

Mariusz SICIŃSKI^{*}, Dariusz BIELIŃSKI^{*,**}, Jacek GRAMS^{***}

**TRIBOCHEMICZNA MODYFIKACJA WARSTWY
WIERZCHNIEJ PRZECIWPÓBKI ZE STOPU
MAGNEZU AZ 31 WSPÓŁPRACUJĄCEJ
Z ELASTOMEREM ZAWIERAJĄCYM SIARKE
I CHLOR**

**TRIBOCHEMICAL MODIFICATION OF THE SURFACE
LAYER OF MAGNESIUM ALLOY AZ 31 COUNTERFACE
WEARING AGAINST ELASTOMER CONTAINING SULPHUR
AND CHLORINE**

Słowa kluczowe:

elastomer, tarcie, modyfikacja, warstwa wierzchnia

Key-words:

elastomer, friction, modification, surface layer

Streszczenie

Badano stopień modyfikacji warstwy wierzchniej stopu magnezu (AZ 31) w wyniku tarcia względem: chlorosulfonowanego polietylenu, plastyfikowanego polichlorku winylu, ebonitu, siarkowego wulkanizatu kauczuku.

* Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, Łódź.

** Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy, Piastów.

*** Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, Łódź.

ku butadienowo-styrenowego, polisulfonu i kauczuku polisiarczkowego. Metodą TOF – SIMS stwierdzono modyfikację warstwy wierzchniej przeciwpróbki metalowej zachodzącą w wyniku transferu jonów S^- , Cl^- oraz fragmentów łańcuchów polimerowych zawierających te jony. Metodą konfokalnej mikroskopii Ramana udało się jedynie zaobserwować tlenki oraz niezidentyfikowane związki węgla i wodoru. Przedstawiono wpływ modyfikacji tribochemicznej na charakterystyki tribologiczne badanych węzłów polimer–metal.

WPROWADZENIE

Skojarzenie cierne elastomer–metal jest bardzo popularne w zastosowaniach inżynierskich. Zakres aplikacji obejmuje m.in. uszczelnienia w systemach pneumatycznych czy hydraulicznych oraz łożyska ślizgowe różnych typów. Przykładem elastomeru jest guma – materiał wieloskładnikowy i wielofazowy, którego kauczukowa matryca została poddana sieciowaniu celem uzyskania odpowiednich właściwości mechanicznych. Zespół sieciujący składa się najczęściej z siarki, innych jej donorów, tlenków metali oraz kwasów karboksylowych. Warunki towarzyszące procesowi tarcia prowadzą do rozpadu gumy z uwalnianiem fragmentów łańcucha kauczuku oraz poszczególnych składników małowczątkowych mieszanek. Niektóre z tych produktów mogą modyfikować warstwę wierzchnią metalu. Potencjalna obecność np. tlenków, siarczków, siarczanów czy chlorków metali oraz kwasów karboksylowych na powierzchni przeciwpróbki metalicznej może znacząco wpływać na właściwości tribologiczne całego układu.

Podczas eksploatacji skojarzenia cierne guma–metal dochodzi do modyfikacji warstwy wierzchniej zarówno metalu, jak i samej gumy [L. 1]. Bardzo często nowo uformowana warstwa na powierzchni metalu wykazuje całkiem inne właściwości cierne względem materiału wyjściowego, modyfikując warunki pracy węzła cierne. Wyróżniamy cztery główne kategorie tribochemicznej modyfikacji powierzchni [L. 2]:

- modyfikacja bez transferu materiału (przeważają mechanizmy deformacji, ewentualne mikropęknięcia, pojawiają się lokalne zmiany składu związane z dyfuzją),
- modyfikacja z transferem materiału (przeważają mechanizmy dyfuzji oraz najbardziej uprzywilejowane reakcje chemiczne pomiędzy elastomerem, metalem a otoczeniem – np. triboutlenianie powierzchni metali),

- formowanie tribofilmu lub powłoki na surowej powierzchni (prawdopodobny mechanizm obejmuje transfer materiału, wrywanie cząstek i chemiczne reakcje oraz adsorpcję cząstek z otoczenia – np. ze smaru),
- zużywanie, czyli ubytek atomów lub cząsteczek z powierzchni.

Nasze wcześniejsze badania dowiodły [L. 3], że siarkowe wulkanizaty SBR w kontakcie z żelazem Armco wydatnie modyfikują jego warstwę wierzchnią w stopniu zależnym m.in. od składu zespołu sieciującego, a efektem modyfikacji jest zmiana właściwości tribologicznych węzła. Kolejne badania [L. 4] doprowadziły do wniosku, że nie tylko ilość siarki w materiale polimerowym, ale także sposób jej związania ma istotny wpływ na stopień modyfikacji. Przebadano próbki zawierające siarkę w łańcuchu głównym (nienapełniony wulkanizat kauczuku polisiarczkowego i polisulfon) oraz w węzłach sieci przestrzennej (ebonit i SBR). Najwięcej siarki do powierzchni przeciwpróbki z żelaza Armco „przekazał” ebonit (ale w warunkach nieprzewodzących do jego rodnikowej degradacji), następnie usieciowany zespołem siarkowym SBR, a w dalszej kolejności polimery zawierające siarkę w łańcuchu głównym – kauczuk polisiarczkowy oraz polisulfon. Prawie w każdym przypadku efektem modyfikacji tribochemicznej było obniżenie współczynnika tarcia lub co najmniej stabilizacja przebiegu krzywej mediany siły tarcia podczas cyklu pomiarowego. Zjawisko to tłumaczy powstawanie na granicy materiałów cienkiej warstwy FeS – związku wydajnie smarującego powierzchnię metalu [L. 5].

Możliwość sterowania stopniem takiej modyfikacji stwarza wiele potencjalnych korzyści, związanych z praktycznym wykorzystaniem zjawiska modyfikacji tribochemicznej na etapie eksploatacji. Należy zaznaczyć, że poza aspektami tribologicznymi modyfikacja może także zaowocować wzrostem twardości powierzchni metalu lub zmianą jej odporności chemicznej, co ma znaczący wpływ np. na procesy korozji. Wiemy już, że jony siarki, które znalazły się w strefie kontaktu ślizgowego na drodze rozpadu polimeru są na tyle reaktywne względem żelaza, że tworzą cienką (max. 150 nm) warstwę FeS, ale czy podobny mechanizm będzie kierował modyfikacją w innym układzie materiałów?

Materiały

Obiektem badań były następujące materiały: **1.** polisulfon PSU 1000 (Quadrant PP, Belgia), **2.** nienapełniony wulkanizat kauczuku polisiarczkowego (Toray, Japonia), **3.** ebonit, wyprodukowany na bazie kauczuku

naturalnego [L. 6], 4. napełniony sadzą siarkowy wulkanizat kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), 5. chlorosulfonowany polietylen (CSM) – Hypalon, 6. plastyfikowany polichlorek winylu (PVC).

Wszystkie materiały poddane były tarciu względem stopu Mg – AZ 31.

Gumę z kauczuku SBR otrzymano metodą wulkanizacji w formie stalowej. Ciekły kauczuk polisiarczkowy sieciowano „na zimno” za pomocą inicjatora chemicznego. Próbki z polisulfonu wykonano metodą toczenia z wałka.

METODY BADAŃ

Spektrometria mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu (TOF – SIMS)

Pomiary wykonano za pomocą spektrometru mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu TOF-SIMS IV (ION-TOF, Niemcy). Podczas badań wykorzystano impulsowe działło jonów galu (izotop $^{69}\text{Ga}^+$) o energii wiązki wynoszącej 25 kV. Dawka jonów pierwotnych nie przekraczała $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (tzw. „static” SIMS).

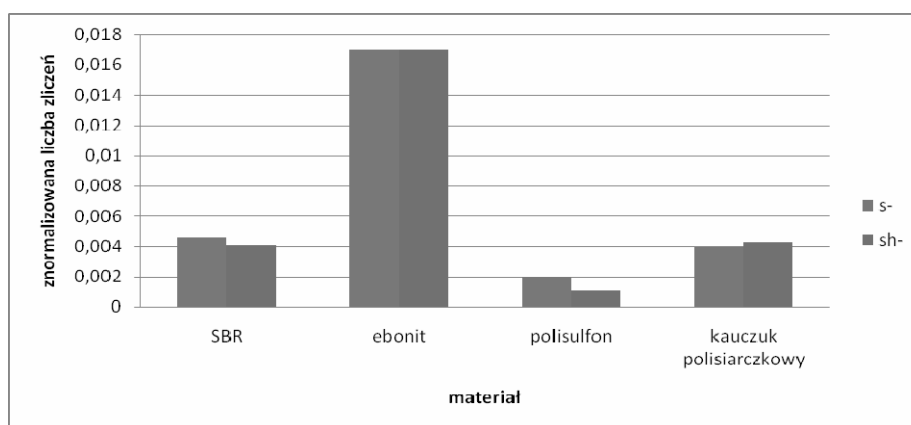
Dla każdej próbki AZ 31 przed i po tarciu względem próbek polimerowych zebrano widma ujemnych oraz dodatnich jonów wtórnych w zakresie m/z 1 – 800. Analizie poddano fragmenty widm ($m/z \leq 35$), wskazujące na modyfikację siarką. Na widmach ujemnych jonów wtórnych, które okazały się bardziej przydatne do celów analitycznych, widoczne są sygnały pochodzące kolejno od jonów: H^- ($m/z = 1$), C^- ($m/z = 12$), CH^- ($m/z = 13$), O^- ($m/z = 16$), OH^- ($m/z = 17$), C_2^- ($m/z = 24$), siarki S^- ($m/z = 32$), SH^- ($m/z = 33$) oraz Cl^- ($m/z = 35$). Analizowano każdorazowo znormalizowaną liczbę zliczeń pochodzących od jonów S^- oraz SH^- dla przeciwpróbek metalicznych.

Badania tribologiczne

Przebiegi siły tarcia w czasie dla badanych wulkanizatów oznaczano za pomocą tribometru T-05 (ITeE – PIB, Polska) o skojarzeniu ciernym rolka–kłoczek. Rolka z badanego materiału polimerowego obracała się względem nieruchomego klocka ze stopu AZ 31. Aparat współpracował z układem elektronicznym do akwizycji danych z dużą częstością próbkowania SPIDER 8 (Hottinger Messtechnik, Niemcy). Próbki w postaci krążków o średnicy 35 mm, obracające się z prędkością 60 obr./min, poddano obciążeniu 21,4 N przez okres 60–120 min.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

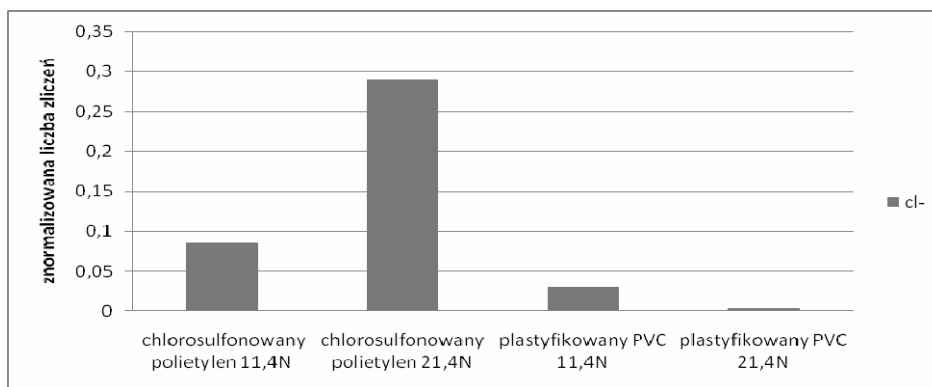
Po zebraniu widm mas jonów wtórnych i znormalizowaniu liczby zliczeń w poszczególnych przypadkach okazało się, że najczęściej siarki w postaci jonów S^- „przekazał” do przeciwpróbki ebonit, o wiele mniejszą ilość jonów odnotowano w przypadku kontaktu przeciwpróbki z kauczukiem polisiarczkowym, a najmniej efektywnym modyfikatorem okazał się polisulfon. Ilość jonów O^- w otoczeniu siarki była porównywalna we wszystkich przypadkach. Na **Rys. 1** umieszczono znormalizowaną liczbę zliczeń jonów S^- oraz SH^- dla wymienionych materiałów uzupełnioną o siarkowy wulkanizat SBR. Zgodnie z przewidywaniami zmodyfikował on powierzchnię metalu w stopniu mniejszym niż ebonit, ale większym niż kauczuk polisiarczkowy oraz polisulfon. Wynika to z budowy chemicznej SBR zawierającego stosunkowo dużą ilość siarki związanej w mono-, di- oraz polisiarczkowych węzłach sieci przestrzennej, których rozpad „zaopatruje” strefę kontaktu w jony siarki. Ebonit o wiele większej gęstości sieci modyfikuje powierzchnię w największym stopniu. Kauczuk polisiarczkowy oraz polisulfon jako materiały zawierające siarkę w strukturze łańcucha (silniej związaną niż w jonowych węzłach sieci), nie są tak efektywnymi modyfikatorami powierzchni przeciwpróbki. Na etapie omawiania wyników analizy TOF-SIMS można stwierdzić, że modyfikacja powierzchni zachodzi w sposób podobny jak w przypadku przeciwpróbek wykonanych z żelaza Armco.



Rys. 1. Znormalizowana liczba zliczeń jonów S^- oraz SH^- jako wynik analizy powierzchni przeciwpróbek AZ 31 poddanych tarcia względem różnych materiałów

Fig. 1. Normalized counts of the secondary S^- and SH^- ions as a result of analysis of AZ 31 counterface rubbed against various materials

Na **Rys. 2** zamieszczono znormalizowaną liczbę zliczeń uzyskaną jako wynik analizy powierzchni przeciwpróbki AZ 31 poddanej tarcu względem chlorosulfonowanego polietylenu oraz plastyfikowanego polichlorku winylu przy różnych obciążeniach. Analizy TOF-SIMS potwierdziły, że również jony Cl^- ulegają przenoszeniu na powierzchnię przeciwpróbki. Modyfikacja jest wyraźnie widoczna, natomiast pomimo znacznej zawartości procentowej chloru nie zachodzi ona w takim stopniu, jak w przypadku jonów S^- . Prawdopodobnie dzieje się tak dlatego, że donorami jonów Cl^- są w tym przypadku grupy boczne łańcucha polimerowego z silnie związanym chlorem. Warto podkreślić jest tutaj fakt, że zwiększenie nacisku nie zawsze prowadzi do zintensyfikowania transferu materiału (plastyfikowany PVC). Odpowiedzialny za to może być inny, rodnikowy mechanizm rozpadu polimeru pojawiający się pod zwiększonym obciążeniem.



Rys. 2. Znormalizowana liczba zliczeń jonów Cl^- jako wynik analizy powierzchni przeciwpróbek AZ 31 poddanych tarcu względem chlorosulfonowanego polietylenu i plastyfikowanego polichlorku winylu w różnych obciążeniach

Fig. 2. Normalized counts of the secondary Cl^- ions for AZ 31 counterface rubbed against CSM and PCV under different load applied

Analiza warstwy wierzchniej przeciwpróbek poddanych tarcu za pomocą konfokalnej spektroskopii Ramana nie dała jednoznacznych wyników. Na tym etapie badań nie potwierdzono obecności MgS oraz MgCl_2 na powierzchni metalicznej. Zaobserwowano jedynie pasma pochodzące od tlenków oraz niezidentyfikowanych związków węgla i wodoru.

Badania tribologiczne poszczególnych układów materiałów dały różnorodne wyniki. W niektórych przypadkach modyfikacja zaowocowała obniżeniem współczynnika tarcia oraz ustabilizowaniem przebiegu krzy-

wej mediany siły tarcia, w innych przypadkach natomiast odnotowano pogorszenie warunków pracy wężła. W przypadku układu SBR – stop AZ 31 wyraźnie widać efekty modyfikacji – stabilizacji uległ zarówno pierwszy (charakterystyczny dla ścierania elastomerów) etap cyklu, jak i druga jego część, gdzie siła tarcia osiąga wprawdzie ten sam poziom, ale nie podlega już oscylacjom.

WNIOSKI

1. Największej modyfikacji uległa powierzchnia przeciwpróbek AZ 31 poddanych tarcia względem ebonitu; w mniejszym stopniu powierzchnię modyfikował wulkanizat SBR oraz kauczuk polisarczkowy, natomiast w przypadku polisulfonu efekt był znikomy.
2. Spośród polimerów zawierających chlor powierzchnię stopu AZ 31 w procesie tarcia w największym stopniu modyfikował chlorosulfonowany polietylen (CSM).
3. Zwiększenie nacisku w przypadku układu CSM - AZ 31 zaowocowało zintensyfikowaniem modyfikacji, natomiast w przypadku PVC skutek był odwrotny.
4. Tribologiczne następstwa modyfikacji w poszczególnych układach są różne. Najkorzystniej przedstawiają się dla układu SBR – AZ 31, gdzie uzyskano wyraźną poprawę przebiegu warunków pracy wężła.

LITERATURA

1. Rymuza Z.: Trybologia polimerów ślizgowych, WNT, Warszawa 1986.
2. Jacobson S., Hogmark S.: Surface modifications in tribological contacts, *Wear* 266 (2009) 370–378.
3. Bieliński D., Siciński M., Grams J., Wiatrowski M.: Wpływ budowy węzłów sieci przestrzennej gumy na stopień modyfikacji warstwy wierzchniej żelaza w węźle ciernym elastomer–metal, *Tribologia* 212 (2007) 55–64.
4. Siciński M., Bieliński D., Grams J., Wiatrowski M.: Modyfikacja warstwy wierzchniej przeciwpróbki żelaznej współpracującej z polimerem zawierającym siarkę”, *Tribologia* 220 (2008) 69–76.
5. Wang H., Xu B., Liu J., Zhuang D.: Investigation on friction and wear behaviors of FeS films on L6 steel surface, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1084.
6. Guma. Poradnik inżyniera i technika; praca zb., Gaczyński R. red., WNT, Warszawa 1973.

Recenzent:
Janusz JANECKI

Summary

The degree of surface modification of AZ magnesium alloy after extensive friction against chlorosulfonated polyethylene, plastified poly(vinyl chloride), ebonite, sulphur vulcanizate of styrene-butadiene rubber, polysulphone and polysulphuric rubber, has been studied. TOF – SIMS spectra confirmed the transfer of S⁻, Cl⁻ and macromolecular chain fragments containing these ions to the surface layer of metal counterface; whereas, confocal Raman microscopy was able to reveal only some oxides and an unidentified hydrocarbon species. The influence of tribochemical modification on the tribological characteristics of polymer – metal friction pairs is presented.