

Tomasz KMITA^{*}, Władysław SKONECZNY^{*}

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE WARSTW TYPU DUPLEX OTRZYMYWANYCH POPRZEZ USZCZELNIANIE W KWASIE BURSZTYNOWYM

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF DUPLEX COATINGS OBTAINED BY SEALING IN SUCCINIC ACID

Słowa kluczowe:

właściwości tribologiczne, powłoka tlenkowa, tworzywo sztuczne

Key-words:

tribological properties, oxide coatings, plastics

Streszczenie

W pracy przedstawiono właściwości tribologiczne warstw typu duplex otrzymany na stopie aluminium EN AW-5251 metodą anodowania twardego aluminium w elektrolicie wieloskładnikowym oraz poddanych procesowi uszczelnienia w kwasie bursztynowym. Badania tribologiczne prowadzono w skojarzeniu z tworzywem PEEK/BG w ruchu posuwisto-zwrotnym na stanowisku badawczym T-17, symulującym warunki współpracy cylinder–uszczelnienie siłowników pneumatycznych bezsma-

^{*} Uniwersytet Śląski, Katedra Materiałoznawstwa, 41-200 Sosnowiec, ul. Śnieżna 2.

rowych. Uzyskane wyniki wykazują na obniżenie (**do 35%**) współczynnika tarcia skojarzenia ślizgowego polimer (tworzywo PEEK/BG)–warstwa tlenkowa oraz znaczne obniżenie zużycia polimerowego tribo-partnera (**do 65%**), w wyniku zastosowania modyfikacji warstwy tlenkowej poprzez jej uszczelnianie w kwasie bursztynowym w temperaturze 368 K przez 20 minut. Opisane badania wskazują, iż przedstawiona modyfikacja warstw tlenkowych w postaci uszczelniania, może podnieść trwałość eksploatacyjną bezsmarowych maszyn roboczych.

WPROWADZENIE

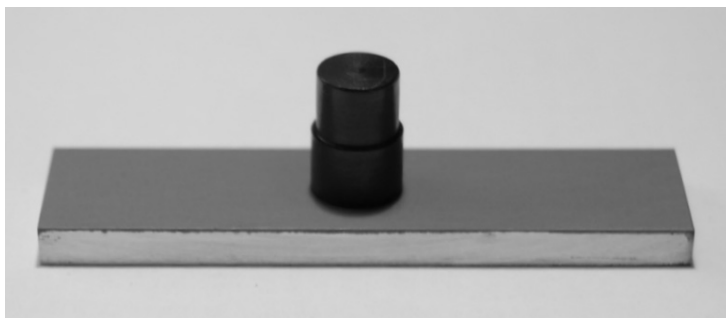
Jednym ze stosowanych rozwiązań zapewniających wzrost trwałości eksploatacyjnej w węzłach kinematycznych maszyn bezsmarowych jest zastosowanie par ślizgowych polimer–anodowa powłoka tlenkowa na aluminium [L. 1–2]. Główną zaletą ww. skojarzenia tribologicznego jest łatwość nanoszenia polimerowego filmu ślizgowego na powierzchni porowatej powłoki tlenkowej (APT), w wyniku czego następuje korzystna zmiana warunków współpracy tribologicznej [L. 3–4]. Pozwala to ograniczyć zużycie węzła tribologicznego oraz zmniejszyć współczynnik tarcia, a co za tym idzie koszty eksploatacji [L. 5].

Dalszą poprawę w tym zakresie można uzyskać poprzez zastosowanie w węzłach kinematycznych smarów stałych w (grafit, WS_2 , MoS_2). Stosuje się je jednak głównie jako napełniacze polimerowych uszczelnień, np. w tworzywach: TG15, PEEK/BG [L. 2–4, 6–7]. W przypadku skojarzeń ślizgowych bezsmarowych polimer–APT najkorzystniej byłoby modyfikować smarem stałym powłokę tlenkową, poprzez wprowadzanie w jej pory fazy obniżającej współczynnik tarcia [L. 8–11]. Niska średnica por 10–500 nm anodowych powłok tlenkowych utrudnia jednak wprowadzenie dostępnych proszków ww. modyfikatorów w strukturę APT bezpośrednio podczas procesów elektrolitycznych. Powoduje to konieczność poszukiwania niejednokrotnie drogich (CVD, PVD) metod pokrywania i zabudowy APT smarem stałym. Jednym z alternatywnych rozwiązań pozwalających na zabudowę w strukturze anodowej powłoki tlenkowej węgla jest zastosowanie adsorpcji i chemicznego rozkładu związków organicznych w porach powłoki tlenkowej [L. 12–14]. Można w tym celu wykorzystać stosunkowo tani proces uszczelniania warstw tlenkowych, prowadzony w standardowych warunkach dla celów zabezpieczenia antykorozyjnego i barwienia warstw tlenkowych.

W przedstawionej pracy autorzy przedstawiają wpływ modyfikacji warstwy tlenkowej na aluminium poprzez uszczelnianie w kwasie bursztynowym na zmianę jej właściwości tribologicznych w skojarzeniu z tworzywem sztucznym.

APARATURA I METODYKA BADAŃ

Badania tribologiczne realizowano na stanowisku badawczym T-17, w skojarzeniu ślizgowym bezsmarowym trzpień–płytką w ruchu posuwisto-zwrotnym (**Rys. 1**).



Rys. 1. Skojarzenie tworzywo PEEK/BG – warstwa tlenkowa typu duplex na stopie aluminium EN AW-5251

Fig. 1. A couple: PEEK/BG – duplex oxide coating on the EN AW-5251 aluminium alloy

Trzcioń o średnicy 9 mm stanowiło niskościeralne tworzywo PEEK/BG (polieteroeteroketon z napełniaczami w postaci grafitu, drobin PTFE oraz włókien węglowych). Przeciwpóbką w badaniach tribologicznych były warstwy tlenkowe typu duplex wytworzone poprzez anodowanie twardego stopu aluminium EN AW-5251 na powierzchni 10 cm², a następnie uszczelnianie chemiczne wytworzonych warstw tlenkowych w wodnym roztworze kwasu bursztynowego. Warstwy tlenkowe wytwarzano stałoprądowo przy gęstości prądowej 4 A/dm² w czasie 60 minut. Podczas procesu anodowania twardego stosowano również zmienne temperatury elektrolitu (**Tab. 1**) celem uzyskania zmiennej porowatości warstw (która wpływa na szybkość nanoszenia filmu polimerowego oraz skuteczność procesu uszczelniania). Proces uszczelniania warstw tlenkowych prowadzono w różnym czasie i przy różnej temperaturze kąpieli uszczelniającej (**Tab. 1**).

Tabela 1. Parametry procesów anodowania twardego stopu EN AW-5251 oraz uszczelniania w kwasie bursztynowym

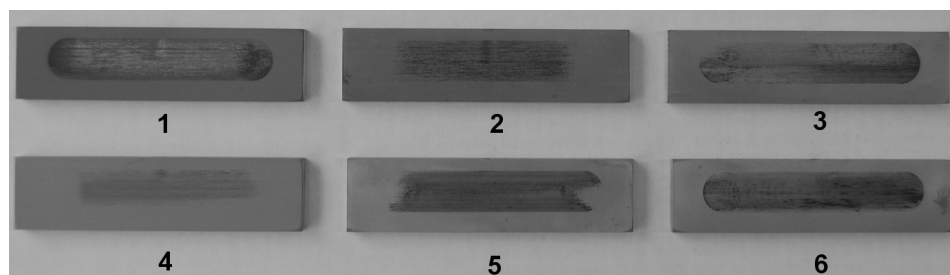
Table 1. Parameters of hard anodizing of the EN AW-5251 alloy and sealing in succinic acid

Nr	Temperatura procesu anodowania twardego [K]	Temperatura procesu uszczelniania [K]	Czas procesu uszczelniania [min]
1	293	Brak	Brak
2		368	20
3		373	30
4	308	Brak	Brak
5		368	20
6		373	30

Badania tribologiczne przeprowadzono przy naciskach jednostkowych 0,5 MPa i przy prędkości ślizgania 0,2 m/s (w warunkach odpowiadających pracy siłowników pneumatycznych bezsmarowych). Temperatura powietrza podczas testu wynosiła 292 ± 1 K, natomiast wilgotność względna powietrza $30 \pm 5\%$. Ruch posuwisto-zwrotny z częstotliwością 2,5 Hz o amplitudzie 8 cm prowadzono na drodze 6 km. Badania tribologiczne realizowano na 4 etapach: docieranie + 3 testy zasadnicze. Podczas testów dokonywano ciągłych pomiarów siły tarcia z częstotliwością 50 Hz przetwornikiem analogowo-cyfrowym Spider 8, dokonując akwizycji danych pomiarowych za pomocą programu Catman 4.5. Ze względu na charakter ruchu i ilość danych pomiarowych dokonano wstępnej obróbki wyników siły tarcia poprzez wyznaczenie jej wartości bezwzględnej, a następnie średniej ich wartości z następujących po sobie kolejnych 60 s testu. Zużycie masy tworzywa PEEK/BG pomiędzy poszczególnymi etapami badań dokonywano za pomocą wagi analitycznej WA-35.

WYNIKI BADAŃ

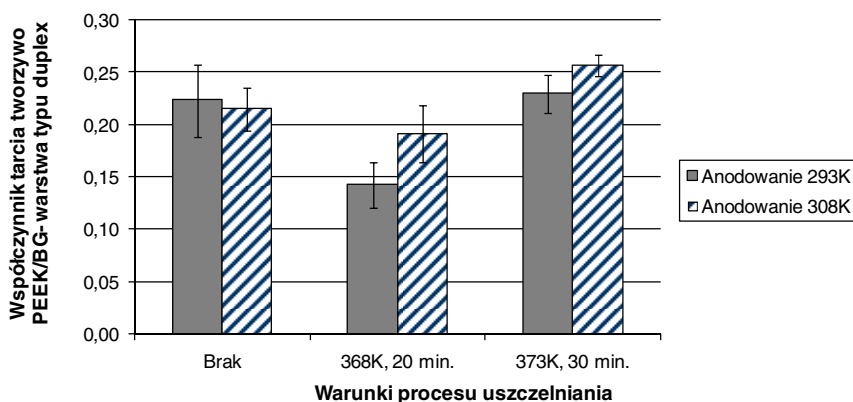
W wyniku współpracy tribologicznej tworzywa PEEK/BG z warstwami typu duplex nastąpiło we wszystkich badanych skojarzeniach naniesienie polimerowego filmu ślizgowego na powierzchnie przeciwpółki (**Rys. 2**).



Rys. 2. Polimerowy film ślizgowy naniesiony na powierzchniach warstw tlenkowych

Fig. 2. A sliding polymer film deposited on oxide coating surfaces

Wyniki zmian współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG – warstwa typu duplex (średnia wartość ze wszystkich etapów zasadniczych) w zależności od warunków anodowania i uszczelniania przedstawiono na **Rys. 3**. Wyniki te wskazują na korzystny wpływ procesu uszczelniania warstw tlenkowych w kwasie bursztynowym, w temperaturze 368 K przez 20 minut. Efektem zastosowanej obróbki w ww. warunkach jest istotne obniżenie współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG–warstwa tlenkowa, szczególnie w przypadku warstw wytwarzanych przez anodowanie twarde aluminium w temperaturze 293 K (o 35%).

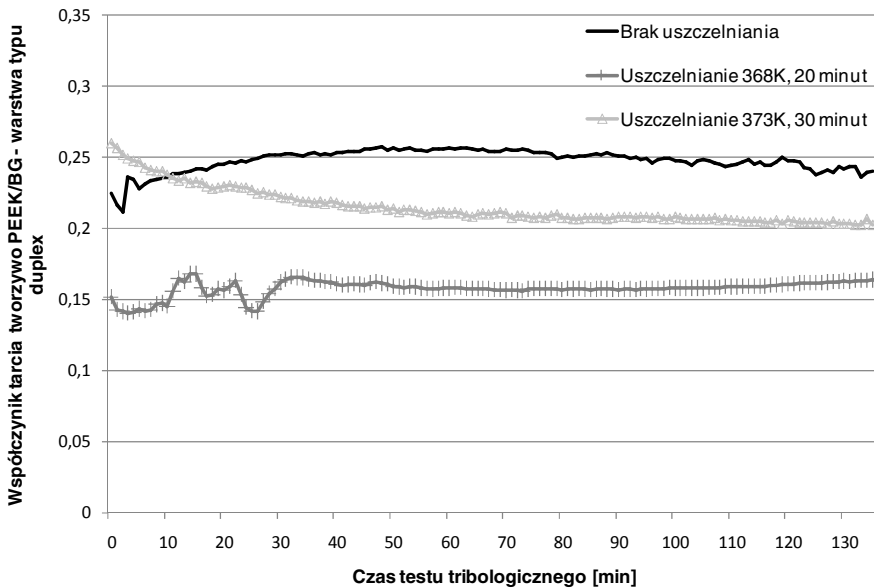


Rys. 3. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG–warstwa typu duplex w zależności od warunków procesu anodowania twardego stopu EN AW-5251 i procesu uszczelniania warstw tlenkowych

Fig. 3. Change of the friction coefficient of PEEK/BG–duplex coating, depending on the conditions of hard anodizing of alloy EN AW-5251 and sealing of oxide coatings

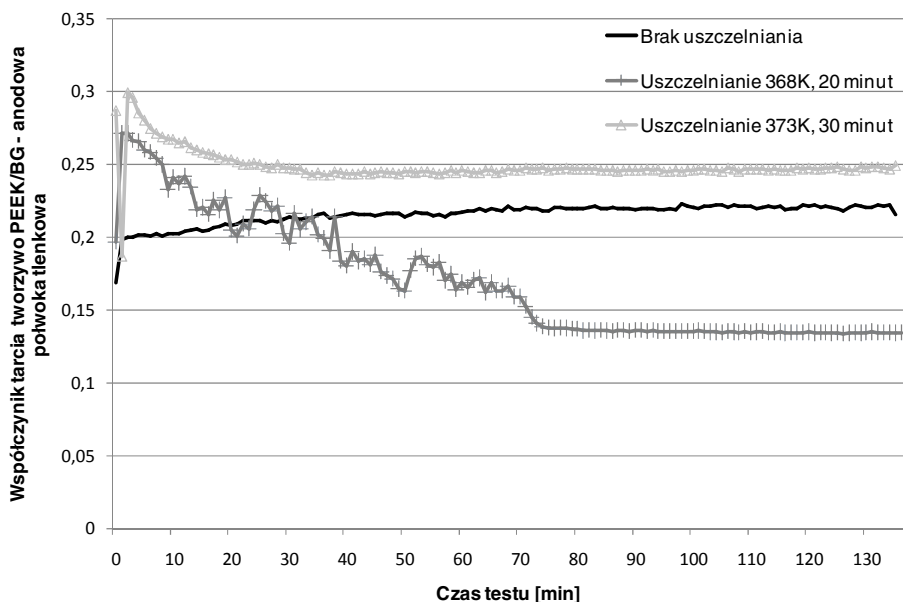
Zastosowanie dłuższych czasów i wyższych temperatur procesu uszczelniania warstw tlenkowych prowadzi do wzrostu współczynnika tarcia we współpracy z tworzywem PEEK/BG, co potwierdzają wcześniejsze badania autorów prowadzone w skojarzeniu pin-on-dysk (Tester T-01M) [L. 14, 15]. Można to wiązać z intensywniejszym zużywaniem się warstw tlenkowych poddanych „skuteczniejszemu uszczelnieniu”. Tlenek aluminium podczas uszczelniania w wyższych temperaturach wykazuje bowiem większą zawartość uwodnionych faz, cechujących się mniejszą mikrotwardością. Warstwy „w pełni uszczelnione” (np. w parze wodnej) charakteryzuje również obniżona ścieralność [L. 13–16].

Dla potwierdzenia zależności przedstawionych na **Rys. 3** zamieszczono również przykładowe przebiegi zmian w czasie współczynników tarcia dla pojedynczych testów zasadniczych (**Rys. 4 i 5**).



Rys. 4. Przebiegi zmian w czasie współczynników tarcia tworzywo PEEK/BG–warstwa typu duplex w zależności od warunków procesu uszczelniania APT, dla powłok anodowanych w temperaturze 293 K

Fig. 4. Courses of changes in time for friction coefficients of PEEK/BG–duplex coating, depending on the conditions of AHC sealing for coatings anodized at a temperature of 293 K

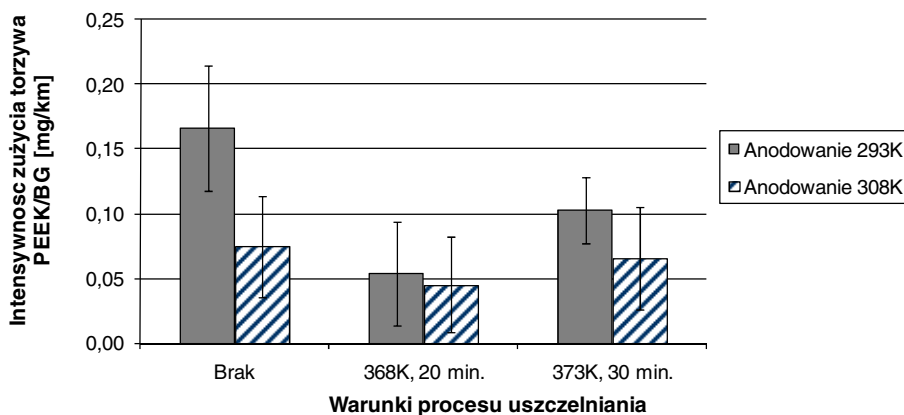


Rys. 5. Przebiegi zmian w czasie współczynników tarcia tworzywo PEEK/BG–warstwa typu duplex w zależności od warunków procesu uszczelniania APT, dla powłok anodowanych w temperaturze 308 K

Fig. 5. Courses of changes in time for friction coefficients of PEEK/BG–duplex coating, depending on the conditions of AHC sealing for the coatings anodized at a temperature of 308 K

Na **Rys. 6** przedstawiono wyniki zmian intensywności zużycia masy tworzywa PEEK/BG po współpracy z warstwą tlenkową, w zależności od zmiany warunków procesów anodowania i uszczelniania.

Zastosowana obróbka „cieplno-chemiczna” warstw tlenkowych poprzez uszczelnianie ich w kwasie bursztynowym spowodowała również znaczące obniżenie zużycia współpracującego z warstwami tworzywa PEEK/BG. Podobnie jak w przypadku zmian współczynnika tarcia, obniżenie zużycia tworzywa PEEK/BG jest intensywniejsze (nawet do 65% dla warstw wytworzonych podczas anodowania w temperaturze 293 K) w przypadku zastosowania 20-minutowego uszczelniania w temperaturze 368 K.



Rys. 6. Zmiany intensywności zużycia masy tworzywa PEEK/BG po współpracy z anodową powłoką tlenkową, w zależności od warunków procesów anodowania twardego i uszczelniania

Fig. 6. Changes in the intensity of PEEK/BG mass wear after contact with an anodic hard coating, depending on the conditions of hard anodizing and sealing

WNIOSKI

Przeprowadzone badania tribologiczne potwierdzają przydatność modyfikacji anodowych powłok tlenkowych na aluminium poprzez uszczelnianie ich w kwasie bursztynowym dla poprawy właściwości tribologicznych bezsmarowych węzłów kinematycznych typu polimer-warstwa tlenkowa. W przypadku ruchu posuwisto-zwrotnego korzystne rezultaty uzyskuje się w przypadku „niepełnego” uszczelniania, tzn. w niższych temperaturach i krótszych czasach (niezależnie od warunków temperaturowych procesu anodowania twardego), co ogranicza wzrost zawartości uwodnionych faz tlenku aluminium. Efekt poprawy właściwości tribologicznych (obniżenie współczynnika tarcia do 35% oraz obniżenie zużycia masy tworzywa PEEK/BG do 65%) wiązać należy z pojawieniem się zwiększonej ilości węgla w strukturze warstw tlenkowych, na co wskazują wcześniejsze prace autorów [L. 14, 15].

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2009 jako projekt badawczy nr N50405132/3948.

BIBLIOGRAFIA

1. Posmyk A.: Kształtowanie właściwości tribologicznych warstw wierzchnich tworzyw na bazie aluminium. Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej, Z. 62, Gliwice 2002.
2. Tubielewicz K., Skoneczny W.: Badania wężła tarcia sprężarki bezsmarowej z nową powłoką tlenkową, w: *Technologia i oprzyrządowanie w obróbce powierzchniowej*. Seria Monografie nr 42, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1996.
3. Skoneczny W.: Kształtowanie właściwości warstw wierzchnich aluminium i jego stopów metodą anodowania twardego. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej Filii w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała 2001.
4. Gołąb A., Józefów A.: Trwałość filmu ślizgowego z PTFE i grafitu na powierzchni utlenionego elektrolitycznie aluminium. *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 4 (1999), s. 627–637.
5. Polak A.: Przenoszenie materiału w łożysku ślizgowym stal – tworzywo sztuczne. Monografia 233. Politechnika Krakowska, Kraków 1998.
6. Friedrich K., Lu Z., Hager A. M.: Recent advances in polymer composites' tribology. *Wear*, 190 (1995), s. 139–144.
7. Lu Z.P., Friedrich K.: On sliding friction and wear of PEEK and Its composites. *Wear*, 181-183 (1995), s. 624–631.
8. Chen H., Alpas A.T.: Wear of aluminium matrix composites reinforced with nickel-coated carbon fibres. *Wear*, 192 (1996), s. 186–198.
9. Zhao Y., Chen M., W Liu., Liu X., Xue Q.: Preparation and self-lubrication treatment of ordered porous anodic alumina film. *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003), s. 370–374.
10. Wang H., Yi H., Wang H.: Analysis and self-lubricating treatment of porous anodic alumina film formed in a compound solution. *Applied Surface Science*, 252 (2005), s. 1662–1667.
11. Kmita T., Skoneczny W.: Tribological properties of anodic oxide coatings modified with molybdenum disulfide, w: *Computer systems aided science and engineering work in transport, mechanics and electrical engineering*, Monograph No 122, Technical University of Radom, Radom 2008.
12. Peng P., Li X.D., Yuan G.F., She W.Q., Cao F., Yang D.M., Zhuo Y., Liao J., Yang S.L., Yue M.J.: Aluminum oxide/amorphous carbon coatings on carbon fibers, prepared by pyrolysis of an organic–inorganic hybrid precursor. *Materials Letters*, 47 (2001), s. 171–177.
13. Ling H., Rachel C.B.: Sealing: Sealing Processes of Anodic Coatings – Past, Present, and Future. *Metal Finishing*, 98 (2000), s. 8–10.
14. Kmita T., Szade J., Skoneczny W.: Gradient oxide layers with an increased carbon content on an EN AW-5251 alloy. *Chemical and Process Engineering*, 2 (2008), s. 375–387.

15. Kmita T.: Właściwości gradientowych warstw węglowych na bazie tlenku glinu. Praca doktorska. Uniwersytet Śląski, Sosnowiec 2008.
16. Biestek T., Weber J.: Powłoki konwersyjne. WNT, Warszawa 1968.

Recenzent:
Stanisław PŁAZA

Summary

The paper presents the tribological properties of duplex coatings obtained on aluminium alloy EN AW-5251 via hard anodising of aluminium in a multi-component electrolyte and subjected to sealing in succinic acid. Tribological tests were conducted in a couple with a PEEK/BG material in a reciprocating motion at a test stand, T-17, simulating the conditions of cylinder/sealing contact of lubricant-free pneumatic servo-motors. The obtained results show a reduction (to 35%) of the friction coefficient of a sliding couple consisting of a polymer (PEEK/BG material) and an oxide coating, as well as a significant reduction of wear of the polymer tribopartner (to 65%), as a result of the modification of the oxide coating by sealing it for 20 minutes in succinic acid at a temperature of 368 K. The presented research shows that the modifying of oxide coatings via sealing may enhance the operational durability of lubricant-free machines.