

Marek BARA*

OCENA WPLYWU PRZYGOTOWANIA PODŁOŻA NA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE NANOCERAMICZNYCH WARSTW TLENKOWYCH

AN ESTIMATION OF THE INFLUENCE OF THE SUBSTRATE PREPARATION ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANOCERAMIC OXIDE LAYERS

Słowa kluczowe:

właściwości tribologiczne, warstwa tlenkowa, trawienie aluminium

Key words:

tribological properties, oxide layers, aluminum etching

Streszczenie

W artykule zostały przedstawione rezultaty badań tribologicznych warstw tlenkowych wytwarzanych na podłożu stopu aluminium o różnym stopniu przygotowania powierzchni we współpracy ślizgowej z tworzywem sztucznym. Utylitarным celem badań było ograniczenie niekorzystnego wpływu nierówności powierzchni warstwy tlenkowej w procesie zużywania ściernego tworzywa w skojarzeniu ślizgowym z warstwą. Cel ten osiągnięto poprzez określenie

* Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, Polska, tel. (32) 36-89-568.

wpływu przygotowania podłoża na kształtowanie topografii powierzchni oraz właściwości tribologiczne nanoceramicznych warstw tlenkowych. Badania tribologiczne przeprowadzono na stanowisku tarciovo-zużyciowym typu trzpień–płaszczyzna. Analiza wyników badań tribologicznych została uzupełniona badaniami morfologii powierzchni oraz badaniami stereometrycznymi wykonanymi przed i po teście tribologicznym. Wyniki badań wykazały znaczący wpływ przygotowania podłoża na kształtowanie topografii powierzchni i właściwości tribologiczne warstw powierzchniowych.

WPROWADZENIE

Proces elektrochemicznego utleniania aluminium i jego stopów należy do najbardziej optymalnych oraz najczęściej stosowanych procesów ochrony powierzchni aluminiowych. Warstwy tlenku aluminium wytwarzane metodami elektrochemicznymi charakteryzują się specyficzną, kolumnową strukturą [L. 1–3] oraz charakterystyczną morfologią powierzchni zależną od parametrów procesu wytwarzania [L. 4–7]. Proces anodowania twardego często stosowany jest celem zwiększania trwałości eksploatacyjnej elementów części maszyn wykonanych ze stopów aluminium, których powierzchnie współpracują z tworzywami sztucznymi w warunkach tarcia technicznie suchego. Najczęściej występującym rodzajem zużycia w takich skojarzeniach jest zużycie ściernie. Bardzo istotne zatem jest zastosowanie w skojarzeniach ślizgowych z tworzywami sztucznymi warstwy tlenkowej o równej powierzchni [L. 8–10]. Powierzchnie stopów aluminium, na którym wytwarza się warstwy tlenkowe są zwykle wstępnie trawione w różnych roztworach kwasów i zasad, stosując przy tym różny czas trawienia. Zastosowanie niekorzystnych warunków trawienia podłoża warstw tlenkowych w dużym stopniu może wpływać na znaczne zużycie partnera ślizgowego na pierwszym etapie współpracy. Celem ograniczenia niekorzystnego wpływu nierówności powierzchni na proces tarcia ślizgowego autor pracy zbadał wpływ przygotowania podłoża na kształtowanie topografii powierzchni oraz właściwości tribologiczne nanoceramicznych warstw tlenkowych wytworzonych w procesie anodowania twardego.

MATERIAŁY UŻYTE W BADANIACH

Obiektem badań były nanoceramiczne warstwy powierzchniowe wytworzone w procesie anodowania twardego metodą stałoprądową na stopie aluminium EN AW-5251. Warstwy te wykazują kolumnowo-włóknistą strukturę zorientowaną wzdłuż kierunku narastania warstw wskutek wpływu pola elektrycznego. Włókna warstw są ułożone w stosunku do siebie w sposób równoległy, tworząc pomiędzy sobą wolne przestrzenie, będące kanałem dla migracji jonów tlenu łączących się z materiałem anody w procesie elektrochemicznym. Zarówno

średnice włókien, jak wymiary przestrzeni między włóknami zależą od struktury podłoża, rodzaju elektrolitu oraz warunków prowadzenia procesu anodowania. Efektem nakładania się tych czynników są mikro- i nanopory występujące na powierzchni i w strukturze warstw. Mikropory powstają w wyniku zaburzeń w strukturze spowodowanej przeniesieniem wad podłoża na powierzchnię warstw oraz zakłóceń energetycznych procesu anodowania, natomiast nanopory powstają w wyniku styku włókien warstw i są obecne we wszystkich przekrojach poprzecznych włókien na całej grubości warstw. Istotą procesu anodowania twardego jest fakt, że kształtowanie nanoceramicznych warstw powierzchniowych następuje kosztem ubytku podłoża, dzięki czemu warstwy grubości 50 μm mają bardzo dobrą adhezję do podłoża. Charakterystyczną cechą nanoceramicznych warstw powierzchniowych jest różna ich twardość w zależności od odległości od podłoża. Najwyższą mikrotwardość uzyskuje się przy podłożu warstwy, natomiast najniższą przy powierzchni. Mikrotwardość warstw wytworzonych w procesie anodowania twardego zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do porowatości powierzchni i wynosi 3000–6000 MPa w zależności od zastosowanych parametrów procesu.

W badaniach przeprowadzono proces anodowania przy stałym ładunku elektrycznym 180 A·min, dla gęstości prądu 3 A/dm², w stałej temperaturze trójskładnikowego elektrolitu 303 K. Powierzchnie próbek przed anodowaniem były wstępnie trawione w różnym czasie i różnych substancjach. Celem oceny wpływu czasu trawienia i substancji trawiącej na kształtowanie topografii powierzchni oraz właściwości tribologiczne nanoceramicznych warstw tlenkowych próbki podzielono na dwie grupy. W pierwszej grupie powierzchnie stopu aluminium były trawione w 5% roztworze KOH przez 20, 40 sekund oraz 2, 5 i 20 minut (**Tabela 1**). W drugiej grupie powierzchnie stopu aluminium były trawione przy stałym czasie 2 minut, w 5% roztworach najczęściej używanych do trawienia aluminium substancjach: H₃PO₄, HF + HNO₃, NaOH, KOH. Do przygotowania powierzchni jednej z warstw użyto również 96% roztworu C₂H₅OH (**Tabela 2**).

Tabela 1. Warunki wytwarzania warstw grupy pierwszej

Table 1. Production conditions of the first group of layers

Cecha próbki	Czas procesu trawienia	Substancja trawiąca	Temperatura elektrolitu	Gęstość prądu anodowania
1C	20 sekund	5% roztwór KOH	303 K	3A/dm ²
2C	40 sekund			
3C	2 minuty			
4C	5 minut			
5C	10 minut			

Tabela 2. Warunki wytwarzania warstw grupy drugiej

Table 2. Production conditions of the second group of layers

Cecha próbki	Czas procesu trawienia	Substancja trawiąca	Temperatura elektrolitu	Gęstość prądu anodowania
1S	2 minuty	C ₂ H ₅ OH 95%	303 K	3A/dm ²
2S		H ₃ PO ₄ 5%		
3S		HF + HNO ₃ 5%		
4S		NaOH 5%		
5S		KOH 5%		

Po anodowaniu próbki z wytworzoną nanoceramiczną warstwą tlenkową były płukane w wodzie destylowanej przez 60 minut.

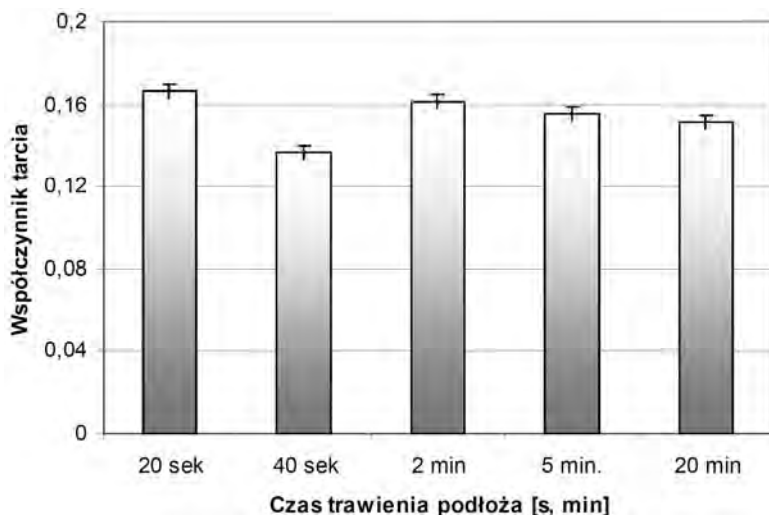
METODYKA BADAŃ

Badania tribologiczne przeprowadzono na stanowisku typu trzpień–płaszczyzna T-17. Powierzchnie nanoceramicznych warstw współpracowały z trzpieniem o średnicy ϕ 9 mm wykonanym z tworzywa PEEK-HPV. Ten wysokogatunkowy kompozyt składający się z tworzywa PEEK z dodatkiem PTFE, grafitu i włókien węglowych charakteryzuje się wysoką temperaturą pracy 523 K oraz niską przewodnością temperaturową 0, 25 W/K·m. Dodatek PTFE, grafitu i włókien węglowych do tworzywa PEEK zapewnia kompozytowi wysoką stabilność wymiarową $25 \cdot 10^6$ m/m·K, niską nasiąkliwość 0,14% przy wilgotności względnej powietrza 50% oraz zmniejszenie oporów ruchu w skojarzeniach ślizgowych. Kompozyt PEEK-HPV jest tworzywem o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, dużej sztywności i twardości oraz dobrej odporności na pełzanie i ścieranie. Dzięki tym cechom jest idealnym tworzywem do zastosowań w skojarzeniach ślizgowych.

Współpraca elementów była przeprowadzana w warunkach tarcia technicznie suchego, zachowując średnią prędkość poślizgu 0,2 m/s, nacisk 1 MPa, drogę tarcia 15 000 m. Wilgotność powietrza w laboratorium utrzymywana była zgodnie z zaleceniami noty technicznej VAMAS [L. 11] na poziomie $50 \pm 10\%$, a temperatura otoczenia na poziomie $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Pomiary intensywności zużycia masowego określano z wykorzystaniem wagi analitycznej WA30. Badania morfologii powierzchni powłok wykonywano elektronowym mikroskopem skaningowym Philips XL30, a topografii powierzchni nanoceramicznych warstw profilografometrem stykowym Form Talysurf Series 2.

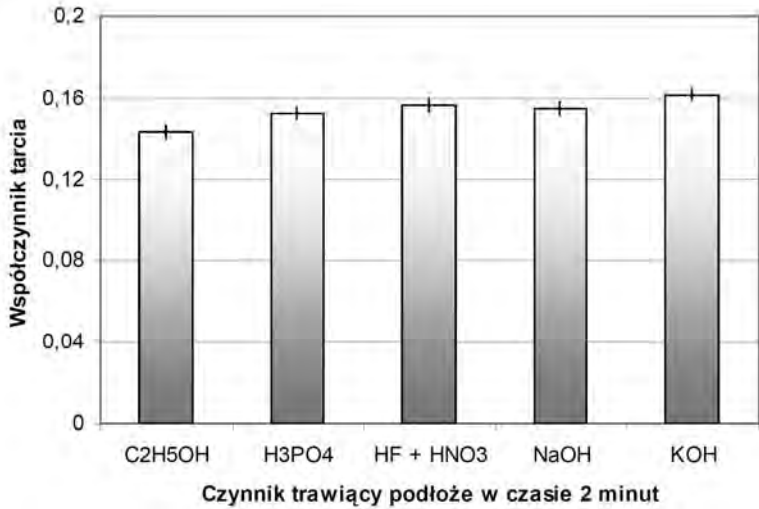
WYNIKI BADAŃ

Charakterystyki tribologiczne otrzymane w wyniku testów przedstawiają liniowy charakter współpracy nanoceramicznych warstw powierzchniowych z polimerem PEEK-HPV. Dla większości skojarzeń można zaobserwować stabilizację wartości współczynnika tarcia wynikającego z docierania badanych skojarzeń już po około 1–2 km, dla innych po około 4 km. Dla wszystkich skojarzeń wartość współczynnika tarcia była analizowana tylko z ustabilizowanej charakterystyki, która dla wszystkich badanych par zawierała się między 4–15 km. W oparciu o zależności wpływu czasu trawienia powierzchni EN AW-5251 oraz wpływu substancji trawiącej na wartość współczynnika tarcia oraz intensywność zużywania tworzywa można stwierdzić, iż zależności te mają zasadniczy wpływ na powyższe parametry tribologiczne. W przypadku pierwszej grupy warstw wytworzonych na stopie trawionym w 5% roztworze KOH wartości współczynnika tarcia wahały się w granicach 0,14–0,16 (**Rys. 1**). Najniższą wartość współczynnika tarcia wykazało skojarzenie nanoceramicznej warstwy wytwarzanej na podłożu trawionym przez 40 sekund ($\mu = 0,137$), najwyższą na podłożu trawionym przez 20 sekund ($\mu = 0,166$). W przypadku wpływu substancji trawiącej wartości współczynnika tarcia również wahały się w granicach 0,14–0,16 (**Rys. 2**). Najniższą wartość współczynnika tarcia wykazało skojarzenie nanoceramicznej warstwy na podłożu nietrawionym (C_2H_5OH) z tworzywem PEEK-HPV ($\mu = 0,143$), najwyższą wartość zanotowano dla warstwy wytwarzanej na podłożu trawionym w roztworze KOH ($\mu = 0,161$).



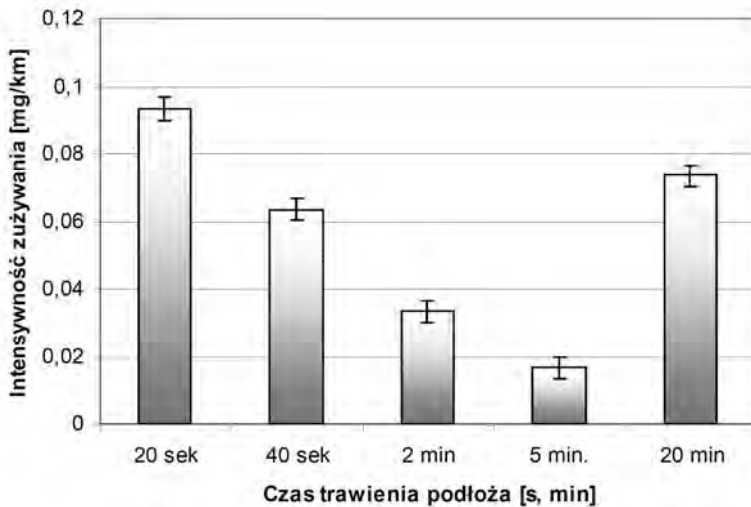
Rys. 1. Średnie wartości współczynnika tarcia skojarzenia PEEK-HPV – warstwy grupy pierwszej podczas pojedynczego testu

Fig. 1. The average values of the friction coefficient of couple PEEK-HPV – first layers group during a single test



Rys. 2. Średnie wartości współczynnika tarcia skojarzenia PEEK-HPV – warstwy grupy drugiej podczas pojedynczego testu

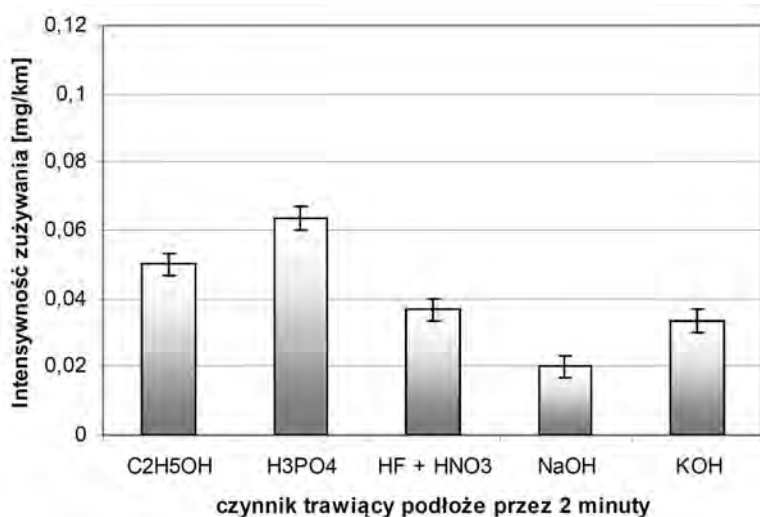
Fig. 2. The average values of the friction coefficient of couple PEEK-HPV – second layers group during a single test



Rys. 3. Średnie wartości intensywności zużycia tworzywa PEEK-HPV w skojarzeniu z warstwami grupy pierwszej podczas pojedynczego testu

Fig. 3. The average values of the wear intensity of PEEK-HPV, in combination with the first layers group during a single test

Wartości intensywności zużywania tworzywa PEEK-HPV w wyniku współpracy ślizgowej rozkładały się w sposób zdecydowanie bardziej wyraźny. W przypadku warstw wytworzonych na stopie trawionym w 5% roztworze KOH najwyższe zużycie tworzywa zanotowano dla warstwy trawionej przez 20 sekund (0,09333 mg/km), następnie dla warstwy trawionej przez 40 sekund (0,06333 mg/km) oraz przez 2 minuty (0,03333 mg/km), Dla warstwy trawionej przez 5 minut zanotowano najniższe wartości intensywności zużywania (0,01666 mg/km). Dla warstwy na podłożu trawionym 20 minut widoczne jest zdecydowane zwiększenie wartości zużycia tworzywa (0,07333 mg/km) (**Rys. 3**). W przypadku wpływu substancji trawiącej najwyższą wartość zużycia tworzywa zanotowano dla podłoża trawionego w roztworze H_3PO_4 (0,06333 mg/km), a najniższą dla podłoża trawionego w roztworze NaOH (0,02 mg/km). Warstwy wytwarzane na stopie trawionym w $HF + HNO_3$ oraz KOH wykazały podobne wartości zużycia tworzywa w skojarzeniu z tworzywem PEEK-HPV (0,03666 mg/km) oraz (0,03333 mg/km) (**Rys. 4**). Z powyższych badań wynika, iż największe znaczenie w przygotowaniu powierzchni przed anodowaniem stopów aluminium ma czas trawienia stopu.

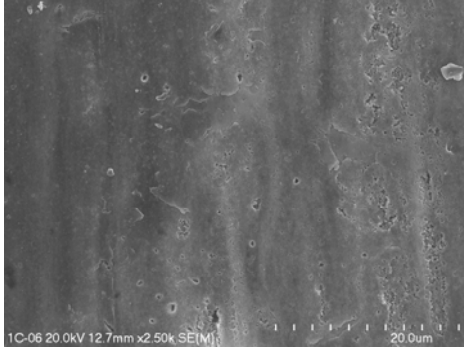


Rys. 4. Średnie wartości intensywności zużywania tworzywa PEEK-HPV w skojarzeniu z warstwami grupy drugiej podczas pojedynczego testu

Fig. 4. The average values of the wear intensity in PEEK-HPV, in combination with the second layers group during a single test

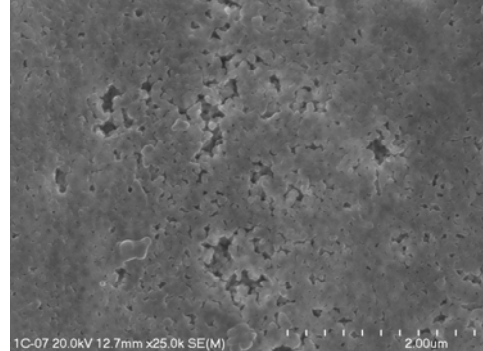
Obserwacja mikroskopowa warstw nanoceramicznych wykazała, że wraz ze zmianą czasu trawienia stopu aluminium zmienia się morfologia powierzchni warstw. Na warstwach wytworzonych na podłożu trawionym do 5 minut pod cienką warstwą pasywacyjną widoczne są pory o wymiarach nanometrycznych

(**Rys. 5**). Pory te stanowią kanały przewodności prądu i migracji jonów aluminium, wyrwanych z sieci krystalicznej podłoża.



Rys. 5a. Warstwy utworzone na podłożu trawionym w KOH przez 20 s, pow. 2500x

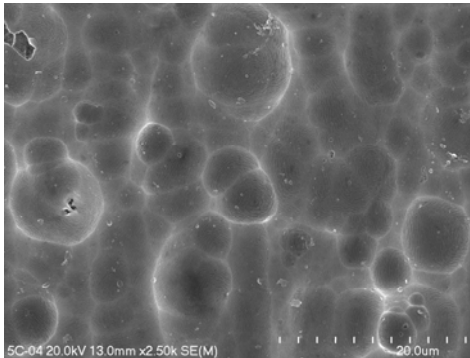
Fig. 5a. The layers formed on a substrate etched in KOH for 20 s, zoom 2500x



Rys. 5b. Warstwy utworzone na podłożu trawionym przez 20 s, pow. 25000x

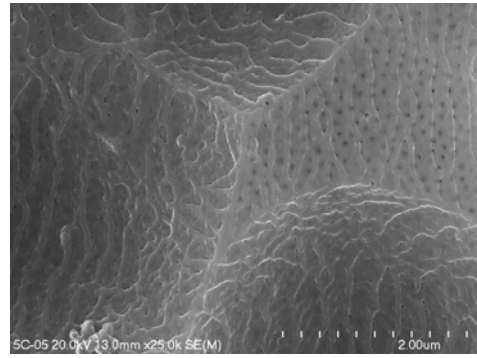
Fig. 5b. The layers formed on a substrate etched in KOH for 20 s, zoom 25000x

W warstwie wytwarzanej na podłożu trawionym przez 20 minut (**Rys. 6**) obserwacja mikroskopowa ujawniła oprócz nanometrycznych porów także lamelle przebiegające na całej powierzchni warstwy oraz kraterki o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, często stykające się ze sobą.



Rys. 6a. Warstwy utworzone na podłożu trawionym w KOH przez 20 min, pow. 2500x

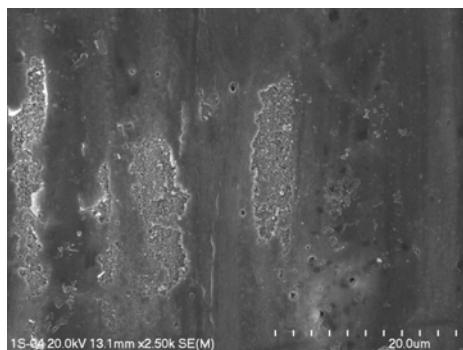
Fig. 6a. The layers formed on a substrate etched in KOH for 20 min, zoom 2500x



Rys. 6b. Warstwy utworzone na podłożu trawionym w KOH przez 20 min, pow. 25000x

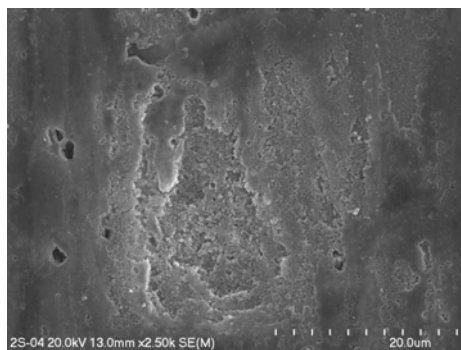
Fig. 6b. The layers formed on a substrate etched in KOH for 20 min, zoom 25000x

Analiza obrazów mikroskopowych powierzchni warstw wytworzonych na trawionym podłożu (H_3PO_4 , $HF + HNO_3$, $NaOH$, KOH) przez 2 minuty nie wykazała ani lameli, ani kraterów o rozmiarach mikrometrycznych (**Rys. 7**). Można zatem uznać, iż mikrometryczne kratery są efektem destrukcyjnego działania roztworów kwasów lub zasad na powierzchnię stopu w wyniku jego zbyt długiego trawienia (powyżej 5 minut) w tych roztworach. Na powierzchni warstw wytwarzanych na podłożu stopu nietrawionego (czyszczonego w C_2H_5OH) nie zaobserwowano również ani lameli, ani kraterów rozmiarów mikrometrycznych. Budowa warstwy wytworzonej na podłożu nietrawionym ma trochę inny charakter niż w przypadku warstwy na podłożu trawionym. Nanoceramiczna warstwa powierzchniowa w tym przypadku składa się z warstwy porowatej przykrytej cienką warstwą pasywacyjną. Średnia średnica nanoporów warstwy porowatej w miejscach nieprzykrytych przez warstwę pasywacyjną jest zbliżona do średnicy porów warstwy wytwarzanej na podłożu trawionym. W wyniku tarcia ślizgowego cienka warstwa pasywacyjna zostaje całkowicie usunięta, a spod filmu ślizgowego widoczne są tylko nanoelementy powierzchni tlenku.



Rys. 7a. Warstwy wytworzone na podłożu czyszczonym w C_2H_5OH przez 2 min, pow. 2500x

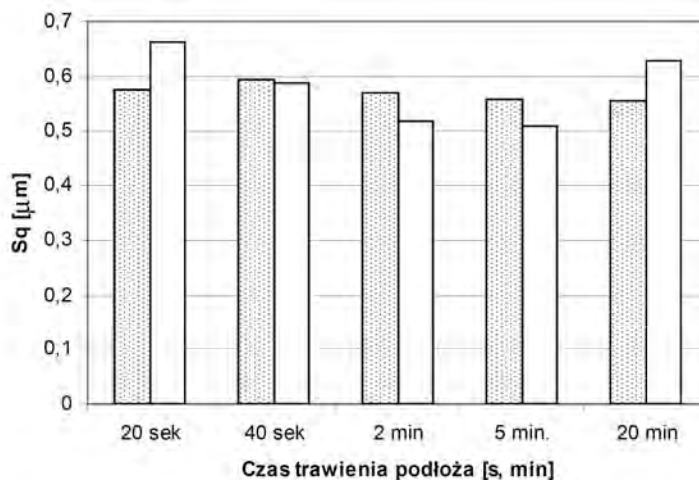
Fig. 7a. The layers formed on the substrate cleaned in C_2H_5OH for 2 min, zoom 2500x



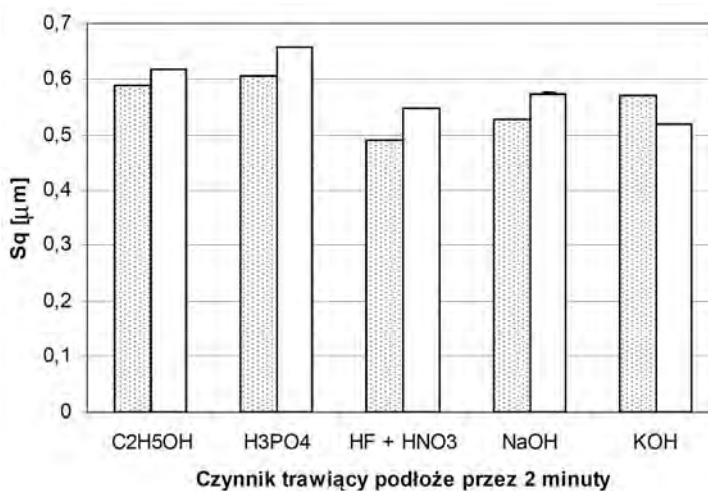
Rys. 7b. Warstwy wytworzone na podłożu trawionym w H_3PO_4 przez 2 min, pow. 2500x

Fig. 7b. The layers formed on the substrate cleaned in H_3PO_4 for 2 min, zoom 2500x

Badania stereometryczne nie wykazały większych różnic chropowatości powierzchni warstw wytwarzanych na podłożu trawionym według założonych parametrów (**Rys. 8, 9**).



Rys. 8. Średnie kwadratowe odchylenie chropowatości warstw grupy pierwszej
 Fig. 8. Root mean square roughness of the first layers group



Rys. 9. Średnie kwadratowe odchylenie chropowatości warstw grupy drugiej
 Fig. 9. Root mean square roughness of the second layers group

WNIOSKI

Zarówno mikroskopowe badania nanoceramicznych warstw, jak i testy tarcio-wo-zużyciowe wykazały, że zbyt długi proces trawienia podłoża przed wytworzeniem warstw (powyżej 5 minut) ma negatywny wpływ na właściwości tribologiczne współpracującego z nimi tworzywa sztucznego (wysoka wartość inten-

sywności zużywania). Warstwy wytwarzane na podłożu nietrawionym lub trawionym zbyt krótko (poniżej 40 sekund) wykazują z kolei większe wartości współczynnika tarcia w skojarzeniu z tworzywem sztucznym. Najkorzystniejsze wartości parametrów tribologicznych uzyskano dla warstwy współpracującej z tworzywem PEEK-HPV, której podłoże było trawione w roztworze NaOH w czasie 5 minut.

LITERATURA

1. Zaraska L., Sulka G., Jaskuła M.: Anodic alumina membranes with defined pore diameters and thicknesses obtained by adjusting the anodizing duration and pore opening/widening time, *J. Solid State Electrochem.* 15, 2011, 2427.
2. Zhao L., Wang J., Li Y., Wang C., Zhou F., Liu W.: Anodic aluminum oxide films formed in mixed electrolytes of oxalic and sulfuric acid and their optical constants, *Physica B: Physics of Condensed Matter* 405, 2010, 456.
3. Choi J., Sauer G., Nielsch K., Wehrspohn R.B., Gösele U.: *Chem. Mater.* 15, 2003, 776.
4. Jia Y., Zhou H., Luo P., Luo S., Chen J., Kuang Y.: Preparation and characteristics of well-aligned macroporous films on aluminum by high voltage anodization in mixed acid, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2006, 513.
5. Sulka G.D., Parkoła K.G.: Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 52, 2007, 1880.
6. Mikulskas I., Juodkazis S., Jagminas A., Meskinis S., Dumas J.G., Vaitkus J., Tomasiunas R.: Aluminium oxide film for 2D photonic structure: room temperature formation, *Optical Materials* 17, 2001, 343.
7. Mehmood M., Rauf A., Rasheed M. A., Saeed S., Akhter J.I., Ahmad J., Aslam M.: Preparation of transparent anodic alumina with ordered nanochannels by through-thickness anodic oxidation of aluminum sheet, *Materials Chemistry and Physics* 104, 2007, 306.
8. Kim H., Kim D., Lee W., Cho S.J., Hahn J.H., Ahn H.S.: Tribological Properties of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Film, *Surf. Coat. Technol.*, 205, 2010, 1431.
9. Hu N., Ge S., Fang L.: Tribological properties of nano-porous anodic aluminum oxide template, *Journal of Central South University of Technology*, Springer, 18, 2011, 1004.
10. Xu T., Chen J., Zhao J.: Study on the porous structure and tribological properties of anodic oxide films of aluminum, *Tribology* 16, 1996, 97.
11. Piekoszowski W., Tuszyński W., Szczerek M., Wiśniewski M.: Testowanie tarcia i zużycia materiałów ceramicznych i stali w ramach programu VAMAS. *Tribologia*, 138, 1994, s. 716.

Summary

The article presents the results of tribological measurements of an aluminium oxide layer, obtained on aluminium alloy substrate with different degrees of surface preparation, with a plastic material in sliding cooperation. The utilitarian goal of the research was to reduce an unfavourable influence of oxide layer surface roughness during the abrasive wear process of the plastic material with the layer. The purpose was achieved by determining the effect of surface preparation on the formation of the surface topography and tribological properties of oxide layer of nanoceramics. The testing pin-plane was conducted on friction-wear conditions. The analysis of the tribological results was supplemented by surface morphology studies and stereometric research made before and after the tribological test. The results showed a significant effect of surface preparation on the formation of surface topography and tribological properties of the surface coating.