

**Marek BARA<sup>\*</sup>, Piotr DUDA<sup>\*</sup>, Sławomir KAPTACZ<sup>\*</sup>**

## **ODPORNOŚĆ ZUŻYCIOWA TWORZYW KONSTRUKCYJNYCH WSPÓŁPRACUJĄCYCH Z POWŁOKĄ TLENKOWĄ**

### **WEAR RESISTANCE OF CONSTRUCTIONAL MATERIALS IN COOPERATION WITH THE OXIDE COATING**

#### **Słowa kluczowe:**

właściwości tribologiczne, powłoka tlenkowa, stal, ceramika

#### **Key words:**

tribological properties, oxide coatings, steel, ceramics

#### **Streszczenie**

W artykule przedstawiono wyniki badań tribologicznych, stereometrycznych oraz morfologii powierzchni materiałów konstrukcyjnych stalowych AISI: 304, 316, 52100 oraz ceramicznych: węgiel wolframu WC, azotek krzemu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  we współpracy z powłoką tlenku aluminium. Celem badań było określenie przydatności wybranych materiałów do współpracy

---

<sup>\*</sup> Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, tel. (32) 36-89-568.

z anodową powłoką tlenkową w niesmarowanych węzłach tarcia. Artykuł stanowi kontynuację zagadnienia dotyczącego współpracy powłok tlenkowych z tworzywami sztucznymi.

Powłoki tlenkowe zostały wytworzone na stopie aluminium EN AW-5251 metodą elektrochemiczną w elektrolicie trójskładnikowym. Testy tribologiczne zostały przeprowadzone na testerze T-01 dla skojarzenia kulka-tarcza. Badania prowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego dla ruch obrotowego. Pozostałe parametry badań przyjęto zgodnie z zaleceniami programu VAMAS dla badania powłoki TiN.

Wyniki badań wykazały, że wybrane materiały zachowują się w różny sposób podczas współpracy tribologicznej z powłoką tlenkową. Materiały stalowe różniły się znacząco między sobą intensywnością zużycia oraz wartością współczynnika tarcia. Wykazano, że stale nierdzewne nie nadają się do współpracy z anodową powłoką twardą w warunkach tarcia technicznie suchego. Dla pozostałych badanych materiałów uzyskano mniejsze intensywności zużycia w odniesieniu do stali nierdzewnych.

## WPROWADZENIE

Powłoki tlenkowe wytwarzane metodą anodowania twardego wykorzystywane są szeroko w skojarzeniach ślizgowych kinematycznych części maszyn typu tłok-cylinder [L. 1]. W przypadku zastosowania pary ślizgowej anodowa powłoka twarda-polimer współpraca elementów może odbywać się w warunkach tarcia technicznie suchego [L. 2]. Podczas pracy takiego skojarzenia zachodzi intensywne przenoszenie materiału polimerowego na powierzchnię przeciwpróbki z naniesioną powłoką. Najpopularniejsze tworzywa sztuczne w swojej niemodyfikowanej postaci nie mogą być stosowane w bezsmarowych skojarzeniach ślizgowych. Cechują się albo nieakceptowaną wartością zużycia bądź niestabilną i wysoką wartością współczynnika tarcia [L. 3]. Zastosowanie modyfikowanych tworzyw sztucznych w skojarzeniach ślizgowych znacznie zmniejsza ich intensywność zużycia, niemniej jednak nie można wyeliminować procesów ściernych i adhezyjnych zachodzących na etapie docierania węzła ślizgowego, co w wielu przypadkach skutkuje pogorszeniem właściwości fizykochemicznych tworzyw [L. 4].

Podstawowym zadaniem przy konstruowaniu skojarzeń ślizgowych jest zatem dobór materiałów o możliwie jak największej odporności na

zużywanie przy jednocześnie jak najniższym współczynniku tarcia. Wykorzystanie do współpracy ślizgowej z anodową powłoką twardą tworzyw konstrukcyjnych o większej twardości i większej odporności na ścieranie niż tworzywa sztuczne mogłoby być rozwiązaniem zmniejszającym zużycie wynikające z docierania węzła ślizgowego. Takie rozwiązanie determinuje konieczność modyfikacji powłoki tlenkowej smarami stałymi otrzymując w ten sposób powierzchnię o dużej odporności na nacisk i małej wartości współczynnika tarcia [L. 5].

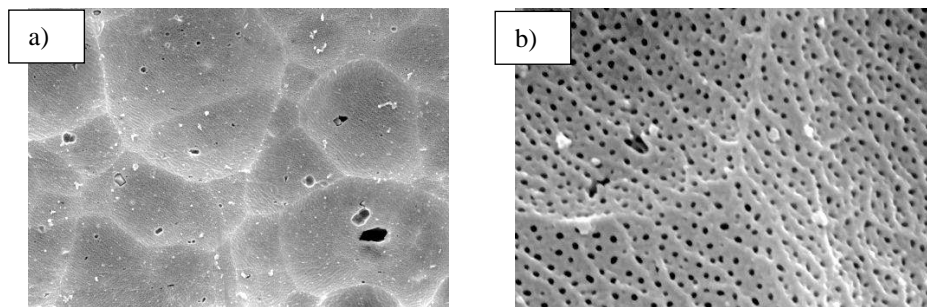
Celem niniejszej pracy jest ocena wzajemnego oddziaływania powierzchni anodowej powłoki twardej z materiałami stalowymi i ceramicznymi w warunkach tarcia technicznie suchego. Poniższe opracowanie stanowi wstęp do badań porównawczych związanych z określeniem przydatności wybranych tworzyw do współpracy z modyfikowaną powłoką tlenkową.

## OBIEKTY BADAWCZE

### Powłoka tlenkowa

Powłoki tlenkowe o powierzchni  $2,62 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  wytworzono na krążkach wykonanych ze stopu aluminium EN AW-5251. Wyboru tego stopu dokonano ze względu na dobre właściwości mechaniczne oraz znikomą zawartość domieszek innych pierwiastków, co ułatwia powstawanie powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Powierzchnie krążków przed procesem anodowania były trawione w roztworach KOH oraz  $\text{HNO}_3$  celem odtłuszczenia i oczyszczenia powierzchni z zabrudzeń. Proces anodowania był prowadzony przy stałym ładunku elektrycznym 180 A·min, gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ . Temperatura trójskładnikowego elektrolitu podczas całego procesu była stała i wynosiła 303 K.

Badania mikroskopowe powłok tlenkowych (**Rys. 1**) wykazały typową dla tego rodzaju powłok nano- i mikroporowatość powierzchni. Charakter porowatości powłok jest wynikiem warunków prowadzenia procesu, a udział powierzchniowy porów jest głównym czynnikiem wpływającym na właściwości tribologiczne skojarzeń ślizgowych.



**Rys. 1. Morfologia powłoki tlenkowej a) pow. 10 000 x, b) pow. 100 000 x**  
Fig. 1. Morfology of oxide coatings a) mag. 10 000 x, b) mag. 100 000 x

### Stalowe materiały konstrukcyjne

Próbki w badaniach tribologicznych stanowiły kulki o średnicy  $1 \times 10^{-2}$  m wykonane ze stali konstrukcyjnych AISI: 304, 316 oraz 52100.

Stal 304 jest austenityczną stalą chromowo-niklową o niskiej zawartości węgla. Posiada bardzo dużą odporność na korozję. Jest najbardziej uniwersalnym, szeroko stosowanym gatunkiem stali nierdzewnej. Zastosowanie znajduje w przemyśle chemicznym, maszynowym, farmaceutycznym, spożywczym, w urządzeniach sanitarnych i artykułach gospodarstwa domowego.

Stal 316 również jest austenityczną stalą chromowo-niklową. Posiada podobne właściwości jak stal 304. Materiał ten jednak wykazuje większą odporność na korozję będąc jednocześnie mniej magnetyczny oraz wykazuje większą odporność na działanie wysokich temperatur. Używa się jej głównie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i chemicznym na urządzenia wymagające wysokiej odporności korozyjnej, a także w przemyśle związanym ze środowiskiem morskim.

Stal 52100 jest gatunkiem o niskiej odporności korozyjnej. Stal przeznaczona jest głównie do wyrobu pierścieni, wałków, kulek i igieł łożysk tocznych ogólnego przeznaczenia, które nie będą pracowały ani w podwyższonych temperaturach, ani w środowiskach korozyjnych.

### Ceramiczne materiały konstrukcyjne

Próbki z węgla wolframu oraz azotku krzemu były wykonane w postaci kulek o średnicy  $1 \times 10^{-2}$  m.

Węglik wolframu (WC) jest nieorganicznym związkiem chemicznym charakteryzującym się wyjątkową twardością oraz wysoką odpornością na ścieranie przy jednoczesnej wytrzymałości na silne uderzenia. Dzięki tym cechom stosowany jest głównie w produkcji narzędzi tnących, głowic wiertniczych, zębów kruszarek oraz innych elementów narażonych na ekstremalne zużycie ścierne.

Azotek krzemu ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) jest również ceramicznym materiałem charakteryzującym się wyjątkową twardością, wysoką odpornością na ścieranie oraz dobrą przewodnością cieplną i odpornością na szoki termiczne. Te doskonałe właściwości  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zachowuje również w wysokich temperaturach.

## METODYKA BADAŃ

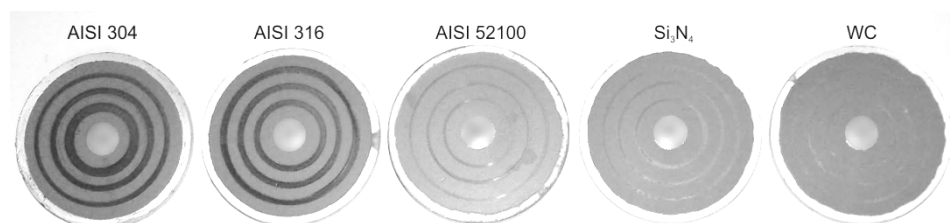
Badania tribologiczne przeprowadzono na stanowisku typu kula–tarcza T-01 (produkcji ITeE – PIB), ze względu na proste próbki oraz możliwość dokładnego określenia: siły tarcia i zużycia liniowego elementów testowych. Współpraca elementów odbywała się w warunkach tarcia technicznie suchego przy następujących parametrach styku: prędkość poślizgu 0,1 m/s, obciążenie 10 N, droga tarcia 1000 m. Średnie średnice tarcia wynosiły odpowiednio 24, 32, 48 mm. Wilgotność powietrza w laboratorium utrzymywana była zgodnie z zaleceniami noty technicznej VAMAS [L. 6–8] na poziomie  $50 \pm 10\%$ , a temperatura otoczenia na poziomie  $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .

Zużycie objętościowe kulek oraz parametry struktury geometrycznej powierzchni SGP próbek po testach tribologicznych określano na podstawie pomiarów wykonanych na profilografometrze stykowym TALY-SURF 3D firmy Taylor Hobson. Pomiaru zużycia masowego określano z wykorzystaniem wagi analitycznej WGR60 firmy RADWAG. Obserwację i analizę mikroskopową powierzchni przeprowadzono za pomocą mikroskopu pomiarowego Nikon MM-40 wyposażonego w system cyfrowej analizy obrazu "MicroScan".

## WYNIKI BADAŃ

Analizę rezultatów badań tribologicznych rozpoczęto od obserwacji makroskopowej tarcz aluminiowych z naniesioną warstwą tlenkową po współpracy (Rys. 2). Największe różnice zaobserwano w przypadku

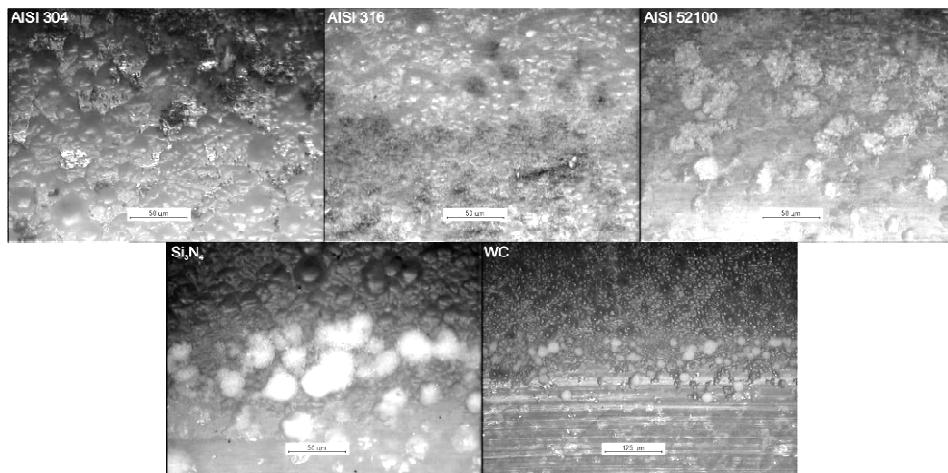
współpracy z kulkami stalowymi, gdzie szerokość ścieżek tarcia oraz ich barwa jest różna dla wszystkich materiałów i dla stosowanych promieni tarcia. Wygląd tarcz współpracujących ze stalą łożyskową AISI 52100 jest bardzo podobny do uzyskanych dla materiałów ceramicznych. Barwa ścieżek tarcia świadczy o mniejszym udziale korozyjnych produktów zużycia w przypadku stali łożyskowej w odniesieniu do badań z wykorzystaniem kulek ze stali nierdzewnej. Dodatkowo w przypadku stali AISI 304 i 316 zaobserwowano produkty zużycia w postaci proszku o rdzawej kolorystyce w pobliżu śladu tarcia, co może świadczyć o przewadze zużywania stalowych próbek w porównaniu z warstwą anodową powłoki twardej.



**Rys. 2. Zdjęcia przykładowych próbek po współpracy tribologicznej**

Fig. 2. The image of exemplary samples after tribological test

Obserwację makroskopową śladów tarcia potwierdzają zdjęcia uzyskane z mikroskopu optycznego (**Rys. 3**). Na brzegu ścieżki tarcia warstw współpracujących z stalami nierdzewnymi obserwowane jest częściowe starcie wierzchołków nierówności, co potwierdzają pomiary profilografometryczne. We wgłębieniach mikronierówności powłoki tlenkowej obserwowane są produkty zużycia, ich barwa świadczy, że są to skorodowane cząsteczki zużytej stali. W pozostałych przypadkach jasna barwa świadczy o przewadze produktów zużycia warstwy tlenkowej potwierdzonego analizą składu pierwiastkowego. Udokumentować to można tym, że intensywność zużywania kulek ceramicznych była w granicach oznaczalności, a objętość wypełnień mikroporowatości jest znaczna. Dodatkowo widać wytarcie mikroporowatości powierzchni tlenku i wyrównanie wierzchniej warstwy. Objawia się to też zmniejszeniem chropowatości powierzchni śladu tarcia, co wykazują przedstawione w dalszej części niniejszego artykułu wyniki pomiarów stereometrycznych.

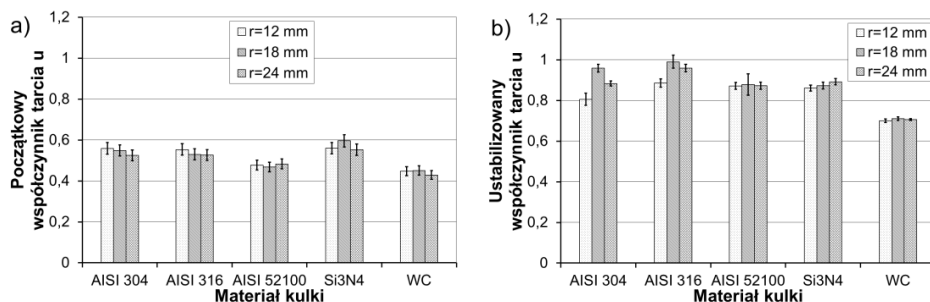


**Rys. 3. Obserwacja mikroskopowa śladu tarcia**

Fig. 3. Microscopic observation of the friction trace

Analizę charakterystyk tribologicznych rozpoczęto od wartości początkowego i ustabilizowanego współczynnika tarcia. W przeciwieństwie do polimerów współpracujących z anodową powłoką twardą [L. 3] wszystkie badane pary tribologiczne wykazały mniejszy początkowy współczynnik tarcia niż jego ustabilizowana wartość (**Rys. 4**). Początkowy współczynnik tarcia waha się w granicach od 0,4 do 0,6. Najmniejsze wartości zarejestrowano dla skojarzenia APT ze stalą łożyskową i węglikiem wolframu.

Natomiast ustabilizowana wartość współczynnika tarcia w czasie testu jest najkorzystniejsza dla skojarzenia APT–węglikiem wolframu. W przypadku

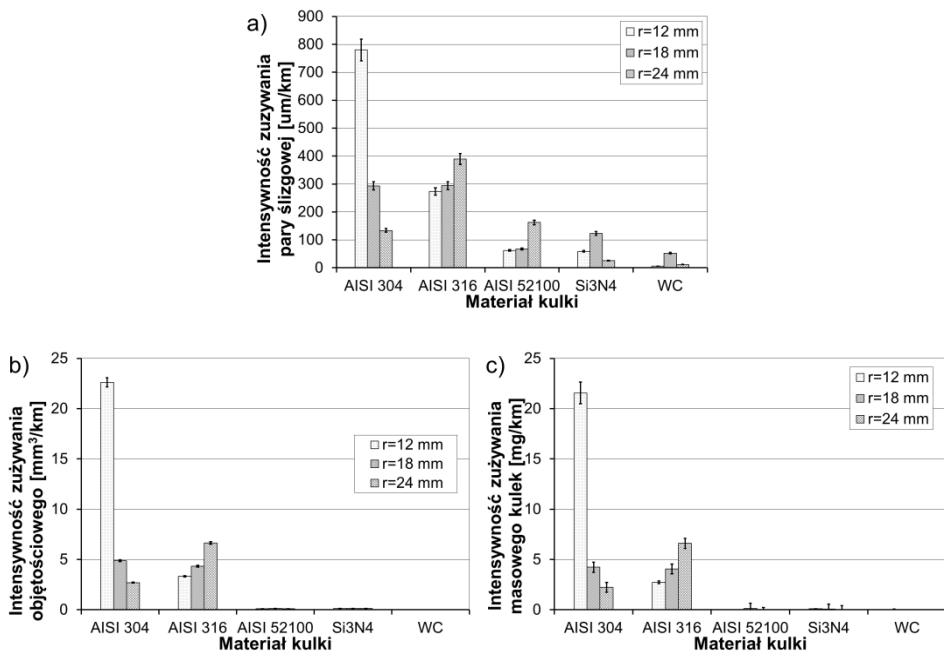


**Rys. 4. Początkowy (a) i ustabilizowany współczynnik tarcia (b)**

Fig. 4. Initial (a) and stabilized friction coefficient (b)

pozostałych skojarzeń tribologicznych uzyskane wartości są w zakresie błędu. Nie zaobserwowano też znaczących różnic związanych ze średnicą drogi tarcia. W przypadku stali nierdzewnych najmniejszą wartość współczynnika tarcia zaobserwowano przy najmniejszym promieniu tarcia  $r = 12$  mm.

W inny sposób niż charakterystyki tarciaowe prezentują się charakterystyki zużyciowe. Pomiarzy zużycia masowego kulek poza przypadkami ze stalami AISI 304 i 316 mieściły się w granicy oznaczalności i dlatego nie mogą być brane pod uwagę. Intensywność zużywania masowego (**Rys. 5c**) ujawnia różnice charakterystyki zużyciowej dla stali nierdzewnych. W przypadku skojarzenia powłoki tlenkowej ze stalą 304 zaobserwowano największe zużycie masowe kulki. Wraz z rosnącym promieniem drogi tarcia intensywność zużywania maleje. Inny charakter zmian w związku z rosnącym promieniem drogi tarcia obserwujemy dla stali AISI 316. Wraz z rosnącym promieniem wzrasta intensywność zużywania z 2,5 do 7 [mg/km]. Świadczą o tym też szerokości śladów tarcia obserwowane na zdjęciach makroskopowych oraz na obrazach 2D i 3D (**Rys. 6 i 7**).



**Rys. 5. Intensywność zużywania liniowego (a), objętościowego (b) i masowego (c)**

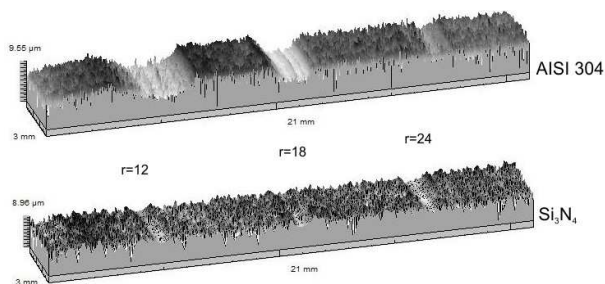
Fig. 5. Linear wear intensity (a), volumetric wear intensity (b) and mass wear intensity (c)



Analizując wykres intensywności zużywania liniowego pary tribologicznej można wywnioskować, że mimo nierejestrowanej intensywności zużywania masowego oraz małej głębokości śladów wytarcia (**Rys. 6 i 7** dla pary APT –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) doszło do starcia wierzchołków nierówności i wygładzenia powierzchni dla materiałów AISI 52100,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i WC. Świadczą o tym obrazy mikroskopowe oraz pomiary struktury geometrycznej powierzchni SGP. Dodatkowo przemieszczenia powyżej  $100\ \mu\text{m}$  mogły być wynikiem bicia tarczy podczas jej obrotu, rozszerzalności cieplnej elementów węzła oraz zjawiska kasowania luzów podczas testu. Zjawisko rozszerzalności cieplnej starano się zminimalizować dokonując pomiaru przemieszczenia liniowego przez jeszcze 1800 s po zakończeniu testu.

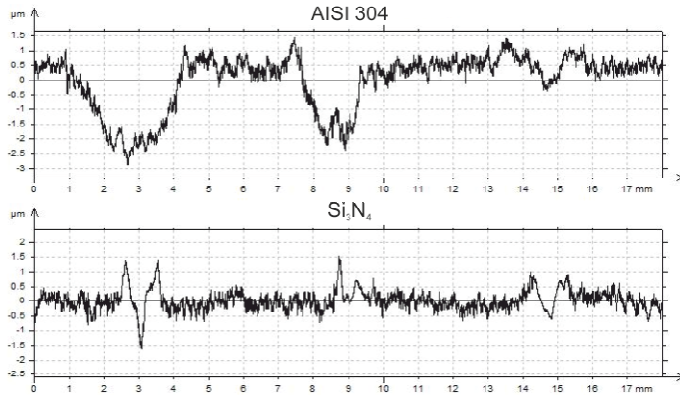
Analizie stereometrycznej poddano wszystkie powierzchnie elementów trących badanego węzła. Wartości parametrów stereometrycznych tarcz, ze względu na zachowanie identycznych warunków technologicznych, zostały uśrednione i przedstawione na wykresach w formie zakreślonych obszarów (**Rys. 8a, b, c**). Uzyskane wyniki wykazują zmianę parametrów struktury geometrycznej powierzchni – SGP (średnie kwadratowe odchylenie profilu powierzchni –  $S_q$ , wysokość rdzenia –  $S_k$ , zredukowana wysokość wzniesień –  $S_{pk}$ ).

Pomiary i analiza stereometryczna powierzchni kulek posłużyły do wyznaczenia zużycia objętościowego oraz określenia średniego kwadratowego odchylenia profilu (**Rys. 8d**). Uzyskana w czasie badań powierzchnia wytarcia kulek z węgliku wolframu WC nie pozwoliła na wyznaczenie parametrów SGP, dlatego też nie zamieszczono ich na wykresie. Średnie kwadratowe odchylenie profilu powierzchni próbki jest większe dla stali niż dla kulek ceramicznych. Zmiana średnich promieni drogi tarcia powodowała zmniejszenie wartości tego parametru.

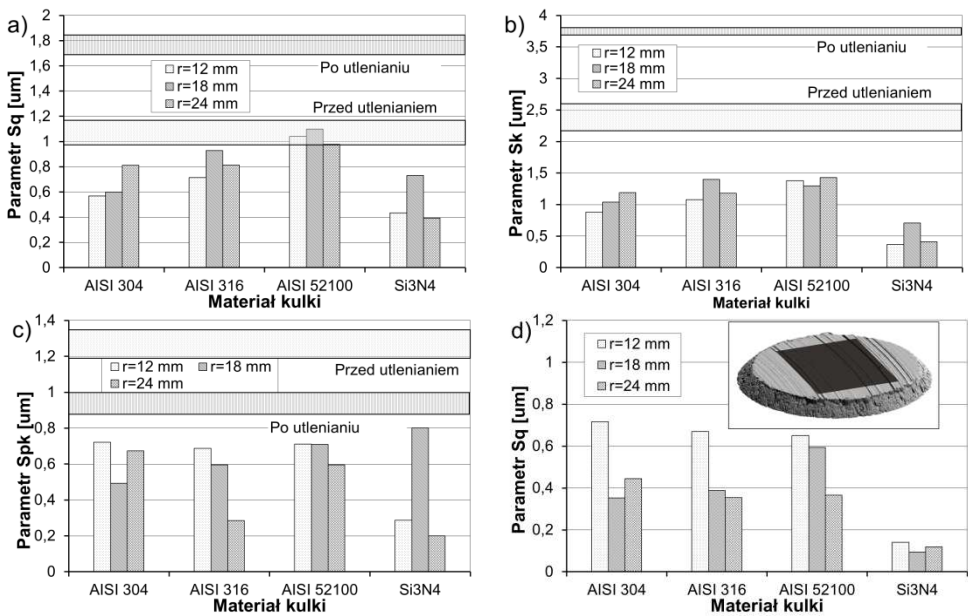


**Rys. 6. Obraz izometryczny 3D powłoki tlenkowej po współpracy ślizgowej z AISI 304 i  $\text{Si}_3\text{N}_4$**

Fig. 6. 3D isometric image of oxide coating after a sliding interaction with AISI 304 and  $\text{Si}_3\text{N}_4$



**Rys. 7. Profil powłoki tlenkowej po współpracy ślizgowej z AISI 304 i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**  
 Fig. 7. Profile of oxide coating after a sliding interaction with AISI 304 and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



**Rys. 8. Parametry struktury geometrycznej powierzchni; a) średnie kwadratowe odchylenie profilu powierzchni przeciwpółki, b) wysokość rdzenia przeciwpółki, c) zredukowana wysokość wzniesień przeciwpółki, d) średnie kwadratowe odchylenie profilu powierzchni próbki**

**Fig. 8. The parameters of surface geometrical structure; a) root mean square height of the surface counterspecimen, b) core roughness depth counterspecimen, c) reduced summit height counterspecimen, d) root mean square height of the surface**

W przypadku tarcz po biegu badawczym następowała zmiana chropowatości spowodowana starciem wierzchołków nierówności oraz wyrównaniem powierzchni mikroporów, o czym świadczą przedstawione wcześniej obserwacja mikroskopowa oraz znaczne zmniejszenie charakterystycznych parametrów SGP takich jak:  $S_q$ ,  $S_k$  i  $S_{pk}$ . Średnie kwadratowe odchylenie profilu powierzchni oraz wysokość rdzenia przeciwpróbki uległy zmniejszeniu poniżej wartości przed utlenianiem. Najbardziej znaczące zmniejszenie tych parametrów uzyskano dla pary z kulką ceramiczną  $Si_3N_4$ . Podobnie jest w przypadku średniego kwadratowego odchylenia profilu powierzchni próbki. Nie zaobserwowano natomiast wpływu promienia drogi tarcia na parametry SGP.

## WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że jedne z najpopularniejszych stali nierdzewnych nie nadają się do zastosowania w węzłach bezsmarowych z APT, ze względu na bardzo duże zużycie objętościowe oraz największe głębokości śladu wytarcia w powłoce tlenkowej. Wartość współczynnika tarcia była na podobnym poziomie dla wszystkich materiałów. Stal łożyskowa AISI 52100 mimo swojej dużo mniejszej podatności na korozję cechowała się małą intensywnością zużywania. Spośród badanych materiałów współpracujących z powłoką tlenkową najkorzystniejsze charakterystyki tribologiczne wykazały materiały ceramiczne ( $Si_3N_4$  i WC). Dla węgla wolframu WC uzyskano najmniejsze intensywności zużywania oraz wartości współczynnika tarcia. Również wartość współczynnika tarcia była też najmniejsza. Analizując uzyskane wyniki, należy podjąć próbę modyfikacji tlenku aluminium wprowadzając w jego strukturę smar stały, który w trakcie procesu tarcia obniżyłby wartość współczynnika tarcia.

## LITERATURA

1. Pazoła C., Wołodźko J., Wołowicz J.: *Hydraulika i Pneumatyka*. 2001, nr 3, s. 28–31.
2. Polak A.: *Seria Mechanika*, Kraków, 1998.
3. Duda P., Bara M., Kaptacz S.: Ocena odporności zużyciowej tworzyw polimerowych we współpracy z powłoką tlenkową. *Tribologia*. 2010, t. 232, s. 77–85.
4. Bara M., Skoneczny W., Kaptacz S.: Charakterystyki tribologiczne warstwy  $Al_2O_3$  modyfikowanej grafitem w skojarzeniu ślizgowym z kompozytami polimerowymi. *Tribologia*. 2009, t. 226, s. 23–32.

5. Nie X., Wang L., Konca E., Alpas A.T.: Tribological behaviour of oxide/graphite composite coatings deposited using electrolytic plasma process. *Surface & Coatings Technology*. 2004, s. 207–213.
6. Czichos H., Becker S., Lexow J.: Multilaboratory tribotesting: results from the Versailles Advanced Materials and Standards Programme on Wear Test Methods. *Wear* 1987, t.114, s. 109–130.
7. Czichos H., Becker S., Lexow J.: International multilaboratory sliding wear tests with ceramics and steel. *Wear*. 1989, t. 135, s. 171–191.
8. Piekoszowski W., Tuszyński W., Szczerek M., Wiśniewski M.: Testowanie tarcia i zużycia materiałów ceramicznych i stali w ramach programu VAMAS. *Tribologia*. 1994, t.138, s. 716–728.

**Recenzent:**  
**Witold PIEKOSZEWSKI**

### Summary

**This article presents the results of tribological tests, stereometric tests, and surface morphology tests carried out with steel structural materials prepared according to ANSI: 304, 316, 52100 and ceramic structural materials like WC (tungsten carbide) and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (silicon nitride) used for co-operation with aluminum oxide coating. The aim of the study was to determine the usefulness of selected materials for co-operation with anodic oxide coating under dry friction conditions. This paper is a continuation of a research on the co-operation of APT with plastics.**

**The oxide coating was formed on EN AW-5251 aluminum alloy by the electrochemical method in a ternary electrolyte system. Tribological tests were carried out using the T-01 tester with a ball-on-disc friction system and under dry friction conditions and for rotational motion. Other test parameters were accepted in accordance to guidelines of the VAMAS program.**

**Test results established that the selected materials behaved in various manners during tribological cooperation with oxide coating. Steel materials varied greatly in frictional wear intensity and other tribological characteristics. The research also revealed that stainless steels are not suitable materials for cooperation with anodic hard coating under dry friction conditions. For other materials, smaller friction wear intensities were obtained.**