

Tomasz KMITA*, **Władysław SKONECZNY***

**WPLYW ZAWARTOŚCI DWUSIARCZKU
MOLIBDENU W ELEKTROLICIE
NA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE
ANODOWYCH POWŁOK TLENKOWYCH**

**AN INFLUENCE OF MOLYBDENUM DISULFIDE CONTENT
IN ELECTROLYTE ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF
ANODIC OXIDE COATINGS**

Słowa kluczowe:

właściwości tribologiczne, powłoka tlenkowa, tworzywo sztuczne, dwusiarczek molibdenu

Key words:

tribological properties, oxide coatings, plastics, molybdenum disulfide

Streszczenie

W pracy przedstawiono ocenę przydatności modyfikowania dwusiarczkiem molibdenu anodowych powłok tlenkowych na stopach aluminium w celu poprawy właściwości tribologicznych powłok Al_2O_3 . Powłoki

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

tlenkowe wytwarzano metodą anodowania twardego na stopie aluminium EN AW-5251 w elektrolicie wieloskładnikowym modyfikowanym dwusiarczkiem molibdenu w postaci proszku o ziarnach poniżej 20 mikrometrów, stosując różne stężenia MoS_2 w elektrolicie (0 do 80 g/l). Badania tribologiczne anodowych powłok tlenkowych modyfikowanych MoS_2 prowadzono w niesmarowanym skojarzeniu ślizgowym z tworzywem polimerowym PEEK/BG na stanowisku badawczym T-17, w ruchu posuwisto-zwrotnym, w warunkach symulujących współpracę tłok–uszczelnienie siłowników pneumatycznych bezsmarowych. Uzyskane wyniki badań wskazują na istotne obniżenie współczynnika tarcia skojarzenia ślizgowego tworzywo PEEK/BG–anodowa powłoka tlenkowa oraz obniżenie zużycia polimerowego tribopartnera w wyniku zastosowania modyfikacji powłoki tlenkowej poprzez MoS_2 , w szczególności przy zastosowaniu 60 g/l proszku dwusiarczku w elektrolicie. Efektem modyfikacji powłok Al_2O_3 dwusiarczkiem molibdenu jest również znaczne skrócenie czasu docierania badanego skojarzenia.

WPROWADZENIE

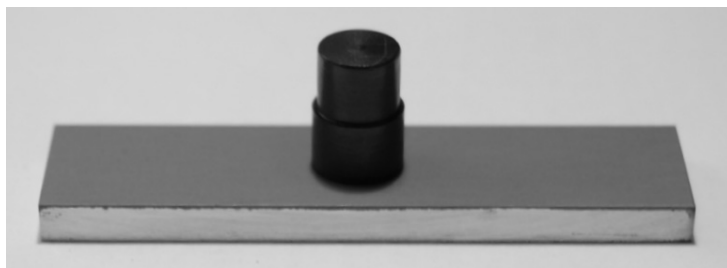
Jednym ze stosowanych rozwiązań wzrostu trwałości eksploatacyjnej w węzłach kinematycznych maszyn bezsmarowych jest zastosowanie par ślizgowych polimer–anodowa powłoka tlenkowa na aluminium [L. 1–2]. Zaletą tego rozwiązania jest łatwość nanoszenia polimerowego filmu ślizgowego na powierzchnie porowatej powłoki tlenkowej (APT), a w rezultacie korzystna zmiana warunków współpracy tribologicznej (zmiana charakteru współpracy miękkie tworzywo sztuczne – anodowa powłoka tlenkowa, na tarcie między jednakowymi materiałami, tj. miękkim po miękkim) [L. 3–5].

Poprawę właściwości tribologicznych ww. skojarzenia można uzyskać poprzez optymalizację warunków wytwarzania anodowych powłok tlenkowych (zmiana składu i temperatury elektrolitu, parametrów prądowo-napięciowych procesu elektrolitycznego) bądź poprzez modyfikacje tworzyw polimerowych – zastosowanie smarów stałych jako napełniaczy (np. grafit, MoS_2 , PTFE) [L. 6–7]. W przypadku skojarzeń ślizgowych bezsmarowych polimer–APT korzystniej byłoby modyfikować smarem stałym powłokę tlenkową, poprzez wprowadzanie w jej pory fazy obniżającej współczynnik tarcia. Powłoki tlenkowe uszlachetniane obecnością na ich powierzchni lub w strukturze smarów stałych wykorzystywane

były dotychczas głównie w skojarzeniach z metalami [L. 8–11]. W prezentowanej pracy autorzy przedstawiają natomiast próbę zastosowania skojarzenia tworzywo polimerowe–modyfikowana dwusiarczkiem molibdenu anodowa powłoka tlenkowa we współpracy ślizgowej. Głównym celem prezentowanych badań było określenie najkorzystniejszych warunków procesu wytwarzania (stężanie dwusiarczku molibdenu w elektrolicie) modyfikowanej dwusiarczkiem molibdenu „metodą bezpośrednią” anodowej powłoki tlenkowej.

METODYKA BADAŃ

Badania tribologiczne realizowano na stanowisku badawczym T-17, w skojarzeniu ślizgowym bezsmarowym trzpień–płytką w ruchu posuwisto zwrotnym (**Rys. 1**). Trzpień o średnicy 9 mm stanowiło niskościeralne tworzywo PEEK/BG (polieteroeteroketon z napełniaczami w postaci grafitu, drobin PTFE oraz włókien węglowych). Przeciwną parą w badaniach tribologicznych były anodowe powłoki tlenkowe wytworzone metodą anodowania twardego na stopie aluminium EN AW-5251 w elektrolicie wieloskładnikowym z dodatkami 0÷80 g/l proszku dwusiarczku molibdenu firmy Sigma–Aldrich o ziarnach poniżej 20 mikrometrów (**Tab. 1**).



Rys. 1. Skojarzenie tworzywo PEEK/BG–anodowa powłoka tlenkowa na stopie aluminium EN AW-5251

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

Badania tribologiczne przeprowadzono w warunkach odpowiadających pracy siłowników pneumatycznych bezsmarowych – przy naciskach jednostkowych 1 MPa oraz przy prędkości ślizgania 0,2 m/s w temperaturze 292 ± 1 K i wilgotności względnej powietrza $30 \pm 5\%$. Zastosowano

ruch posuwisto-zwrotny o amplitudzie 8 cm, z częstotliwością 2,5 Hz. Badania tribologiczne (docieranie + testy zasadnicze) realizowano na łącznej drodze tarcia 20 km. Podczas testów dokonywano ciągłych pomiarów siły tarcia przetwornikiem analogowo-cyfrowym Spiker 8 dokonując akwizycji danych za pomocą programu Catman 4.5. Pomiar siły tarcia realizowano z częstotliwością 50 Hz. 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. Uzupełnieniem badań tribologicznych były badania chropowatości powierzchni APT przeprowadzone przed i po teście tarciovo-zużyciowym metodą profilografii stykowej, przy użyciu profilografometru Form Talysurf Series 2.

Tabela 1. Parametry procesu anodowania twardego stopu EN AW-5251

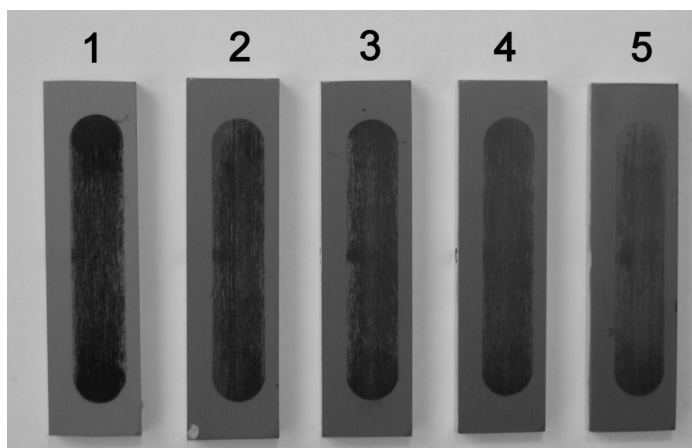
Table 1. Parameters of hard anodizing of the EN AW-5251 alloy

Nr	Anodowa gęstość prądowa [A/dm ²]	Temperatura procesu [K]	Stężenie MoS ₂ w elektrolicie [g/l]
1	3	303	0
2	3	303	20
3	3	303	40
4	3	303	60
5	3	303	80

WYNIKI BADAŃ

W wyniku współpracy tribologicznej tworzywa PEEK/BG z anodowymi powłokami tlenkowymi nastąpiło we wszystkich badanych skojarzeniach naniesienie polimerowego filmu ślizgowego na powierzchni APT (**Rys. 2**).

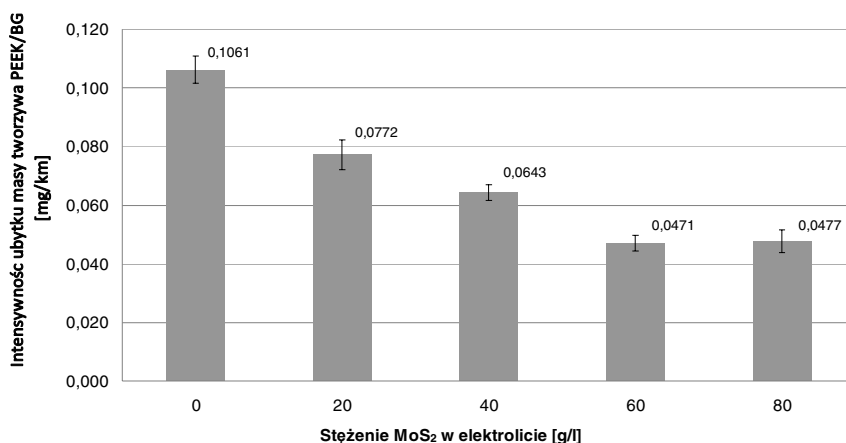
Modyfikacja anodowej powłoki tlenkowej dwusiarczkiem molibdenu wywołała znaczący spadek intensywności zużycia masy tworzywa polimerowego PEEK/BG (**Rys. 3**). Intensywność zużycia masy tworzywa maleje wraz ze wzrostem stężenia proszku dwusiarczku molibdenu w elektrolicie. Najmniejsze wartości intensywności zużycia masy tworzywa PEEK/BG zanotowano dla zawartości 60 proszku MoS₂ w elektrolicie. Dalszy wzrost stężenia dwusiarczku molibdenu nie wywołuje już korzystnych zmian w używaniu polimerowych próbek.



Rys. 2. Polimerowy film ślizgowy naniesiony na powierzchni anodowych powłok tlenkowych

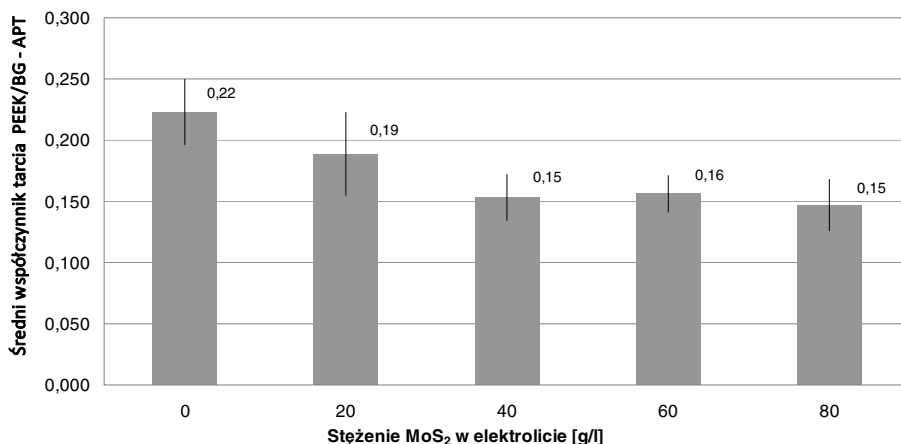
Fig. 2. A sliding polymer film deposited on anodic oxide coating surfaces

Zastosowanie modyfikacji anodowych powłok tlenkowych na aluminium poprzez dwusiarczek molibdenu znacząco obniża siły tarcia w badanym skojarzeniu (**Rys. 4**). Powłoki tlenkowe niemodyfikowane charakteryzują się znacznie większą wartością współczynnika tarcia (średnio 0,22) w stosunku do powłok wytwarzanych w obecności MoS_2 ($0,19 \div 0,15$).



Rys. 3. Intensywność zużycia masy tworzywa PEEK/BG po współpracy tribologicznej z anodowymi powłokami tlenkowymi, w zależności od stężenia proszku MoS_2 w elektrolicie

Fig. 3. Intensity of PEEK/BG mass wear after contact with an anodic oxide coatings, depending on the MoS_2 powder concentration in electrolyte

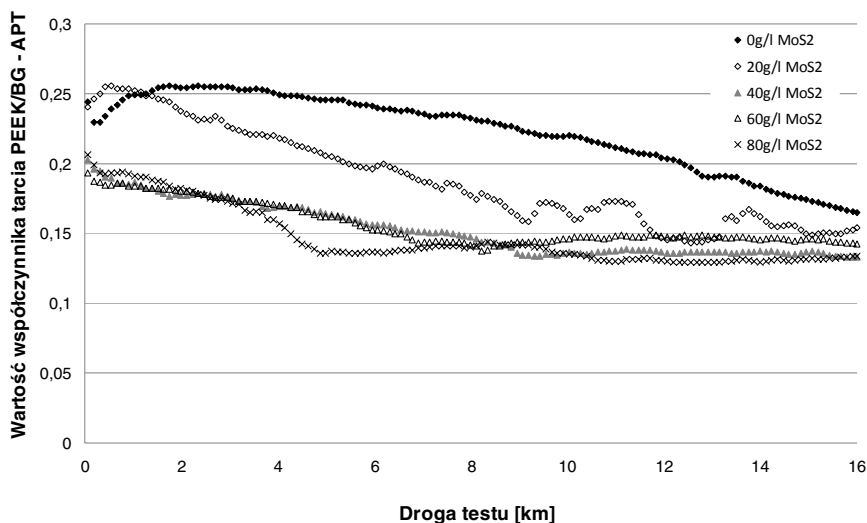


Rys. 4. Zmiana współczynnika tarcia tworzywa PEEK/BG–APT w zależności od stężenia proszku MoS₂ w elektrolicie

Fig. 4. Change of the friction coefficient of PEEK/BG–AHC, depending on the MoS₂ powder concentration in electrolyte

Wyraźny spadek wartości sił oporu ruchu badanego skojarzenia zanotowano w przypadku współpracy tworzywa polimerowego PEEK/BG z anodowymi powłokami tlenkowymi wytwarzanymi w obecności co najmniej 40 g/l proszku dwusiarczku molibdenu w elektrolicie. Dla potwierdzenia zależności przedstawionych na **Rys. 4** zamieszczono również przykładowe przebiegi zmian w czasie współczynników tarcia dla pojedynczych testów zasadniczych (**Rys. 5**). Prezentowane wyniki zmian współczynnika tarcia wskazują, iż efektem modyfikacji anodowych powłok tlenkowych dwusiarczkiem molibdenu jest również skrócenie czasu docierania badanego skojarzenia, o czym świadczy szybsza stabilizacja wartości współczynnika tarcia (**Rys. 5**). Droga testu tribologicznego, po której następuje stabilizacja wartości współczynnika tarcia, zmniejsza się ze wzrostem zawartości proszku dwusiarczku molibdenu w elektrolicie i jest najkrótsza (ok. 4,5 km) w przypadku APT wytwarzanych przy 80 g/l MoS₂.

Efektom zastosowania modyfikacji anodowych powłok tlenkowych dwusiarczkiem molibdenu jest również znaczne obniżenie chropowatości powierzchni powłok po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG (**Tab. 2**). Świadczyć to może o równomierniej nałożonym polimerowym filmie ślizgowym i potwierdza tezę o szybszym docieraniu powłok modyfikowanych dwusiarczkiem molibdenu.



Rys. 5. Przebiegi zmian w czasie współczynników tarcia tworzywo PEEK/BG–anodowa powłoka tlenkowa APT w zależności od stężenia proszku MoS₂ w elektrolicie

Fig. 5. Courses of changes in time for friction coefficients of PEEK/BG–anodic oxide coating, depending on the MoS₂ powder concentration in electrolyte

Tabela 2. Chropowatość powierzchni anodowych powłok tlenkowych w zależności od stężenia proszku MoS₂ w elektrolicie, przed i po teście tribologicznym

Table. 2. Surface roughness of anodic oxide coatings, depending on the MoS₂ powder concentration in electrolyte, after and before tribological test

Parametry chropowatości powierzchni przed testem tribologicznym					
Stężenie proszku dwusiarczku molibdenu w elektrolicie [g/l]	0	20	40	60	80
Ra [μm]	0,57	0,64	0,60	0,58	0,65
Rq [μm]	0,91	0,89	0,76	0,83	0,93
Rz [μm]	5,45	5,33	5,16	5,02	5,74
Rsk	-1,69	-1,73	-1,84	-2,03	-1,72
Parametry chropowatości powierzchni po teście tribologicznym					
Ra [μm]	0,75	0,34	0,37	0,34	0,42
Rq [μm]	1,17	0,54	0,57	0,53	0,63
Rz [μm]	4,85	2,39	2,59	2,52	2,93
Rsk	-2,18	-2,52	-2,43	-2,62	-2,17

WNIOSKI

Przeprowadzone badania tribologiczne potwierdzają przydatność modyfikowanych MoS_2 anodowych powłok tlenkowych dla podwyższania trwałości eksploatacyjnej skojarzeń ślizgowych bezsmarowych, takich jak siłowniki pneumatyczne. Uzyskane wyniki wykazują istotne obniżenie współczynnika tarcia skojarzenia ślizgowego tworzywo polimerowe PEEK/BG–anodowa powłoka tlenkowa oraz obniżenie zużycia polimerowego tribopartnera w wyniku zastosowania modyfikacji powłoki tlenkowej poprzez MoS_2 . Rezultaty zmniejszenia zużycia węzła tribologicznego oraz obniżenia sił tarcia zależą od stężenia dwusiarczku molibdenu w elektrolicie podczas procesu elektrochemicznego wytwarzania powłok tlenkowych na aluminium. Efektem modyfikacji powłok Al_2O_3 dwusiarczkiem molibdenu jest również znaczne skrócenie czasu docierania poprzez łatwiejsze i równomierniejsze nanoszenie polimerowego filmu ślizgowego na powierzchnie APT. Uzyskane efekty przekładać się mogą na znaczne obniżenie kosztów eksploatacji maszyn bezsmarowych.

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 węzła 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., Liu W., 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. 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.

Recenzent:
Dariusz OZIMINA

Summary

The paper presents an estimation of the usefulness modification of anodic oxide coatings (AHC) on aluminium alloys with molybdenum disulfide (MoS_2) for the improvement of the tribological properties of Al_2O_3 coatings. Anodic oxide coatings were produced through hard anodising on the EN AW-5251 aluminium alloy in a multi-component electrolyte modified with molybdenum disulfide powder with a grain size below 20 micrometers (concentration of MoS_2 powder in electrolyte: 0–80 g/l). Tribological tests of modified AHC were conducted in a surface-surface couple in reciprocating motion at the T-17 research stand simulating the conditions of piston/sealing contact of lubricant-free pneumatic servo-motors. The obtained results indicate a significant reduction of the friction coefficient of a sliding couple consisting of a polymer (PEEK/BG material) and an anodic oxide coating, as well as a reduction of wear of the polymer tribopartner as a result of the modification of the oxide coating with MoS_2 (especially in the presence 60 g/l of MoS_2 powder in electrolyte). The effect of the modification of anodic oxide coatings with molybdenum disulfide is also a significant reduction of the time of wearing-in of the tested couple.