

Marek BARA*, Grzegorz SŁUŻAŁEK*, Henryk WISTUBA**

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE POWŁOK TLENKU ALUMINIUM MODYFIKOWANYCH WĘGLEM

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM OXIDE LAYER MODIFIED BY CARBON

Słowa kluczowe:

powłoka kompozytowa, powłoka tlenkowa, napyłanie próżniowe, właściwości tribologiczne

Key words:

composite coating, oxide coating, vacuum deposition, tribological properties

Streszczenie

W artykule przedstawiono tribologiczne i stereometryczne właściwości powłok tlenku aluminium modyfikowanych węglem. Powłoki zostały wytworzone na stopie aluminium EN-AW-5251 technologią dwustopniową. Osnowę powłok kompozytowych stanowiła warstwa tlenkowa

* Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec;

** Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec.

wytworzona metodą anodowania twardego, która następnie została poddana modyfikacji w procesie napyłania próżniowego. Powłoki badano w skojarzeniu z tworzywami PEEK/BG oraz T5W. Testy tribologiczne przeprowadzono na testerze T-17 dla ruchu posuwisto-zwrotnego w warunkach tarcia technicznie suchego.

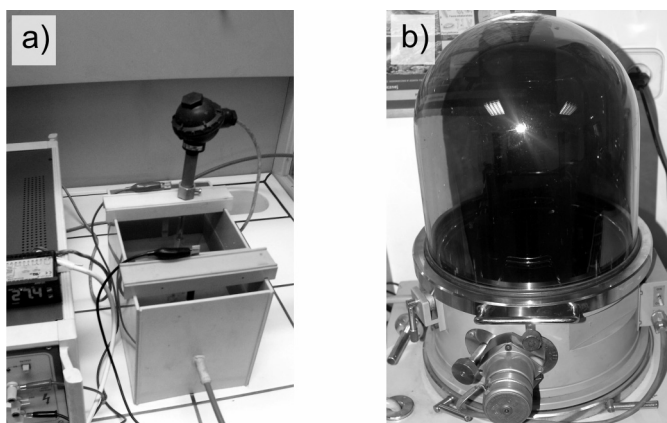
WPROWADZENIE

Powłoki tlenkowe, wytwarzane metodą anodowania twardego stopów aluminium, charakteryzują się amorficzną budową, dobrą adhezją do podłoża, wysoką twardością oraz bardzo dobrą odpornością na ścieranie [L. 1]. Dzięki tym cechom powłoki tlenkowe znalazły zastosowanie w skojarzeniach ślizgowych węzłów kinematycznych części maszyn. Powłoki tlenkowe o specyficznej porowatej morfologii powierzchni idealnie nadają się do dalszej modyfikacji powierzchni aluminium. Powłoki tlenkowe z przeznaczeniem tribologicznym modyfikuje się zazwyczaj metalami [L. 2], niskotarciowymi polimerami [L. 3, 4] lub smarami stałymi [L. 5–7]. Odporność na ścinanie zarówno metali (Sn, Cu), polimerów (PU, PTFE) czy smarów stałych (C, MoS₂, WS₂ oraz TiS₂) jest dużo niższa niż powłoki tlenkowej, z tego powodu zastosowanie modyfikacji powłoki tlenkowej tymi materiałami daje możliwość obniżenia oporów ruchu oraz zwiększenie odporności na intensywność zużywania w skojarzeniu ślizgowym [L. 8–10]. Modyfikację powłoki tlenkowej przeprowadza się stosując różne metody: zanurzeniową, natryskową, platerowania oraz wiele innych metod wykorzystując techniki fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej.

Napyłanie próżniowe jest jedną z metod modyfikacji podłoża, wykorzystującą technikę fizycznego osadzania z fazy gazowej. Proces ten wykorzystywany jest głównie w zdobnictwie i elektronice do nakładania cienkich powłok metali. Napyłanie próżniowe powłok węglem stosuje się również w elektronice do wytwarzania cienkiego filmu węglowego, jednakże zazwyczaj używane jest do nanoszenia powłok przewodzących na preparatykę w mikroskopii skaningowej celem odprowadzenia ładunków. Autorzy pracy zaproponowali wykorzystanie procesu napyłania próżniowego do wytworzenia powłok na skojarzenia ślizgowe.

MATERIAŁ BADAWCZY

Warstwy powierzchniowe wytworzone zostały na płytkach z walcowanej blachy stopu aluminium EN-AW-5251 o powierzchni $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ i grubości $4 \times 10^{-3} \text{ m}$. Powłoki tlenkowe niemodyfikowane otrzymano metodą elektrochemiczną poprzez anodowanie twarde stopu aluminium (**Rys. 1a**). Proces anodowania był prowadzony metodą stałoprądową, przy stałym ładunku elektrycznym $180 \text{ A} \cdot \text{min}$, w trójskładnikowym elektrolicie o temperaturze 303 K . Powłoki kompozytowe wytworzone były poprzez napylenie węgla na powłokę tlenkową. Proces napyłania przeprowadzono w napylarce próżniowej Jeol IEE-4B (**Rys. 1b**).



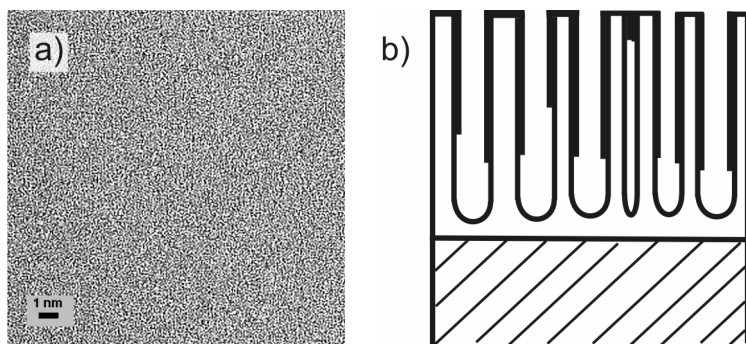
Rys. 1: a) stanowisko do anodowania, b) napylarca Jeol IEE-4B

Fig. 1: a) Place for anodizing, b) Jeol IEE-4B vacuum evaporator

Proces napyłania przeprowadzono dla całej powierzchni powłok tlenkowych, przy natężeniu prądu elektrycznego 30 A , w czasie 15 min . Proces prawdopodobnie spowodował pokrycie płaszczyznami amorficznego węgla (**Rys. 2a**), powłoki tlenkowej oraz wewnętrznej średnicy porów o średnicy powyżej 5 nm . W przypadku porów o średnicy mniejszej od 5 nm istnieje możliwość ich zamknięcia-uszczelnienia (**Rys. 2b**).

Partnerem tribologicznym w skojarzeniu ślizgowym z warstwami tlenkowymi był trzpień o średnicy $9 \times 10^{-3} \text{ m}$, wykonany z tworzywa PEEK/BG oraz T5W. Tworzywo PEEK/BG jest termoplastycznym tworzywem opartym na bazie PEEK z dodatkami PTFE, grafitu i włókien węglowych, co zapewnia kompozytowi małe opory ruchu w skojarzeniach ślizgowych. Natomiast tworzywo T5W to kompozyt wytworzony

na osnowie PTFE z fazą dyspersyjną w postaci proszku węgla preparowanego. Dodatek węgla powoduje wzrost odporności mechanicznej, obniżenie rozszerzalności termicznej liniowej oraz obniżenie zużycia ściernego.



Rys. 2: a) Płaszczyzna amorficznego węgla, b) model powłoki Al_2O_3 po napyłaniu
Fig. 2: a) The plane of amorphous carbon, b) the model of Al_2O_3 coating after sputtering

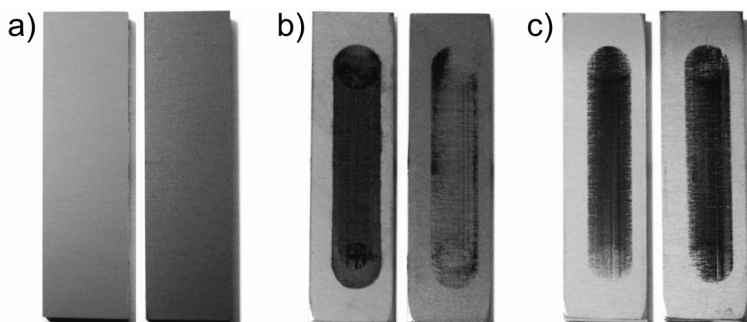
METODYKA BADAŃ

Badania tribologiczne przeprowadzone były na testerze T-17 typu trzpień–płytką, w ruchu posuwisto-zwrotnym. Zastosowano stałą wartość nacisku jednostkowego 1 MPa i stałą wartość średniej prędkości poślizgu 0,2 m/s dla wszystkich badanych skojarzeń. Badania prowadzono z dwoma powtórzeniami, na drodze po 15 km, po której dokonywano pomiaru masy trzpienia. Testy prowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego, w temperaturze otoczenia 290 ± 3 K, przy wilgotności względnej powietrza $22 \pm 5\%$. Siłę tarcia mierzono analogowo-cyfrowym przetwornikiem Spider 8, stosując próbkowanie 50 Hz. Wartości zużycia tworzywa wyznaczano wagą analityczną WA 32 o dokładności 0,05 mg. Badań struktury geometrycznej powierzchni powłok dokonano przed i po teście tribologicznym profilografometrem stykowym Form Talysurf Series 2, metodą 3D.

WYNIKI BADAŃ

Współpraca ślizgowa powłok tlenkowych z kompozytami polimerowymi spowodowała uformowanie filmu ślizgowego na powierzchni powłok

(Rys. 3). Intensywność pokrycia powłoki tlenkowej kształtowała się w różny sposób zależnie od rodzaju powłoki i użytego w badaniach polimeru. Powłoka modyfikowana węglem we współpracy z tworzywem PEEK/BG wykazywały najmniejszy stopień pokrycia powierzchni tlenkowej, natomiast na powłoce niemodyfikowanej widoczne są szczepy adhezyjne powodujące ścierno-adhezyjny charakter zużywania tworzywa.

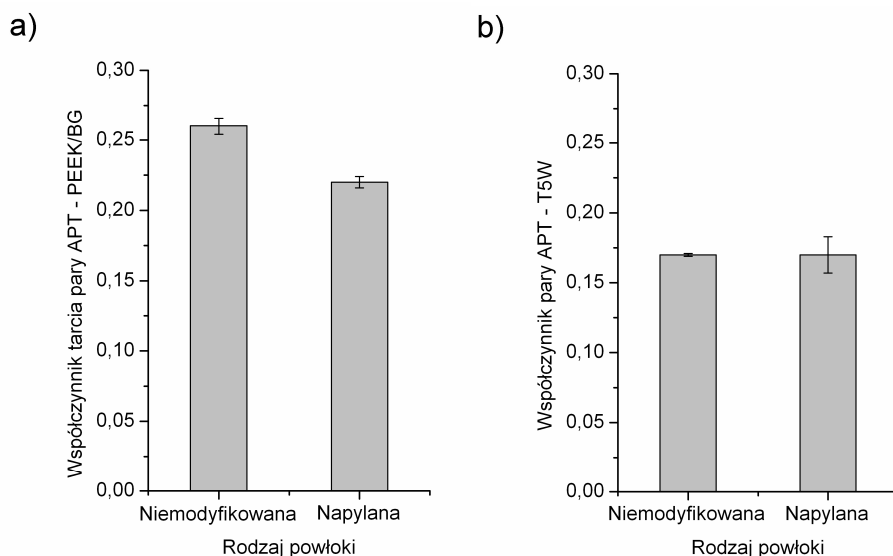


Rys. 3. Powłoka tlenkowa niemodyfikowana oraz modyfikowana węglem: a) przed współpracą tribologiczną, b) po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG, c) po współpracy tribologicznej z tworzywem T5W

Fig. 3. Non-modified and carbon modified oxide layer: a) before tribological interaction, b) after tribological interaction with PEEK/BG material, c) after tribological interaction with T5W material

Analizę właściwości tribologicznych skojarzenia powłok tlenkowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych węglem z polimerami PEEK/BG i T5W przeprowadzono w oparciu o wyniki badań współczynnika tarcia pary ślizgowej, intensywności zużywania liniowego i masy tworzyw sztucznych. Analiza współczynnika tarcia par ślizgowych (Rys. 4) oraz intensywności zużywania masy polimerów (Rys. 5), wykazała odmienne wartości parametrów tribologicznych skojarzeń ślizgowych z zastosowaniem obu tworzyw. W przypadku współpracy powłok niemodyfikowanych z polimerami wyższe wartości zarówno współczynnika tarcia 0,26, jak intensywności zużywania 0,25 mg/km uzyskano dla tworzywa PEEK/BG. Znacznie lepszą skuteczność smarowania polimerowego uzyskano dla skojarzenia powłok tlenkowych z polimerem T5W. Zastosowanie T5W w skojarzeniu z powłokami niemodyfikowanymi dało wartość współczynnika tarcia 0,17 oraz intensywność zużywania 0,06 mg/km.

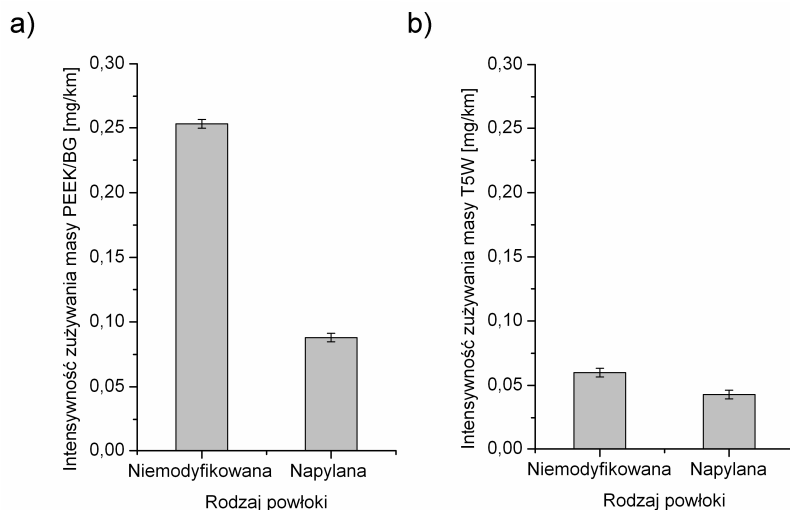
Skojarzenia powłok modyfikowanych węglem zarówno z polimerem PEEK/BG, jak T5W wykazały niewielkie obniżenie wartości współczynnika tarcia oraz znaczne obniżenie intensywności zużywania. W przypadku skojarzenia powłok z tworzywem PEEK/BG modyfikacja węglem spowodowała aż dwukrotne obniżenie wartości, natomiast w przypadku tworzywa T5W intensywność zużywania zmniejszyła się o 30%. Zróżnicowany wpływ modyfikacji powłok tlenkowych współpracujących z kompozytami polimerowymi jest prawdopodobnie wynikiem różnic w składzie chemicznym oraz strukturze PEEK/BG i T5W. Zwiększony rozrzut współczynnika tarcia (**Rys. 4b**) mógł być wynikiem niewielkich zmian temperatury i wilgotności powietrza, na które to czynniki ten parametr jest bardzo czuły.



Rys. 4. Wpływ modyfikacji powłoki tlenkowej na wartość współczynnika tarcia dla skojarzenia powłoki tlenkowej z tworzywem: a) PEEK/BG, b) T5W

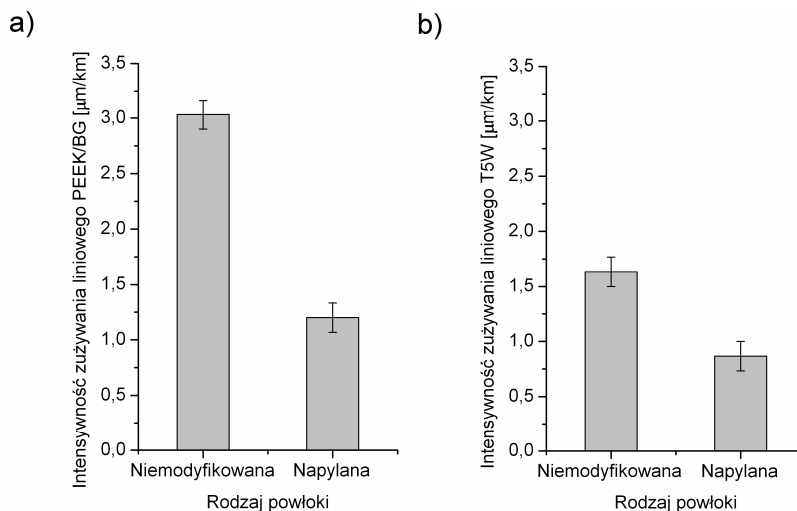
Fig. 4. The influence of the oxide layer on friction coefficient for connection oxide layer with material: a) PEEK/BG, b) T5W

Rezultaty badań intensywności zużywania liniowego pary ślizgowej (**Rys. 6**) potwierdziły wyniki intensywności zużywania masy tworzyw polimerowych. Wyniki zbierane były po całkowitym wystudzeniu węzła tarcia do temperatury początkowej, dlatego też rozszerzalność cieplna polimerów nie miała wpływu na otrzymane wyniki.



Rys. 5. Wpływ modyfikacji powłoki tlenkowej na intensywność zużycia masy tworzywa: a) PEEK/BG, b) T5W

Fig. 5. The influence of the oxide layer on wear intensity of: a) PEEK/BG, b) T5W material



Rys. 6. Wpływ modyfikacji powłoki tlenkowej na intensywność zużycia liniowego tworzywa: a) PEEK/BG, b) T5W

Fig. 6. The influence of oxide layer modification on linear wear intensity of: a) PEEK/BG, b) T5W material

Badania struktury geometrycznej powierzchni powłok tlenkowych przeprowadzono celem wyznaczenia chropowatości powłok, która znacząco wpływa na przebieg zjawisk tribologicznych współpracujących elementów węzła kinematycznego. Wyniki badań wskazują, iż zastosowana modyfikacja powłok tlenkowych nie spowodowała zmiany wartości parametrów amplitudowych chropowatości powierzchni ($Sq = 1 \mu\text{m}$; $Sz = 8,5 \div 8,9 \mu\text{m}$), oraz parametrów krzywej nośności ($Sk = 1,9 \div 2 \mu\text{m}$; $Spk = 0,4 \mu\text{m}$; $Svk = 1,9 \div 2,3 \mu\text{m}$). Niskie wartości średniego kwadratowego odchylenia powierzchni Sq oraz całkowitej wysokości chropowatości Sz wskazują na niską chropowatość powierzchni powłok tlenkowych. Współczynnik asymetrii ($Ssk = -1,7 \div -1,9$) we wszystkich przypadkach posiada ujemną wartość, co wskazuje na koncentrację materiału w pobliżu wierzchołków profilu. Wartości parametrów chropowatości powłok tlenkowych po współpracy ślizgowej z tworzywami uległy zmianom ze względu na powstały film ślizgowy. W przypadku powłok niemodyfikowanych parametry amplitudowe Sq , Sz , Sp oraz parametry krzywej nośności Sk , Spk uległy zmniejszeniu nawet do 50%, natomiast parametry Ssk , Sku uległy zwiększeniu do 40%. Fakt taki wskazuje na niewielką podatność na zużywanie podczas docierania oraz skłonności do absorbowania filmu smarowego, co jest związane z wysoką intensywnością zużywania polimerów PEEK/BG oraz T5W.

PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników parametrów tribologicznych badanych skojarzeń APT z polimerami PEEK/BG oraz T5W można stwierdzić, że modyfikacja powłok tlenku aluminium węglem poprzez napyłanie próżniowe prowadzi do zmniejszenia współczynnika tarcia i intensywności zużywania polimeru. Rodzaj zastosowanego polimeru w badanych skojarzeniach zdecydowanie wpływa na intensywność zużywania tworzywa oraz wartości współczynnika tarcia pary trącej. Wszystkie powłoki tlenkowe posiadają korzystną topografię powierzchni, co predysponuje je do skojarzeń ślizgowych z tworzywami polimerowymi w warunkach tarcia technicznie suchego. Modyfikacja powłok tlenkowych poprzez napyłanie próżniowe nie wpływa znacząco na zmiany w strukturze geometrii powierzchni powłok, zatem poprawa właściwości tribologicznych jest wynikiem wprowadzenia w strukturę powłoki smaru stałego w postaci węgla.

LITERATURA

1. Skoneczny W.: Kształtowanie właściwości warstw wierzchnich aluminium i jego stopów metodą anodowania twardego, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej Filii w Bielsku Białej, Bielsko-Biała (2001).
2. Posmyk A.: Kształtowanie właściwości tribologicznych warstw wierzchnich tworzyw na bazie aluminium, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 62, (2002).
3. Zhao X., Li W.: Morphology and hydrophobicity of a polyurethane film molded on a porous anodic alumina template, *Surface & Coatings Technology*, 200, (2006), 3492–3495.
4. 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), 1662–1667.
5. Tao X., Jianmin C., Jiazheng Z., Hongxin D.: The pore-enlargement and self-lubrication treatment of anodic oxide film of aluminium, *Wear*, 196, (1996), 214–218.
6. Maejima M., Saruwatari K., Takaya M.: Friction behaviour of anodic oxide film on aluminum impregnated with molybdenum sulfide compounds, *Surface and Coatings Technology*, 132, (2000), 105–110.
7. Sun J., Weng L., Xue Q., Duplex treatment for surface improvement of 2024 Al, *Vacuum*, 62, (2001) 337–343.
8. Bara M., Skoneczny W.: Evaluation of tribological characteristics of ceramic-graphite surface layers obtained by duplex method, *Monografia Computer Systems Aided Science And Engineering Work In Transport, Mechanics And Electrical Engineering*; Radom (2008), 21–27.
9. Korzekwa J., Skoneczny W.: Właściwości tribologiczne warstwy Al_2O_3 modyfikowanej dwusiarczkiem wolframu we współpracy z tworzywem PEEK/BG, *Tribologia*, 4, (2009), 79–88.
10. Kmita T., Skoneczny W.: Tribological properties of anodic oxide coatings modified with molybdenum disulfide, *Computer systems aided science and engineering work in transport, mechanics and electrical engineering*, Radom, (2008), 273–278.

Recenzent:

Jan WALKOWICZ

Summary

The article presents the tribological and stereometric properties of aluminium oxide layers modified by carbon. The coatings were produced on EN-AW-5251 aluminium alloy substrate using a two-stage

technology. The matrix composite coating made the oxide layer produced via hard anodising method, which was then modified with the vacuum deposition method. Coatings were investigated in connection with PEEK/BG and T5W materials. Tribological tests were carried out on T-17 tester in reciprocating motion under lubricant-free sliding condition.