy wziąć pod uwagę, że wyżej wymienione opracowania dotyczą twardych powłok ceramicznych, podczas gdy w obecnych badaniach wykorzystywano powłoki polimerowe, dla których współczynnik H/E sprawdził się lepiej.

Na ostatnim wykresie (rys. 12.8) przedstawiono zależność wielkości bruzdy uzyskanej w teście zarysowania i teście zużycia na skutek ścierania. Także w tym wypadku widoczna jest dobra zbieżność punktów z linią trendu. Także i w tym przypadku zauważyć można wartość odbiegającą od trendu, która należy do próbki o zawartości 2% nanocząstek hydrofobowych, co może sugerować, że wyniki pomiaru dla tej próbki są błędne.

Najwyższa odporność na zarysowanie i zużycie występowała dla powłok, które charakteryzowały się najniższym współczynnikiem tarcia i najwyższą wartością parametru H/E. Identyczne wnioski wysunęli Wu i in. w swoich badaniach powłok fenolowych z dodatkiem nanocząstek i mikrodysków [231].

## 12.6 Wpływ modyfikacji nanocząstek na ich właściwości użytkowe oraz odporność mechaniczną powłok kompozytowych z ich dodatkiem

W badaniach właściwych użyto dwóch rodzajów nanonapełniacza. Pierwszym z nich była standardowa krzemionka dymiona. Drugim rodzajem napełniacza były nanocząstki krzemionki dymione poddane modyfikacji strukturalnej oraz modyfikacji chemicznej dimetylodichlorosilanem w celu uzyskania właściwości hydrofobowych. Producent nanocząstek nie udostępnia informacji na temat tego w jaki sposób przeprowadzana jest modyfikacji strukturalna ani jakie zmiany w strukturze napełniacza są uzyskiwane.

Nanocząstki modyfikowane strukturalnie charakteryzują się powierzchnią właściwą zbliżoną do nanocząstek niemodyfikowanych: modyfikowane strukturalnie (Aerosil R 9200) 150-190 m<sup>2</sup>/g, a niemodyfikowane (Aerosil 200) 175-225 m<sup>2</sup>/g [232]. Modyfikacja strukturalna ma natomiast wpływ na gęstość po ubiciu zwiększając ją ok. 4 razy [210], [212], co może sugerować, że struktura po modyfikacji jest mniej rozgałęziona i ma zmniejszoną porowatość. Dalsze różnice powyższych napełniaczy znajdują odzwierciedlenie w ich właściwościach użytkowych. W przeciwieństwie do nanocząstek niemodyfikowanych, cząstki modyfikowane strukturalnie mają bardzo znikomy wpływ na lepkość zawiesin z ich dodatkiem. Pozwala to na uzyskanie znacznie wyższego stężenia nanocząstek, nawet do 30% masowych kompozytu. Dodatkowo producent nanocząstek deklaruje bardzo dobry

wpływ nanocząstek modyfikowanych strukturalnie na odporność kompozytów na zarysowanie [214], [215].

Podczas badań wstępnych oba typy napełniacza zostały zdyspergowane w czystej żywicy fenolowej a następnie prześwietlone mikroskopem transmisyjnym w celu identyfikacji różnic strukturalnych. Na zdjęciach wykonanych mikroskopem transmisyjnym nie widać było istotnych różnic w morfologii cząstek pierwotnych. Cząstki pierwotne w obu wypadkach były spieczone ze sobą tworząc agregaty. Agregaty napełniacza niemodyfikowanego miały nieregularną, silnie rozgałęzioną strukturę drzewiastą o wysokiej porowatości. W przypadku napełniacza modyfikowanego strukturalnie agregaty miały kształt zbliżony do sferycznego, były mniejsze i bardziej zwarte. Taki kształt agregatów napełniacza modyfikowanego strukturalnie jest prawdopodobnie główną przyczyną jego ograniczonego (względem cząstek niemodyfikowanych) wpływu na lepkość zawiesiny z jego dodatkiem co jest kluczowe do uzyskania zawiesiny o stężeniu powyżej 4% masowych napełniacza. Dodatkowo w przypadku nanocząstek modyfikowanych praktycznie nie występowały aglomeraty nanocząstek co prawdopodobnie zawdzięcza się ich hydrofobowym właściwościom wynikającym z modyfikacji chemicznej.

Oba rodzaje nanocząstek powodowały obniżenie współczynnika tarcia, jednak w przypadku nanocząstek modyfikowanych strukturalnie najniższy współczynnik tarcia był o 15% niższy niż dla cząstek niemodyfikowanych. Te różnice mogą wynikać ze sferycznego kształtu agregatów modyfikowanych strukturalnie. Takie agregaty po wyrwaniu z powłoki mogą toczyć się pomiędzy współpracującymi powierzchniami obniżając współczynnik tarcia. Z kolei rozgałęziony i nieregularny kształt agregatów cząstek niemodyfikowanych strukturalnie nie ma tendencji do toczenia i może dodatkowo bruzdować powłokę powodując zwiększone tarcie.

Nanocząstki modyfikowane (strukturalnie i chemicznie) pozwoliły osiągnąć wyższą odporność powłoki na zarysowanie i zużycie ścierne niż nanocząstki niemodyfikowane. Głębokość zarysowania w przypadku powłok z nanocząstkami modyfikowanymi była o 14% niższa niż dla powłok z nanocząstkami niemodyfikowanymi. W teście ścieralności pole przekroju poprzecznego bruzdy dla powłoki z nanocząstkami modyfikowanymi było o 58% mniejsze niż dla powłoki z nanocząstkami niemodyfikowanymi. Przypuszczać można, że wyższa odporność mechaniczna powłok z cząstkami modyfikowanymi wynika głównie z morfologii agregatów. Agregaty o kulistym kształcie, które są wyrwane z powłoki, gromadzą się w przestrzeni pomiędzy współpracującymi powierzchniami i tocząc się redukują zużycie abrazyjne. Jest to szczególnie widoczne w testach ścieralności gdzie liczba wyrwanych z powierzchni cząstek może się kumulować wraz ze wzrostem liczby cykli. Nie bez znaczenia może też być zwarty i mniej porowaty kształt agregatów napełniacza modyfikowanego dzięki czemu w kompozycie uwięziona zostaje mniejsza ilość powietrza. Innym czynnikiem zwiększającym odporność mechaniczną kompozytu z cząstkami może być modyfikacja powierzchni silanowym środkiem sprzęgającym. Taki środek pozwala na zaszczepienie organicznych grup funkcyjnych (grupy metylowe) na powierzchni nieorganicznej nanocząstki. Te grupy organiczne mogą później reagować z żywicą zostając włączone w łańcuchy polimerowe, a takie połączenie zwiększa adhezję osnowy do napełniacza [211], [233], [234]. Jest to szczególnie ważne w przypadku

napelniacza w postaci nanocząstek, które charakteryzują się bardzo dużym stosunkiem powierzchni do masy (powierzchnią właściwą).

W zależności od rodzaju nanocząstek, największa odporność mechaniczna występowała przy innym stężeniu napelniacza. W teście zarysowanie najwyższa odporność powłoki występowała przy stężeniu 1-2% masowych nanocząstek niemodyfikowanych i 12-20% modyfikowanych. W teście ścieralności było to 1-2% masowych nanocząstek niemodyfikowanych i 4-20% modyfikowanych. Dodatkowo można zauważyć, że w przypadku nanocząstek niemodyfikowanych odporność mechaniczna spadała powyżej stężenia 2%, natomiast dla nanocząstek modyfikowanych odporność pozostawała wysoka do końca badanego zakresu (20% masowych). Takie różnice mogą wynikać ze skłonności nanocząstek do tworzenia aglomeratów co zmniejsza homogeniczność kompozytu. Według producenta nanocząstek modyfikacja strukturalna nanocząstek ułatwia ich dyspersję i prawidłowe rozbitcie aglomeratów, a modyfikacja powierzchniowa utrudnia ponowną aglomerację w zawieszynie [212], [214] co wydają się potwierdzać zdjęcia wykonane mikroskopem transmisyjnym oraz pośrednio pomiary odporności mechanicznej.

## 13 Podsumowanie

Praca przedstawia wpływ dodatku nanocząstek krzemionki dymionej na odporność mechaniczną powłok fenolowych. W pierwszej części omówiono zasadność używania powłok fenolowych w przemyśle wiertniczym, a także wyzwania, którym sprostać muszą tego rodzaju powłoki. Następnie omówiono technologię, która jest wymagana do przygotowania powłok nanokompozytowych na bazie żywicy fenolowej. Na koniec części literaturowej zaprezentowano główne metody badawcze pozwalające na ocenę parametrów mechanicznych powłok polimerowych.

W części badawczej przedstawiono sposoby wykonania powłok nanokompozytowych na bazie żywicy fenolowej. Następnie przeprowadzono szereg badań, takich jak: nanoindentacja, test zarysowania, test ścieralności i test odporności na erozję kawitacyjną. Wykazano, że odpowiednio dobrany rodzaj i zawartość nanocząstek, są w stanie istotnie poprawić odporność powłoki fenolowej na zarysowanie i ścieranie. Te same powłoki miały jednak obniżoną odporność kawitacyjną ze względu na intensyfikację łuszczenia powłoki, co może mieć związek z niedostateczną adhezją powłok nanokompozytowych.

### 13.1 Wnioski

Poniżej przedstawiono szczegółowe wnioski wynikające z przeprowadzonych badań i analizy literatury:

- Roztworzenie kawitacyjne nanocząstek w rozpuszczalniku przed dodaniem ich do żywicy jest skuteczną metodą uzyskania dostatecznej dyspersji nanocząstek w kompozycie, pozwalając na rozbicie dużej części aglomeratów.
- Łączny czas roztwarzania wynoszący 10 min, przy mocy homogenizatora wynoszącej 400 W, wydaje się dostateczny do uzyskania jednorodnego kompozytu.
- Nanocząstki hydrofobowe modyfikowane strukturalnie łatwiej poddawały się roztwarzaniu przez co możliwe było uzyskanie wyższych stężeń tego napelnacza. W przypadku nanocząstek hydrofilowych efekt zwiększenia lepkości rozpuszczalnika był na tyle intensywny, że praktycznie niemożliwe było uzyskanie stężenia powyżej 8% masowych nanocząstek. W przypadku nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie efekt zwiększenia lepkości praktycznie nie występował.
- Nanocząstki hydrofilowe wpływają na podwyższenie twardości oraz modułu sprężystości podłużnej powłoki. Twardość i moduł sprężystości uzyskują maksymalne wartości przy zawartości nanocząstek wynoszącej 1% masy. Twardość powłoki o zawartości 1% masy nanocząstek hydrofilowych jest o 28% wyższa niż powłoki referencyjnej, a moduł sprężystości o 21% wyższy.
- W przypadku nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie, do zawartości 12% nanocząstek, wzrost twardości jest nieznaczny. Wyraźny wzrost twardości uwidacznia się w przypadku powłok o zawartości 16% nanocząstek. Jest to wzrost względem powłoki referencyjnej o 38%. Moduł sprężystości w przypadku tych nanocząstek spada przy małych stężeniach napelnacza (1-4%), a rośnie przy wyższych stężeniach osiągając maksimum przy zawartości 16%. Jego wartość jest o 20% wyższa niż powłoki referencyjnej.

- Dodatek nanocząstek powoduje spadek współczynnika tarcia. Najniższą wartość współczynnika tarcia zanotowano:
  - przy niskim obciążeniu (10 - 20 mN) dla powłoki o zawartości 20% nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie
  - przy wysokim obciążeniu (80 – 90 mN) dla powłoki o zawartości 16% nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie
- Dodatek nanocząstek hydrofilowych miał znikomy wpływ na głębokość zarysowania w teście zarysowania.
- Najniższa głębokość zarysowania w teście zarysowanie występowała przy powłoce z dodatkiem 20% nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie.
- Najwyższą odporność na zużycie ściernie miała powłoka o zawartości 20% nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie. Ubytek materiału uzyskany w teście tej powłoki był o 71% niższy niż w wypadku powłoki referencyjnej.
- Zarówno powłoki zawierające nanocząstki hydrofilowe (2% masowe) jak i hydrofobowe modyfikowane strukturalnie (16% masowych) były mniej odporne na zjawisko erozji kawitacyjnej niż powłoka referencyjna.
- Główną przyczyną niszczenia powłok w teście kawitacyjnym była delaminacja powłoki co najprawdopodobniej związane jest z obniżoną adhezją powłok z dodatkiem nanocząstek do podłoża.
- We wszystkich badaniach nanocząstki hydrofobowe modyfikowane strukturalnie miały bardziej pozytywny wpływ na odporność mechaniczną powłok niż nanocząstki hydrofilowe.
- Kształt agregatów nanocząstek modyfikowanych strukturalnie jest bardziej zbliżony do kulistego, mniej rozgałęziony, bardziej zwarty i mniej porowaty niż nanocząstek niemodyfikowanych strukturalnie.
- Współczynniki H/E (twardości do modułu Younga) oraz współczynnik tarcia wykazywał wysoką korelację z odpornością na zarysowanie i zużycie.

## 13.2 Dalsze prace

W pracy wykazano, że dodatek nanocząstek krzemionki zwiększa odporność mechaniczną powłok. Jest to jednak dopiero pierwszy krok na drodze do wdrożenia tego rodzaju powłok. Powłoki polimerowe do zastosowań w wiertnictwie muszą spełniać wymagania, które są o wiele szersze niż zakres badań prezentowany w powyższej pracy. Z tego względu wymagane są dalsze badania.

Poniżej przedstawiono proponowany zakres dalszych prac:

- Zbadanie wpływu nanocząstek na odporność chemiczną powłok.
- Zbadanie parametrów mechanicznych powłoki z nanocząstkami w podwyższonej temperaturze.
- Sprawdzenie stabilności zawiesiny nanocząstek, przez co rozumie się czas po jakim dochodzi do aglomeracji nanocząstek w żywicy. W razie potrzeby zastosowanie surfaktantu przeciwdziałającemu aglomeracji nanocząstek.

- Metoda homogenizacji ultradźwiękowej może być problematyczna przy większej objętości żywicy. Stąd korzystne byłoby znalezienie metody bardziej wydajnej, jak na przykład zastosowanie niskoenergetycznego młyna kulowego.
- Wykorzystanie nanocząstek krzemionki otrzymywanych inną metodą niż metoda płomieniowa (np. strącanie) lub wytworzenie cząstek metodą in situ. W szczególności nanocząstki o sferycznym kształcie mogą działać korzystnie ze względu na to, że wyrwane z powierzchni cząstki, tocząc się pomiędzy współpracującymi powierzchniami obniżają tarcie. W takim wypadku występuje mechanika kontaktu trzech ciał.
- Optymalizacja chemicznego przetwarzania powierzchni nanocząstek w celu maksymalizacji siły adhezji osnowy i napelnacza. Można w tym celu testować szereg silanowych środków wiążących, a także sprawdzić metody szczepienia polimerów na powierzchni cząstek.
- Opracowanie i zbadanie kompozytu hybrydowego zawierającego zarówno tradycyjne napelniacze (suche smary / włókna) jak i nanocząstki.
- Sprawdzenie odporności na zużycie powłoki w większym zakresie obciążeń i prędkości poślizgu pary trącej.
- Sprawdzenie odporności na zużycie powłoki w warunkach smarowania (np. w płuczce wiertniczej lub/i płynie złożowym)
- Zbadanie wpływu nanocząstek na film transferowy generowanego w testach zużycia.



## Bibliografia

- [1] X. Li, D. Zhang, Z. Liu, Z. Li, C. Du, and Chaofang Dong, "Share corrosion data," *Nature*, pp. 6–7, 2015.
- [2] G. H. Koch, M. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, and J. H. Payer, "CORROSION COST AND PREVENTIVE STRATEGIES IN THE UNITED STATES," Mar. 2002, Accessed: Mar. 15, 2018. [Online]. Available: <https://trid.trb.org/view/707382>
- [3] A. Dmitruk, P. Mayer, and J. Pach, "Pull-off strength and abrasion resistance of anti-corrosive polymer and composite coatings," *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 1, pp. 50–59, 2019, doi: 10.1504/IJSURFSE.2019.097924.
- [4] D. Kotnarowska, *Powłoki ochronne: wytwarzanie, eksploatacja, badania*. Politechnika Radomska, Wydawnictwo, 2010. [Online]. Available: <https://books.google.pl/books?id=1HWGtgAACAAJ>
- [5] M. Mohitpour, H. Golshan, and A. Murray, *Pipeline Design and Construction - 3rd Edition: A Practical Approach*. ASME Press, 2006.
- [6] B. Kermani and M. D. Harrop, "The Impact of Corrosion on Oil and Gas Industry," *SPE Prod. Oper.*, vol. 11, no. 3, pp. 186–190, 1996, doi: 10.2118/29784-PA.
- [7] S. N. Shah and S. Jain, "Coiled tubing erosion during hydraulic fracturing slurry flow," *Wear*, vol. 264, no. 3–4, pp. 279–290, 2008, doi: 10.1016/j.wear.2007.03.016.
- [8] R. S. Lauer, "Advancements in the Abrasion Resistance of Internal Plastic Coatings," *Mater. Perform.*, vol. 53, no. 1, pp. 52–55, 2014, doi: 10.2118/162182-MS.
- [9] B. Surowska, "Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją," *Politech. Lub.*, 2002, doi: 10.1016/S0109-5641(01)00063-X.
- [10] G. F. Kennell, R. W. Evitts, and K. L. Heppner, "A critical crevice solution and IR drop crevice corrosion model," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1716–1725, 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.02.020.
- [11] D. Brondel, R. Edwards, A. Hayman, D. Hill, and T. Semerad, "Corrosion in the Oil Industry," *Oilf. Rev.*, pp. 4–18, 1994, doi: 10.1021/ie50320a006.
- [12] G. S. Frankel, "Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection," *ASM Handb.*, vol. 13A, pp. 44073–0002, 2003, doi: 10.1021/la200122x.
- [13] "Corrosion - pitcorrosion." <https://www.princeton.edu/~maelabs/mae324/12/pitcorrosion.htm> (accessed Mar. 19, 2018).
- [14] R. H. Jones, *Stress-corrosion cracking*. ASM international, 1992. doi: 10.1361/scmpae1992p001.
- [15] Lawrowski Zbigniew, *Tribologia*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008.
- [16] M. F. Ashby and D. R. H. Jones, *Materiały Inżynierskie*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1995.
- [17] M. Szkodo, "Erozja kawitacyjna materiałów konstrukcyjnych metalowych," no. March, pp. 1–147, 2008.
- [18] I. R. Jones and D. H. Edwards, "An experimental study of the forces generated by the collapse

of transient cavities in water,” *J. Fluid Mech.*, vol. 7, no. 4, pp. 596–609, 1960.

- [19] Y. Iwai, T. Okada, and S. Tanaka, “A study of cavitation bubble collapse pressures and erosion part 2: Estimation of erosion from the distribution of bubble collapse pressures,” *Wear*, vol. 133, no. 2, pp. 233–243, 1989.
- [20] R. H. Richman and W. P. McNaughton, “Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical properties of metals,” *Wear*, vol. 140, no. 1, pp. 63–82, 1990, doi: 10.1016/0043-1648(90)90122-Q.
- [21] W. C. Lyons and J. Zaba, *Standard handbook of petroleum & natural gas engineering. [Volume 2]*. Gulf Pub. Co, 1996.
- [22] S. Papavinasam *et al.*, *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*, vol. 16, no. 1. 2014. doi: 10.1016/b978-0-12-397022-0.01001-3.
- [23] W. C. Lyons, “Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas,” *Engineering*, p. 1456, 1996.
- [24] J. Andruszko, *Wydobywanie ropy naftowej przy użyciu pomp w głębinach*. Radom: Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, 2007.
- [25] J. O. Bello and R. J. K. Wood, “Wireline wear resistance of filled and unfilled polymeric coatings for downhole applications,” *Wear*, vol. 267, no. 1–4, pp. 661–668, 2009, doi: 10.1016/j.wear.2008.12.052.
- [26] M. V. Orlov and W. O. Badeghaish, “Advanced Non-Metallic Coatings and Composite Materials for O & G Industry,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1990, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1990/1/012001.
- [27] R. S. Lauer, “Existing and new coating technologies for drilling and completion applications,” *Soc. Pet. Eng. - IADC/SPE Asia Pacific Drill. Technol. Conf. 2012 - Catch. Unconv. Tide Win. Futur. Through Innov.*, vol. 1, pp. 33–39, 2012, [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84870373744&partnerID=tZOtx3y1>
- [28] L. W. McKeen, J. Hofmans, and J. Nelissen, “Engineered internal downhole coating solutions for corrosion & deposition control in downhole production tubulars,” *Soc. Pet. Eng. - Abu Dhabi Int. Pet. Exhib. Conf. 2012, ADIPEC 2012 - Sustain. Energy Growth People, Responsib. Innov.*, vol. 2, pp. 1070–1080, 2012, doi: 10.2118/161204-ms.
- [29] Z. Lian, D. Chen, W. Wei, Y. Zhou, and J. Jiang, “Corrosion analysis of G105-coated drill-pipe washout and electroless plating Ni-P as drill-pipe protection in freshwater mud,” *Corrosion*, vol. 70, no. 6, pp. 652–659, 2014, doi: 10.5006/1040.
- [30] S. J. García *et al.*, “Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 70, no. 2–3, pp. 142–149, 2011, doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.11.021.
- [31] Y. Li, J. Xu, F. Yan, S. Zeng, X. Cheng, and F. Zhang, “Hydraulic Fracturing in HPHT Deep Naturally Fractured Reservoir in China,” 2015.
- [32] R. Sahai, J. L. Miskimins, and K. E. Olson, “Laboratory Results of Proppant Transport in Complex Fracture Systems,” *Hydraul. Fract. Technol. Conf.*, 2014, doi: 10.2118/168579-MS.
- [33] Y. Xu, Z. Wang, S. Li, F. Lv, Y. Yan, and H. Wen, “Analysis of Erosion and Failure in the Sudden Expansion Fracturing Tubing of Deep Gas Wells,” in *29th International Conference on Ocean,*



*Offshore and Arctic Engineering: Volume 6*, Jan. 2010, pp. 293–299. doi: 10.1115/OMAE2010-21049.

- [34] “Fracking - Wikipedia.” <https://en.wikipedia.org/wiki/Fracking> (accessed Apr. 16, 2023).
- [35] P. L. Ko, K. Humphreys, and C. Matthews, “Reciprocating-sliding wear of sucker rods and production tubing in deviated oil wells,” *Wear Mater. Int. Conf. Wear Mater.*, vol. 134, pp. 681–687, 1989.
- [36] N. Symonds and B. G. Mellor, “Polymeric coatings for impact and wear resistance I: Wear,” *Wear*, vol. 225–229, no. 1, pp. 111–118, 1999, doi: 10.1016/S0043-1648(98)00353-6.
- [37] Alan Kehr, “The Corrosion of Polymeric Materials,” 2017. <https://www.corrosionpedia.com/the-corrosion-of-polymeric-materials/2/1548> (accessed Apr. 19, 2018).
- [38] W. L. Hawkins, *Polymer Degradation and Stabilization*, vol. 8. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. doi: 10.1007/978-3-642-69376-2.
- [39] M. Rojek, *Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej*, vol. 2. International OCSCO World Press, 2011.
- [40] S. Cao, F. He, and J. Gao, “Corrosion problems in the oil country tubular goods and their mitigation--a review,” *Anti-Corrosion Methods Mater.*, 2017.
- [41] N. Asrar *et al.*, “Corrosion—The Longest War,” *Oilf. Rev.*, vol. 28, no. 2, 2016.
- [42] N. L. Hancox, “Thermal effects on polymer matrix composites: Part 2. Thermal degradation,” *Mater. Des.*, vol. 19, no. 3, pp. 93–97, 1998.
- [43] K. Chrissafis, “Kinetics of thermal degradation of polymers,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 95, no. 1, pp. 273–283, 2009.
- [44] D. Kotnarowska, “Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych,” *Wydaw. Uniw. Technol. w Radomiu, Radom*, 2013.
- [45] T. Nguyen, D. Bentz, and E. Byrd, “A study of water at the organic coating/substrate interface,” *J. Coatings Technol.*, vol. 66, p. 39, 1994.
- [46] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, “Biological degradation of plastics: a comprehensive review,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 26, no. 3, pp. 246–265, 2008.
- [47] B. Bartoniček, V. Hnát, and V. Plaček, “Radiation ageing of polymers,” *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 49, no. 1, pp. 485–491, 1999.
- [48] C. L. Beyler and M. M. Hirschler, “Thermal decomposition of polymers,” *SFPE Handb. fire Prot. Eng.*, vol. 2, 2002.
- [49] D. L. Allara, “Aging of polymers,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 11, pp. 29–33, 1975.
- [50] A. Bełzowski, *Degradacja mechaniczna kompozytów polimerowych: metody oceny wytrzymałości długotrwałej i stopnia uszkodzenia*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2002.
- [51] J. Bursa, “Podstawowe problemy pęknięcia polimerów, II Konferencja Naukowo Techniczna,” *Polim. i kom-Pozyty Konstr. Ustroń, L9-20 września*, pp. 13–28, 1996.
- [52] M. Křístková, P. Filip, Z. Weiss, and R. Peter, “Influence of metals on the phenol–formaldehyde resin degradation in friction composites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 84, no. 1, pp. 49–60, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.012>.



- [53] L. Costa, L. R. di Montelera, G. Camino, E. D. Weil, and E. M. Pearce, "Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 56, no. 1, pp. 23–35, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00171-1).
- [54] C. Morterra and M. J. D. Low, "I.R. studies of carbons—VII. The pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin," *Carbon N. Y.*, vol. 23, no. 5, pp. 525–530, 1985, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(85\)90088-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(85)90088-0).
- [55] M. C. Románmartínez, D. Cazorlaamorós, A. Linaressolano, C. S. De Lecea, and F. Atamny, "Structural study of a phenolformaldehyde char," *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 6, pp. 719–727, 1996.
- [56] A. Knop and L. A. Pilato, "Degradation of Phenolic Resins by Heat, Oxygen and High-Energy Radiation," in *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance Future Directions*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 140–146. doi: 10.1007/978-3-662-02429-4\_8.
- [57] S. Morsch, S. Lyon, and S. R. Gibbon, "The degradation mechanism of an epoxy-phenolic can coating," *Prog. Org. Coatings*, vol. 102, pp. 37–43, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.019>.
- [58] A. Nazarov, M.-G. Olivier, and D. Thierry, "SKP and FT-IR microscopy study of the paint corrosion de-adhesion from the surface of galvanized steel," *Prog. Org. Coatings*, vol. 74, no. 2, pp. 356–364, 2012.
- [59] B. Reddy, M. J. Doherty, and J. M. Sykes, "Breakdown of organic coatings in corrosive environments examined by scanning kelvin probe and scanning acoustic microscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 17, pp. 2965–2972, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.055>.
- [60] V. Upadhyay and D. Battocchi, "Localized electrochemical characterization of organic coatings: a brief review," *Prog. Org. Coatings*, vol. 99, pp. 365–377, 2016.
- [61] R. B. Mohamed Sani, S. K. Sinha\*, J. P. Ying Tan, and K. Y. Zeng, "Wear debris generation mechanism for polymers studied by nanoscratching," *Philos. Mag.*, vol. 85, no. 19, pp. 2101–2122, 2005.
- [62] Y. Xie and H. M. Hawthorne, "On the possibility of evaluating the resistance of materials to wear by ploughing using a scratch method," *Wear*, vol. 240, no. 1–2, pp. 65–71, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00336-7.
- [63] S. K. Sinha, W. L. M. Chong, and S.-C. Lim, "Scratching of polymers—Modeling abrasive wear," *Wear*, vol. 262, no. 9–10, pp. 1038–1047, 2007.
- [64] B. J. Briscoe and S. K. Sinha, "Tribology of polymeric solids and their composites," *Wear—Materials, Mech. Pract.*, pp. 223–267, 2005.
- [65] S. Panda, M. Sarangi, and S. K. Roy Chowdhury, "An analytical model of mechanistic wear of polymers," *J. Tribol.*, vol. 140, no. 1, 2018.
- [66] F. P. Bowden, F. P. Bowden, and D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, vol. 1. Oxford university press, 2001.
- [67] G. M. Bartenev and V. V. Lavrentev, *Friction and wear of polymers*. Elsevier, 1981.

- [68] A. Schallamach, "How does rubber slide?," *Wear*, vol. 17, no. 4, pp. 301–312, 1971, doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(71\)90033-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(71)90033-0).
- [69] E. Rabinowicz and R. I. Tanner, "Friction and wear of materials," *J. Appl. Mech.*, vol. 33, no. 2, p. 479, 1966.
- [70] K. G. Budinski, "Resistance to particle abrasion of selected plastics," *Wear*, vol. 204, pp. 203–204, 1997, doi: 10.1016/S0043-1648(96)07346-2.
- [71] D. Capanidis and A. Tański, "Badania odporności na zużycie ściernie wybranych polimerów inżynierskich," *Tribologia*, pp. 25–32, 2012.
- [72] S. B. Ratner, I. I. Farberova, O. V. Radyukevich, and E. G. Lure, "Connection between wear resistance of plastics and other mechanical properties," *Sov. Plast.*, vol. 7, pp. 37–45, 1964.
- [73] E. Hornbogen, "The role of fracture toughness in the wear of metals," *Wear*, vol. 33, no. 2, pp. 251–259, 1975.
- [74] N. Viswanath and D. G. Bellow, "Development of an equation for the wear of polymers," *Wear*, vol. 181–183, pp. 42–49, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)90006-3).
- [75] A. Cantizano, A. Carnicero, and G. Zavarise, "Numerical simulation of wear-mechanism maps," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 54–60, 2002.
- [76] V. Hegadekatte, N. Huber, and O. Kraft, "Finite element based simulation of dry sliding wear," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 1, p. 57, 2004.
- [77] S. Mukras, N. H. Kim, W. G. Sawyer, D. B. Jackson, and L. W. Bergquist, "Numerical integration schemes and parallel computation for wear prediction using finite element method," *Wear*, vol. 266, no. 7–8, pp. 822–831, 2009.
- [78] F. J. Martínez, M. Canales, S. Izquierdo, M. A. Jiménez, and M. A. Martínez, "Finite element implementation and validation of wear modelling in sliding polymer–metal contacts," *Wear*, vol. 284, pp. 52–64, 2012.
- [79] S. A. Bochkareva *et al.*, "Simulation of Frictional Wear with Account of Temperature for PolymerComposites," *Phys. Mesomech.*, vol. 23, no. 2, pp. 147–159, 2020, doi: 10.1134/S102995992002006X.
- [80] M. K. Omar, a G. Atkins, and J. K. Lancaster, "The role of crack resistance parameters in polymer wear," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 2, pp. 177–195, 2000, doi: 10.1088/0022-3727/19/2/007.
- [81] M. Choudhury and I. M. Hutchings, "The effects of irradiation and ageing on the abrasive wear resistance of ultra high molecular weight polyethylene," *Wear*, vol. 203–204, pp. 335–340, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07364-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07364-4).
- [82] F. Yang and V. Hlavacek, "Improvement of PVC wearability by addition of additives," *Powder Technol.*, vol. 103, no. 2, pp. 182–188, 1999, doi: 10.1016/S0032-5910(99)00026-1.
- [83] J. M. Durand, M. Vardavoulias, and M. Jeandin, "Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites," *Wear*, vol. 181–183, no. PART 2, pp. 833–839, 1995, doi: 10.1016/0043-1648(95)90203-1.
- [84] J. J. Rajesh and J. Bijwe, "Influence of fillers on the low amplitude oscillating wear behaviour of polyamide 11," *Wear*, vol. 256, no. 1–2, pp. 1–8, 2004, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00200-

X.

- [85] Pıhtılı Hasim and Tosun Nihat, "Investigation of the wear behaviour of a glass-fiber-reinforced composite and plain polyester resin," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, pp. 367–370, 2002.
- [86] N. Chand, A. Naik, and S. Neogi, "Three-body abrasive wear of short glass fibre polyester composite," *Wear*, vol. 242, no. 1–2, pp. 38–46, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00398-7.
- [87] H. Sumithra and B. Sidda Reddy, "A review on tribological behaviour of natural reinforced composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 37, no. 5, pp. 349–353, 2013, doi: 10.1177/0731684417747742.
- [88] M. Kurokawa, Y. Uchiyama, T. Iwai, and S. Nagai, "Performance of plastic gear made of carbon fiber reinforced polyamide 12," *Wear*, vol. 254, no. 5–6, pp. 468–473, 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00020-6.
- [89] O. Jacobs, R. Jaskulka, F. Yang, and W. Wu, "Sliding wear of epoxy compounds against different counterparts under dry and aqueous conditions," *Wear*, vol. 256, no. 1–2, pp. 9–15, 2004, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00196-0.
- [90] A. A. El-Sayed, M. G. El-Sherbiny, A. S. Abo-El-Ezz, and G. A. Aggag, "Friction and wear properties of polymeric composite materials for bearing applications," *Wear*, vol. 184, no. 1, pp. 45–53, 1995, doi: 10.1016/0043-1648(94)06546-2.
- [91] J. H. Jia, H. D. Zhou, S. Q. Gao, and J. M. Chen, "A comparative investigation of the friction and wear behavior of polyimide composites under dry sliding and water-lubricated condition," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 356, no. 1–2, pp. 48–53, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00052-2.
- [92] K. Friedrich, "Polymer composites for tribological applications," *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–39, 2018.
- [93] C. J. Schwartz and S. Bahadur, "Studies on the tribological behavior and transfer film-counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles," *Wear*, vol. 237, no. 2, pp. 261–273, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(99)00345-2.
- [94] J. C. Lin, "Compression and wear behavior of composites filled with various nanoparticles," *Compos. Part B Eng.*, vol. 38, no. 1, pp. 79–85, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.compositesb.2006.03.012.
- [95] W. Zhang, J. Zhang, and G. Li, "Microseismic migration by semblance-weighted stacking and interferometry," *SEG Houst. 2013 Annu. Meet.*, pp. 2045–2049, 2013.
- [96] P. Werner *et al.*, "Tribological behaviour of carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone)," *Wear*, vol. 257, no. 9–10, pp. 1006–1014, 2004, doi: 10.1016/j.wear.2004.07.010.
- [97] L. C. Zhang, I. Zarudi, and K. Q. Xiao, "Novel behaviour of friction and wear of epoxy composites reinforced by carbon nanotubes," *Wear*, vol. 261, no. 7–8, pp. 806–811, 2006, doi: 10.1016/j.wear.2006.01.033.
- [98] B. Wetzal, F. Hauptert, K. Friedrich, M. Q. Zhang, and M. Z. Rong, "Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 1919–1927, 2002, doi: 10.1002/pen.11084.
- [99] M. H. Cho and S. Bahadur, "Study of the tribological synergistic effects in nano CuO-filled and fiber-reinforced polyphenylene sulfide composites," *Wear*, vol. 258, no. 5–6, pp. 835–845,





- 2005, doi: 10.1016/j.wear.2004.09.055.
- [100] Z. Zhang, C. Breidt, L. Chang, F. Hauptert, and K. Friedrich, "Enhancement of the wear resistance of epoxy: Short carbon fibre, graphite, ptfе and nano-tio2," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 12, pp. 1385–1392, 2004, doi: 10.1016/j.compositesa.2004.05.005.
- [101] L. Chang and Z. Zhang, "Tribological properties of epoxy nanocomposites. Part II. A combinative effect of short carbon fibre with nano-TiO2," *Wear*, vol. 260, no. 7–8, pp. 869–878, 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.04.002.
- [102] L. Chang, Z. Zhang, C. Breidt, and K. Friedrich, "Tribological properties of epoxy nanocomposites I. Enhancement of the wear resistance by nano-TiO2 particles," *Wear*, vol. 258, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 141–148, 2005, doi: 10.1016/j.wear.2004.09.005.
- [103] C. Liu, J. Li, and H. Chen, "Cavitation erosion on solid polymers of polytetrafluoroethylene," *Tribol. Lett.*, vol. 47, no. 1, pp. 17–20, 2012, doi: 10.1007/s11249-012-9953-4.
- [104] S. Hattori and T. Itoh, "Cavitation erosion resistance of plastics," *Wear*, vol. 271, no. 7–8, pp. 1103–1108, 2011, doi: 10.1016/j.wear.2011.05.012.
- [105] R. Li, M. Qin, C. Liu, Z. Chen, X. Wang, and X. Qu, "Particle size distribution control and related properties improvements of tungsten powders by fluidized bed jet milling," *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 6, pp. 1603–1610, 2017, doi: 10.1016/j.apt.2017.04.002.
- [106] H. Böhm, S. Betz, and A. Ball, "The wear resistance of polymers," *Tribol. Int.*, vol. 23, no. 6, pp. 399–406, 1990, doi: 10.1016/0301-679X(90)90055-T.
- [107] M. S. Stechishin, A. V. Martinyuk, and Y. M. Bilik, "Cavitation and Erosion Resistance of Polymeric Materials," *J. Frict. Wear*, vol. 39, no. 6, pp. 491–499, 2018, doi: 10.3103/S1068366618060132.
- [108] T. Yamatogi, H. Murayama, K. Uzawa, K. Kageyama, and N. Watanabe, "Study on cavitation erosion of composite materials for marine propeller," *ICCM Int. Conf. Compos. Mater.*, 2009.
- [109] R. Guobys, Rodríguez, and L. Chernin, "Cavitation erosion of glass fibre reinforced polymer composites with unidirectional layup," *Compos. Part B Eng.*, vol. 177, no. July, p. 107374, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107374.
- [110] K. R. Gopi and R. Nagarajan, "Application of power ultrasound in cavitation erosion testing of nano-ceramic particle/polymer composites," *Solid State Phenom.*, vol. 136, pp. 191–204, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.136.191.
- [111] T. Kovačević *et al.*, "Reuse potential of functionalized thermoplastic waste as reinforcement for thermoset polymers: Mechanical properties and erosion resistance," *J. Compos. Mater.*, 2021, doi: 10.1177/00219983211037045.
- [112] R. D. Pourciau, "Case History: Internally Coated Completion Workstring Successes," *Proc. - SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, pp. 3005–3012, 2002, [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-1142266608&partnerID=tZOtx3y1>
- [113] I. Bordeasu, A. Circiumaru, M. O. Popoviciu, I. Lazar, R. Badarau, and I. Groza, "Cavitation erosion behavior on thin films of polymer blends deposited over bronze surfaces," *Mater. Plast.*, vol. 55, no. 3, pp. 286–290, 2018, doi: 10.37358/mp.18.3.5014.
- [114] W. Deng *et al.*, "A new methodology to prepare ceramic-organic composite coatings with good

- cavitation erosion resistance,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 44, no. February, pp. 115–119, 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.018.
- [115] T. Deplancke, O. Lame, J. Y. Cavaille, M. Fivel, M. Riondet, and J. P. Franc, “Outstanding cavitation erosion resistance of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) coatings,” *Wear*, vol. 328–329, pp. 301–308, 2015, doi: 10.1016/j.wear.2015.01.077.
- [116] R. Yang, X. Chen, Y. Tian, H. Chen, N. Boshkov, and H. Li, “An attempt to improve cavitation erosion resistance of UHMWPE coatings through enhancing thermal conductivity via the incorporation of copper frames,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 425, no. August, p. 127705, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127705.
- [117] I. Lazar, I. Bordeasu, A. Circiumaru, I. Mitelea, and L. S. Bocii, “Behavior of polymer thin films deposited on bronze surfaces at cavitation erosion,” *Rev. Chim.*, vol. 69, no. 10, pp. 2921–2927, 2018, doi: 10.37358/rc.18.10.6654.
- [118] K. J. Kurzydłowski and M. Lewandowska, *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.
- [119] H. Zhang, H. Zhang, L. Yun Zhou, C. Eger, and Z. Zhang, “Abrasive wear of transparent polymer coatings: Considered in terms of morphology and surface modification of nanoparticles,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 88, pp. 151–157, 2013, doi: 10.1016/j.compscitech.2013.08.024.
- [120] H. Zhang *et al.*, “Wear-resistant and transparent acrylate-based coating with highly filled nanosilica particles,” *Tribol. Int.*, vol. 43, no. 1–2, pp. 83–91, 2010, doi: 10.1016/j.triboint.2009.05.022.
- [121] A. R. Phani and S. Santucci, “Multifunctional nanocomposite transparent UV-blocking films synthesized by sol-gel process for optical , automotive and aeronautic applications,” vol. 901, pp. 1–6, 2006.
- [122] F. Bauer, R. Flyunt, K. Czihal, M. R. Buchmeiser, H. Langguth, and R. Mehnert, “Nano/micro particle hybrid composites for scratch and abrasion resistant polyacrylate coatings,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, no. 5, pp. 493–498, 2006, doi: 10.1002/mame.200600034.
- [123] H. Naderi-Samani, R. Shoja Razavi, M. R. Loghman-Estarki, and M. Ramazani, “The effects of organoclay on the morphology and mechanical properties of PAI/clay nanocomposites coatings prepared by the ultrasonication assisted process,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 38, pp. 306–316, 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.03.009.
- [124] P. KAMONWANON *et al.*, “SiO<sub>2</sub>-nanocomposite film coating of CAD/CAM composite resin blocks improves surface hardness and reduces susceptibility to bacterial adhesion,” *Dent. Mater. J.*, vol. 36, no. 1, pp. 88–94, 2017, doi: 10.4012/dmj.2016-135.
- [125] F. Bauer *et al.*, “Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 5a: Application of mass spectroscopy and atomic force microscopy to the characterization of silane-modified silica surface,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 205, no. 12, pp. 1587–1593, 2004, doi: 10.1002/macp.200400156.
- [126] S. Zhou, L. Wu, J. Sun, and W. Shen, “The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 45, no. 1, pp. 33–42, 2002,

doi: 10.1016/S0300-9440(02)00085-1.

- [127] F. Bauer *et al.*, "UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles," *Prog. Org. Coatings*, vol. 60, no. 2, pp. 121–126, 2007, doi: 10.1016/j.porgcoat.2007.07.005.
- [128] Z. Zhou *et al.*, "The role of the tribofilm and roll-like debris in the wear of nanoscale nitride PVD coatings," *Wear*, vol. 263, no. 7-12 SPEC. ISS., pp. 1328–1334, 2007, doi: 10.1016/j.wear.2006.12.059.
- [129] M. Varenberg, G. Halperin, and I. Etsion, "Different aspects of the role of wear debris in fretting wear," *Wear*, vol. 252, no. 11–12, pp. 902–910, 2002, doi: 10.1016/S0043-1648(02)00044-3.
- [130] J. K. Lancaster, "223 Abrasive Wear of Polymers\*," *Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 223–239, 1969.
- [131] M. Vaziri, R. T. Spurr, and F. H. Stott, "An investigation of the wear of polymeric materials," *Wear*, vol. 122, no. 3, pp. 329–342, 1988, doi: 10.1016/0043-1648(88)90018-X.
- [132] C. Lhymn, K. E. Tempelmeyer, and P. K. Davis, "The abrasive wear of short fibre composites," *Composites*, vol. 16, no. 2, pp. 127–136, 1985, doi: 10.1016/0010-4361(85)90619-6.
- [133] T. Ogi, R. Zuhijah, T. Iwaki, and K. Okuyama, "Recent progress in nanoparticle dispersion using bead mill," *KONA Powder Part. J.*, vol. 2017, no. 34, pp. 3–23, 2017, doi: 10.14356/kona.2017004.
- [134] D. N. Bikiaris, A. Vassiliou, E. Pavlidou, and G. P. Karayannidis, "Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by melt mixing," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 9, pp. 1965–1978, 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.03.008.
- [135] Y. Hwang *et al.*, "Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids," *Powder Technol.*, vol. 186, no. 2, pp. 145–153, 2008, doi: 10.1016/j.powtec.2007.11.020.
- [136] Q. Lan, F. Yang, S. Zhang, S. Liu, J. Xu, and D. Sun, "Synergistic effect of silica nanoparticle and cetyltrimethyl ammonium bromide on the stabilization of O/W emulsions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 302, no. 1–3, pp. 126–135, 2007, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.02.010.
- [137] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, and V. M. Muller, "The Derjaguin—Landau—Verwey—Overbeek (DLVO) Theory of Stability of Lyophobic Colloids," in *Surface Forces*, 1987, pp. 293–310. doi: 10.1007/978-1-4757-6639-4\_8.
- [138] B. Derjaguin, "A theory of interaction of particles in presence of electric double layers and the stability of lyophobic colloids and disperse systems," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 43, no. 1–4, pp. 1–14, 1993, doi: 10.1016/0079-6816(93)90010-S.
- [139] D. J. Shaw, "Colloid & Surface Chemistry," p. 315, 1992, doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [140] S. Yoda *et al.*, "Preparation of a platinum and palladium/polyimide nanocomposite film as a precursor of metal-doped carbon molecular sieve membrane via supercritical impregnation," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 12, pp. 2363–2368, 2004, doi: 10.1021/cm0349250.
- [141] A. Mayer and M. Antonietti, "Investigation of polymer-protected noble metal nanoparticles by transmission electron microscopy: control of particle morphology and shape," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 276, no. 9, pp. 769–779, 1998, doi: 10.1007/s003960050309.
- [142] E. Bourgeat-Lami and J. Lang, "Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion

- Polymerization in Polar Media,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 210, no. 2, pp. 281–289, 1999, doi: 10.1006/jcis.1998.5939.
- [143] J.-L. Luna-Xavier, A. Guyot, and E. Bourgeat-Lami, “Synthesis and Characterization of Silica/Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposite Latex Particles through Emulsion Polymerization Using a Cationic Azo Initiator,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 250, no. 1, pp. 82–92, 2002, doi: 10.1006/jcis.2002.8310.
- [144] P. D. Castrillo, D. Olmos, D. R. Amador, and J. González-Benito, “Real dispersion of isolated fumed silica nanoparticles in highly filled PMMA prepared by high energy ball milling,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 308, no. 2, pp. 318–324, 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.01.022.
- [145] C. Schilde, I. Kampen, and A. Kwade, “Dispersion kinetics of nano-sized particles for different dispersing machines,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 11, pp. 3518–3527, 2010, doi: 10.1016/j.ces.2010.02.043.
- [146] C. Schilde, C. Mages-Sauter, A. Kwade, and H. P. Schuchmann, “Efficiency of different dispersing devices for dispersing nanosized silica and alumina,” *Powder Technol.*, vol. 207, no. 1–3, pp. 353–361, 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2010.11.019.
- [147] T. Isobe, Y. Hotta, and K. Watari, “Dispersion of nano- and submicron-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles by wet-jet milling method,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 192–195, 2008, doi: 10.1016/j.mseb.2007.09.072.
- [148] C. Sauter and H. P. Schuchmann, “High pressure for dispersing and deagglomerating nanoparticles in aqueous solutions,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 30, no. 10, pp. 1401–1405, 2007, doi: 10.1002/ceat.200700115.
- [149] T. Gothsch *et al.*, “Effect of cavitation on dispersion and emulsification process in high-pressure microsystems (HPMS),” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 144, pp. 239–248, 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.01.034.
- [150] Q. I. Wang, H. Xia, and C. Zhang, “Preparation of Polymer/ Inorganic Nanoparticles Composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 9, pp. 1478–1488, 2001.
- [151] K. S. Suslick, “Sonochemistry,” *Science*, vol. 247, pp. 1439–1445, 1990, doi: 10.1126/science.247.4949.1439.
- [152] M. Battistella, M. Cascione, B. Fiedler, M. H. G. Wichmann, M. Quaresimin, and K. Schulte, “Fracture behaviour of fumed silica/epoxy nanocomposites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 12, pp. 1851–1858, 2008, doi: 10.1016/j.compositesa.2008.09.010.
- [153] A. Gardziella, L. A. Pilato, and A. Knop, *Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [154] J. Zeno W. Wicks Frank N. Jones, S. Peter Pappas, Douglas A. Wicks, *Organic Coatings: Science and Technology, 3rd Edition*. Wiley, 2007.
- [155] L. Pilato, *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [156] D. Li, X. Hu, Z. Huang, Y. Chen, H. Han, and C. Xiao, “Effect of several modifiers on the mechanical and tribological properties of phenol formaldehyde resin,” *High Perform. Polym.*, p. 095400831771031, 2017, doi: 10.1177/0954008317710317.

- [157] H.-D. W. CHEN-CHI M. MA, HAN-THING TSENG, "Blocked Diisocyanate Polyester-Toughened Novolak-Type Phenolic Resin: Synthesis, Characterization, and Properties of Composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, pp. 1119–1127, 1998.
- [158] N. M. Kumar, G. V. Reddy, S. V. Naidu, T. S. Rani, and M. C. S. Subha, "Mechanical Properties of Coir/Glass Fiber Phenolic Resin Based Composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 28, no. 21, pp. 2605–2613, 2009, doi: 10.1177/0731684408093092.
- [159] B. Derakhshandeh, A. Shojaei, and M. Faghihi, "Effects of rubber curing ingredients and phenolic-resin on mechanical, thermal, and morphological characteristics of rubber/phenolic-resin blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 6, pp. 3808–3821, Jun. 2008, doi: 10.1002/app.28034.
- [160] E. Papadopoulou and K. Chrissafis, "Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid," *Thermochim. Acta*, vol. 512, no. 1–2, pp. 105–109, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.TCA.2010.09.008.
- [161] Liu, Yanfang, G. Jungang, and Z. Rongzhen, "Thermal properties and stability of boron-containing phenol-formaldehyde resin formed from paraformaldehyde," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 77, no. 3, pp. 495–501, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00107-6.
- [162] H.-J. Song and Z.-Z. Zhang, "Study on the tribological behaviors of the phenolic composite coating filled with modified nano-TiO<sub>2</sub>," *Tribol. Int.*, vol. 41, no. 5, pp. 396–403, 2008.
- [163] H.-J. Song, Z.-Z. Zhang, and X. Men, "Effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface treatment on the tribological performance of phenolic composite coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 3767–3774, 2006.
- [164] F. Taheri-Behrooz, B. M. Maher, and M. M. Shokrieh, "Mechanical properties modification of a thin film phenolic resin filled with nano silica particles," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 96, pp. 411–415, 2015.
- [165] J. Brinell, "Way of determining the hardness of bodies and some applications of the same," *Tek. Tidskr.*, vol. 5, p. 69, 1900.
- [166] D. Tabor, *The hardness of metals*. Oxford university press, 2000.
- [167] S. J. Bull, "Nanoindentation of coatings," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 24, 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/24/R01.
- [168] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [169] M. F. Doerner and W. D. Nix, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *J. Mater. Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 601–609, 1986.
- [170] G. M. Pharr and A. Bolshakov, "Understanding nanoindentation unloading curves," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 10, pp. 2660–2671, 2002, doi: 10.1557/JMR.2002.0386.
- [171] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 01, pp. 3–20, 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [172] J. Menčík, "Uncertainties and errors in nanoindentation," in *Nanoindentation in Materials*





Science, IntechOpen, 2012.

- [173] A. C. Fischer-Cripps, "The Handbook of Nanoindentation," p. 60, 2009, doi: 10.1201/b12116.
- [174] A. S. M. I. H. Committee, *ASM Handbook: Mechanical testing and evaluation*. ASM International, 2000. [Online]. Available: <https://books.google.pl/books?id=kEZLAQAAIAAJ>
- [175] T. Chudoba and F. Richter, "Investigation of creep behaviour under load during indentation experiments and its influence on hardness and modulus results," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 148, no. 2–3, pp. 191–198, 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01340-8.
- [176] A. Flores, M. Naffakh, A. M. Díez-, F. Ania, and M. A. Gómez-fatou, "Evaluating the Reinforcement of Inorganic Fullerene-like Nanoparticles in Thermoplastic Matrices by Depth-sensing Indentation Evaluating the Reinforcement of Inorganic Fullerene-like Nanoparticles in Thermoplastic Matrices by Depth-sensing Indentation," 2013, doi: 10.1021/jp406513y.
- [177] B. Das, K. E. Prasad, U. Ramamurty, and C. N. R. Rao, "Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene," vol. 125705, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/12/125705.
- [178] A. K. Dutta and D. Penumadu, "Nanoindentation testing for evaluating modulus and hardness of single-walled carbon nanotube – reinforced," *J. Mater. Res.*, 2010.
- [179] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W. Zhang, "Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites," *Polymer (Guildf)*, pp. 7214–7222, 2004.
- [180] A. M. Díez-pascual, M. A. Gómez-fatou, and F. Ania, "Nanoindentation in polymer nanocomposites," *J. Prog. Mater. Sci.*, vol. 67, pp. 1–94, 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002.
- [181] B. J. Briscoe, L. Fiori, and E. Pelillo, "Nano-indentation of polymeric surfaces," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 19, pp. 2395–2405, 1998, doi: 10.1088/0022-3727/31/19/006.
- [182] G. Hochstetter, A. Jimenez, and J. L. Loubet, "Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 38, no. 5–6, pp. 681–692, 1999, doi: 10.1080/00222349908248131.
- [183] M. Olek, K. Kempa, S. Jurga, and M. Giersig, "Nanomechanical Properties of Silica-Coated Multiwall Carbon NanotubesPoly(methyl methacrylate) Composites," *Langmuir*, vol. 21, no. 7, pp. 3146–3152, Mar. 2005, doi: 10.1021/la0470784.
- [184] C. Klapperich, K. Komvopoulos, and L. Pruitt, "Nanomechanical Properties of Polymers Determined From Nanoindentation Experiments," *J. Tribol.*, vol. 123, no. 3, pp. 624–631, 2000, doi: 10.1115/1.1330736.
- [185] G. Z. Voyiadjis and L. Malekmoie, "Variation of the strain rate during CSM nanoindentation of glassy polymers and its implication on indentation size effect," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, no. 21, pp. 2179–2187, 2016, doi: 10.1002/polb.24127.
- [186] M. Hardiman, T. J. Vaughan, and C. T. McCarthy, "The effects of pile-up, viscoelasticity and hydrostatic stress on polymer matrix nanoindentation," *Polym. Test.*, vol. 52, pp. 157–166, 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.003.



- [187] G. Feng and A. H. W. Ngan, "Effects of Creep and Thermal Drift on Modulus Measurement Using Depth-sensing Indentation," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 660–668, 2002, doi: 10.1557/JMR.2002.0094.
- [188] G. M. Pharr, E. G. Herbert, and Y. Gao, "The Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 271–292, 2010, doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104456.
- [189] A. C. Fischer-Cripps, "Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 14, pp. 4153–4165, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018>.
- [190] S. Guha, S. Sangal, and S. Basu, "Finite Element studies on indentation size effect using a higher order strain gradient theory," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 50, no. 6, pp. 863–875, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2012.10.017>.
- [191] A. C. M. Chong and D. C. C. Lam, "Strain gradient plasticity effect in indentation hardness of polymers," *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 10, pp. 4103–4110, 1999, doi: 10.1557/JMR.1999.0554.
- [192] B. N. Lucas, W. C. Oliver, G. M. Pharr, and J. L. Loubet, "Time dependent deformation during indentation testing in Thin Films: Stresses and Mechanical Properties VI, edited by WW Gerberich, H," in *Gao, JE. Sundgren, and SP Baker (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 436, Pittsburgh, PA, 1997)*, p. 233.
- [193] S. M. Han, E. P. Guyer, and W. D. Nix, "Extracting thin film hardness of extremely compliant films on stiff substrates," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 10, pp. 3221–3224, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.167>.
- [194] B. Zhou and B. C. Prorok, "A new paradigm in thin film indentation," *J. Mater. Res.*, vol. 25, no. 9, pp. 1671–1678, 2010, doi: 10.1557/JMR.2010.0228.
- [195] S. Bec, A. Tonck, and J. L. Loubet, "A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments," *Philos. Mag.*, vol. 86, no. 33–35, pp. 5347–5358, 2006, doi: 10.1080/14786430600660856.
- [196] R. Saha and W. D. Nix, "Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 23–38, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00328-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00328-7).
- [197] J. Hay and B. Crawford, "Measuring substrate-independent modulus of thin films," *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 6, pp. 727–738, 2011, doi: 10.1557/jmr.2011.8.
- [198] "PN-EN ISO 14577-1: Instrumentalna próba wciskania wgłębnika do określania twardości i innych własności materiałów -- Część 4: Metoda badania metalowych i niemetalowych powłok."
- [199] F. Mohs, F. Mohs, and W. Haidinger, *Treatise on mineralogy, or, The natural history of the mineral kingdom*. Edinburgh: Printed for A. Constable; London:, 1825. doi: 10.5962/bhl.title.25980.
- [200] H. Kuhn and D. Medlin, "Scratch Testing," in *ASM Handbook, Mechanical Testing and Evaluation, Volume 8*, 2000.
- [201] H. O'Neill, *Hardness Measurement of Metals and Alloys*. Chapman & Hall, 1967. [Online]. Available: [https://books.google.pl/books?id=rD%5C\\_mxAEACAAJ](https://books.google.pl/books?id=rD%5C_mxAEACAAJ)

- [202] B. J. Briscoe, E. Pelillo, F. Ragazzi, and S. K. Sinha, "Scratch deformation of methanol plasticized poly(methylmethacrylate) surfaces," *Polymer (Guildf.)*, vol. 39, no. 11, pp. 2161–2168, 1998, doi: 10.1016/S0032-3861(97)00493-X.
- [203] B. J. Briscoe, E. Pelillo, and S. K. Sinha, "Scratch hardness and deformation maps for polycarbonate and polyethylene," *Polym. Eng. & Sci.*, vol. 36, no. 24, pp. 2996–3005, 1996.
- [204] K. L. Johnson and K. L. Johnson, *Contact mechanics*. Cambridge university press, 1987.
- [205] F. Lei *et al.*, "Scratch behavior of epoxy coating containing self-assembled zirconium phosphate smectic layers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 112, pp. 252–263, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.02.020.
- [206] X. Li *et al.*, "Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 11, pp. 1416–1423, 2004, doi: 10.1088/0957-4484/15/11/005.
- [207] M. J. Adams, A. Allan, B. J. Briscoe, P. J. Doyle, D. M. Gorman, and S. A. Johnson, "An experimental study of the nano-scratch behaviour of poly (methyl methacrylate)," *Wear*, vol. 250–251, pp. 1579–1583, 2001, doi: 10.1016/S0043-1648(01)00798-0.
- [208] D. – 20 (ASTM), "Standard Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coatings and Plastics Using an Instrumented Scratch Machine 1," vol. i, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1520/D7027-13.2.
- [209] T. Datasheet, "PHENODUR PR 411 / 75B".
- [210] Evonik, "AEROSIL - Fumed Silica Technical Overview," pp. 1–104, 2015, [Online]. Available: <http://www.aerosil.com/shttps://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf>
- [211] H. Maciejewski, I. Dąbek, and B. Marciniak, "Silanowe środki wiążące," *Polimery*, vol. 49, no. 10, 2004.
- [212] "AEROSIL ® R 9200 Hydrophobic fumed silica." Evonik Gmbh, 2016.
- [213] "Specification for Casing and Tubing ISO 11960 : 2004 , Petroleum and natural gas for wells," 2006.
- [214] "AEROSIL ® R 9200 to Improve the Scratch Resistance of Paint and Coating Systems - Technical Information 1284."
- [215] L. Lin and A. K. Schlarb, "Development and optimization of high-performance PEEK/CF/Nanosilica hybrid composites," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 32, no. 8, pp. 3150–3159, 2021, doi: 10.1002/pat.5327.
- [216] "ASTM. G32-10 Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus." 2010.
- [217] F. Taheri-Behrooz, B. Memar Maher, and M. M. Shokrieh, "Mechanical properties modification of a thin film phenolic resin filled with nano silica particles," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 96, no. PB, pp. 411–415, 2015, doi: 10.1016/j.commat.2014.08.042.
- [218] M. S. Reid, T. C. Stimpson, E. Niinivaara, M. Villalobos, and E. D. Cranston, "Comparing Soft Semicrystalline Polymer Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals and Fumed Silica," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 1, pp. 220–230, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b03836.

- [219] L. Lin and A. K. Schlarb, "Development and optimization of high-performance PEEK/CF/Nanosilica hybrid composites," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 32, no. 8, pp. 3150–3159, 2021, doi: 10.1002/pat.5327.
- [220] M. A. Bahattab, V. Garca-Pacios, J. Donate-Robles, and J. M. Martn-Martnez, "Comparative properties of hydrophilic and hydrophobic fumed silica filled two-component polyurethane adhesives," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 303–315, 2012, doi: 10.1163/016942411X576509.
- [221] H. Chakraborty, A. Sinha, N. Mukherjee, D. Ray, and P. Protim Chattopadhyay, "A study on nanoindentation and tribological behaviour of multifunctional ZnO/PMMA nanocomposite," *Mater. Lett.*, vol. 93, pp. 137–140, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2012.11.075.
- [222] R. Browning, H. Sue, R. Minkwitz, and P. Charoensirisomboon, "Effects of Acrylonitrile Content and Molecular Weight on the Scratch Behavior of Styrene-Acrylonitrile Random Copolymers," 2011, doi: 10.1002/pen.
- [223] S. Gürgen, "Wear performance of UHMWPE based composites including nano-sized fumed silica," *Compos. Part B Eng.*, vol. 173, no. May, p. 106967, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.106967.
- [224] "SÄKAPHEN® Si 14 E Product Data Sheet," *SÄKAPHEN GmbH*. 2016.
- [225] M. S. Islam, L. Tong, and P. J. Falzon, "Influence of metal surface preparation on its surface profile, contact angle, surface energy and adhesion with glass fibre prepreg," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 51, pp. 32–41, 2014, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2014.02.006.
- [226] A. Leyland and A. Matthews, "Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 177–178, pp. 317–324, 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.011.
- [227] A. Leyland and A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour," *Wear*, vol. 246, no. 1–2, pp. 1–11, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
- [228] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, and H. Poláková, "Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 154, no. 2–3, pp. 304–313, 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01714-5.
- [229] Z. Z. Wang, P. Gu, X. P. Wu, H. Zhang, Z. Zhang, and M. Y. M. Chiang, "Micro/nano-wear studies on epoxy/silica nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 79, pp. 49–57, 2013, doi: 10.1016/j.compscitech.2013.02.010.
- [230] Z. Z. Wang, P. Gu, Z. Zhang, L. Gu, and Y. Z. Xu, "Mechanical and tribological behavior of epoxy/silica nanocomposites at the micro/nano scale," *Tribol. Lett.*, vol. 42, no. 2, pp. 185–191, 2011, doi: 10.1007/s11249-011-9762-1.
- [231] L. Wu, Z. Zhang, M. Yang, J. Yuan, X. Men, and F. Guo, "A comparative study on wear and friction characteristics of phenolic composite coatings filled with different morphologies ZnO," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 30, no. 5, pp. 1173–1181, 2019, doi: 10.1002/pat.4548.
- [232] "AEROSIL® Fumed Silica - Product Overview".
- [233] S. Zhou, X. Chen, R. Huang, Y. Lin, and X. Ye, "Interfacial treatment-induced high-strength

plant fiber/phenolic resin composite,” *Front. Mater.*, vol. 9, no. November, pp. 1–7, 2022, doi: 10.3389/fmats.2022.1072249.

[234] D. G. Dixon, “Silane adhesion promoters,” *Handb. Adhes. Second Ed.*, pp. 462–463, 2005, doi: 10.1002/0470014229.ch17.

[235] E. M. Hotze, T. Phenrat, and G. V. Lowry, “Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment,” *J. Environ. Qual.*, vol. 39, no. 6, pp. 1909–1924, 2010, doi: 10.2134/jeq2009.0462.

## Spis rysunków

rys. 2.1. Schemat zabiegu szczelinowania hydraulicznego. Opracowano na podstawie [34].	24
rys. 2.2. Powłoka rury wydobywczej zdegradowana na skutek wielokrotnych interwencji serwisowych w odwiercie. Zdjęcie wykonane dzięki uprzejmości pracowników PGNiG.	25
rys. 3.1. Zależność pomiędzy impedancją akustyczną próbki, a maksymalnymi obciążeniami powierzchni na skutek implodujących pęcherzyków kawitacyjnych. Oznaczenia: EP-żywica epoksydowa, PP-polipropylen, HDPE-polietylen o wysokiej gęstości, PA66-poliamid 66, Al-aluminium, SS-stal niskowęglowa o wytrzymałości na rozciąganie >400MPa. Opracowanie własne na bazie [104].	41
rys. 4.1. Kohezja pary nanocząstek oraz energia potencjalna dyspersji według teorii DLVO. $V_A$ - oddziaływania van der Waalsa, $V_R$ – elektrostatyczne odpychające oddziaływania podwójnej warstwy elektrycznej, $V_S$ – oddziaływania odpychające między powłokami elektronowymi wynikające z zakazu Pauliego, $V_T$ – całkowita energia potencjalna wynikająca z powyższych oddziaływań, $H$ - odległość pomiędzy cząstkami. Opracowanie własne na podstawie [235].	47
rys. 5.1. Wyidealizowana struktura żywicy nowolakowej. Opracowanie własne.	52
rys. 5.2. Wyidealizowana struktura żywicy rezolowej na bazie p-krezolu. Opracowanie własne.	52
rys. 6.1. Przykładowa krzywa histerezy obciążenie-odkształcenie uzyskana podczas eksperymentu nanoindentacji. Na wykresie oznaczono kolejne etapy eksperymentu. Opracowanie własne.	57
rys. 6.2. Krzywa histerezy obciążenie-odkształcenie uzyskana w eksperymencie nanoindentacji z wyróżnieniem parametrów potrzebnych do określenia twardości oraz modułu Younga. Opracowanie własne.	58
rys. 6.3. Zbiór pomiarów funkcji kształtu wgłębnika (kolor czerwony) oraz krzywa wielomianowa 3-go stopnia dopasowana do punktów (kolor granatowy). Pomiar wykonano w próbce referencyjnej z krzemionki topionej. Opracowanie własne.	61
rys. 6.4. Metody pomiaru szerokości (W) i głębokości (D/H) zarysowania ukazane na jego przekroju poprzecznym. Opracowanie własne.	67
rys. 6.5. Wizualizacja powierzchni przenoszącej obciążenia w czasie testu zarysowania wgłębnikiem sferycznym. Opracowanie własne.	67
rys. 7.1. Schemat blokowy przedstawiający program badań.	71
rys. 8.1. Nanocząstki hydrofilowe – rys. a) i nanocząstki hydrofobowe – rys. b). Zdjęcia wykonane mikroskopem SEM, przy powiększeniu 10 kx.	73
rys. 8.2. Nanocząstki hydrofilowe – rys. a) i nanocząstki hydrofobowe – rys. b). Zdjęcia nanocząstek, wykonane mikroskopem SEM, przy powiększeniu 100 kx.	73
rys. 8.3. Zdyspergowane nanocząstki AEROSIL® 200 sfotografowane mikroskopem elektronowym. Zamieszczono dzięki uprzejmości firmy Evonic.	74
rys. 8.4. Wpływ zawartości nanocząstek hydrofobowych niemodyfikowanych (R 812S) i modyfikowanych strukturalnie (R 8200) na lepkość gumy silikonowej RTV-2C. Zamieszczono dzięki uprzejmości firmy Evonic.	74
rys. 9.1. Struktura kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu x2000.	

Nanocząstki roztwarzane za pomocą mieszadła magnetycznego – rys. a), nanocząstki roztwarzane z wykorzystaniem sonifikatora – rys. b).....	77
rys. 9.2. Zdjęcia kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu x10k. Struktura kompozytu z nanocząstkami roztwarzanymi mieszadłem magnetycznym – rys. a), oraz roztwarzane z wykorzystaniem sonifikatora – rys. b).....	78
rys. 9.3. Struktury kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu x100k. Struktura kompozytu z nanocząstkami roztwarzanymi mieszadłem magnetycznym – rys. a), oraz roztwarzane z wykorzystaniem sonifikatora – rys. b). W obu przypadkach widoczna jest struktura silnie związanych (spieczonych) agregatów. ....	78
rys. 9.4. Zdjęcia kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu x50k. Struktura kompozytu z nanocząstkami roztwarzanymi mieszadłem magnetycznym – rys. a), oraz roztwarzane z wykorzystaniem sonifikatora – rys. b). W obu przypadkach widoczna luźno związana struktura aglomeratów. ....	79
rys. 9.5. Zdjęcia kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem hydrofilowych, modyfikowanych strukturalnie nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu x9300.....	80
rys. 9.6. Zdjęcia kompozytu na bazie żywicy fenolowej z dodatkiem nanocząstek krzemionki wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym przy powiększeniu x68k. Struktura kompozytu z nanocząstkami hydrofilowymi – rys. a), oraz hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie – rys. b). ....	81
rys. 9.7. Wykres zależności twardości (H) oraz efektywnego modułu sprężystości ( $E_{eff}$ ) od głębokości kontaktu dla próbki bez nanocząstek. ....	83
rys. 9.8. Wykres zależności twardości (H) oraz efektywnego modułu sprężystości ( $E_{eff}$ ) od głębokości kontaktu dla próbki z nanocząstkami hydrofobowymi roztwarzanymi kawitacyjnie.....	83
rys. 9.9. Zależność głębokości zarysowania od siły docisku wgłębnika. Wykreślone krzywe są krzywymi uśrednionymi z trzech testów zarysowania dla każdej powłoki.....	85
rys. 10.1. Mieszadło magnetyczne wykorzystywane do mieszania rozpuszczalnika i nanocząstek z żywicą.....	87
rys. 10.2. Diagram czasowy obróbki cieplnej powłok fenolowych. ....	88
rys. 10.3. Zmiany obciążenia wgłębnika w czasie testu zarysowania powłoki. ....	89
rys. 11.1. Twardość powłok mierzona za pomocą nanoindentera.....	92
rys. 11.2 Moduł Younga powłok mierzony za pomocą nanoindentera. ....	93
rys. 11.3. Głębokość zarysowania w funkcji dystansu od miejsca pierwszego kontaktu wgłębnika z powierzchnią dla powłok z nanocząstkami hydrofilowymi. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 8% (próbka „A 8%”). Pomiar przeprowadzono po wykonaniu testu zarysowania. ...	94
rys. 11.4. Głębokość zarysowania w funkcji dystansu od miejsca pierwszego kontaktu wgłębnika z powierzchnią dla powłok z nanocząstkami hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie. Zawartość	



nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 20% (próbka „R 20%”). Pomiar przeprowadzono po wykonaniu testu zarysowania. ....	94
rys. 11.5. Siła tarcia w funkcji obciążenia wgłębnika dla powłok z nanocząstkami hydrofilowymi. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 8% (próbka „A 8%”). Pomiar wykonano w czasie testu zarysowania. ....	95
rys. 11.6. Współczynnik tarcia w funkcji obciążenia wgłębnika dla powłok z nanocząstkami hydrofilowymi. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 8% (próbka „A 8%”). Pomiar wykonano w czasie testu zarysowania. ....	95
rys. 11.7. Siła tarcia mierzona w funkcji obciążenia wgłębnika dla powłok z nanocząstkami hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 20% (próbka „R 20%”). Pomiar wykonano w czasie testu zarysowania. ....	96
rys. 11.8. Współczynnik tarcia w funkcji obciążenia wgłębnika dla powłok z nanocząstkami hydrofobowymi modyfikowanymi strukturalnie. Zawartość nanocząstek od 0% (próbka referencyjna) do 20% (próbka „R 20%”). Pomiar wykonano w czasie testu zarysowania. ....	96
rys. 11.9. Współczynnik tarcia przy obciążeniu od 10 do 20 mN dla nanocząstek hydrofilowych – rys. a), oraz hydrofobowych – rys. b). ....	97
rys. 11.10. Współczynnik tarcia przy obciążeniu od 80 do 90 mN dla nanocząstek hydrofilowych – rys. a), oraz hydrofobowych – rys. b). ....	98
rys. 11.11. Obrazy rys na powłoce z dodatkiem nanocząstek hydrofilowych. Zdjęcia wykonane zostały skaningowym mikroskopem elektronowym. Cyframi w kole oznaczone lokalizacje, które zostały powiększone i przedstawione na kolejnych rysunkach. ....	99
rys. 11.12. Powiększenie fragmentu zarysowania powłoki referencyjnej, w którym po raz pierwszy pojawia się odrywanie materiału (bruzdowanie przechodzi w zarysowanie). ....	99
rys. 11.13. Powiększone fragmenty zarysowania powłoki referencyjnej, w których: pojawiły się pęknięcia – rys. a) oraz wykruszenia powłoki na dnie zagłębienia – rys. b). ....	100
rys. 11.14. Powiększenie fragmentu zarysowania powłok o zawartości 1% - rys. a) i 2% nanocząstek hydrofilowych – rys. b), w którym po raz pierwszy pojawia się odrywanie materiału (bruzdowanie przechodzi w zarysowanie). ....	100
rys. 11.15. Powiększenie fragmentu zarysowania powłoki o zawartości 4% nanocząstek hydrofilowych, gdzie pojawiło się wykruszenie materiału spod przesuwanego się wgłębnika dla małych – rys. a) i dużych obciążeń – rys. b). ....	100
rys. 11.16. Zarysowania powłok z dodatkiem nanocząstek hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie. Zdjęcia wykonane zostały skaningowym mikroskopem elektronowym. Liczby przedstawiają lokalizacje, które w większym powiększeniu przedstawiono na kolejnych rysunkach. ....	101
rys. 11.17. Obrazy z zaznaczonych miejsc na rys. 11.16 przedstawiające szczegóły zarysowań dla powłoki referencyjnej - rys. a), zawierającej do 1% do 4% nanocząstek – rys. b) do rys. d). ....	102
rys. 11.18. Obrazy z zaznaczonych miejsc na rys. 11.16 przedstawiające szczegóły zarysowań dla powłoki zawierającej od 8% do 20% nanocząstek – rys. e) do rys. h). ....	103

rys. 11.19. Zmiany mierzonej głębokości w czasie testu ścieralności próbki referencyjnej (kolor zielony) oraz zaznaczona górna obwiednia (kolor czerwony). .....	103
rys. 11.20. Głębokość (górna obwiednia) uzyskana w teście ścieralności w funkcji liczby cykli dla próbki referencyjnej - rys. a), próbek zawierających 1-8% nanocząstek hydrofilowych - rys. b) – e) oraz próbek zawierających 1-20% - rys. f) - l). .....	104
rys. 11.21. Zależność pola powierzchni przekroju poprzecznego żłobienia powstałego w teście zużycia poprzez ścieranie powłok od zawartości nanocząstek <b>hydrofilowych</b> . Średnia wyliczona na podstawie trzech testów. Słupki błędów przedstawiają błąd standardowy. ....	105
rys. 11.22. Zależność pola powierzchni przekroju poprzecznego żłobienia powstałego w teście zużycia poprzez ścieranie powłok od zawartości nanocząstek <b>hydrofobowych modyfikowanych strukturalnie</b> . Średnia wyliczona na podstawie trzech testów. Słupki błędów przedstawiają błąd standardowy. ....	105
rys. 11.23. Widok miejsc zużycia spowodowanych ścieraniem, powłok zawierających nanocząstki hydrofilowe w ilości od 0% - rys. a) do 8% - rys. e). .....	107
rys. 11.24. Widok, miejsc zużycia spowodowanego ścieraniem, powłok zawierających nanocząstki hydrofobowe w ilości od 0% - rys. a) do 20% - rys. h). ....	108
rys. 11.25. Zmiany masy próbek powłok fenolowych w funkcji czasu działania obciążeń kawitacyjnych. ....	109
rys. 11.26. Zdjęcia makroskopowe powierzchni próbek powłok fenolowych poddanych testowi kawitacyjnemu. Powłoka referencyjna, zawierająca 2% nanocząstek hydrofilowych i zawierająca 16% nanocząstek hydrofobowych po czasie inkubacji – rys. a), c) i e) i po 20 min działania obciążeń kawitacyjnych – rys. b), d i f). ....	111
rys. 12.1. Wpływ dodatku 5% masowych nanocząstek niemodyfikowanych i modyfikowanych strukturalnie (R9200) na lepkość lakieru akrylowego przy różnych prędkościach ścinania (6 i 60 obrotów na minutę), zmierzone lepkościomierzem Brookfielda. Rysunek zamieszczono dzięki uprzejmości firmy Evonik [214]. ....	113
rys. 12.2. Zależność lepkości lakieru od szybkości ścinania wyznaczone dla lakieru bez dodatku nanocząstek, z dodatkiem 5% masowych nanocząstek niemodyfikowanych i modyfikowanych strukturalnie. Zmierzone przy użyciu lepkościomierza rotacyjnego Physica. Wykres zamieszczono dzięki uprzejmości firmy Evonik [214]. ....	113
rys. 12.3. Sposób określania pracy sprężystej ( $W_E$ ) jako pole powierzchni pod krzywą odciążania oraz pracy plastycznej ( $W_P$ ) jako pole powierzchni pomiędzy krzywymi obciążania i odciążania. Opracowanie własne. ....	117
rys. 12.4. Zależność współczynnika tarcia od maksymalnej głębokości bruzdy uzyskanej w teście zarysowania. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi: 0,95. ....	118
rys. 12.5. Zależność współczynnika H/E (twardość/moduł Younga) od maksymalnej głębokością bruzdy uzyskanej w teście zarysowania. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną	

zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi: -0,83.....119

rys. 12.6. Zależność współczynnika tarcia od wielkości ubytku (pole powierzchni przekroju bruzdy) uzyskanego w teście ścierania. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi: 0,66.....119

rys. 12.7. Zależność współczynnika H/E (twardość/moduł Younga) od wielkości ubytku (pole powierzchni przekroju bruzdy) uzyskanego w teście zużycia. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi: -0,72. ....120

rys. 12.8. Zależność maksymalnej głębokości bruzdy uzyskanej w teście zarysowania od wielkości ubytku (pole powierzchni przekroju bruzdy) uzyskanego w teście zużycia. Każdy punkt na wykresie reprezentuje inną próbkę (inną zawartość lub rodzaj nanocząstek). Zawartość nanocząstek została oznaczona dla każdej próbki. Wartość współczynnika korelacji liniowej dla tych parametrów wynosi: 0,74.....120

## Spis tabel

tab. 3.1 Przykłady modeli analitycznych uzależniających odporność ścierną od podstawowych parametrów materiałowych.....	31
tab. 3.2 Zależność współczynnika tarcia i tempa zużycia powierzchni kompozytu na bazie żywicy poliestrowej z dodatkiem 33% obj. włókien jutowych w zależności od kierunku ułożenia włókien. Testy wykonane przy podkrytycznej wartości współczynnika PV [90]. .....	37
tab. 3.3 Wpływ dodatku suchych smarów na właściwości mechaniczne i tribologiczne kompozytów na bazie poliimidów. Wyniki pomiarów zaczerpnięte z publikacji [91]. .....	37
tab. 3.4 Wyniki pomiaru odporności kawitacyjnej powszechnie używanych materiałów polimerowych. Na podstawie [106]. .....	42
tab. 9.1. Średnia oraz odchylenie standardowe pomiaru twardości oraz modułu sprężystości powłok fenolowych zawierających 6% nanocząstek krzemionki.....	84
tab. 9.2 Uśrednione z trzech pomiarów maksymalne głębokości zarysowania .....	85
tab. 10.1 Masowa zawartość nanocząstek w przygotowanej żywicy.....	88
tab. 11.1. Czasy inkubacji wyznaczone w testach degradacji kawitacyjnej powłok fenolowych: referencyjnej (Ref), z dodatkiem 2% nanocząstek hydrofilowych (A 2%) i z dodatkiem 16% nanocząstek hydrofobowych (R 16%). Zbadane na 2 próbkach każdego rodzaju powłoki. ....	109
tab. 12.1 Współczynnik korelacji liniowej Pearsona pomiędzy parametrami powłoki wyznaczonymi w eksperymentach nanoindentacji (twardość, moduł Younga, Indeks plastyczności, $H/E$ , $H^3/E^2$ ), zarysowania powłoki (współczynnik tarcia, głębokość zarysowania) i zużycia (wielkość ubytku w teście zużycia). Zielonym kolorem oznaczono wartości współczynnika świadczące o wysokiej korelacji. Wykresy zależności tych parametrów zostały pokazane na oddzielnych rysunkach w dalszej części pracy.....	118