

Modyfikowane powłoki przeciwzużyciowe na bazie TiAlN przeznaczone na narzędzia do obróbki drewna – cz. 1

Witold Gulbiński
Zakład Nanotechnologii Próżniowo-Plazmowych
Instytut Mechatroniki, Nanotechnologii i Techniki Próżniowej
Politechnika Koszalińska

1. Wprowadzenie

Powłoki typu TiAlN stosowane na stalowe narzędzia do obróbki drewna pozwoliły na uzyskanie istotnego wzrostu trwałości tych narzędzia. Zarejestrowane w testach przemysłowych wydłużenie czasu pracy tych narzędzi jest zależne od warunków, w jakich były wykorzystywane oraz materiału poddanego obróbce.

Trwałość powłok typu TiAlN, znana głównie z zastosowań na narzędzia do obróbki metali, szczególnie w warunkach wysokich szybkości skrawania, wiązana jest z ich strukturą oraz mechanizmami utleniania w podwyższonej temperaturze pracy. Wprowadzenie glinu do klasycznego materiału stosowanego na powłoki przeciwzużyciowe, jakim jest azotek tytanu (TiN), prowadzi do rozdrobnienia struktury powłoki. Powłoka uzyskuje charakter wielofazowy, zależnie od zawartości glinu. W powłokach tych rejestruje się obecność kubicznej fazy $Ti_{1-x}Al_xN$ dla małych zawartości glinu. Z rosnącym udziałem glinu w trójskładnikowym układzie fazowym Ti-Al-N obserwuje się fazy Ti_3AlN (kubiczna) oraz heksagonalne fazy Ti_2AlN oraz $Ti_3Al_2N_2$.

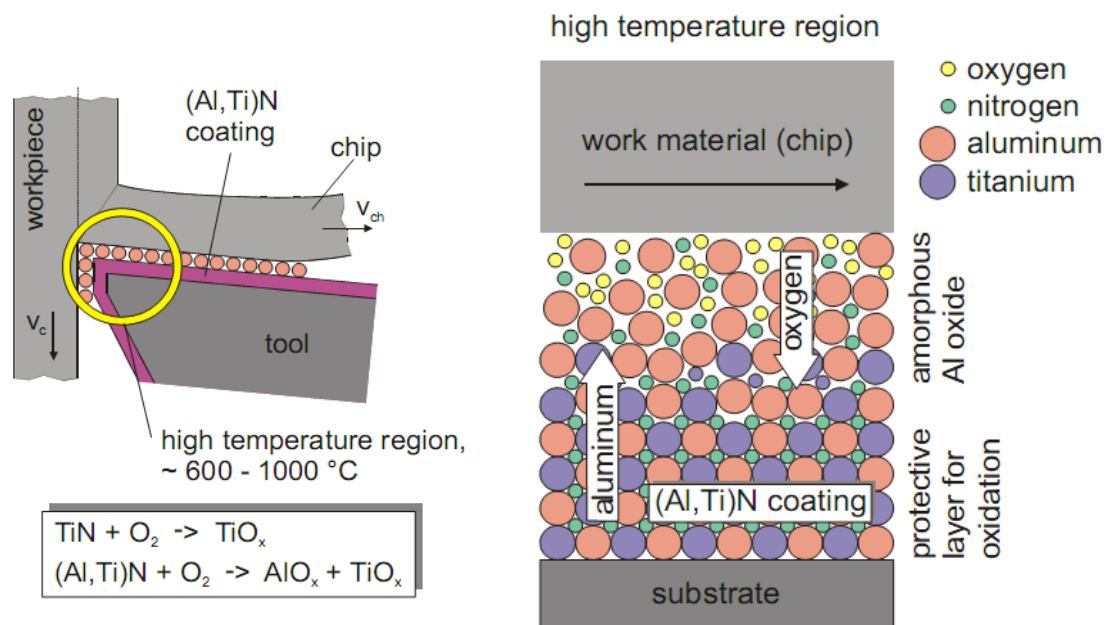
Obecność krystalicznych faz trójskładnikowych przy wyższej zawartości glinu ograniczona jest do materiałów wytwarzanych na drodze syntezy wysokotemperaturowej. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj faza Ti_2AlN , należąca do grupy tak zwanych faz MAX typu Ti_2AlN_x , charakteryzujących się strukturą warstwową, a dzięki występowaniu w nich płaszczyzn łatwego poślizgu, szczególnymi właściwościami tribologicznymi.

W warunkach nanoszenia warstw TiAlN na narzędzia skrawające metodami PVD, przy temperaturze podłoża rzadko przekraczającej $350^{\circ}C$, krystalizacja wyżej wymienionych faz trójskładnikowych o wyższej zawartości glinu jest silnie ograniczona. Również faza graniczna układu TiN-AlN, czyli heksagonalny azotek glinu AlN, nie jest obserwowany w powłokach przeciwzużyciowych nanoszonych metodami magnetronowymi lub łukowymi z katod o zawartości glinu do 50% at.

W typowych dla przemysłowych procesów PVD warunkach nanoszenia warstw TiAlN, wprowadzenie glinu skutkuje zakłóceniem krystalizacji o rozrostu kryształów TiN. Z rosnącą zawartością glinu, rozmiary krystalitów maleją, co skutkuje wzrostem twardości tych powłok. Temu korzystnemu z punktu widzenia właściwości przeciwzużyciowych, podwyższeniu twardości towarzyszy wzrost odporności na utlenianie w podwyższonej temperaturze.

W wyniku wysokotemperaturowego utleniania na powierzchni powłoki TiAlN dominują tlenki glinu, charakteryzujące się wysoką twardością oraz stabilnością termiczną – Rys.1.

Tak więc, wprowadzenie glinu do powłok TiN wyraźnie poprawia ich odporność na zużycie ścierne w podwyższonej temperaturze.

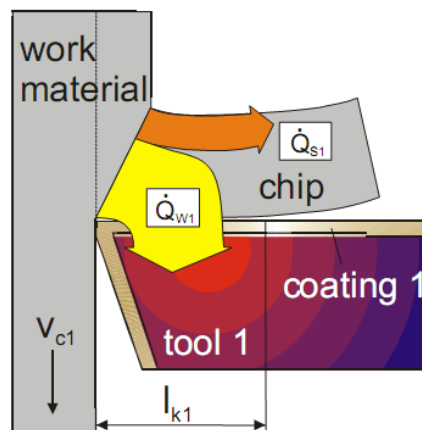


Rys. 1. Model ilustrujący mechanizm wysokotemperaturowego utleniania powłoki TiAlN [1].

Mechanizm oparty o selektywną dyfuzję glinu w kierunku powierzchni powłoki TiAlN oraz jego powierzchniowe utlenianie, ilustruje schematycznie Rys. 1. Zważywszy na znacznie wyższą entalpię tworzenia tlenku glinu Al_2O_3 (-1670 kJ/mol) niż tlenku tytanu TiO_2 (-944 kJ/mol), utlenianie glinu jest procesem dominującym.

Obecność tlenku glinu, charakteryzującego się wysoką twardością oraz stabilnością termiczną i chemiczną, w strefie kontaktu ze skrawanym materiałem, ogranicza zużycie powłoki.

Temperatura w obszarze kontaktu ostrza z materiałem skrawanym (drewnem lub materiałem drewnopochodnym) zależy jest od energii wydzielanej w tym obszarze oraz od skuteczności, z jaką wydzielane ciepło jest z tego obszaru odprowadzane. Obok promieniowania, przewodnictwo jest głównym mechanizmem odpowiedzialnym za odprowadzenie ciepła. Zważywszy na fakt, że przewodnictwo cieplne drewna oraz materiałów drewnopochodnych jest bardzo niskie, a stosowanie substancji chłodzących jest wykluczone, elementem odpowiedzialnym za odprowadzenie ciepła jest narzędzie, jak to pokazano schematycznie na Rys. 2.



Rys. 2. Schemat ilustrujący strumienie ciepła w kontakcie narzędzia z materiałem obrabianym [1].

Prowadzi to do niepożądanego wzrostu jego temperatury ostrza, szczególnie w przypadku, gdy zastosowana powłoka przeciwzużyciowa (TiAlN) charakteryzuje się niskim przewodnictwem cieplnym.

Jedną z możliwych dróg prowadzących do zmniejszenia energii traconej w procesie skrawania/cięcia jest obniżenie strat na tarcie w węzle powłoka-materiał obrabiany. W przypadku powłok typu TiAlN, obecność produktu termicznego utleniania powłoki, jakim jest tlenek glinu, nie sprzyja obniżeniu tarcia, szczególnie w wysokiej temperaturze. Badania prowadzone przez zespół autora wskazują na wysoce abrazyjne właściwości Al_2O_3 w skojarzeniach ciernych.

Stąd też, dla dalszej poprawy właściwości przeciwzużyciowych warstw typu TiAlN w zastosowaniach do obróbki drewna, na rozważenie zasługuje koncepcja modyfikacji ich składu chemicznego i fazowego poprzez wprowadzenie składnika, którego produkty utleniania będą mogły pełnić rolę „smaru stałego”.

Dotychczas znane wyniki badań, a w tym badania zespołu autora pokazały, że rolę domieszek pełniących te rolę mogą być wanad i molibden [2-8]. Obydwa te metale tworzą szereg tlenków, spośród których na szczególną uwagę zasługują te z nich, których struktury posiadają charakter warstwowy. Istotną cechą tych struktur jest występowanie w nich płaszczyzn łatwego poślizgu, co sprzyja obniżeniu tarcia w węzłach tribologicznych z udziałem tych tlenków [9].

2. Produkty utleniania powłoki przeciwzużyciowej i ich rola w procesie tarcia

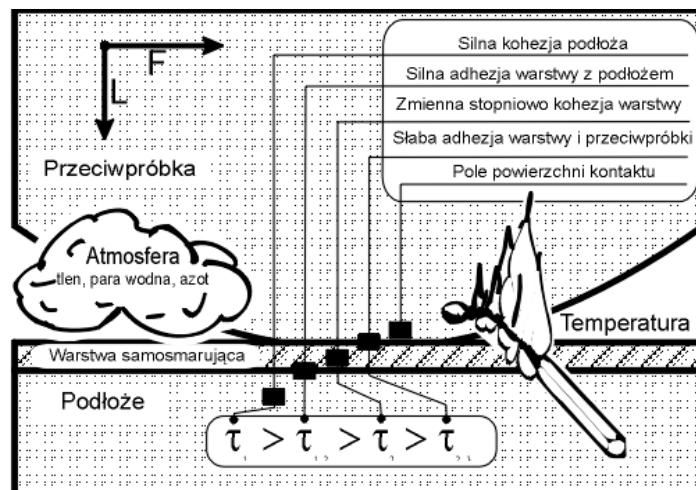
Wymagania stawiane współczesnym pokryciom antyściernym obejmują, obok wysokiej adhezji, twardości, odporności na nagłe przeciążenia oraz niskiej ścieralności, także niskie tarcie w szerokim zakresie temperatur pracy, zwykle w atmosferze powietrza o normalnej wilgotności. Równoczesne spełnienie tych wymagań jest oczywiście niezwykle trudne, co sprawia, że stale poszukiwane są i badane nowe materiały. Zależnie od zastosowań i warunków pracy pokrywanych części maszyn, czy narzędzi, wybierane są rozwiązania kompromisowe, gdzie kosztem mniej istotnych cech powłoki, optymalizuje się te z nich, które decydują o jego żywotności i innych walorach użytkowych.

Szczególną grupę powłok antyściernych, stanowią te z nich, które stosuje się w podwyższonej temperaturze w utleniającej atmosferze powietrza lub gazów spalinowych. Tutaj, obok klasycznych wymagań o charakterze mechanicznym, oczekuje się odpowiednio wysokiej odporności na utlenianie, często dodatkowo aktywowane przez tarcie.

Procesy utleniania termicznego, a także aktywowanego przez tarcie utleniania tribochemicznego, stanowią nieuchronną konsekwencję pracy mechanizmów czy narzędzi w podwyższonej temperaturze. Kluczowym staje się więc pytanie jak ograniczyć ten proces lub też jak najefektywniej wykorzystać produkty utleniania do poprawienia właściwości użytkowych projektowanych powłok. Problem ten nabiera szczególnego znaczenia w przypadku powłok, od których oczekuje się niskiego tarcia względem współpracujących elementów stalowych czy ceramicznych.

W procesie projektowania nowych lub modyfikacji znanych powłok antyściernych, przeznaczonych do pracy w warunkach suchego tarcia w podwyższonej temperaturze, uwzględniać należy, obok klasycznie rozumianej odporności na utlenianie, rodzaj i właściwości mechaniczne produktów utleniania, ich adhezję do utlenianego materiału, a także ich szeroko rozumiane właściwości tribologiczne, takie jak twardość, udurowienie (kruchość), temperatura mięknięcia i topnienia oraz wytrzymałość na ścinanie (shear strength).

Na Rys.3 przedstawiona została schematycznie para trąca rozdzielona warstwą materiału pełniącą funkcję smaru stałego. Jeżeli przez τ_i oraz $\tau_{i/j}$ rozumieć będziemy krytyczne naprężenie niezbędne do ścinania materiału „i” lub kontaktu materiałów „i/j” w płaszczyźnie działania siły stycznej F , to optymalna sekwencja wartości τ wydaje się być następująca: $\tau_3 > \tau_{2/3} > \tau_2 > \tau_{1/2}$.



Rys.3. Schemat pary trącej.

Opis ten należy uzupełnić o wymagania dotyczące adhezji, która powinna być możliwie najwyższa na styku podłoża - warstwa samosmarująca oraz niska w obszarze kontaktu warstwa - przeciwróbka [10]. Zastosowania wysokotemperaturowe, szczególnie w obecności powietrza, nakładają na materiał warstwy wymóg stabilności chemicznej oraz odporności na utlenianie. Pożądaną cechą materiału warstwy jest dobre przewodnictwo elektryczne oraz cieplne.

Przedstawiony tu zwięźle zbiór wymagań jest niezwykle trudny do równoczesnego spełnienia, a niektóre z właściwości, takie jak np. silna adhezja materiału warstwy i podłoża w zestawieniu ze słabą kohezją w materiale warstwy, wzajemnie się

wykluczają. Jeżeli krytycznie przyjrzymy się tym wymaganiom, w sposób naturalny narzuca się idea wykorzystania materiałów o silnej anizotropii właściwości w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach wyznaczonych przez wektory siły normalnej L oraz ścinającej F . Nie bez powodu więc w centrum uwagi znajdują się substancje w których strukturach obserwuje się uporządkowanie o charakterze warstwowym. W substancjach tych oddziaływania wewnątrzwarstwowe są znacznie silniejsze od międzywarstwowych, co pociąga za sobą znaczną anizotropię wszystkich właściwości, od mechanicznych przez elektryczne do cieplnych włącznie.

Proste lub wieloskładnikowe tlenki powstające na powierzchni współpracujących elementów, a szczególnie o obszarze kontaktu ciernego wpływają w zasadniczy sposób na właściwości tribologiczne węzła tarcia.

Tak więc, właściwy dobór chemicznego i fazowego składu powłoki ma kluczowe znaczenie i rzutuje na jego wysokotemperaturowe zachowania tribologiczne.

Chcąc zdefiniować kryteria tego doboru, warto przytoczyć powszechnie uznawany zbiór wymagań stawianych pokryciom przeznaczonym do pracy w warunkach tarcia suchego w podwyższonej temperaturze, który obejmuje:

- a) wysoką twardość przy równoczesnej odporności na udary mechaniczne (toughness),
- b) wysoką adhezję do podłoża,
- c) niską ścieralność (niski współczynnik zużycia w procesie tarcia),
- d) niski współczynnik tarcia względem stali lub ceramiki,
- e) odporność na utlenianie i/lub zdolność do wytworzenia passywującej warstwy tlenkowej lub tlenko-pochodnej o specjalnych właściwościach chemicznych i tribologicznych, które będą przedmiotem dalszych rozważań.

Rozwijana koncepcja powłok cienkowarstwowych do zastosowań w warunkach tarcia suchego w podwyższonej temperaturze oparta została o tezę o możliwości wytworzenia metodami PVD, takich powłok wieloskładnikowych i/lub wielofazowych, których produkty utleniania termicznego i tribochemicznego utworzą warstwę przejściową o zadowalających właściwościach tribologicznych. Warstwa ta, łącznie z powłoką będącym źródłem substratów do reakcji utleniania, utworzą układ samosmarujący.

Najbardziej pożądane cechy tlenkowej lub tlenko-pochodnej warstwy przejściowej, tworzącej się w obszarze kontaktu ciernego i mającej zasadniczy wpływ na jego właściwości tribologiczne to:

- A) Niska wytrzymałość na ścinanie.
- B) Stabilność chemiczna w podwyższonej temperaturze.
- C) Dobra adhezja do materiału macierzystego.
- D) Plastyczność w podwyższonej temperaturze.
- E) Zdolność do utworzenia bariery dla dyfuzji tlenu wгłęb powłoki.

Spełnienie kryterium A możliwe jest poprzez zastosowanie lub wytworzenie w procesie tarcia w strefie kontaktu ciernego, materiałów (produktów reakcji utleniania), w których strukturach występują płaszczyzny łatwego poślizgu. Oznacza to silną anizotropię właściwości mechanicznych przejawiająca się odpowiednio niską odpornością na ścinanie.

Produkty utleniania składników metalicznych projektowanych powłok powinny więc należeć do grupy tlenków posiadających struktury o uporządkowaniu warstwowym, charakteryzującym się występowaniem w nich płaszczyzn łatwego poślizgu, podobnie jak ma to miejsce w szeroko znanych chalkogenkach metali przejściowych (TiS_2 , NbSe_2 , MoS_2), stosowanych jako smary stałe.

Według tego kryterium, jako metale wyjściowe do badań wybrane zostały molibden oraz wanad, których najwyższe tlenki (MoO_3 oraz V_2O_5) charakteryzują się taką właśnie organizacją struktury krystalicznej.

Spełnienie kryterium A możliwe jest również, gdy produktami utleniania metalicznych składników powłoki, są tlenkowe fazy Magnelli'ego, charakteryzujące się występującymi w ich strukturach płaszczyznami łatwego poślizgu powstającymi w wyniku uporządkowania i aglomeracji luk tlenowych.

Wymóg stabilności chemicznej w podwyższonej temperaturze – kryterium B, rozumiany jest tutaj w kategoriach stabilności stopnia utlenienia. Warunek ten jest łatwy do spełnienia w przypadku najwyższych tlenków metali (MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , TiO_2). Stabilizacja w wysokiej temperaturze pracy w atmosferze powietrza, tlenkowych faz Magnelli'ego ($\text{Mo}_n\text{O}_{3-n}$, $\text{Ti}_n\text{O}_{2-n}$), będących z natury związkami podstechiometrycznymi ze względu na zawartość tlenu, jest zadaniem trudnym [11].

Kryterium „C” dotyczy oddziaływań na granicy tlenek-warstwa macierzysta, tj. azotek lub węglík metalu. Procesowi utleniania towarzyszą zwykle: znacząca zmiana (wzrost) objętości materiału oraz zmniejszenie jego gęstości. Zmiany te pociągają za sobą powstawanie mikropęknięć i porów, a w konsekwencji podatność rosnącej warstwy tlenkowej na pęknięcie i odwarstwianie się [12]. Obecność celowo wprowadzonych pierwiastków trzecich – metali niebędących podstawowym składnikiem powłoki,

sprzyjać powinna powstawaniu wydzieleni substancji w rodzaju molibdenianów, wolframianów czy też brązów wanadowych, które dzięki swojej wyższej gęstości oraz często niższej niż w przypadku prostych tlenków temperaturze topnienia, stabilizują powstającą warstwę tlenkową obniżając kruchość oraz poprawiając jej adhezję.

Obecność pierwiastków domieszkowych sprzyja również spełnieniu kryterium D. Powstające z ich udziałem tlenki złożone (np. molibdeniany czy wolframiany) charakteryzujące się niższą temperaturą topnienia, a co za tym idzie, mięknięcia w wysokiej temperaturze, podwyższają plastyczność rosnącej powłoki tlenkowej.

Pasywacja powłoki w wyniku termicznego utleniania ma miejsce na całej jego powierzchni. Celem spełnienia kryterium E dobiera się takie składniki powłok (np. Al, Si), które tworzą stabilne termicznie, ciągłe powłoki tlenkowe.

Szczególnie trudne warunki panują jednak w obszarze kontaktu ciernego oraz poza nim w całym śladzie tarcia, gdzie pasywująca warstwa tlenkowa ulega erozji w wyniku tarcia i musi być stale odbudowywana. Współcześnie szeroko stosowane powłoki przeciwwzyciowe, np. TiAlN, zawierają metale o wysokim powinowactwie do tlenu, co pozwala na ich wykorzystanie do pracy w wysokiej temperaturze. Szczególną odporność tego typu powłok na zużycie uzyskano dzięki wprowadzeniu glinu do tradycyjnie stosowanego azotku tytanu. Obecność glinu istotnie poprawia odporność TiN na utlenianie dzięki powstającej na powierzchni powłoki warstwie Al_2O_3 oraz wydzieleniom Al_2TiO_5 ograniczającym dyfuzję tlenu [13]. Równocześnie jednak, tlenek glinu znany jest ze swoich właściwości abrazyjnych, co nie sprzyja obniżeniu współczynnika tarcia. Dlatego też, prowadzone są prace badawcze nad dalszą optymalizacją właściwości powłok na bazie TiN czy TiAlN, polegające na ich domieszkowaniu odpowiednio molibdenem [14] lub wanadem [6,15-17], których tlenki sprzyjają obniżeniu tarcia w wysokiej temperaturze pracy.

Możliwości wykorzystania cienkich warstw tlenkowych, jako powłok samosmarujących zdolnych do pracy w podwyższonych temperaturach w atmosferze powietrza o normalnej wilgotności badane są od wielu lat. Przedmiotem tych prac są cienkie warstwy tlenków nanoszone głównie metodami fizycznego nanoszenia z fazy gazowej (PVD) na podłoża stalowe oraz ceramiczne, a także warstwy tlenkowe powstające na powierzchni materiałów konstrukcyjnych czy też powłok przeciwwzyciowych, będące produktami ich utleniania w podwyższonych temperaturach pracy.

Badania te obejmują szeroką gamę tlenków metali, począwszy od boru, którego tlenek B_2O_3 powstający na powierzchni węgla boru B4C w wyniku tribochemicznego utleniania, tworzy w obecności pary wodnej kwas borowy H_3BO_3 o doskonałych właściwościach smarujących [18-20].

Znane są publikacje dotyczące cienkich warstw tlenku cynku ZnO [21,22], którego właściwości tribologiczne zależne są istotnie od mikrostruktury warstw. Mikrokrystaliczne warstwy ZnO o silnej teksturze (0001) są kruche, charakteryzują się wysoką twardością na poziomie 8GPa, a ich właściwości tribologiczne są dalekie od oczekiwanych. Rozdrobnienie struktury warstw do skali nanometrowej prowadzi jednak do bardzo istotnego obniżenia współczynnika tarcia oraz podwyższenia podatności na deformację plastyczną [22]. Zwraca również uwagę istotna rola, jaką w procesie tarcia z udziałem ZnO odgrywa adsorpcja tlenu oraz pary wodnej.

Struktura i tekstura cienkich warstw trójtlenku wolframu WO_3 również w znaczący sposób wpływają na wartość współczynnika tarcia, która podczas testów tarcia względem kuli szafirowej zmienia się od 0,3 do 0,7 zależnie od uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej warstw oraz udziału w nich fazy amorficznej [7,23,24].

Pośród materiałów tlenkowych intensywnie badanych z punktu widzenia ich zastosowań tribologicznych istotne miejsce zajmuje grupa tlenków metali tworzących tzw. fazy Magneli'ego. Jest to liczna grupa tlenków tytanu, wolframu, molibdenu i wanadu charakteryzujących się występującymi w ich strukturach płaszczyznami łatwego poślizgu powstającymi dzięki uporządkowanej aglomeracji luk tlenowych. Fazy typu Ti_nO_{2n-1} , czyli $TiO_{1,75}$ - $TiO_{1,889}$ dla $4 < n < 9$ [9-11], oraz W_nO_{3n-1} i Mo_nO_{3n-1} wraz z układami podwójnymi $(Ti,V)_nO_{2n-1}$; $(W,Mo)_nO_{3n-1}$ były w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań. Wyniki tych prac wskazują, że w starannie dobranych warunkach udaje się uzyskać cienkie warstwy wybranych faz Magneli'ego o niezwykle interesujących właściwościach samosmarujących. Równocześnie jednak istotny problem stanowi zapewnienie ich stabilności chemicznej w warunkach wysokotemperaturowego tarcia przy nieograniczonym dostępie tlenu z powietrza. Zmiana, bowiem koncentracji luk tlenowych w zasadniczy sposób wpływa na ich właściwości tribologiczne.

Ze względu na swoją strukturę o organizacji warstwowej, analogicznej do występującej w szeroko stosowanych, jako smary stałe siarczkach (TiS_2 , WS_2 , MoS_2) i selenkach (WSe_2 , NbS_2) metali, zainteresowanie budzą również tlenki molibdenu (MoO_3) i wanadu (V_2O_5). Warstwowy charakter ich struktury sprzyja ścinaniu

kryształów wzdłuż płaszczyzn łatwego poślizgu. Ze względu jednak na znaczną, w porównaniu z np.: MoS₂, energię wiązań między warstwowymi, wytrzymałość na ścinanie τ cienkich, silnie zorientowanych warstw tych tlenków wzdłuż płaszczyzn (0k0) dla α -MoO₃ oraz (001) dla V₂O₅ wynosi odpowiednio 78 i 56MPa i wielokrotnie przewyższa poziom około 8MPa obserwowany dla warstw MoS₂.

Nowy trend w badaniach nad obniżeniem tarcia klasycznych już powłok przeciw zużyciowych, takich jak na przykład TiN, polega na ich implantacji jonami chloru, których obecność w obszarze przypowierzchniowym wspomaga proces tribochemicznego utleniania TiN i tworzenia samosmarującej warstwy zawierającej fazy Magneli'ego [25,26]. Podobne rezultaty raportowane były dla domieszkowanych chlorem warstw TiN nanoszonych metodą aktywowanego plazmowo osadzania z fazy gazowej (PACVD) [27].

Materiałami alternatywnymi dla prostych tlenów metali są tlenki podwójne, zawierające kationy więcej niż jednego metalu. Termin „tlenki podwójne” używany jest w literaturze przedmiotu zamiennie z ich nazwami wynikającymi z systematyki chemicznej. Oznacza to, że w odniesieniu np.: do podwójnego tlenku ołowiu-molibdenowego o formule stechiometrycznej PbMoO₄, używany jest również termin: molibdenian ołowiu II.

Ich synteza możliwa jest na drodze reakcji w fazie stałej między tlenkami prostymi, utleniania stopów metali lub ich związków (azotków, węglików) lub też interkalacji tlenków o strukturach warstwowym typu np.: MoO₃, V₆O₁₃ czy V₂O₅, kationami metali na drodze chemicznej lub elektrochemicznej. Fazy tlenkowe powstające w wyniku interkalacji ruchliwymi jonami litu czy srebra badane są głównie pod kątem ich zastosowań elektrochemicznych. Badania właściwości tribologicznych skupiają się natomiast wokół szerokiej gamy tlenków metali przejściowych (Fe, Co, Ni, W, V, Mo, Ta, Nb) tworzących tlenkowe związki podwójne z tlenkami cynku, miedzi, srebra i ołowiu.

Erdemir [2,28,29] zaproponował kryteria doboru kombinacji tlenków do zastosowań tribologicznych w wysokiej temperaturze. Jego analiza uwzględnia tzw. potencjał jonowy Z/r oraz natężenie pola elektrycznego w otoczeniu kationu Z/a^2 , gdzie Z oznacza formalny ładunek kationu, r – jego promień jonowy, podczas gdy a jest miarą odległości kationu i anionu w strukturze tlenku.

Erdemir [2], bazując na wcześniejszych pracach zauważył, że rosnącej różnicy potencjałów jonowych dla wybranych par tlenków, odpowiada rosnąca liczba

występujących w analizowanym układzie tlenków podwójnych (eutektyk) o niższej niż tlenki składowe temperaturze topnienia. Ich obecność w węźle tarcia sprzyja więc obniżeniu współczynnika tarcia w wysokiej temperaturze.

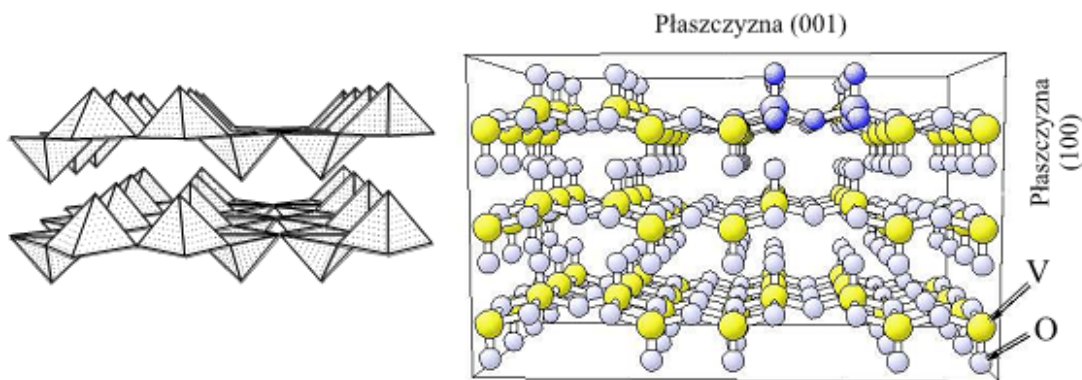
Tezę tę potwierdzają liczne wyniki badań właściwości tribologicznych tlenków podwójnych. Zabinski [30] wytworzył i badał cienkie warstwy molibdenianu ołowiu $PbMoO_4$ będącego produktem reakcji tlenków molibdenu MoO_3 i ołowiu PbO , uzyskując w suchym powietrzu w temperaturze $700^{\circ}C$ współczynnik tarcia względem kuli stalowej ($440C$) na poziomie 0,4. W podobnych warunkach testu, Walck, a później Prasad [31] zarejestrowali współczynnik tarcia poniżej 0,3 badając cienkie warstwy kompozytu WS_2-ZnO . W śladzie tarcia, obok WO_3 i ZnO zaobserwowano wydzielenia wolframianu cynku $ZnWO_4$, powstającego w wyniku reakcji aktywowanej wysoką temperaturą oraz tarcie. Jego właściwości smarujące ujawniają się jednak dopiero w temperaturze około $600^{\circ}C$. Taylor [32] opublikował wyniki badań wysokotemperaturowych właściwości tribologicznych, nanoszonych techniką zol-żel warstw zawierających tlenki tytanu i niklu TiO_2-NiO oraz tworzący się w wysokiej temperaturze tytanian niklu $NiTiO_3$.

Woydt [33] badał wysokotemperaturowe właściwości tribologiczne kompozytów typu $(Ti, Mo)(CN)+Ni$, analizując między innymi rolę, jaką w procesie tarcia odgrywiają tlenki podwójne $NiTiO_3$, $Mo_{0,975}Ti_{0,025}O_2$ i $\beta-NiMoO_4$.

Dążenie zespołów badawczych do opracowania nowych substancji spełniających wymóg zachowania właściwości smarujących tak w niskich jak i w wysokiej temperaturze, przejawia się publikacjach dotyczących złożonych związków chemicznych takich jak na przykład tiomolibdeniany cynku ($ZnMoO_2S_2$) i ceru ($Ce_2(MoO_2S_2)_3 \cdot 4H_2O$) [34,35]. Z substancji tych, w wyniku tribochemicznej oraz cieplnie aktywowanej transformacji, w węźle tarcia powstają: siarczek molibdenu, molibdenian cynku, siarczek ceru Ce_2S_3 oraz tlenek molibdenu. Ich obecność skutkuje obniżeniem współczynnika tarcia w szerokim zakresie temperatury.

3. Tlenki wanadu oraz molibdenu – fazy obniżające tarcie w skojarzeniach ciernych pracujących w wysokiej temperaturze.

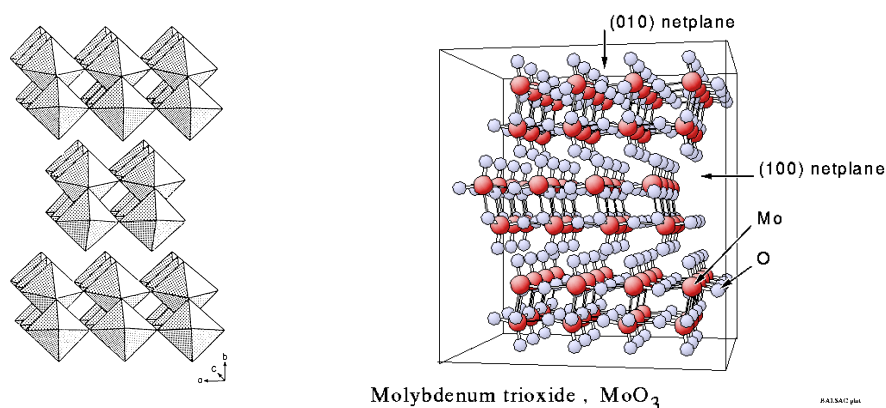
Tlenkowa faza V_2O_5 o sieci rombowej charakteryzuje się ułożeniem wielościanów koordynacyjnych w warstwach prostopadłych do kierunku $[001]$ - Rys. 4a,b. Oznacza to ułożenie płaszczyzn ułatwionego poślizgu prostopadle do tego kierunku.



Rys. 4. Struktura rombowej fazy tlenku V_2O_5 ; a) Układ wielościanów koordynacyjnych tworzących strukturę warstwową; b) Rozmieszczenie atomów w sieci krystalicznej fazy V_2O_5 .

Cienkie warstwy pięciotlenku wanadu V_2O_5 badane były dotychczas głównie pod względem swoich właściwości optycznych oraz jako materiał na sensory, a także poddawane chemicznej i elektrochemicznej interkalacji litem, jako potencjalny materiał elektrodowy w ogniwach elektrochemicznych. Badane były również właściwości elektrochromowe tego tlenku. Nieliczne badania dotyczą właściwości tribologicznych tlenków wanadu [7,24].

Spośród faz tlenkowych z układu Mo-O, największe zainteresowanie z punktu widzenia właściwości tribologicznych wzbudza termodynamicznie stabilna, rombowa faza α - MoO_3 [PDF 35-0609]. Struktura tego tlenku ma charakter warstwowy. Związane oddziaływaniami Van der Waalsa podwójne warstwy, zbudowane są z ośmiościanów MoO_6 - Rys.5a i ułożone prostopadle do kierunku $[010]$ - Rys.5b. Słabsze oddziaływania między warstwowe sprzyjają poślizgowi wzdłuż płaszczyzny (010) .



Rys. 5. Struktura rombowej fazy α tlenku MoO_3 ; a) Układ ośmiościanów koordynacyjnych tworzących strukturę warstwową; b) Rozmieszczenie atomów w sieci krystalicznej fazy α - MoO_3 .

Energia tych oddziaływań między warstwowymi jest jednak znacznie wyższa niż w przypadku znanych warstwowych smarów stałych, takich jak: MoS_2 , WS_2 czy NbSe_2 . Dlatego też właściwości smarujące trójtlenku molibdenu α - MoO_3 ujawniają się dopiero w podwyższonej temperaturze, podczas gdy w temperaturze pokojowej jego wytrzymałość na ścinanie, wyznaczona dla cienkich warstw o dominującej orientacji (0k0), jest na poziomie 78MPa. Jest to wartość wielokrotnie wyższa niż 8MPa, wyznaczona dla MoS_2 .

Obok stabilnej termodynamicznie fazy alfa, znana jest metastabilna faza β - MoO_3 , której struktura nie ma charakteru warstwowego. Jej przemiana w fazę alfa zachodzi w temperaturze 350°C , co ma istotne znaczenie technologiczne.

Warstwowa struktura fazy α - MoO_3 , tak istotna z punktu widzenia właściwości tribologicznych tego tlenku, może również ulec zaburzeniu w wyniku ubytku tlenu. Obniżenie zawartości tlenu poniżej poziomu $\text{MoO}_{2.95}$ pociąga za sobą agregację luk tlenowych prowadzącą do zniszczenia warstwowej struktury tego tlenku.

4. Podsumowanie

Przedstawiona analiza ma charakter roboczy i dostarcza informacji oraz argumentów uzasadniających decyzję o wyborze metody modyfikacji warstw przeciwzużyciowych na bazie TiAlN , poprzez ich domieszkowanie wanadem [15,16] lub molibdenem.

Prace doświadczalne służące wytworzeniu metodą wieloźródłowego reaktywnego odparowania w łuku próżniowym modyfikowanych powłok typu TiAlVN i TiAlMoN powinny zostać poprzedzone serią doświadczeń polegających na wytworzeniu i przebadaniu właściwości tribologicznych, szczególnie wysokotemperaturowych, cienkich warstw azotku wanadu VN [36].

W odniesieniu do warstw azotku molibdenu Mo_2N , zespół realizujący projekt dysponuje wystarczającym doświadczeniem oraz wynikami własnych badań jego wysokotemperaturowych właściwości tribologicznych.

Planowane do przeprowadzenia badania nad modyfikacją struktury oraz właściwości mechanicznych i tribologicznych warstw TiAlN powinny uwzględniać dotychczasowy stan wiedzy o powłokach tego typu [17,37]. Na szczególną uwagę zasługują publikacje pochodzące z ośrodków: Materials Center Leoben oraz Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, University of Leoben, Franz-Josef-Strasse 18, 8700 Leoben, Austria.

Literatura

- [1] D.T. Quinto, PVD Coatings, Cutting Tools and Work piece Materials in Machining, SECA Website, 2007
- [2] A. Erdemir, A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides, Trib. Lett. 8 (2000) 97-102
- [3] C. P. Constable, J. Yarwood, P. Hovsepian, L. A. Donohue and D.B. Lewis, Structural determination of wear debris generated from sliding wear tests on ceramic coatings using Raman microscopy, J. Vac. Sci. Technol. 18 (2000) 1682-1689
- [4] W. Gulbiński, T. Suszko, D. Pailharey, High load AFM friction and wear experiments on V₂O₅ thin films, Wear 254 (2003) 988-993
- [5] W. Gulbiński, T. Suszko, W. Sienicki and B. Warcholiński, Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings, Wear 254 (2003) 129-135
- [6] Ouyang, J. H. and Sasaki, S., Tribo-oxidation of cathodic arc ion-plated (V,Ti)N coatings sliding against a steel ball under both unlubricated and boundary-lubricated conditions, Surf. Coat. Technol. 187 (2004) 343-357
- [7] E. Lugscheider, S. Baerwulf and C. Barimani, Properties of tungsten and vanadium oxides deposited by MSIP-PVD process for self-lubricating applications, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 458-464
- [8] T. Suszko and W. Gulbinski and J. Jagielski, The role of surface oxidation in friction processes on molybdenum nitride thin films, Surf. Coat. Technol. 194 (2005) 319-324
- [9] M.N. Gardos, Magneli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides, part II, Tribology Letters 8 (2000) 65-78
- [10] M.N. Gardos, The problem-solving role of basic science in solid lubrication, New Directions in Tribology - Plenary and Invited Papers from the 1-st World Tribology Congress, London (1997)
- [11] M. Woydt, Tribological characteristics of polycrystalline Magnéli-type titanium dioxides, Tribology Letters 8 (2000) 117-130
- [12] N. Solak and F. Ustel and M. Urgan and S. Aydin and A. F. Cakir, Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings, Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 713-719
- [13] W.M. Rainforth, A.J. Leonard, C. Perrin, A. Bedolla-Jacuinde, Y. Wang, H. Jones, Q. Luo. High resolution observations of friction-induced oxide and its interaction with the worn surface. Tribology International 35 (2002) 731-748
- [14] A. Chavanes, E. Pauty, M. Woydt. Titanium-molybdenum carbonitride as light-weight and wear resistant monolithic material. Wear 256 (2004) 647-656
- [15] Z. Zhou, W.M. Rainforth, C. Rodenburg, N.C. Hyatt, D.B. Lewis and P.E. Hovsepian, Oxidation Behavior and Mechanisms of TiAlN/VN Coatings, Metallurgical and Materials Transactions A 38A (2007) 2464
- [16] Kutschej, K. and Mayrhofer, P. H. and Kathrein, M., Polcik, P., Mitterer, C., A new low-friction concept for Ti_{1-x}Al_xN based coatings in high-temperature applications, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 358-363

- [17] K.Kutschej et al., Influence of oxide phase formation on the tribological behavior of Ti–Al–V–N coatings, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1731–1737
- [18] Ali Erdemir and Robert A. Erck and Jorge Robles, Relationship of hertzian contact pressure to friction behavior of self-lubricating boric acid films, *Surf. Coat. Technol.* 49 (1991) 435-438
- [19] A. Erdemir and C. Bindal and C. Zuiker and E. Savrun, Tribology of naturally occurring boric acid films on boron carbide, *Surf. Coat. Technol.* 87 (1996) 507-510
- [20] Xiangdong Ma and W. N. Unertl and A. Erdemir, The boron oxide-boric acid system: Nanoscale mechanical and wear properties, *Materials Research Society Journal* 14 (1999) 3455-3466
- [21] J. S. Zabinski and J. Corneille and S. V. Prasad and N. T. McDevitt and J. B. Bultman, Lubricious zinc oxide films: synthesis, characterization and tribological behavior, *J. Mat. Sci.* 32 (1997) 5313-5319
- [22] J. S. Zabinski and J. H. Sanders and J. Nainaparampil and S. V. Prasad, Lubrication using a microstruarally engineered oxide: performance and mechanisms, *Tribology Letters* 8 (2000) 103-116
- [23] O. D. Greenwood and S. C. Moulzolf and P. J. Blau and R. J. Lad, The influence of microstructure on tribological properties of WO₃ thin films, *Wear* 232 (1999) 84-90
- [24] E. Lugscheider and O. Knotek and S. Baerwulf and K. Bobzin, Characteristic curves of voltage and current, phase generation and properties of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive d.c.-MSIP-PVD-process for self-lubricating applications, *Surf. Coat. Technol.* 142-144 (2001) 137-142
- [25] T.Akhadejdamrong and T. Aizawa and M. Yoshitake, A. Mitsuo and T. Yamamoto and Y. Ikuhara, Self-lubrication mechanism of chlorine implanted TiN coatings, *Wear* 254 (2003) 668-679
- [26] T. Aizawa and T. Akhadejdamrong and A. Mitsuo, *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 573-581
- [27] E.Badisch, C.Mitterer, P.H.Mayrhofer, G.Mori, R.J.Bakker, J.Brenner, H.Stori. Characterization of tribo-layers on self-lubricating PACVD TiN coatings. *Thin Solid Films* 460 (2004) 125–132
- [28] A.Erdemir,S.Li,J.Yuansheng.Relation of certain quantum chemical parameters to lubrication behavior of solid oxides. *Int. J. Molec. Sci.*, 6 (2005) 203–218
- [29] A.Erdemir.A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1792-1796
- [30] J. S. Zabinski and A. E. Day and M. S. Donley, *Journal of Material Science* 29 (1994) 5875—5879
- [31] S. V. Prasad and N. T. McDevitt and J. S. Zabinski, Tribology of tungsten disulphide-nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricantfilms from ambient to 500°C, *Wear* 237 (2000) 186-196
- [32] D.J.Taylor, P.F.Fleig, R.A.Page, Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing. *Thin Solid Films* 408 (2002) 104–110

- [33] M.Woydt, A.Skopp, I.Doerfel, K.Witke, Wear engineering oxides/anti-wear oxides. *Wear* 218 (1998) 84–95
- [34] Dapeng Feng, Jinfang Zhou, Weimin Liu, Qunji Xue, The thermal stability and lubricity of zinc thiomolybdenate at temperatures up to 500C, *Wear* 246 (2000) 68-73
- [35] Dapeng Feng , Weimin Liu, Qunji Xue, The lubrication mechanism of cerium dithiomolybdate from room temperature to 600C, *Materials Science and Engineering A* 326 (2002) 195-201
- [36] G. Gassner, P.H. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer and M. Kathrein, *Tribology Letters*, 17 (2004) 751-756
- [37] P.H. Mayrhofer, Ch. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, Microstructural design of hard coatings, *Progress in Materials Science* 51(2006)1032–1114