

Marek BARA*, Władysław SKONECZNY*, Sławomir KAPTACZ*

**CHARAKTERYSTYKI TRIBOLOGICZNE
WARSTWY Al_2O_3 MODYFIKOWANEJ GRAFITEM
W SKOJARZENIU ŚLIZGOWYM
Z KOMPOZYTAMI POLIMEROWYMI**

**TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF A GRAPHITE
MODIFIED Al_2O_3 COATING IN SLIDING CONTACT WITH
POLYMER COMPOSITES**

Słowa kluczowe:

warstwa tlenkowa, warstwa kompozytowa, tworzywo sztuczne, właściwości tribologiczne

Key-words:

oxide coating, composite coating, plastic, tribological properties

Streszczenie

W pracy przedstawiono właściwości tribologiczne warstw Al_2O_3 modyfikowanych grafitem. Ceramiczno-grafitowe warstwy powierzchniowe zostały wytworzone na stopie aluminium EN-AW-5251 technologią „duplex” oraz technologią bezpośrednią. Kompozytowe warstwy powierzch-

* Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, e-mail: marek.bara@us.edu.pl

niowe poddano skojarzeniu z tworzywami: PEEK, PEEK/BG oraz T5W, wykorzystywanymi do produkcji uszczelnień urządzeń tłokowych. Testy tribologiczne przeprowadzono na testerze T-17 dla ruchu posuwisto-zwrotnego w warunkach tarcia technicznie suchego. W pracy przedstawiono również rezultaty badań stereometrycznych ceramiczno-grafitowych warstw, przed i po teście tribologicznym. Analiza wyników badań tribologicznych została uzupełniona o badania morfologii powierzchni warstw użytych w skojarzeniu ślizgowym.

WPROWADZENIE

W skojarzeniach tribologicznych kinematycznych części maszyn, współpracujących w warunkach tarcia technicznie suchego, ważną rolę odgrywają procesy oddziaływania cząstek lub nawet atomów substancji smarującej na powierzchni ślizgowe [L. 1]. Wykluczenie układów doprowadzających czynnik smarujący z zewnątrz pociąga za sobą konieczność zastąpienia tradycyjnych par ślizgowych materiałami zawierającymi składnik smarujący. Elementy maszyn wykonane z takich materiałów mogą pracować bezobsługowo przez cały okres eksploatacji urządzeń, w miejscach wymagających eliminacji zanieczyszczeń smarami ze względów ekologicznych, technologicznych lub estetycznych [L. 2]. Współczesne materiały kompozytowe, przeznaczone do współpracy tribologicznej w warunkach tarcia technicznie suchego, zawierają zazwyczaj w twardej osnowie fazę rozproszoną w postaci cząstek węglowo-grafitowych [L. 3]. Równie często jako składnik smarujący w kompozytach przeznaczonych do skojarzeń tribologicznych stosowane są: MoS_2 , WS_2 oraz TiS_2 [L. 4, 5]. Zastosowanie fazy rozproszonej w postaci grafitu, MoS_2 , WS_2 oraz TiS_2 podyktowane jest zmniejszeniem współczynnika tarcia w trakcie pracy takiego skojarzenia.

W połączeniu tłokowo-cylindrycznym wielu nowoczesnych sprężarek i siłowników pneumatycznych, współpraca ślizgowa odbywa się na styku: powłoka tlenkowa–tworzywo sztuczne. Skojarzenie takie pozwala na pracę w warunkach tarcia technicznie suchego, uzyskując dużą niezawodność i trwałość urządzeń [L. 6]. Smarowanie w przypadku takiego skojarzenia realizowane jest przez polimerowy film ślizgowy, którego powstawanie związane jest bezpośrednio z przeniesieniem tworzywa sztucznego na powierzchnię tlenku w procesie docierania [L. 7], co z kolei wiąże się z nadmiernym zużyciem pierścieni uszczelniających.

Wytwarzanie kompozytowych warstw powierzchniowych w postaci twardego tlenku aluminium z fazą rozproszoną w postaci grafitu, skutkuje wzrostem właściwości mechanicznych [L. 8] oraz wzrostem zawartości związków węgla w powłoce tlenkowej [L. 9], co skutkuje zmniejszeniem oporów ruchu w niesmarowanych węzłach tarcia [L. 10]. Badania tribologiczne przeprowadzane z udziałem powłok Al_2O_3 modyfikowanych grafitem w skojarzeniu ślizgowym z różnymi kompozytami polimerowymi mają na celu wykazanie wpływu modyfikacji powłok na obniżenie sił tarcia oraz zmniejszenie zużycia tworzyw, co warunkuje stosowanie takich powłok w niesmarowanych węzłach kinematycznych o wysokiej trwałości i niezawodności.

MATERIAŁ BADAWCZY

Powłoki tlenkowe

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 otrzymywano metodą elektrochemiczną poprzez anodowanie twardego stopu aluminium. Proces anodowania był prowadzony metodą stałoprądową, przy stałym ładunku elektrycznym 180 A·min, w trójskładnikowym elektrolicie o temperaturze 303 K.

Wytworzenia ceramiczno-grafitowych powłok dokonano technologią duplex oraz technologią bezpośrednią. Metoda duplex polega na zastosowaniu dwóch ustalonych technologii inżynierii powierzchni: otrzymywania powłoki tlenku aluminium oraz nawęglania tak otrzymanych powłok w procesie obróbki cieplno-chemicznej w ośrodku stałym stanowiącym pył grafitu. Obróbkę cieplno-chemiczną powłok tlenkowych przeprowadzano w piecu elektrycznym, w temperaturze 403 K, w czasie 48 h.

Modyfikacja powłok tlenkowych metodą bezpośrednią odbywała się już w trakcie anodowania, poprzez dodatek do trójskładnikowego elektrolitu 20 g grafitu na każdy litr elektrolitu. Elektrolit podczas procesu był mieszany ze stałą prędkością około 150 obr./min. Proces utleniania przeprowadzano przy tych samych parametrach ładunku elektrycznego oraz temperatury elektrolitu, jak w przypadku powłok niemodyfikowanych.

Tworzywa sztuczne

Partnerem tribologicznym w skojarzeniu ślizgowym z warstwami tlenkowymi był trzpień o średnicy 9×10^{-3} m, wykonany z tworzywa PEEK oraz kompozytów PEEK/BG i T5W.

Tworzywo PEEK jest termoplastycznym tworzywem o strukturze liniowego polimeru aromatycznego charakteryzującym się wysoką krystalicznością i doskonałą wytrzymałością mechaniczną. Tworzywo to dzięki unikalnym właściwościom: termiczno-mechanicznym (temperatura pracy 523 K), odporności chemicznej oraz niskiej przewodności elektrycznej i temperaturowej ($0,25 \text{ W/K}\cdot\text{m}$) znajduje szerokie zastosowanie w budowie pojazdów i maszyn, elektrotechnice, mechanice precyzyjnej oraz technice medycznej.

Dodatek 10% PTFE, 10% grafitu i 10% włókien węglowych do tworzywa PEEK zapewnia kompozytowi wysoką stabilność wymiarową ($25 \times 10^6 \text{ m/m}\cdot\text{K}$), niską nasiąkliwość (0,14% przy wilgotności względnej powietrza 50%) oraz zmniejszenie oporów ruchu w skojarzeniach ślizgowych. W efekcie kompozyt PEEK/BG charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, dużą sztywnością i twardością oraz bardzo dobrą odpornością na pełzanie i ścieranie.

Tworzywo T5W to kompozyt wytworzony na podstawie PTFE z fazą dyspersyjną w postaci proszku węgla preparowanego. Dodatek węgla do PTFE powoduje wzrost odporności mechanicznej, obniżenie rozszerzalności termicznej liniowej oraz obniżenie zużycia ściernego. Tworzywo T5W, dzięki niskiej wielkości współczynnika tarcia wykorzystywane jest najczęściej w pneumatycznych i hydraulicznych układach tłok-cylinder oraz w układach uszczelnień amortyzatorów i zaworów kulowych.

METODYKA BADAŃ

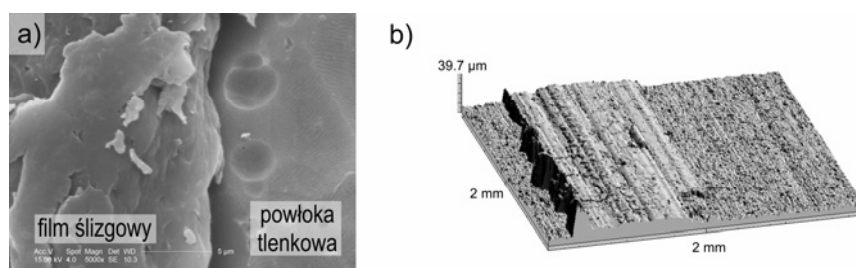
Badania tribologiczne prowadzone były na testerze T-17 typu trzpień-płytką, w ruchu posuwisto-zwrotnym. Testy prowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego, w temperaturze otoczenia $292 \pm 1 \text{ K}$ przy wilgotności względnej powietrza $30 \pm 5\%$. Zastosowano stałą wartość nacisku jednostkowego $0,5 \text{ MPa}$ i stałą wartość średniej prędkości poślizgu $0,2 \text{ m/s}$ dla wszystkich badanych skojarzeń. Badania prowadzono na drodze 6 km, w czterech etapach (docieranie + 3 testy zasadnicze), po których dokonywano pomiaru masy trzpienia. Siłę tarcia mierzono czujnikiem piezoelektrycznym współpracującym z analogowo-cyfrowym prze-

twornikiem Spider 8, stosując próbkowanie 50 Hz. Akwizycja danych pomiarowych była realizowana z zastosowaniem programu Catman 4.5. Wartości zużycia tworzywa wyznaczano wagą analityczną WA 32 o dokładności 0,05 mg.

WYNIKI BADAŃ

W wyniku przeprowadzonych badań tribologicznych, we wszystkich przypadkach skojarzenia powłok tlenkowych z tworzywami sztucznymi, nastąpiło przeniesienie tworzywa na powierzchnię tlenkową. Obserwacje mikroskopowe oraz analiza stereometryczna filmów ślizgowych wytworzonych na powłokach tlenkowych wykazały wpływ modyfikacji tworzyw sztucznych fazą rozproszoną w postaci cząstek węglowo-grafitowych na grubość filmu.

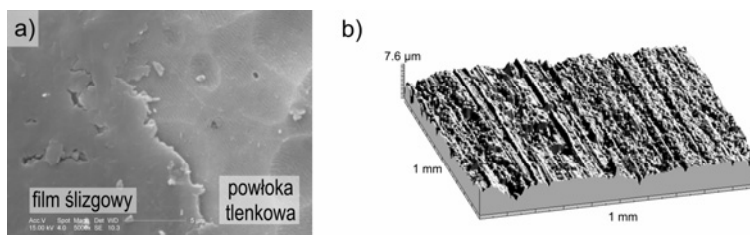
Na powierzchniach powłok tlenkowych współpracujących z tworzywem PEEK (**Rys. 1**) zaobserwowano znacznej grubości film ślizgowy, będący prawdopodobnie efektem szepień adhezyjnych, co w efekcie skutkowało wysokim zużyciem tworzywa (194 mg).



Rys. 1. Powłoka tlenkowa po współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK: a) obraz mikroskopowy, b) obraz izometryczny 3D

Fig. 1. The oxide coating after a sliding interaction with PEEK: a) microscopic image, b) 3D isometric image

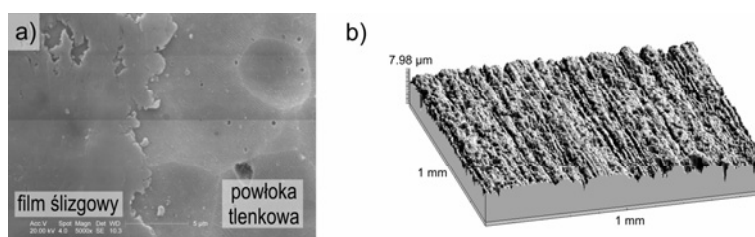
Analiza powłok tlenkowych współpracujących z tworzywem PEEK/BG (**Rys. 2**), wykazały naniesienie filmu ślizgowego o znacznie mniejszej grubości niż w przypadku tworzywa PEEK. Modyfikacja polimeru PTFE, grafitem oraz włóknami węglowymi spowodowała znaczne zmniejszenie grubości tworzącego się filmu ślizgowego oraz stukrotne zmniejszenie zużycia tworzywa (2 mg).



Rys. 2. Powłoka tlenkowa po współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK/BG: a) obraz mikroskopowy, b) obraz izometryczny 3D

Fig. 2. The oxide coating after a sliding interaction with PEEK/BG: a) microscopic image, b) 3D isometric image

Najmniejsze zużycie tworzywa (0,3 mg) uzyskano w skojarzeniu powłok tlenkowych z tworzywem T5W. Analiza filmu ślizgowego (**Rys. 3**), wykazała jednak niewielkie różnice w grubości filmu ślizgowego w porównaniu z filmem ślizgowym z tworzywa PEEK/BG.

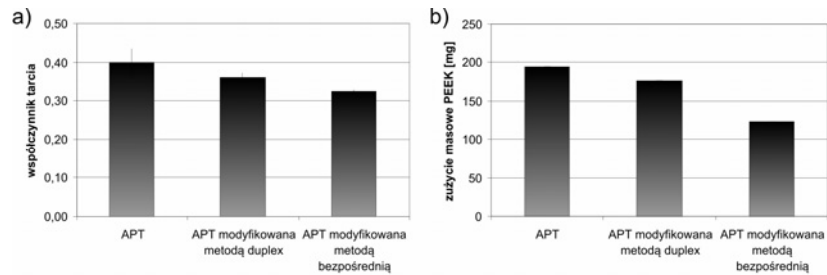


Rys. 3. Powłoka tlenkowa po współpracy ślizgowej z tworzywem T5W: a) obraz mikroskopowy, b) obraz izometryczny 3D

Fig. 3. The oxide coating after a sliding interaction with T5W: a) microscopic image, b) 3D isometric image

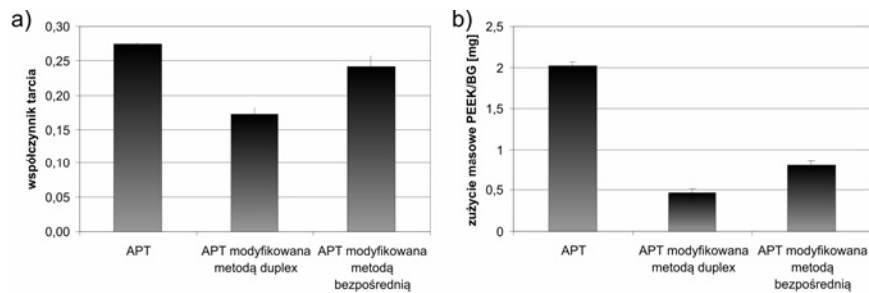
Większe zużycie tworzywa PEEK/BG w skojarzeniu z powłokami tlenkowymi jest efektem „pylenia tworzywa”, spowodowanego ograniczeniem sorpcji powłoki tlenkowej wynikającej ze zmiany charakteru współpracy ślizgowej.

Analiza współczynnika tarcia par ślizgowych i zużycia masowego polimeru wykazała wpływ modyfikacji powłok tlenkowych grafitem na wartości parametrów tribologicznych. Skojarzenie powłok tlenkowych z tworzywem PEEK (**Rys. 4**) odznacza się wysoką wartością współczynnika tarcia oraz znacznym zużyciem tworzywa. Modyfikacja powłok grafitem powoduje obniżenie parametrów tribologicznych, lecz jest niewystarczającym zabiegiem na zastosowanie tworzywa PEEK w niesmarowanych węzłach kinematycznych tłok–cylinder.



Rys. 4. Wpływ modyfikacji powłoki tlenkowej na parametry tribologiczne w skojarzeniu z polimerem PEEK: a) współczynnik tarcia, b) zużycie masowe tworzywa

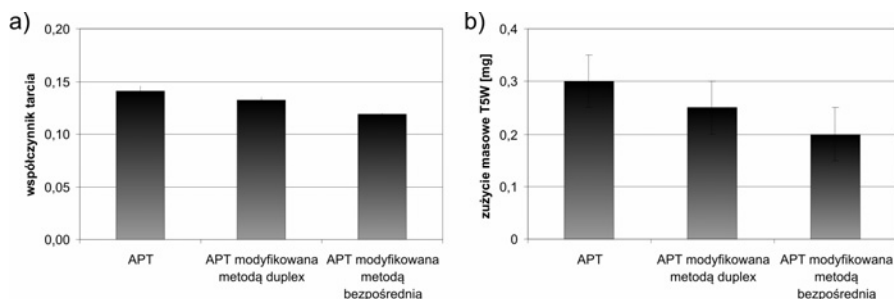
Fig. 4. The impact of an oxide coating modification on the tribological parameters in a couple with PEEK polymer: a) friction coefficient, b) material mass wear



Rys. 5. Wpływ modyfikacji powłoki tlenkowej na parametry tribologiczne w skojarzeniu z polimerem PEEK/BG: a) współczynnik tarcia, b) zużycie masowe tworzywa

Fig. 5. The impact of an oxide coating modification on the tribological parameters in a couple with PEEK/BG polymer: a) friction coefficient, b) material mass wear

Znacznie lepszą skuteczność smarowania polimerowego uzyskano dla skojarzenia powłok tlenkowych z polimerem PEEK/BG (**Rys. 5**). Wartość współczynnika tarcia była prawie dwukrotnie mniejsza, natomiast zużycie tworzywa obniżyło się stukrotnie. W przypadku skojarzenia powłok z tworzywem PEEK/BG również zauważono pozytywny wpływ modyfikacji powłok tlenkowych grafitem. Zastosowanie polimeru T5W w skojarzeniu spowodowało zwiększenie nośności pary ślizgowej oraz zmniejszenie wartości parametrów tribologicznych (**Rys. 6**) w porównaniu z tworzywem PEEK/BG. Również w tym przypadku widoczna jest poprawa łożyskowania skojarzenia, spowodowana modyfikacją powłok tlenkowych wytwarzanych na stopach aluminium.



Rys. 6. Wpływ modyfikacji powłoki tlenkowej na parametry tribologiczne w skojarzeniu z polimerem T5W: a) współczynnik tarcia, b) zużycie masowe tworzywa

Fig. 6. The impact of an oxide coating modification on the tribological parameters in a couple with T5W polymer: a) friction coefficient, b) material mass wear

PODSUMOWANIE

Badania tribologiczne przeprowadzane z udziałem powłok Al_2O_3 modyfikowanych grafitem w skojarzeniu ślizgowym z tworzywami PEEK, PEEK/BG, T5W wykazały znaczące obniżenie sił tarcia oraz zmniejszenie zużycia tworzyw. W wyniku współpracy ślizgowej z powłokami modyfikowanymi metodą duplex wystąpiło największe, bo aż czterokrotne obniżenie zużycia kompozytu PEEK/BG, natomiast przy metodzie bezpośredniej zanotowano obniżenie zużycia o 37% dla tworzywa PEEK oraz o 33% dla kompozytu T5W.

Analiza parametrów tribologicznych skojarzenia powłok tlenkowych z tworzywem PEEK dowiodła, iż tworzywo to ze względu na intensywne zużywanie nie nadaje się do współpracy ślizgowej w warunkach tarcia technicznie suchego. Tworzywa PEEK/BG oraz T5W, dzięki udziałowi fazy rozproszonej w postaci cząstek węglowo-grafitowych wykazują korzystne, niskie wartości parametrów tribologicznych.

Modyfikacja grafitem i węglem zarówno powłok tlenkowych, jak i polimerów pozytywnie wpływa na ich właściwości tribologiczne, co warunkuje stosowanie tak modyfikowanych powłok i polimerów w niesmarowanych węzłach kinematycznych.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2009 jako projekt badawczy N50405132/3948.

LITERATURA

1. Hebda M.: Procesy tarcia, smarowania i zużywania maszyn, Wydawnictwo ITeE – PIB, Warszawa 2007.
2. Polak A.: Przenoszenie materiału w łożysku ślizgowym stal–tworzywo sztuczne, Monografia Politechniki Krakowskiej, 1998.
3. Bijwe J., Sen S., Ghosh A.: Influence of PTFE content in PEEK – PTFE blends on mechanical properties and tribo-performance in various wear modes, *Wear*, 258 (2005), 1536–1542.
4. 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.
5. Voevodin A.A., Zabinski J.S.: Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications, *Composites Science and Technology*, 65, (2005), 741–748.
6. Skoneczny W.: Wybrane aspekty eksploatacji sprężarek bezsmarowych z gładzią Al_2O_3 , *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 2, (1999), 341–350.
7. Skoneczny W.: Wpływ parametrów procesu oraz składu metalu podłoża na właściwości warstw tlenkowych otrzymywanych metodą elektrolityczną, *Inżynieria Powierzchni*, 2, (2000), 21–26.
8. Bara M., Skoneczny W.: Properties of composite aluminium oxide-graphite layers obtained by an electrolytic method, *Advances in Manufacturing Science and Technology*, 3, (2008), 61–68.
9. Skoneczny W., Bara M.: Aluminium oxide composite layers obtained by electrochemical method in the presence of graphite, *Materials Science–Poland*, 4, (2007), 1053–1062.
10. Nie X., Wang L., Konca E., Alpas A.T.: Tribological behaviour of oxide/graphite composite coatings deposited using electrolytic plasma process, *Surface and Coatings Technology*, 188–189, (2004), 207–213.

Recenzent:
Jacek PRZEPIÓRKA

Summary

The paper presents the tribological properties of Al_2O_3 coatings modified using graphite in a sliding contact with polymer composites. Ceramic-graphite upper surface layers formed on the aluminium alloy EN-AW-5251 using the duplex technology as well as a direct technology were subjected to a contact with the following mate-

rials: PEEK, PEEK/BG and T5W, on a T-17 tester under technically dry friction conditions.

The tests were carried out at a constant unit pressure of 0.5 MPa and at a constant average sliding speed of 0.2 m/s for all the investigated couples. The tests were carried out along a 6 km distance in four stages, after which the polymer wear was measured.

The analysis of the tribological test results has shown a significant reduction of the friction forces and material wear being the result of a modification of the oxide coatings. It has been also found that a modification of polymers with graphite and carbon has a positive impact on their tribological properties, which conditions their application in unlubricated kinematic couples.