

Joanna KORZEKWA*, Władysław SKONECZNY*

WPLYW TEMPERATURY I PRĄDU ANODOWANIA NA ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNYCH PARY ŚLIZGOWEJ Al_2O_3/WS_2 – PEEK/BG

THE INFLUENCE OF THE TEMPERATURE AND ANODIC
CURRENT ON THE CHANGES OF TRIBOLOGICAL
PROPERTIES OF Al_2O_3/WS_2 – PEEK/BG SLIDING COUPLE

Słowa kluczowe:

właściwości tribologiczne, powłoka tlenkowa, dwusiarczek wolframu

Key words:

tribological properties, oxide coating, tungsten disulfide

Streszczenie

Celem artykułu jest przedstawienie zmian właściwości tribologicznych skojarzenia: warstwa Al_2O_3/WS_2 –materiał polimerowy PEEK/BG, pod wpływem zastosowania różnych temperatur i wartości prądów podczas procesu otrzymywania warstw. Materiał badań stanowiła warstwa tlenku aluminium otrzymana metodą anodowania twardego w elektrolicie z 30 g domieszką WS_2 na 1 l elektrolitu, w temperaturze 293, 298 i 303 K oraz

* Uniwersytet Śląski, Katedra Materiałoznawstwa, 41-200 Sosnowiec, ul. Śnieżna 2,
e-mail: joanna.korzekwa@us.edu.pl.

przy gęstości prądu 2, 3 i 4 A/dm². Jako partnera tribologicznego wybrano liniowy polimer aromatyczny PEEK/BG stosowany jako uszczelnienia w bezsmarowych układach kinematycznych.

Analizowane właściwości tribologiczne obejmują wyniki badań intensywności zużywania materiału polimerowego PEEK/BG oraz pomiar współczynnika tarcia prezentowanego wężła tribologicznego. Badania przeprowadzono na testerze T17 w ruchu posuwisto-zwrotnym, w warunkach tarcia technicznie suchego. Przedstawione wyniki badań tribologicznych uzupełnione zostały analizą pomiarów stereometrycznych, wykonanych przed i po teście tribologicznym.

WPROWADZENIE

Jednym z najczęściej stosowanych procesów obróbki powierzchniowej aluminium i jego stopów jest proces anodowania. Proces ten wykorzystywany jest w omawianych materiałach do zastosowań w takich dziedzinach jak przemysł elektroniczny, budownictwo, przemysł samochodowy, przemysł maszynowy, lotniczy czy kosmonautyczny [L. 1, 2]. Amorficzne warstwy tlenku aluminium o porowatej lub nieporowatej morfologii, o grubości do kilkudziesięciu mikrometrów mogą być wytwarzane stosując specjalnie dobrane warunki elektrochemiczne, w zależności od tego, do czego dany materiał ma być w przyszłości wykorzystany. Stosując proces anodowania można poprawić między innymi takie właściwości stopów aluminium jak: twardość, odporność na ścieranie, odporność na korozję czy wygląd. Jednym z najważniejszych elementów kontroli procesu utleniania anodowego jest kontrola temperatury i związanego z nią efektu wydzielania się ciepła Joule'a. Jak pokazały dotychczasowe badania, możliwym stało się przeprowadzenie procesu elektrolizy w temperaturach pokojowych dzięki zastosowaniu odpowiednich kąpieli kwasów [L. 3]. Modyfikacja składu chemicznego elektrolitu oraz zastosowanie modyfikatorów, mających na celu zmniejszenie zużycia tribologicznego i oporów ruchu wytwarzanego materiału, mają za zadanie zmniejszenie ilości potrzebnej energii. W skali globalnej, gdzie duża część energii dostarczonej do urządzenia wykorzystywana jest na pokonanie sił tarcia, powyższy fakt może mieć korzystne znaczenie ekonomiczne. Wśród znanych smarów stałych, mających za zadanie zmniejszenie negatywnych skutków tarcia, znajdują się m.in. grafit, MoS₂, WS₂ [L. 4–8]. Pośród proponowanych na polskim rynku technik nakładania powłok z dwu-

siarczku wolframu, opisywanych jako powłoki antyadhezyjne, obojętne, nietoksyczne, odporne na korozję i wysokie temperatury, można znaleźć technologię Ever-Slik i Diacronite DL-5 [L. 9].

W niniejszym artykule do wytworzenia warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$, cechującej się dobrymi właściwościami tribologicznymi, wykorzystano metodę anodowania twardego w kąpeli kwasów SFS z dodatkiem modyfikatora WS_2 oraz pokazano wpływ temperatury i gęstości prądu na właściwości tribologiczne skojarzenia warstwa tlenkowa $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ – materiał polimerowy PEEK/BG.

MATERIAŁ BADAŃ

W badaniach użyto stopu aluminium (EN-AW-5251). Na powierzchni 10 cm^2 wyciętych prostopadłościanów wytworzono warstwę tlenkową metodą utleniania elektrochemicznego. Elektrolizę przeprowadzono w kąpeli kwasów: siarkowego, szczawiowego i ftalowego (SFS), zawierającej 30 g proszku dwusiarczku wolframu WS_2 (Aldrich–Sigma, rozmiar ziarna $< 2\ \mu\text{m}$) na każdy litr elektrolitu. W celu zapewnienia jednorodności zawiesiny i przeciwdziałania osiadaniu proszku WS_2 zastosowano mieszanie mechaniczne podczas procesu elektrolizy. Proces anodowania przeprowadzono w temperaturach 293, 298 oraz 303 K, przy gęstości prądu 2, 3 i 4 A/dm^2 . Czas elektrolizy wynosił 1 godzinę.

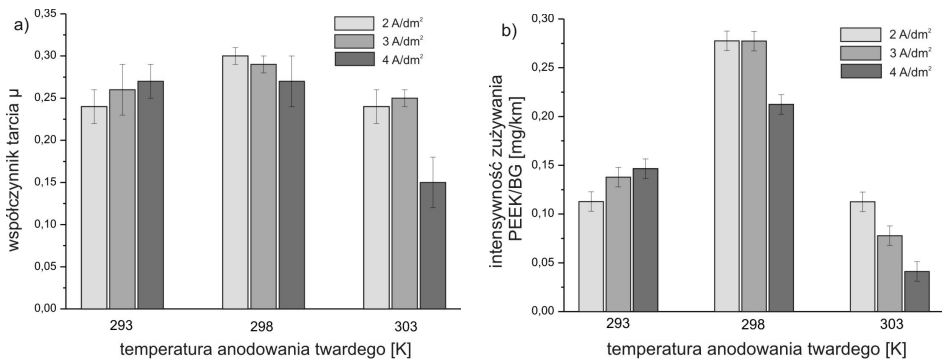
Otrzymane warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ skojarzono z liniowym polimerem aromatycznym polieteroeteroketonu z dodatkiem PTFE, grafitu i włókien węglowych o nazwie handlowej PEEK/BG.

METODYKA BADAŃ

Pomiary tribologiczne przeprowadzono na testerze T17 typu trzpień–płytką w ruchu posuwisto-zwrotnym, w temperaturze pokojowej, przy wilgotności powietrza $30\pm 5\%$, stosując nacisk 0,5 MPa, przy średniej prędkości poślizgu 0,2 m/s, w warunkach tarcia technicznie suchego. Test tribologiczny składał się z 8 etapów po 1500 m (2x docieranie + 6x test zasadniczy). Zużycie próbki PEEK/BG badano za pomocą wagi analitycznej. Badania powierzchni powłok tlenkowych wykonano metodą 3D za pomocą profilografometru stykowego Talysurf 3D Taylor Hobson, z dokładnością 2%. Wyniki pomiarów opracowano za pomocą oprogramowania Talymap Universal 3D. Analizę stereometryczną przeprowadzono na powierzchni 2 mm x 2 mm.

WYNIKI BADAŃ

Na **Rys. 1a** przedstawiono wykres zależności współczynnika tarcia od temperatury anodowania twardego skojarzenia warstwa $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ –PEEK/BG, dla warstw otrzymanych przy różnych gęstościach prądu anodowania. **Rys. 1b** prezentuje intensywność zużywania tworzywa PEEK/BG w zależności od temperatury procesu wytwarzania warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$, będącej partnerem tribologicznym polimeru. Zgodnie z otrzymanymi zależnościami warstwy otrzymane w temperaturze 298 K charakteryzują się najmniejszą przydatnością pod kątem zastosowań tribologicznych, w bezsmarowych kinematycznych częściach maszyn. Warstwy otrzymane w temperaturze 303 K posiadają natomiast najniższe wartości współczynnika tarcia i intensywności zużywania PEEK/BG w porównaniu z pozostałymi. Ponadto w temperaturze 303 K utrzymanie stałej temperatury nie wymaga intensywnego chłodzenia. Analizując wpływ gęstości prądu na badane wielkości można zauważyć przebieg wykresów zbliżony do rozkładu normalnego (zakładając błędy pomiarowe), gdzie dla wartości 3 A/dm^2 , w temperaturze 298 K znajduje się jego maksimum. Najniższe wartości współczynnika tarcia i intensywności zużywania materiału PEEK/BG badanych par ślizgowych odnotowano dla gęstości prądu anodowania równej 4 A/dm^2 , w temperaturze 303 K.



Rys. 1: a) wykres zależności współczynnika tarcia od temperatury anodowania twardego, b) wykres zależności intensywności zużywania tworzywa PEEK/BG od temperatury anodowania twardego

Fig. 1: a) Diagram of the friction coefficient as a function of temperature of hard anodizing, b) Diagram of the wear intensity of the PEEK/BG material as a function of temperature of hard anodizing

Tabela 1 przedstawia wybrane wartości parametrów amplitudowych struktury geometrycznej powierzchni warstw $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ przed i po współpracy tribologicznej z materiałem PEEK/BG. Zmniejszenie chropowatości powierzchni (parametr Sa) po współpracy tribologicznej (**Rys. 2**), obserwowane jest dla wszystkich warstw niezależnie od temperatury elektrolitu zastosowanej podczas ich wytwarzania. Zmniejszenie wartości chropowatości powierzchni związane jest zarówno z wygładzeniem nierówności powierzchni podczas tarcia, jak i przeniesieniem materiału polimerowego PEEK/BG na powierzchnię warstwy. Różnice chropowatości powierzchni przed tarciem dla powierzchni wytwarzanych w różnych temperatur, mogą wynikać ze zmian warunków wtórnego rozpuszczania tlenku pod wpływem temperatury [**L. 10**].

Tabela 1. Parametry amplitudowe struktury geometrycznej powierzchni próbek przed i po współpracy tribologicznej, dla próbek otrzymanych przy gęstości prądu 3 A/dm^2

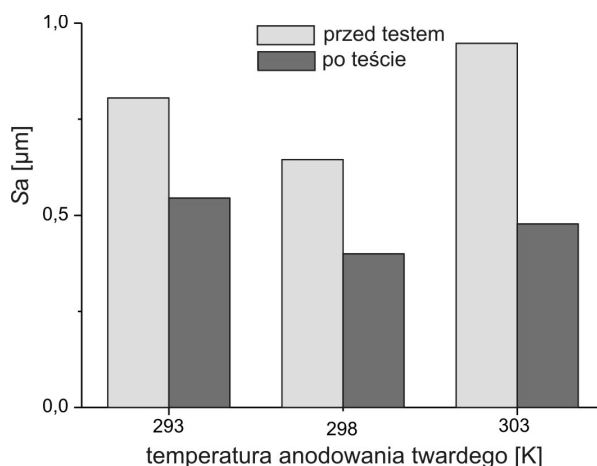
Table 1. The amplitude parameters of surface geometrical structure of counter-specimen before and after tribological test, for counter-specimen got at 3 A/dm^2 current density

Próbki otrzymane w tempera- turze [K]	Parametry amplitudowe SGP					
	Sq μm	Sa μm	Ssk	Sp μm	Sv μm	Sz μm
Przed współpracą tribologiczną						
293	1,14	0,80	-1,97	2,61	8,64	11,02
298	0,90	0,64	-1,79	2,34	6,91	9,14
303	1,28	0,95	-1,49	2,62	7,95	10,58
Po współpracy tribologicznej						
293	0,78	0,54	-2,1	1,63	5,49	7,05
298	0,56	0,40	-1,20	1,90	3,46	5,15
303	0,67	0,48	-2,27	1,25	5,84	7,09

Sq – średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni, Sa – średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości, Ssk – współczynnik skośności, Sp – maksymalna wysokość wzniesienia powierzchni, Sv – maksymalna głębokość wgłębienia powierzchni, Sz – dziesięciopunktowa wysokość nierówności powierzchni

W **Tabeli 2** przedstawiono parametry krzywej Abbotta-Firestone'a. Zgodnie z charakterem parametru Spk przed tarciem, wraz ze wzrostem temperatury elektrolitu wzrasta odporność warstw $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ na ściera-

nie, materiał posiada lepsze właściwości tribologiczne dla zastosowań w bezsmarowych kinematycznych węzłach tarcia podczas docierania. Nałożenie materiału polimerowego PEEK/BG, we wszystkich przypadkach, powoduje dodatkowy wzrost odporności powierzchni na ścieranie.



Rys. 2. Wykres średniego arytmetycznego odchylenia chropowatości S_a w zależności od temperatury anodowania twardego, przed i po współpracy tribologicznej

Fig. 2. Diagram of the mean arithmetic deviation of S_a versus temperature of hard anodizing, before and after tribological test

Tabela 2. Parametry krzywej Abbotta-Firestone'a przed i po współpracy tribologicznej, dla próbek otrzymanych przy gęstości prądu 3 A/dm^2

Table 2. Abbotte-Firestone curve parameters before and after tribological interaction, for counter-specimen got at 3 A/dm^2 current density

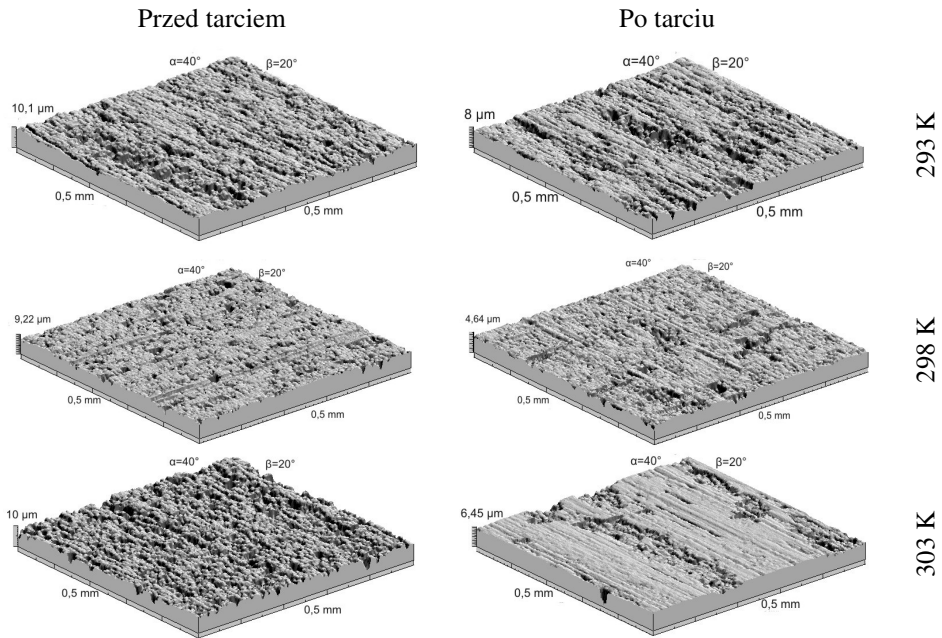
Próbki otrzymane w temperaturze [K]	S_k [μm]		S_{pk} [μm]		S_{vk} [μm]	
	przed testem	po teście	przed testem	po teście	przed testem	po teście
293	2,12	1,1	0,54	0,41	2,22	1,65
298	1,83	0,8	0,48	0,37	1,66	1,1
303	2,46	0,90	0,43	0,21	2,41	1,35

S_k – wysokość chropowatości rdzenia, S_{pk} – zredukowana wysokość wzniesień, S_{vk} – zredukowana głębokość wgłębień

Parametr Svk jest miarą powierzchni obszaru wgłębień profilu. Zgodnie z jego charakterem przed tarciami, powierzchnia warstwy Al_2O_3/WS_2 otrzymanej w temperaturze 303 K posiada najwyższą zdolność utrzymywania smaru, co ma szczególne znaczenie np. dla powierzchni tulei cylindrycznej. Taką właściwość posiadaną przez powierzchnię, potwierdzają wyniki współczynnika tarcia oraz intensywności zużywania się materiału PEEK/BG.

Powłoka o najwyższej zdolności utrzymania smaru (w naszym przypadku polimeru PEEK/BG) na swojej powierzchni posiada najniższy współczynnik tarcia i najniższą wartość intensywności zużywania materiału PEEK/BG. Związane jest to z możliwością umiejscowienia się polimeru we wgłębieniach powierzchni (parametr Svk po tarcia ulega zmniejszeniu we wszystkich przypadkach), zarazem zmniejszenia wartości chropowatości oraz zmiany charakteru tarcia. Według parametrów krzywej Abbotta-Firestone'a warstwa otrzymana w temperaturze 303 K, wykazuje płaską powierzchnię z rowkami, zapewniającą dobre smarowanie i charakterystyki zużycia.

Na **Rys. 3** pokazano struktury geometryczne powierzchni warstw tlenkowych Al_2O_3/WS_2 przed i po tarcia, dla warstw otrzymanych w różnych temperaturach elektrolitu, przy gęstości prądu $3 A/dm^2$. Obrazy izometryczne przedstawiają różnice w charakterze nakładania się materiału PEEK/BG (po tarcia), jak i różnice struktury geometrycznej powierzchni (SGP) otrzymanych warstw wynikające ze stanu powierzchni oraz zastosowanej temperatury obróbki elektrochemicznej (przed tarcia). Warstwa otrzymana w temperaturze 298 K charakteryzuje się najniższymi wartościami parametrów chropowatości oraz związaną z tym niską zdolnością utrzymywania smaru (PEEK/BG). W przeważającej części mamy zatem do czynienia ze ścieraniem się powierzchni polimeru PEEK/BG o twardą warstwę tlenku Al_2O_3/WS_2 . W związku z tym odnotowujemy najwyższą wartość współczynnika tarcia i najintensywniejsze zużycie PEEK/BG. W pozostałych przypadkach dla temperatur 293 i 303 K wartości parametrów chropowatości powierzchni wyjściowych tlenku aluminium są wyższe, zmienia się charakter tarcia na bardziej ślizgowy między powierzchniami polimeru PEEK/BG a warstwą z naniesionym materiałem PEEK/BG. Odnotowujemy w tym przypadku niższe wartości współczynników tarcia oraz mniejszą intensywność zużywania PEEK/BG.



Rys. 3. Obrazy izometryczne warstw tlenkowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ przed i po tarciami, dla warstw otrzymanych w różnych temperaturach elektrolitu, dla 3 A/dm^2

Fig. 3. Isometric image of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ surface layers before and after tribological interaction, for layers obtained in different temperature conditions, for 3 A/dm^2

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone prace technologiczne, zakładające różne warunki temperaturowe i prądowe procesu anodowania twardego, pozwoliły na dobranie optymalnych warunków wytwarzania, pozwalających otrzymać warstwy tlenkowe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$, cechujące się najkorzystniejszymi właściwościami tribologicznymi dla zastosowań na bezsmarowe, kinematyczne węzły tarcia. Warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ otrzymane w temperaturze 303 K charakteryzują się strukturą geometryczną powierzchni, umożliwiającą lepszy charakter transferu materiału PEEK/BG na powierzchnię, skutkując zwiększeniem odporności na zużycie ściernie oraz zmniejszeniem współczynnika tarcia. Wytwarzając warstwę $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ w temperaturze 303 K przy natężeniu prądu anodowania 4 A/dm^2 można dodatkowo obniżyć

wartość współczynnika tarcia badanej pary trącej oraz zmniejszyć intensywność zużywania tworzywa PEEK/BG.

LITERATURA

1. Wernik S., Dinner R., Sheasby P.G.: *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys*, 5th ed., 1&2 (Finishing Publication, UK, 1987).
2. Voevodin A.A., Zabinski J.S.: Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications, *Composites Science and Technology* 65 (2005), s. 741–748.
3. Skoneczny W.: Mechanizm formowania powłoki tlenkowej na aluminium w wyniku obróbki elektrolitycznej. *Inżynieria Powierzchni* 1 (1999), s. 35–40.
4. Korzekwa J., Skoneczny W.: Właściwości tribologiczne warstwy Al_2O_3 modyfikowanej dwusiarczkiem wolframu we współpracy z tworzywem PEEK/BG, *Tribologia* 4 (2009), s. 79–88.
5. Skoneczny W.: Wpływ parametrów procesu oraz składu metalu podłoża na właściwości warstw tlenkowych otrzymanych metodą elektrolityczną. *Inżynieria Powierzchni* 2 (2000), s. 21–25.
6. Bara M., Skoneczny W., Kaptacz S.: Tribologiczne właściwości ceramiczno-węglowych warstw powierzchniowych otrzymanych w elektrolitach o różnej zawartości grafitu, *Eksploatacja i Niezawodność* 4 (2008), s. 66–70.
7. Kmita T., Skoneczny W.: Tribological properties of anodic oxide coatings modified with molybdenum disulfide. *Computer Systems Applied Science and Engineering Work in Transport, Mechanics and Electrical Engineering*. Technical University of Radom, Radom 2008.
8. Prasad S.V., Zabinski J.S. Tribology of tungsten disulphide (WS_2): characterization of wear-induced transfer films, *Journal of Materials Science Letters* 12 (1993), s. 1413–1415.
9. www.narzedziownie.pl.
10. Skoneczny W.: *Kształtowanie właściwości warstw wierzchnich aluminium i jego stopów metodą anodowania twardego*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Bielsko-Biała 2001.

Recenzent:
Dariusz OZIMINA

Summary

The paper describes the tribological behaviours of a sliding pair of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ layers – PEEK/BG material. The analysis of the results consists in determining the friction coefficient for the pair, stereometric measurements taken before and after tribological test, and also the intensity of PEEK/BG wear. The aim of this article is to determinate the influence of temperature and electric anodic current density used during hard anodizing treatment in SFS electrolyte. The result obtained allow one to select a very best terms of technological treatment in order to get $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ oxide layers that can be used in kinematic sliding pairs.