

Grzegorz SŁUŻALEK*, Piotr DUDA**, Henryk WISTUBA***

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE ANODOWYCH WARSTW TLENKOWYCH MODYFIKOWANYCH CZĄSTKAMI WĘGLA I NANORURKAMI

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF OXIDE ANODIC LAYERS MODIFIED WITH CARBON PARTICLES AND NANOTUBES

Słowa kluczowe:

anodowa powłoka twarda, nanomateriały, tarcie, zużycie, właściwości tribologiczne

Key-words:

anodic hard layer, nanomaterials, friction, wear, tribological properties

Streszczenie

Powłoki tlenkowe są znane i stosowane od wielu lat. Coraz wyższe wymagania stawiane skojarzeniom bezsmarowym lub z ograniczonym sma-

* Zakład Technologii Warstw Powierzchniowych, Katedra Materiałoznawstwa, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, tel. (032) 36-89-569.

** Zakład Badań Warstwy Wierzchniej, Katedra Materiałoznawstwa, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, tel. (032) 36-89-582.

*** Międzywydziałowa Pracownia Badań Strukturalnych, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, henryk.wistuba@us.edu.pl

rowaniem zainicjowały próby ich modyfikacji. Modyfikacje zachowują wszystkie zalety warstwy tlenkowej i poprawiają jej właściwości eksploatacyjne (np. zmniejszenie współczynnika tarcia lub intensywności zużycia współpracowników). W artykule przedstawiono wyniki badań tribologicznych modyfikowanych warstw APT w skojarzeniu z tworzywem PEEK/BG w układzie trzpień–tarcza.

W pracy przebadano anodowe warstwy tlenkowe, które otrzymano na stopie aluminium EN AW-5251 w elektrolicie trójskładnikowym. Zastosowano trzy rodzaje modyfikacji warstwy tlenkowej: w postaci dodatku proszku grafitu do elektrolitu w czasie wytwarzania, napyłając próżniowo za pomocą elektrody grafitowej oraz modyfikując warstwę bazową nanocząsteczkami. Jako punkt odniesienia zastosowano niemodyfikowaną warstwę tlenkową.

W wyniku modyfikacji uzyskano poprawę charakterystyk tribologicznych we współpracy warstwy z tworzywem PEEK/BG, szczególnie dla przypadku modyfikacji nanorurkami. Istotnie mniejsze były wartości początkowego i ustabilizowanego współczynnika tarcia, co wpłynęło na większą stabilność wymiarową podczas eksperymentów. Wbrew oczekiwaniom powłoka tlenkowa, którą wytwarzano w elektrolicie trójskładnikowym z dodatkiem proszku grafitu nie uzyskała istotnie mniejszych wartości współczynnika tarcia, w porównaniu z warstwą niemodyfikowaną, natomiast intensywność zużycia się tworzywa PEEK/BG była większa.

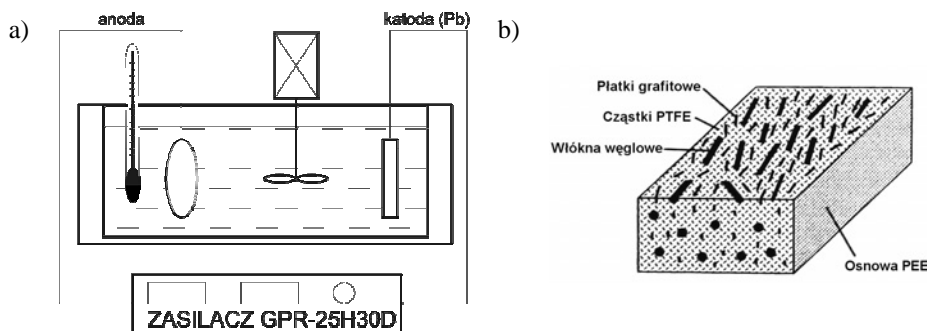
WYTWORZENIE WARSTW TLENKOWYCH

Warstwy tlenkowe wytworzone zostały metodą anodowania twardego w trójskładnikowym elektrolicie. W skład elektrolitu wchodził wodny roztwór kwasu siarkowego i kwasu szczawiowego oraz kwasu ftalowego (SFS) stanowiącego dodatek organiczny mający na celu ochronę tworzono tlenku aluminium przed agresywnym działaniem elektrolitu (rozpuszczanie warstwy tlenkowej). Taki skład elektrolitu zastosowano do anodowania czterech grup próbek, natomiast, dodatkowo podczas anodowania twardego przeciwpróbek modyfikowanych metodą simplex w elektrolicie znajdował się proszek grafitowy o średnicy ziaren <1 mikrometra w ilości 20 g/l (PP_B). Pozostałe dwie grupy próbek modyfikowano metodami duplex.

Anodowa powierzchnia tlenkowa została wytworzona metodą stałoprądową przy jednakowych warunkach prądowych i temperaturowych. Czas trwania procesu anodowania dla wszystkich przeciwpróbek był jednakowy i wynosił 60 min. Natężenie prądu wynosiło 3 A/dm^2 , temperatura elektrolitu osiągała 20°C (PP_A).

Proces anodowania przeprowadzono na stanowisku laboratoryjnym (**Rys. 1a**). Elementami wchodzącymi w skład stanowiska były: wanna elektrolityczna umieszczona w wannie bezpieczeństwa, termometr, mechaniczne mieszadło z układem regulacji prędkości. Właściwe warunki prądowe zapewniał zasilacz prądu stałego GPR - 25H30D.

Na próbki do badań tribologicznych zastosowano tworzywo wykonane z wysokogatunkowego kompozytu polimerowego PEEK/BG (**Rys. 1b**). Tworzywo to jest termoplastycznym średniokrystalicznym liniowym polimerem aromatycznym. Kompozyt PEEK/BG oparty na bazie polieteroeteroketonu zawiera dyspersje dodatków w postaci PTFE, grafitu i krótkich włókien węglowych.



Rys. 1. a) Schemat stanowiska do anodowego utleniania, b) schemat budowy struktury tworzywa PEEK/BG [L. 1]

Fig. 1. a) Diagram of an anodic oxidation stand, b) scheme of the material's structure of PEEK/BG [L. 1]

Główne właściwości tworzywa PEEK/BG:

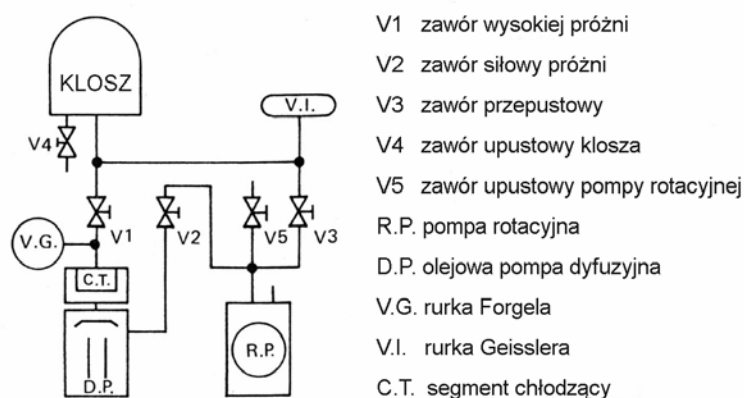
- bardzo wysoka dopuszczalna temperatura pracy ($250\text{--}310^\circ\text{C}$),
- niski współczynnik rozszerzalności cieplnej $25 \times 10^{-6} [\text{m}/(\text{m} \cdot \text{K})]$,
- wysoka wytrzymałość mechaniczna, sztywność i twardość,
- niska nasiąkliwość,
- bardzo dobra odporność na ścieranie,
- dobra odporność chemiczna i niska palność,
- bardzo dobra stabilność wymiarowa w szerokim zakresie temperatur.

MODYFIKACJA POWŁOKI TLENKU ALUMINIUM

Tak wytworzone warstwy tlenkowe były następnie modyfikowane:

1. Metoda 1 – przeciwpróbka oznaczona jako PP_C – na czysty tlenek metodą napyłania próżniowego wprowadzono w pory i na powierzchnię węgiel,
2. Metoda 2 – przeciwpróbka oznaczona jako PP_D – w porach tlenku aluminium wytworzono nanorurki węglowe.

Otrzymane w wyniku anodowego utleniania powłoki tlenkowe często poddawane są usuwaniu pozostałości elektrolitu, wilgoci i innych zanieczyszczeń w napyłarce próżniowej. Do tego celu zastosowano napyłarkę próżniową Jeol IEE-4B (**Rys. 2**).



Rys. 2. Napyłarka Jeol IEE-4B [L. 2]

Fig. 2. A vacuum sublimation device [L. 2]

Tę samą napyłarkę po uprzednim oczyszczeniu przeciwpróbek z zanieczyszczeń zastosowano do wprowadzenia do porów powłok oraz pokrycia ich powierzchni węglem metodą napyłania (metoda 1 modyfikacji). Proces przeprowadzono po uzyskaniu próżni 10^{-7} [Torr] przy następujących parametrach napyłania: czas napyłania $t = 15$ [min], natężenie prądu elektrycznego $I = 30$ [A]. Metodą tą pokryto powierzchnie powłok tlenkowych warstwą węgla o grubości $0,3$ [μm].

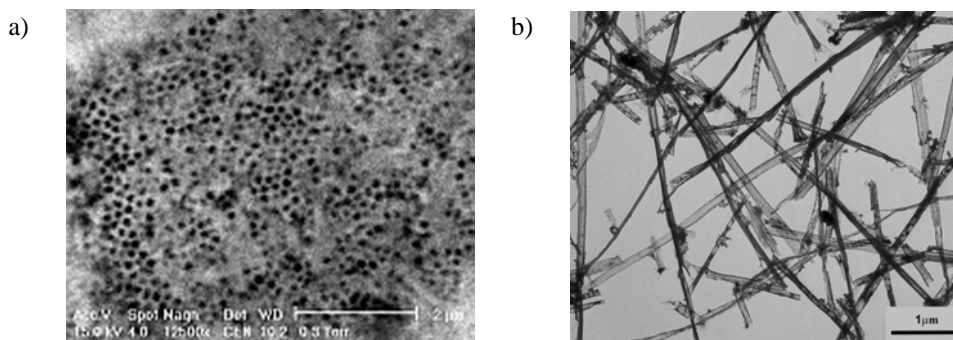
Metodę otrzymywania nanorurek węglowych typu α -CNT zaczerpnięto z pracy [L. 3]. W przeprowadzonych badaniach metodę zmodyfikowano na 2 i 3 etapie procesu technologicznego. Schemat procesu został przedstawiony poniżej (**Rys. 3**).



Rys. 3. Schemat blokowy technologii otrzymywania nanorurek węglowych typu α -CNT
 Fig. 3. A block diagram of a production technology of the carbon nanotubes of the α -CNT type

Metoda otrzymywania α -CNTs w porach powłoki tlenkowej polega na impregnacji kwasem paratoluenosulfonowym (1 M roztwór w etanolu) przez 1 h, a następnie wysuszeniu kwaśnej powłoki w 90°C . Zaimpregnowaną powłokę tlenkową wystawia się na działanie par alkoholu furfurylowego w zakresie temp. $20^{\circ} - 90^{\circ}\text{C}$ w czasie 15 min – 24 h. Polimeryzacja osadzających się par alkoholu i późniejsza karbonizacja (piroliza) przeprowadzana jest przez ogrzewanie w elektrycznym oporowym piecu rurowym (model PRC 65M) w atmosferze gazu obojętnego. Wzrost temperatury w piecu ma przebieg liniowy, z szybkością grzania $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. W temperaturze końcowej próbka przebywała 1 h.

Przeprowadzono syntezę CNT metodą karbonizacji w porach powłoki tlenkowej [L. 4]. Otrzymano nanorurki węglowe uszeregowane w rzędach o długości $50\ \mu\text{m}$ (grubość powłoki tlenkowej). Wysoka gęstość uszeregowania była odbiciem gęstości porów tlenku ($\sim 109\ \text{por}/\text{cm}^2$). Na **Rys. 4a** pokazano powierzchnię tlenku aluminium, a na **Rys. 4b** zdjęcie HR TEM struktury nanorurek węglowych.



Rys. 4. a) Powierzchnia tlenku aluminium, b) obraz HR TEM struktury nanorurek węglowych

Fig. 4. a) The aluminum oxide surface, b) HR TEM image of carbon nanotubes structures

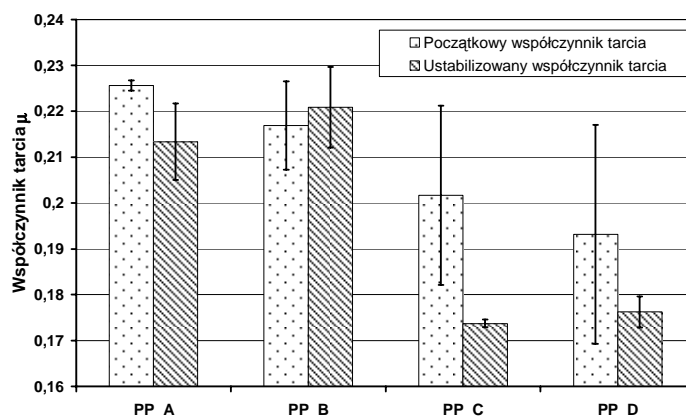
BADANIA TRIBOLOGICZNE – METODYKA

Badania tribologiczne zostały przeprowadzone przy skojarzeniu anodowa powłoka twarda na podłożu stopu EN AW-5251 – tworzywo PEEK/BG w warunkach tarcia technicznie suchego na testerze tribologicznym T-01M typu trzpień–tarcza. Pozostałe parametry badań tribologicznych:

- Droga tarcia – 1500 m
- Obciążenie – 10 N
- Prędkość liniowa – 0,2 m/s
- Średnica tarcia – 25 mm
- Średnica trzpienia – 5mm
- Temp. otoczenia – $21\pm 1^{\circ}\text{C}$
- Wilgotność pow. – $40\%\pm 5\%$

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Analizę wyników badań tribologicznych przeprowadzono po pełnym dotarciu próbek. Współczynnik tarcia analizowano w dwóch aspektach jako jego wartość początkową i ustabilizowaną w czasie testu (**Rys. 5**).



Rys. 5. Porównanie początkowego i ustabilizowanego współczynnika tarcia

Fig. 5. Presentation of the initial and stabilized friction coefficient

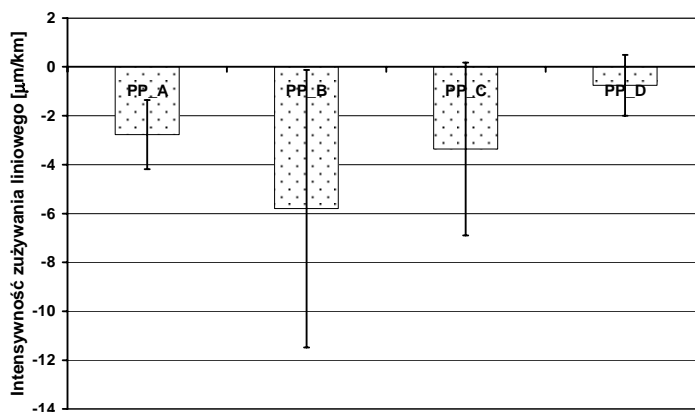
Wartość początkowa jest istotna, ponieważ informuje o jakości przejścia z tarcia statycznego do kinetycznego, a tym samym jak duże wartości mogą być przy zmianie kierunku ruchu w urządzeniach rewersyjnych. Największe wartości uzyskano dla powłoki bazowej i modyfikowanej proszkiem grafitu z elektrolitu. W przypadku zastosowania powłok modyfikowanych węglem

napyłanym i nanorurkami węglowymi średnie wartości były niższe o około 10% w porównaniu z próbkami PP_A i PP_B, jednak charakteryzowały się one dużym rozrzutem wartości.

Istotne różnice między pierwszymi dwiema próbkami i pozostałymi wariantami widać w przypadku ustabilizowanego współczynnika tarcia (**Rys. 5**). Próbka bazowa i modyfikowana grafitem z elektrolitu dały wartość współczynnika tarcia pomiędzy $0,21 \pm 0,22$. Istotnie mniejsze wartości $0,17 \pm 0,18$ uzyskano dla pozostałych powłok PP_C i PP_D. Predestynuje to te warianty par do zastosowań w polimerowo-metalowych bezsmarowych węzłach tarcia.

W większości przypadków wartość początkowego współczynnika tarcia jest wyższa od ustabilizowanej wartości. Największe pozytywne różnice uzyskano w badaniach dla wariantów PP_C i PP_D. Nieznaczny wzrost wartości ustabilizowanego współczynnika tarcia w stosunku do jego początkowej wartości wskazywała próbka PP_B.

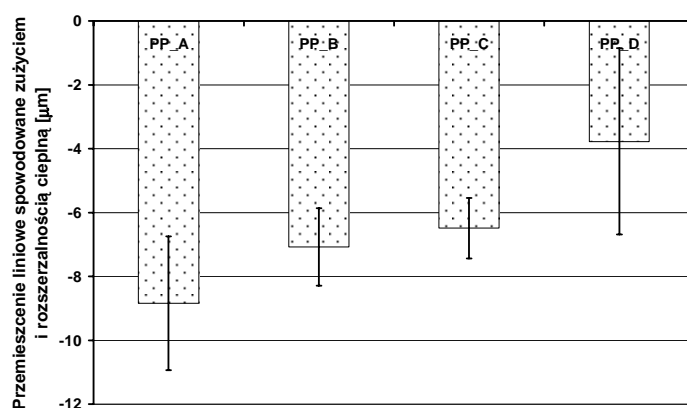
Rejestrowane wartości zużycia masowego próbek były w granicy błęd pomiarowego wagi analitycznej WPA 60. Podobnie przedstawiała się intensywność zużywania liniowego (**Rys. 6**). Rejestrowane wartości cechowały się dużym rozrzutem i z tego też powodu przemieszczenia liniowe nie wykazują istotnych różnic. Ujemne wartości świadczą najprawdopodobniej o niedostatecznym wystudzeniu węzła tarcia do temperatury początkowej, gdyż intensywność zużywania była liczona jako różnica położenia czujnika przemieszczenia przed i po teście. W celu uzyskania bardziej miarodajnych wyników intensywności zużywania należałoby wykonać znacznie dłuższe testy tribologiczne.



Rys. 6. Intensywność zużywania liniowego spowodowanego zużyciem

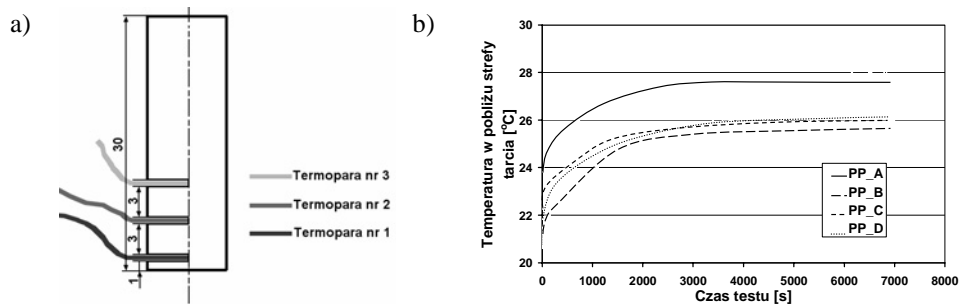
Fig. 6. A linear wear intensity caused by wear

Analizując wyniki przemieszczenia liniowego spowodowanego zużyciem i rozszerzalnością cieplną (**Rys. 7**), można zaobserwować, że materiał bazowy PP_A charakteryzował się najmniejszą dyssypacją energii. Potwierdzają to wyniki pomiaru temperatury uzyskanej z pierwszej termopary, która znajdowała się w pobliżu strefy tarcia (**Rys. 8**). Modyfikacje powłoki tlenkowej wpływają na niższą wartość ustabilizowanej temperatury. Średnie bezwzględne wartości przemieszczenia dla próbek PP_B i PP_C są mniejsze niż dla próbki bazowej PP_A. Modyfikacja powłoki tlenkowej nanomateriałami spowodowała, że wpływ rozszerzalności cieplnej był najmniejszy. Próbka PP_D wykazywała największy rozrzut wyników. Z tego względu nie jest ona statystycznie różna od innych wariantów modyfikowanej APT. Szczegółowa analiza rozkładu temperatur w pobliżu strefy tarcia oraz prowadzone symulacje numeryczne nie zostały jeszcze zakończone.



Rys. 7. Przemieszczenie liniowe spowodowane zużyciem i rozszerzalnością cieplną

Fig. 7. A linear displacement caused by wear and thermal expansion



Rys. 8. a) Rozkład termopar w próbce kompozytowej, b) charakterystyki temperaturowe w pobliżu strefy tarcia dla analizowanych skojarzeń

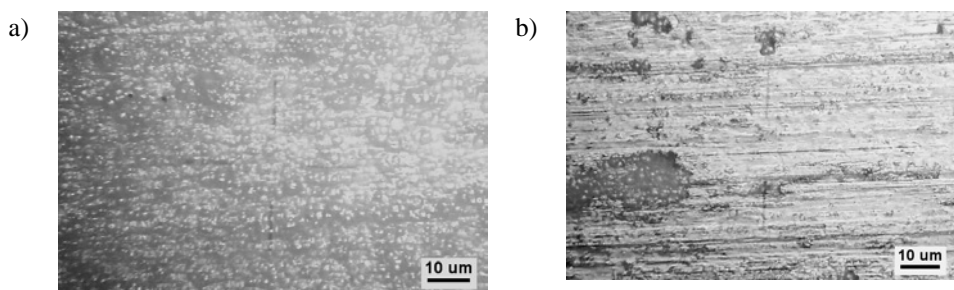
Fig. 8. a) A distribution of thermocouples in the composite specimen, b) temperature characteristics near the friction zone for the couples analyzed

Podczas współpracy próbek z tworzywem PEEK/BG, na warstwie wierzchniej APT powstawał ciągły film ślizgowy. Film ten sprawił, że współpraca PEEK/BG – APT zamieniła się we współpracę PEEK/BG – PEEK/BG. W zależności od rodzaju powłoki różny był stopień formowania się filmu ślizgowego na jej warstwie wierzchniej. Przykładową powierzchnię przed i po współpracy przedstawiono na **Rys. 9**. Dokładna analiza obrazów wraz z analizą stereometrii powierzchni jest w trakcie realizacji.

PODSUMOWANIE

Modyfikacje bazowej APT bez względu na sposób jej realizacji powodują korzystny wpływ na charakterystyki tribologiczne w skojarzeniu z materiałem PEEK/BG. Najniższe wartości początkowego i ustabilizowanego współczynnika tarcia uzyskano dla skojarzeń, gdzie warstwy tlenkowe modyfikowano przez napyłanie próżniowe węgla PP_C oraz nanomateriałem PP_D.

W trakcie badań powstawał ciągły film ślizgowy z tworzywa PEEK/BG, który po ukonstytuowaniu się doprowadzał do współpracy tworzywo PEEK/BG – PEEK/BG. Mimo takiego układu podłoża, na którym powstała taka warstwa ma istotny wpływ na rejestrowane temperatury w pobliżu strefy tarcia oraz na zmianę wymiaru liniowego próbki. Dalsze badania stereometryczne, tribologiczne i eksperymenty numeryczne prowadzone będą dla warstwy modyfikowanej nanomateriałami oraz uzyskanej w wyniku napyłania.



Rys. 9. Przeciwpróbka PP_A: a) bez filmu ślizgowego, b) z uformowanym filmem ślizgowym

Fig. 9. Counter-specimens: a) without polymer films, b) with deposited polymer films

LITERATURA

1. Lu Z.P., Friedrich K.: On sliding friction and wear of PEEK and its composites. *Wear*, 181–183 (1995), 624–631.
2. Instrukcja obsługi napylarki Jeol IEE-4B.
3. Fuertes A.B.: Template synthesis of carbon nanotubes by vapor deposition polymerization. *Carbon* 40 (2002), 1600–1602.
4. Lee J.S., Gu G.H., Kim H., Jeong K.S., Bae J., Suh J.S.: Growth of carbon nanotubes on anodic aluminium oxide templates: fabrication of a tube-in-tube and linearly joined tube. *Chem. Mater* 13 (2001), 2387–2391.

Recenzent:
Waldemar TUSZYŃSKI

Summary

Oxide coatings are known and have been used for many years. Higher and higher requirements, which lubricant free couplings or couplings with limited lubrication have to meet, initiated trials of their modification. Modifications preserve all advantages of the oxide layer, and they improve their operating properties (e.g. a decrease in the friction coefficient or wear intensity of co-partners). Tribological test results of the modified APT layers in a coupling with the PEEK/BG material in the mandrel-disk system are presented in the article.

Oxide anodic layers, which were obtained on the EN AW-5251 aluminum alloy in the ternary electrolyte, have been examined in the work. Three types of the oxide layer modification were used in a form of an addition of graphite powder to the electrolyte during the production; by vacuum sublimation by means of a graphite electrode, and modifying the base layer with nano-particles. The non-modified oxide layer was used as a reference point.

The modification resulted in an improvement of tribological characteristics in co-operation of the layer with the PEEK/BG material, in particular, for the modification with nano-tubes. Values of the initial and stabilised friction coefficient were significantly lower, which had an influence on higher dimension stability during experiments. In spite of the expectations the oxide coating, which was made in the ternary electrolyte with the graphite powder addition did not have significantly lower values of the friction coefficient comparing to the non-modified layer, while the wear intensity of the PEEK/BG material was higher.