

Grzegorz SŁUŻAŁEK*, Piotr DUDA**, Henryk WISTUBA***

WŁAŚCIWOŚCI ANODOWEJ POWŁOKI TWARDEJ MODYFIKOWANEJ POLIMEREM W ZASTOSOWANIACH DO WĘZŁÓW O RUCHU POSUWISTO-ZWROTNYM

PROPERTIES OF AN ANODIC OXIDE COATING MODIFIED
BY THE APPLICATION OF A POLYMER FOR A FRICTION
PAIR IN RECIPROCATING MOTION

Słowa kluczowe:

anodowa powłoka twarda, powłoki samosmarowne, właściwości tribologiczne

Key words:

anodic oxide coating, self-lubricating coatings, tribological properties

Streszczenie

W artykule przedstawiono charakterystyki tribologiczne kojarzenia trzpień–płaszczyzna w ruchu posuwisto-zwrotnym (Tester T-17 produkcji ITeE – PIB

* Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, tel. (32) 36-89-569.

** Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Instytut Informatyki, ul. Będzińska 39, 41-200 Sosnowiec, tel. (32) 36-89-745.

*** Uniwersytet Śląski, Międzywydziałowa Pracownia Badań Strukturalnych, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, tel. (32) 36-89-537.

w Radomiu) w warunkach tarcia technicznie suchego. Poddano analizie przeciwpróbki wykonane z czystego APT i APT modyfikowanego polimerem. W artykule przedstawiono również badania stereometryczne i obserwacje mikroskopowe. Przeprowadzone badania i analiza wyników potwierdziły przydatność tak uszczelnionej warstwy do zastosowań na elementy ślizgowe w skojarzeniach o ruchu rewersyjnym. W pracy zamieszczono model 3D analizowanej warstwy.

WPROWADZENIE

Celem niniejszej pracy jest określenie właściwości tribologicznych opracowanego uszczelnienia polimerem warstwy tlenkowej przeznaczonej do współpracy ślizgowej. Warstwa tlenkowa wytworzona na stopach aluminium jest znanym i cenionym tworzywem konstrukcyjnym [L. 1, 2]. Prowadzone są badania mające na celu poprawę właściwości tribologicznych poprzez modyfikację anodowej powłoki twardej APT innym materiałem [L. 3–6]. Przedmiotem badań niniejszej pracy jest kompozytowa powłoka otrzymana w wyniku uszczelnienia anodowej powłoki twardej APT poprzez wprowadzenie polimeru do porów tej warstwy [L. 7]. Uszczelnienie miało na celu nie tylko zamknięcie porów, ale przede wszystkim wprowadzenie do nanoporów powłoki polimeru, który ma pełnić funkcję medium smarowego. W efekcie otrzymano warstwę predysponowaną do współpracy tribologicznej w warunkach agresywnego środowiska.

MATERIAŁ BADAWCZY

Materiałem badań były powłoki tlenku aluminium (APT) wytworzone na stopie EN AW-5251 metodą anodowania twardego. Przeprowadzenie anodowania tą metodą pozwala na otrzymywanie twardych powłok Al_2O_3 dla zastosowań tribologicznych. Proces anodowania był prowadzony przy stałym ładunku elektrycznym $120 A \times min$, stosując gęstość prądową $1 A/dm^2$. Temperatura elektrolitu (7% roztworu kwasu szczawiowego) podczas całego procesu była stabilizowana i wynosiła $290 \pm 1 K$.

Wprowadzenie polimeru do porów APT odbywało się trzyetapowo [L. 7]. Na pierwszym etapie wytworzono APT według sposobu opisanego powyżej. Na drugim do warstwy został wprowadzony katalizator poprzez jej nasączenie 0,1 M roztworem alkoholowym kwasu 4-toluenosulfonowym i suszono w temperaturze 363 K. Na trzecim etapie nasączono powłokę furfurylowym alkoholem (2-furanometanol) i poddano wygrzewaniu w temperaturze 370 K. W wyniku tego procesu w porach następuje polimeryzacja, powstaje ciemna, termoutwardzalna żywica furanowa – polimer (F), który całkowicie uszczelnia powłokę. Uszczelnianie powłoki tą metodą można zastosować do tlenku aluminium, otrzymanego na aluminium i jego stopach, uzyskiwanego w wyniku anodowania przy zastosowaniu różnych elektrolitów. Efekt jest zawsze ten sam,

powłoka zostaje praktycznie w 100% uszczelniona polimerem, dając samosmarowną warstwę kompozytową (APT+F). Cały proces prowadzony jest poniżej temperatury 373 K, co zabezpiecza element uszczelniany przed odkształceniem termicznym, plastycznym i zmianami struktury materiału.

METODYKA BADAŃ

Badania tribologiczne realizowano na stanowisku tribologicznym typu trzpień–płaszczyzna T-17 (produkcji ITeE – PIB w Radomiu) w ruchu posuwisto-zwrotnym w warunkach tarcia technicznie suchego. Parametry pracy były następujące: obciążenie – 1 MPa, średnia prędkość poślizgu – 0,1 m/s, amplituda – 25 mm, częstotliwość – 2 Hz, droga tarcia – 1500 m.

We wszystkich przypadkach materiałem próbki było tworzywo PEEK, które współpracowało z anodową powłoką twardą APT. Wilgotność powietrza w laboratorium utrzymywano na poziomie $30\pm 10\%$, a temperaturę otoczenia na poziomie $22^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Pomiary zużycia masowego określano z wykorzystaniem wagi analitycznej Mettler AT261 DeltaRange. Obserwację i analizę mikroskopową powierzchni przeprowadzono za pomocą mikroskopu optycznego Nikon MM-40 wyposażonego w system cyfrowej analizy obrazu „MicroScan”. Morfologię APT określono za pomocą mikroskopu skaningowego firmy PHILIPS XL30 ESEM.

WYNIKI BADAŃ

Pomiary grubości tlenku wykonano grubościomierzem DualScope firmy Fischer. Średnia grubość powłoki wynosiła $g = 34,6\pm 0,6 \mu\text{m}$. Nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic grubości powłoki po uszczelnieniu polimerem.

Tabela 1. Współczynnik tarcia oraz zużycie masowe trzpienia

Table 1. The friction coefficient and wear mass pin

Przeciwpółka	Współczynnik tarcia	Intensywność zużywania trzpienia mg/km ³ N
Niemodyfikowana	0,15±0,1	0,2276±,0002 g
Uszczelniona	0,13±0,1	0,2112±,0002 g

Dla wykonanego zestawu próbek przeprowadzono badania tribologiczne, rejestrując wartości średniego współczynnika tarcia oraz zużycia masowego próbki, które zestawiono w **Tabeli 1**. Analizując wyniki uzyskane za pomocą testera trzpień–płaszczyzna, należy podkreślić, że brano pod uwagę maksymalne wartości siły tarcia. Uszczelnienie w istotny sposób zmniejszyło wartość współczynnika tarcia i intensywność zużywania trzpienia z tworzywa PEEK. Wyniki potwierdziły przydatność warstwy zmodyfikowanej do zastosowań ślizgowych.

Struktura geometryczna powierzchni SGP, charakteryzowana przez jej parametry amplitudowe (S_q , S_{sk} , S_{ku} , S_p , S_v , S_z), w znacznym stopniu wpływa na procesy tarcia (np. współczynnik tarcia) i intensywność zużywania „partnera”. Podstawę oceny SGP stanowią parametry amplitudowe charakteryzujące chropowatość powierzchni, które pozwalają wnioskować o przydatności eksploatacyjnej powierzchni. Badania profilografometryczne zrealizowano metodą stykową za pomocą profilografometru firmy Taylor Hobson PGI 830, a wyniki zestawiono w **Tabeli 2**. W niniejszej pracy wyznaczono parametry amplitudowe – wysokościowe warstw APT i APT+F. Na obu rodzajach powierzchni, analizując wykresy izometryczne, nie zaobserwowano ukierunkowania ani ich okresowości. Na tych samych wykresach 3D powierzchni próbek niemodyfikowanych i uszczelnionych charakterystykę powierzchni można określić jako losową. Określenie wartości parametru S_{sk} (współczynnik skośności, asymetrii) pozwala wnioskować o kształcie wzniesień powierzchni. We wszystkich analizowanych próbkach parametr ten posiadał wartość ujemną charakterystyczną dla powierzchni z płaskowyżowymi wzniesieniami. Parametrem bardzo wrażliwym na duże pojedyncze wzniesienia lub wgłębienia jest parametr S_{ku} (kurtoza, współczynnik skupienia). Wartość ta dla trzpienia wynosi 3,38, to jest w przybliżeniu wartość rozkładu normalnego rzędnych ($S_{ku}^\circ = 3$). Wyższe wartości określone dla analizowanych warstw są charakterystyczne dla powierzchni o niewielkich wzniesieniach i wgłębieniach, dobrych do zastosowań w skojarzeniach ślizgowych. Wysokość nierówności $St^\circ = S_p + S_v$ dla powierzchni niemodyfikowanej przed współpracą wynosi $St = 8,16^\circ \mu m$, a po współpracy ulega zmniejszeniu do wartości $St = 5,72^\circ \mu m$. Również powłoka uszczelniona polimerem charakteryzuje się obniżeniem wartości parametru St z $6,77^\circ \mu m$ przed współpracą do wartości $3,5^\circ \mu m$ po współpracy. Uszczelnienie powłoki spowodowało zatem obniżenie wartości parametru St z $8,16^\circ \mu m$ do $6,77^\circ \mu m$ związane jest z wypełnieniem wgłębień, co ma korzystny wpływ na współpracę w skojarzeniach ślizgowych. Zmniejszenie wartości tego parametru po współpracy z warstwami jest wynikiem przeniesienia materiału trzpienia na powierzchnię współpracującej z nią przeciwpróbki, zmniejszeniu ulega wartość parametru S_v . Interesującym parametrem jest stosunek S_p/S_v , który charakteryzuje kształt i symetrię nierówności. Stosunku S_p/S_v dla warstwy uszczelnionej po współpracy wynosi 0,50, natomiast dla warstwy niemodyfikowanej po współpracy wynosi 0,46. Zbliżona wartość stosunku S_p/S_v może świadczyć o wypełnieniu warstwy materiałem trzpienia, a tym samym powierzchni o mniejszej chropowatości. Największą zmianę S_p/S_v z wartości 0,63 przed współpracą do wartości 0,46 po współpracy odnotowano dla warstwy niemodyfikowanej. Jest to zgodne z wynikami zużywania się trzpienia podczas współpracy z APT i APT+F.

Zastosowana modyfikacja powoduje zmniejszenie parametrów amplitudowych chropowatości powierzchni (S_q , S_z , S_p). Zmniejsza się wartość współ-

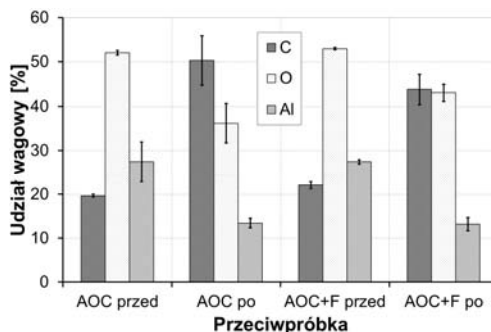
czynnika asymetrii Ssk po modyfikacji polimerem powłoki tlenkowej. Zmiany parametrów chropowatości po współpracy są spowodowane powstałym filmem poślizgowym. Zmiany chropowatości powierzchni APT+F są wynikiem procesu uszczelniania powłoki.

Tabela 2. Parametry chropowatości płytek przed i po współpracy

Table 2. The roughness parameters of the plate before and after co-working

ISO 25178 Parametry wysokościowe powierzchni	APT+F przed	APT+F po	APT przed	APT po	Wymiar
Sq – Wysokość średniokwadratowa	0,777	0,469	0,820	0,569	μm
Ssk – Asymetria	-1,97	-0,854	-1,69	-1,52	
Sku – Kurtoza	9,94	4,68	8,63	9,33	
Sp – Maksymalna wysokość piku	1,63	1,16	3,14	1,81	μm
Sv – Maksymalna wysokość wgłębienia	5,14	2,34	5,02	3,91	μm
Sz – Maksymalna wysokość	6,77	3,49	8,16	5,73	μm
Sa – Średnia arytmetyczna wysokość	0,548	0,361	0,582	0,412	μm

Analizę SEM wykonano z użyciem mikroanalizatora SEM/EDX. Analizowano zawartość pierwiastków węgla, tlenu i aluminium z powierzchni 100×50 μm przed i po współpracy zestawiono na **Rys. 1**. Obserwowany wzrost udziału węgla po modyfikacji spowodowany jest obecnością w warstwie tlenkowej polimeru węglowego.

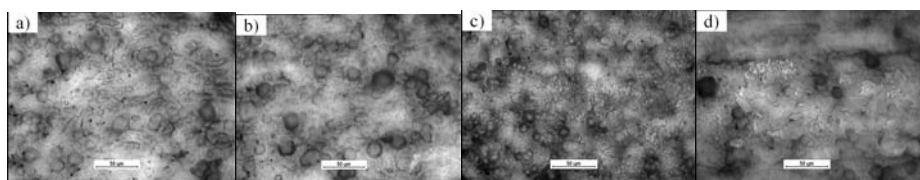


Rys. 1. Udział wagowy pierwiastków węgla, tlenu i aluminium

Fig. 1. Weight fraction of carbon, oxygen and aluminum

Obserwacja mikroskopowa potwierdza przeniesienie materiału trzpienia na próbkę (**Rys. 2**). Zgodne jest to z wynikami uzyskanymi z analizy SEM. Wzrost zawartości węgla dla powierzchni po współpracy jest związany z naniesionym filmem ślizgowym, który powstaje z materiału trzpienia (PEEK). Większy

udział węgla w warstwie niemodyfikowanej po współpracy jest wynikiem udziału powierzchniowego materiału trzpienia. Potwierdzeniem tego jest większa intensywność zużywania materiału próbki w stosunku do warstwy uszczelnionej. Ze względu na metodę pomiaru udział procentowy węgla jest obecny w każdym pomiarze. Zmniejszenie się udziału procentowego glinu oraz tlenu potwierdza przeniesienie materiału próbki na analizowanej powierzchni. Wykonano badania uzupełniające powierzchni warstw APT i APT+F za pomocą mikroskopu AFM Q-Scope 250, które potwierdziły analizę SGP i obserwacje mikroskopowe. Na zdjęciach z mikroskopu optycznego również można zaobserwować materiał trzpienia w postaci ciemniejszych obszarów.



Rys. 2. Morfologia powłoki tlenkowej przed współpracą: a) APT; b) APT+F i po współpracy; c) APT; d) APT+F

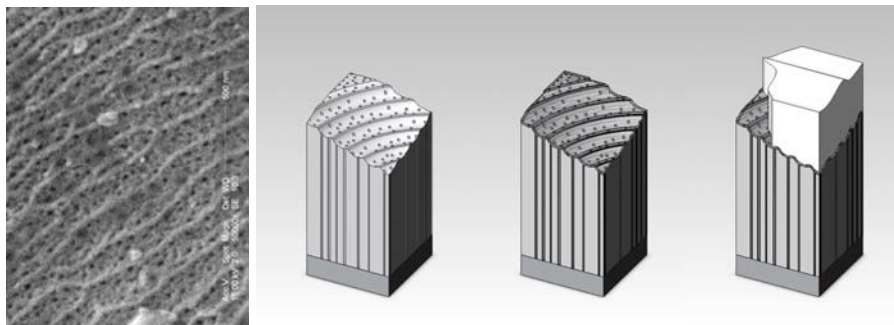
Fig. 2. Morphology of the oxide coating before co: a) APT; b) APT + F and co-working; c) APT; d) APT + F

Zastosowanie komputerowej analizy obrazu (KAO) pozwoliło na wyznaczenie średniej wielkości porów w warstwie tlenkowej i pozostałych wybranych parametrów stereometrycznych (**Tabela 3**). Uzyskanie z KAO wyniki pomiarów, obrazy AFM oraz zdjęcia mikroskopowe umożliwiły wykonanie modeli 3D warstw tlenkowych APT i APT+F, które zestawiono na **Rys. 3**. Utlenianie w elektrolicie jednoskładnikowym pozwoliło na uzyskanie porów o mniejszej średnicy w porównaniu z technologią opartą na elektrolitach wieloskładnikowych. Warstwa taka może stanowić matrycę do produkcji nanorurek węglowych.

Tabela 3. Wyniki komputerowej analizy obrazu

Tabela 3. The results of computer image analysis

Parametr	Wartość	Wymiar
Średnica porów	36 ± 3	nm
Współczynnik kształtu	$0,89 \pm 0,02$	
Udział powierzchniowy	$2,8 \pm 0,4$	%
Odległość między pasmami	167 ± 21	nm
Odległość między porami	74 ± 19	nm



Rys. 3. Skaning i model warstwy tlenkowej APT, APT+F APT+F po współpracy tribologicznej

Fig. 3. Skaning and model of the oxide layer APT, APT+F, APT+F after co-works tribological

WNIOSKI

Powłoki tlenkowe na aluminium i jego stopach, uszczelnione według proponowanej technologii, dzięki zawartości w strukturze polimeru o bardzo dobrych właściwościach smarowych mogą być zastosowane w przemyśle motoryzacyjnym i siłownikach. Potwierdzają to przeprowadzone badania eksperymentalne. Modyfikacja warstwy tlenkowej poprawia właściwości tribologiczne, uzyskując obniżenie współczynnika tarcia z wartości 0,15 do wartości 0,13 (APT+F) oraz mniejszą intensywnością zużycia współpracującego elementu tribologicznego. Potwierdzają to także obserwacje mikroskopowe i analiza EDS. Analiza obrazu z mikroskopu skaningowego pozwoliła na zamodelowanie warstwy tlenkowej uszczelnionej polimerem. Dobre właściwości APT+F predysponują ją do współpracy tribologicznej w różnych skojarzeniach i środowiskach, zabezpieczając skojarzenie przed działaniem substancji korozyjnych (kwasy, zasady).

LITERATURA

1. Posmyk A.: Warstwy powierzchniowe aluminiowych tworzyw konstrukcyjnych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010.
2. Skoneczny W.: Kształtowanie wybranych właściwości warstw powierzchniowych na bazie tlenku aluminium, Wydawnictwo Akademii Techniczno-Humanistycznej, Bielsko-Biała 2009.
3. Zhang W., Zhang D., Le Y., Li L., Ou B.: Fabrication of surface self-lubricating composites of aluminum alloy, *Applied Surface Science* 255 (2008), 2671–2674.
4. 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.

5. 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.
6. 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.
7. Zgłoszenie w Urzędzie Patentowym RP w dniu 20.06.2011 r. nr P.395344.

Summary

The paper represents the results of investigations conducted on a tribological test for technically dry conditions of the friction. Analysis of the stereological counter-specimen was subjected from AOC and AOC modified sealed up the polymers that is composites coats. Polymerisation occurred at a temperature below the recrystallization temperature of the alloy EN AW 5251. The values of the coefficient of the friction, the results of investigations AFM, and the parameters of the roughness were compared. The tribological properties of the composites are investigated using the pin-on-plate type wear tester T-17.

This paper shows 3D models of the AOC modified polymer and the mechanism of wearing. Tribological measurements show the reduced wear and friction of the composite coatings as compared with the pure anodic oxide.