

Politechnika Koszalińska

Wydział Mechaniczny

mgr inż. Wiesław Walkowiak

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania wpływu składu chemicznego i struktury
wybranych twardych powłok, nanoszonych metodami PVD,
na ich właściwości mechaniczne**

**Promotor:
prof. dr hab. inż. Witold Precht**

KOSZALIN 2001

Spis treści

Spis ważniejszych oznaczeń	4
1. Wstęp	5
2. Cel pracy	8
3. Analiza stanu zagadnienia w zakresie tematu pracy	9
3.1. Metody wytwarzania twardych powłok	9
3.1.1. Platerowanie jonowe	11
3.1.2. Katodowe odparowanie łukowe	12
3.1.3. Rozpylanie jonowe	13
3.2. Właściwości i struktura twardych powłok wytwarzanych metodami PVD	15
3.2.1. Wpływ rodzaju wiązania na właściwości twardych powłok	16
3.2.2. Modele stref strukturalnych	18
3.2.3. Wymagania stawiane materiałom stosowanym jako twarde powłoki	21
3.3. Problemy tarcia i zużycia	24
3.3.1. Istota i znaczenie tribologii	24
3.3.2. Teorie tarcia suchego	25
3.3.2.1. Mechaniczne teorie tarcia suchego.....	27
3.3.2.2. Adhezyjne teorie tarcia suchego.....	29
3.3.2.3. Adhezyjno-mechaniczna teoria tarcia suchego.....	29
3.3.2.4. Termodynamiczna teoria tarcia suchego.....	30
3.3.3. Zużycie tribologiczne i jego przyczyny	30
3.3.4. Klasyfikacja zużycia tribologicznego	31
3.3.4.1. Zużycie ściernie.....	31
3.3.4.2. Zużycie adhezyjne.....	33
3.3.4.3. Zużycie ścierno-adhezyjne – scuffing.....	34
3.3.4.4. Zużycie przez utlenianie.....	34
3.3.4.5. Zużycie zmęczeniowe.....	35
3.3.4.6. Inne rodzaje zużycia.....	36
3.3.5. Czynniki wpływające na zużycie ściernie	37
3.4. Tribologiczne zachowanie się pokrytych powierzchni	38
3.5. Charakterystyka powłok użytych do badań	41

4. Tezy i zakres pracy	46
5. Badania własne	48
5.1. Wytwarzanie twardych powłok	48
5.1.1. Przygotowanie próbek (podłoży).....	48
5.1.2. Stanowisko technologiczne do wytwarzania powłok.....	49
5.1.3. Parametry technologiczne procesów wytwarzania powłok.....	51
5.2. Metodyka badań twardych powłok	52
5.2.1. Pomiary chropowatości i profili powierzchni.....	52
5.2.2. Pomiary grubości.....	54
5.2.3. Pomiary adhezji.....	55
5.2.4. Pomiary mikrotwardości.....	56
5.2.5. Badania morfologii.....	58
5.2.6. Badania struktury wiązań atomowych (spektroskopia Ramana).....	58
5.2.7. Badania składu chemicznego.....	60
5.2.8. Badania składu fazowego.....	61
5.2.9. Pomiary współczynnika tarcia.....	61
5.2.10. Pomiary wskaźników zużycia powłok i przeciwpróbek.....	63
6. Wyniki badań i ich analiza	65
6.2.1. Chropowatość i profile powierzchni.....	65
6.2.2. Grubość.....	69
6.2.3. Adhezja.....	71
6.2.4. Mikrotwardość.....	74
6.2.5. Morfologia.....	75
6.2.6. Struktura wiązań atomowych.....	81
6.2.7. Skład chemiczny.....	82
6.2.8. Skład fazowy.....	84
6.2.9. Współczynnik tarcia.....	86
6.2.10. Wskaźniki zużycia powłok i przeciwpróbek.....	96
7. Wnioski	111
8. Literatura	113

Spis ważniejszych oznaczeń

- 2D - profil dwuwymiarowy śladu wytarcia
- 3D - profil trójwymiarowy śladu wytarcia
- ϕ - natężenie przepływu gazu reaktywnego
- ϕ_{Ar} - natężenie przepływu argonu
- $\phi_{C_2H_2}$ - natężenie przepływu acetylenu
- ϕ_{N_2} - natężenie przepływu azotu
- μ - współczynnik tarcia
- μ_c - cieplny współczynnik tarcia
- μ_m - mechaniczny współczynnik tarcia
- μHV - mikrotwardość
- a_D - szybkość nanoszenia powłoki
- AE - emisja akustyczna
- d - wewnętrzna średnica wytarcia kulką
- d_{hkl} - odległość międzypłaszczyznowa
- d_{T-S} - odległość target – podłoże
- D - zewnętrzna średnica wytarcia kulką
- F_t - siła tarcia
- g - grubość powłoki
- H_m - twardość materiału
- H_s - twardość ścierniwa
- k_k - współczynnik zużycia kulki
- k_w - współczynnik zużycia powłoki
- L - obciążenie
- L_c - obciążenie krytyczne
- P - moc wyładowania magnetronowego
- P_w - pole przekroju poprzecznego wytarcia powłoki
- r - promień starcia kulki
- R - promień kulki
- R_a - średnie arytmetyczne odchylenie profilu nierówności od linii średniej
- R_t - największa wysokość nierówności
- R_z - średnia wysokość nierówności
- s - droga
- t - czas
- T - temperatura podłoża
- T_m - temperatura topnienia powłoki
- T_t - temperatura topnienia substratu
- U_B - napięcie polaryzacji podłoża
- V_k - objętość zużycia kulki
- V_w - objętość zużycia powłoki

1. Wstęp

Uszlachetnianie powierzchni narzędzi i części maszyn jest się jednym z wielkich sukcesów inżynierii materiałowej XX wieku. Można na przykład spotkać się z obiegowym pojęciem „złote narzędzia”, charakteryzującym narzędzia pokryte azotkiem tytanu, które mają złoty kolor i jednocześnie wielokrotnie przewyższają swoimi właściwościami narzędzia niepokryte. Nowe materiały powłokowe znajdują bardzo szerokie zastosowanie we wszystkich gałęziach przemysłu. Stosunkowo tanim kosztem uzyskuje się, dzięki stosowaniu różnego rodzaju powłok, wielokrotne przedłużenie czasu eksploatacji narzędzi [Prec94, Smol95] oraz zwiększenie odporności na korozję narzędzi i części maszyn [Budk99, Prec96, Sala96, Wier00], a także biokompatybilne materiały dla medycyny [Butt94, Chan94, Gran92, Mitu94, Mitu95, Olbo94], czy też po prostu wykorzystuje się je jako pokrycia dekoracyjne [Budk99, Mina97, Rand88, Sala96]. Cienkie powłoki stały się również niezbędną częścią układów mikroelektronicznych [Deng95] i optycznych [Frie97, Khri97]. Twardymi powłokami antyzużyciowymi o ekstremalnie niskim współczynniku tarcia zainteresowany jest zwłaszcza przemysł urządzeń ultra wysokiej i ekstremalnie wysokiej próżni oraz przemysł kosmiczny, w którym smarowanie takich elementów, jak np. łożyska, jest niemożliwe [Donn96].

Wytwarzanie powłok jest złożonym procesem fizykochemicznym i wymaga wiedzy interdyscyplinarnej. Dużo uwagi poświęca się na poszukiwanie nowych materiałów, które charakteryzują się dobrymi właściwościami tribologicznymi oraz cechują się dobrą adhezją, dostateczną twardością i stabilnością chemiczną [Knot90]. Powłoki te wytwarzane są różnymi metodami, a zwłaszcza metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD – Physical Vapour Deposition).

Pokrywanie powierzchni narzędzi i elementów maszyn cienkimi, odpornymi na zużycie powłokami, jest jednym ze sposobów przedłużenia ich trwałości, już od lat powszechnie stosowanym w krajach o wysokim poziomie technologicznym [Naka77]. Osiągnięcie zamierzonego efektu jest jednak zależne od prawidłowego doboru rodzaju materiału powłoki i jego struktury w zależności od warunków pracy, a przede wszystkim od rodzaju materiału, z którym powłoka współpracuje. Problemy z wyborem materiału powłoki ochronnej powstają głównie dlatego, że wiele pożądaných dla idealnej powłoki właściwości, jak np. dobra przyczepność w obszarze przejściowym podłoże–powłoka, brak wzajemnego oddziaływania powierzchni powłoki z innymi materiałami, wysoka twardość oraz dobra ciągliwość materiału powłoki nie może być uzyskanych jednocześnie [Holl90]. Wymagania dotyczące właściwości różnych obszarów powłoki często kolidują ze sobą, co dodatkowo utrudnia dobór materiałów powłok [Holl91]. Wiele metod z dziedziny technologii modyfikujących właściwości warstwy wierzchniej, rozwijanych i optymalizowanych w ostatnich latach, umożliwia wytwarzanie dużej liczby nowych materiałów o różnorodnym składzie i właściwościach [Buns88, Günt89, 4, Knot90]. Z grupy tych materiałów najszersze zastosowanie znalazły tzw. twarde materiały tribologiczne [Buns88, Prec93, Prec96-1], posiadające niski współczynnik tarcia i wysoką odporność na zużycie.

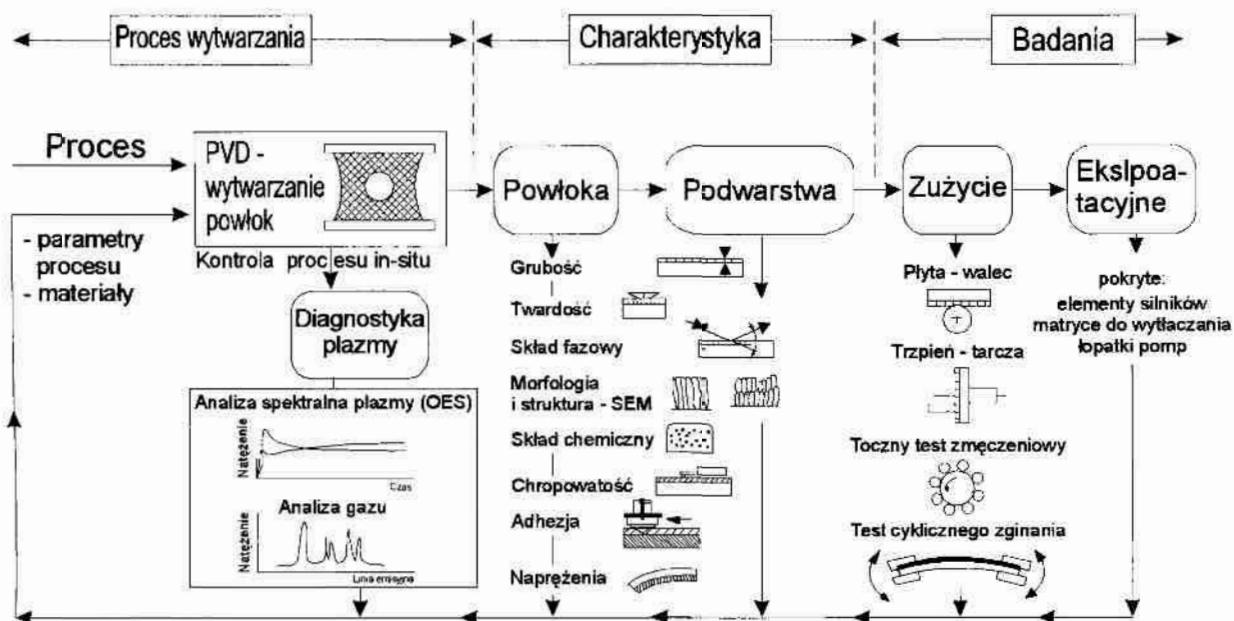
Szczególnie interesujące właściwości fizyczne, chemiczne oraz mechaniczne oprócz „tradycyjnych” już azotków tytanu czy chromu posiadają powłoki, których

jednym z głównych składników jest węgiel. Wzrastające zainteresowanie cienkimi powłokami różnych odmian węgla amorficznego (a-C), diamentopodobnego (DLC), azotku węgla (CN_x) i ich uwodornionych struktur (a-C:H, CN_x:H), jak również powłok polimerowych typu Me-C:H, spowodowane jest coraz szerszym zastosowaniem tych powłok w przemyśle elektromaszynowym i elektronicznym. Powłoki te cechuje duża gęstość, twardość i odporność na zużycie ściernie przy wysokiej adhezji do podłoża i bardzo niskim współczynniku tarcia. W połączeniu z chemiczną obojętnością czyni z nich idealny wręcz materiał na pokrycia trących się elementów, pracujących w warunkach ograniczających lub wykluczających smarowanie. Twarde powłoki węglowe stosowane są również do pokrywania narzędzi, zwiększając ich żywotność oraz jako powłoki ochronne dyskietek komputerowych i dysków twardych. W elementach i układach elektronicznych wykorzystuje się je jako bariery dyfuzyjne.

Właściwości fizyczne, chemiczne czy też mechaniczne powłok w istotny sposób zależą od ich składu chemicznego oraz struktury. Nie wszystkie jednak substraty można w postaci powłok wytworzyć na podłożu dowolną metodą. Dlatego rodzaj metody w pierwszym rzędzie, a następnie parametry technologiczne jej realizacji, decydują o właściwościach eksploatacyjnych twardych powłok [Lain99, Rick88]. Zwykle takie same powłoki, lecz wytwarzane różnymi metodami, wykazują różne właściwości użytkowe. Doniesienia naukowe z kraju i ze świata i kraju przeważnie są związane z jednym, czasem dwoma rodzajami powłok wytworzonych daną metodą PVD na określonym podłożu, przez co utrudnione jest porównywanie wyników badań tych warstw. Poza tym autorzy wielu prac [np. Hirv96, Klaf95, Yoon97], a zwłaszcza pracy [Ronk96] wykazują, że np. wartość współczynnika tarcia oraz wskaźników zużycia powłok i przeciwpróbek zależą również w dużym stopniu od warunków badań tribologicznych (obciążenie węzła trącego, prędkość poślizgu) oraz od wybranego materiału przeciwpróbki. Także warunki zewnętrzne, takie jak temperatura czy wilgotność powietrza, szczególnie istotne podczas pomiarów tarcia suchego, wpływają bardzo wyraźnie na uzyskiwane wyniki badań, które mogą się różnić nawet o 1–2 rzędy wielkości.

Porównywalność wyników eksperymentalnych badań tarcia i zużycia uzyskiwanych w różnych ośrodkach badawczych (ściśle definiowana normą ISO 5725 jako odtwarzalność) jest niewystarczająca; nawet w przypadku takiego samego skojarzenia materiałowego styku testowego otrzymuje się na różnych maszynach badawczych różne charakterystyki tribologiczne z rozrzutem dochodzącym do kilkuset procent [Szczy97]. Wielkość zmian naprężeń i odkształceń w strefie styku w znaczącym stopniu zależy od właściwości sprężystych i grubości powłoki oraz warunków pracy styku. Nieuwzględnianie tego faktu w badaniach tribologicznych (zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych) jest jedną z przyczyn małej porównywalności eksperymentów, jak i niewystarczającej przydatności budowanych modeli teoretycznych. Ponadto, w związku z brakiem jednolitej teorii tarcia nie jest możliwe zbudowanie jednego, uniwersalnego urządzenia do identyfikacji charakterystyk tribologicznych. Należy więc opracować system badań tribologicznych, stanowiący pakiet metod i zestaw realizujących je urządzeń, obejmujących najistotniejsze z punktu widzenia potrzeb badawczych skojarzenia geometryczne, kinematyczne, materiałowe oraz umożliwiające wywołanie określonego rodzaju tarcia. Dlatego też pojawiają się sugestie prowadzenia tzw. „kompleksowych” badań struktury oraz właściwości tribologicznych

powłok, które obejmowałyby nie tylko różne parametry, czy skojarzenia materiałów, ale także różne metody badań tych samych właściwości danej powłoki w warunkach zarówno laboratoryjnych, jak i eksploatacyjnych (rys.1) [Bros99].



Rys.1. Przykładowy schemat kompleksowej oceny struktury i właściwości mechanicznych powłok [Bros99]

Spośród wielu technologii wytwarzania twardych powłok najlepiej poznane są te, które dotyczą pokrywania stali narzędziowych. Zasady doboru powłok w celach przeciwozryciowych dla typowych narzędzi skrawających ze stali i węglików spiekanych są powszechnie znane i stosowane przez wiele znanych firm. Jednak pojawienie się w ostatnich latach nowych powłok, o bardzo niskim współczynniku tarcia i wysokiej odporności na zużycie spowodowało zainteresowanie pokrywaniem różnego rodzaju elementów konstrukcyjnych. Elementy te często wykonane są ze stali, które ze względu na swoje właściwości nie mogą być nagrzane podczas procesów nanoszenia powyżej zakresu temperatury niskiego odpuszczania (zazwyczaj poniżej 200°C).

Badania dotyczące zarówno procesów niskotemperaturowego wytwarzania twardych warstw różnymi metodami PVD, jak również badania ich właściwości mechanicznych, od szeregu lat są prowadzone w Środowiskowym Laboratorium Techniki Próżniowej oraz w Katedrze Inżynierii Materiałowej Politechniki Koszalińskiej [COPE97, Czyż96, Czyż 97, Czyż98-1, Prec97]. Niestety, do tej pory nie opracowano jeszcze teoretycznych podstaw doboru materiałów powłok, zwłaszcza wytwarzanych niskotemperaturowymi metodami PVD, do konkretnych zastosowań technicznych. Dobór ten musi być realizowany eksperymentalnie, ponieważ nie istnieje ogólny opis łączący parametry procesu wytwarzania oraz właściwości materiałów powłok ze zjawiskami tarcia i zużycia występującymi podczas pracy pokrytego elementu w danych warunkach.

2. Cel pracy

Poszukiwanie metod umożliwiających prognozowanie zachowań węzłów tarcia, w szczególności gdy elementy węzła pokryte twardą powłoką współpracują z elementami niepokrytymi w warunkach tarcia suchego, ma duże znaczenie poznawcze i praktyczne. Taką metodą może być ocena zachowań skojarzeń tribologicznych w układzie kulka – tarcza, pozwalająca na realizowanie różnych skojarzeń materiałów powłok i przeciwpróbek oraz zastosowanie różnych parametrów pracy węzła tarcia.

Głównym poznawczym celem pracy było określenie wpływu składu chemicznego, struktury oraz adhezji i mikrotwardości wybranych twardych powłok na ich właściwości tribologiczne, zwłaszcza na wartość wskaźników zużycia powłoki oraz przeciwpróbki uzyskane w warunkach tarcia suchego. Celem poznawczym pracy było również określenie wpływu technologii procesu wytwarzania powłok na ich właściwości tribologiczne.

Osiągnięcie zamierzonego celu zostało zrealizowane poprzez:

- wytworzenie dwoma najczęściej obecnie stosowanymi metodami PVD wybranych rodzajów powłok o zbliżonym składzie chemicznym, strukturze i właściwościach mechanicznych,
- wykonanie badań na powłokach wytworzonych dwoma metodami PVD, co pozwoliło określić wpływ charakterystycznych cech każdej z metod na właściwości tribologiczne powłok,
- przeprowadzenie badań tribologicznych w warunkach tarcia suchego metodą kulka – tarcza dla różnych skojarzeń z materiałem przeciwpróbki oraz dla różnych warunków pracy węzła trącego,
- przeprowadzenie badań tribologicznych w jednakowych warunkach, co pozwoliło wyeliminować wpływ czynników zewnętrznych takich jak temperatura oraz wilgotność względna powietrza.

Efektem przeprowadzonych badań jest próba wskazania zakresu parametrów badań tribologicznych oraz skojarzeń z materiałem przeciwpróbki, właściwych dla danej twardej powłoki.

Celem praktycznym pracy było określenie metod doboru twardych powłok na pokrycia elementów różnych węzłów trących pracujących w warunkach tarcia suchego. Poznanie zjawisk zachodzących w strefie tarcia, określenie dominujących mechanizmów zużycia, a zwłaszcza trwałości powłoki w warunkach tarcia suchego pozwoli na racjonalne zastosowanie odpowiednich twardych powłok.

Praca częściowo została wykonana w ramach promotorskiego projektu badawczego nr 7 T08C 042 17, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1999-2000.

3. Analiza stanu zagadnienia w zakresie tematu pracy

3.1. Metody wytwarzania twardych powłok

Postęp w zakresie wytwarzania i wykorzystywania różnego rodzaju narzędzi i elementów konstrukcyjnych dokonuje się w głównej mierze dzięki coraz powszechniejszemu wykorzystywaniu technik wytwarzania cienkich powłok z twardych, odpornych na zużycie tzw. materiałów ceramicznych. Powłoki takie można otrzymywać wykorzystując kilka różnorodnych technik wytwarzania. Spośród metod odgrywających istotną rolę w zwiększeniu trwałości materiałów wyróżnić należy chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – Chemical Vapour Deposition), stosowane głównie w przypadku materiałów narzędziowych, oraz fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD – Physical Vapour Deposition), stosowane zarówno w przypadku materiałów narzędziowych, jak i konstrukcyjnych [Prec96-1]. Metody te pozwalają na wydatną poprawę właściwości warstwy wierzchniej, przy zachowaniu właściwości materiału podłoża.

W metodach CVD powłoki powstają w wyniku reakcji chemicznych, przebiegających w wysokiej temperaturze, z udziałem komponentów powierzchni materiału pokrywanego jako katalizatora [Bura95, Mich91, Mich00]. Substraty do wytwarzania powłoki transportowane są w postaci lotnych związków chemicznych do podłoża, na którym zachodzi reakcja chemiczna z wytworzeniem powłoki. Wysoka temperatura procesów CVD, w zakresie $800 \div 1100^{\circ}\text{C}$, wyklucza stosowanie tej metody do pokrywania większości narzędzi oraz elementów konstrukcyjnych ze względu na utratę ich twardości uzyskanej w trakcie obróbki cieplnej, jak również zmiany cech geometrycznych pokrywanych elementów. Zastosowanie metod CVD ograniczone jest w zasadzie do pokrywania narzędzi z węglików spiekanych, natomiast znajdują one szerokie zastosowanie w przemyśle elektronicznym do wytwarzania półprzewodnikowych struktur z krzemu, germanu, związków półprzewodnikowych oraz warstw dielektrycznych. Dodatkowo, istotne znaczenie w ograniczeniu wykorzystania tej metody wytwarzania powłok odgrywa konieczność utylizacji odpadów poprocesowych. W celu rozwiązania wyżej wymienionych problemów prowadzone są badania laboratoryjne nad rozwojem niskotemperaturowych metod CVD. W ostatnich latach opracowano kilka odmian metod tzw. chemicznego osadzania z fazy gazowej w obecności plazmy, ogólnie zwanych metodami PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition), które pozwalają na znaczne obniżenie temperatury procesu wytwarzania powłok [Came93, Günt89, Jian98].

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD) polega na wytwarzaniu powłok pod obniżonym ciśnieniem w procesach z udziałem cząsteczek będących w fazie gazowej (par), otrzymanych w wyniku różnorodnych zjawisk fizycznych przebiegających przy obniżonym ciśnieniu, rzędu $10 \div 10^{-5}$ Pa. Do powstania powłoki w procesie PVD niezbędny jest przebieg trzech następujących po sobie procesów [Buns85, Celi90, Mich00]:

- otrzymanie strumienia par nanoszonego materiału,
- przemieszczenie cząsteczek od źródła do podłoża,

- zarodkowanie i wzrost powłoki z cząstek zaadsorbowanych na powierzchni podłoża.

Pary metalu lub związków wytwarza się z materiału umieszczonego w źródle, które może być nagrzewane bezpośrednio oporowo, radiacyjnie, prądami wirowymi, wiązką elektronową, wiązką laserową lub wyładowaniem łukowym. Powłoki wytwarzane są na zimnych lub podgrzewanych podłożach, co pozwala w przypadku niektórych stali na pokrywanie podłoża zahartowanego i odpuszczonego – bez obawy spadku twardości w trakcie wytwarzania powłoki. Do zalet metod PVD w porównaniu z metodami CVD należą [Buns85, Bura96]:

- możliwość osadzania metali, stopów, związków trudno topliwych lub międzymetalicznych,
- możliwość sterowania mikrostrukturą i wytwarzania nowych modyfikacji krystalicznych (np. powłoki o budowie amorficznej),
- wysoka czystość osadzanych warstw,
- dobra adhezja warstw do podłoża.

Ograniczenia metod PVD to:

- niewielka szybkość wzrostu powłoki,
- wysoki koszt urządzeń produkcyjnych,
- konieczność zachowania dużej czystości i dokładnego przestrzegania reżimu technologicznego.

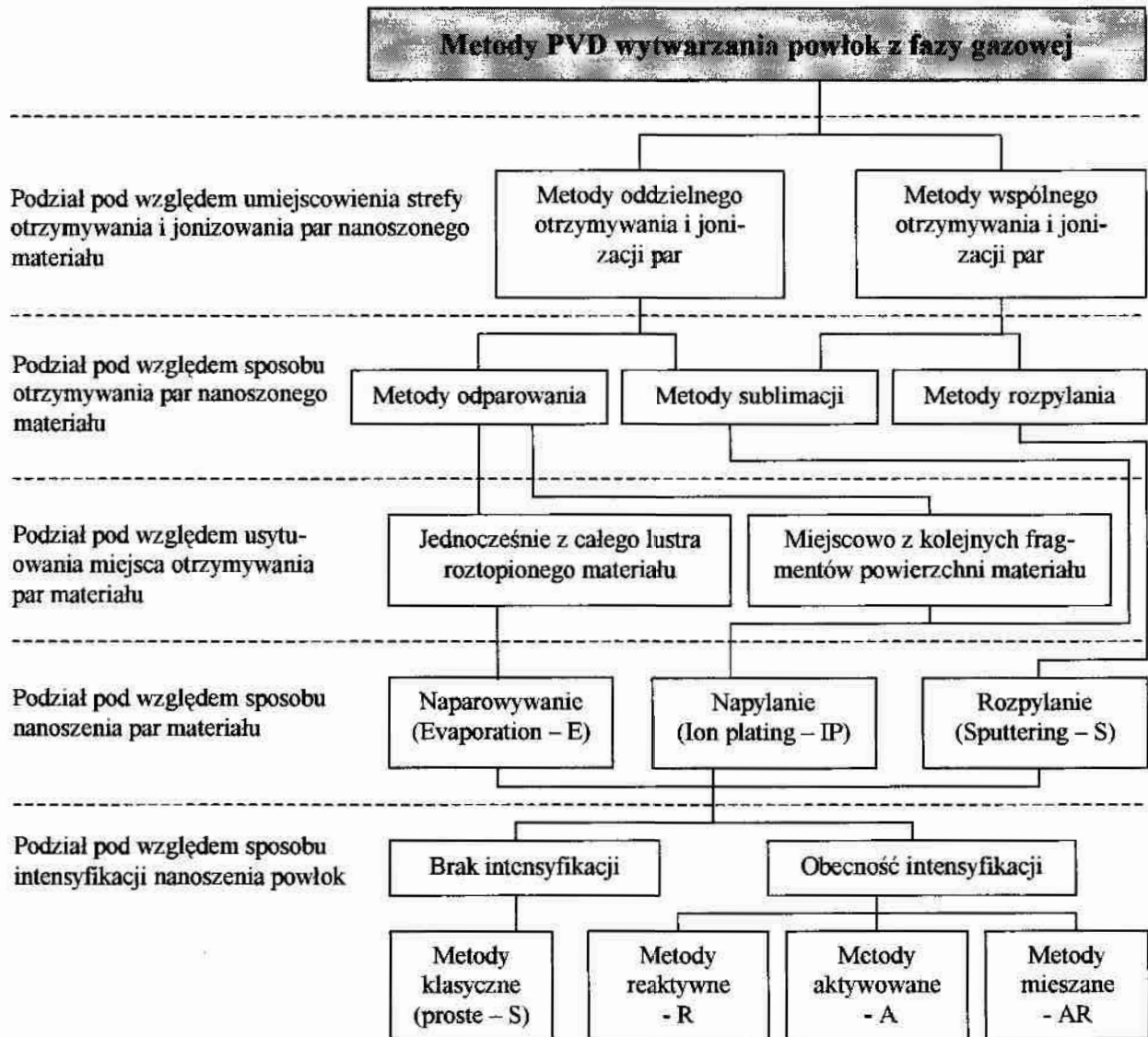
Różnorodność stosowanych metod PVD, jak również ich modyfikacji, uniemożliwia ich jednoznaczny podział. Wielu autorów [Buns85, Bura95, Prec96-1, Zdan00] wprowadza różne klasyfikacje, w zależności od przyjętych przez siebie kryteriów. Przykładowy podział, zaproponowany w pracy [Bura95], przedstawiono na rys.2.

Wśród metod PVD nanoszenia powłok duża grupa obejmuje te procesy, w których powłoka powstaje z fazy gazowej z udziałem cząstek zjonizowanych (plazmy). Te procesy PVD, dla odróżnienia od pozostałych, nazywane są metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej w obecności plazmy – PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapour Deposition) [Buns85, Buns85-1]. Metody PAPVD znajdują zastosowanie przy wytwarzaniu powłok z materiałów trudno topliwych, takich jak: azotki, węgliki oraz tlenki metali przejściowych. Obecnie jest znanych kilkadziesiąt odmian i modyfikacji metod PAPVD, różniących się między sobą sposobem otrzymywania par, stopniem jonizacji, energią kinetyczną cząstek nanoszonego materiału, a także rodzajem wyładowania elektrycznego, wzbudzającego plazmę [Buns85, Bura93, Mart87, Rick88].

Metody PAPVD można podzielić na trzy grupy, różniące się sposobem otrzymywania par osadzanego materiału [Buns85, Bura95, Mich00]:

- metody, w których pary osadzanego materiału otrzymuje się przez termiczne odparowanie wysokonapięciowym działem elektronowym w obecności wyładowania jarzeniowego, wzbudzanego wokół ujemnie spolaryzowanego podłoża, tzw. metody **platerowania jonowego** (Ion Plating),
- metody, w których pary osadzanego materiału otrzymuje się w wysokoprądowym wyładowaniu elektrycznym, tzw. metody **katodowego odparowania łukowego** (Arc Evaporation),

- metody, w których pary osadzanego materiału otrzymuje się w procesie bombardowania materiału cząstkami o wysokiej energii, tzw. metody **rozpylania jonowego** (Sputter Deposition).



Rys.2. Podział metod PVD nanoszenia powłok ze zjonizowanej fazy gazowej. Kompilacja podziałów metod PVD dokonana w pracy [Bura95]

3.1.1. Platerowanie jonowe

Platerowanie jonowe jest odmianą metody naparowywania próżniowego z udziałem plazmy [Buns85, Matt85-1, Mich00] i często nazywane jest reaktywnym platerowaniem jonowym (RIP – Reactive Ion Plating) [Matt64]. Metodą platerowania jonowego można otrzymywać powłoki ze związków metali i niemetali, stosując oprócz argonu gaz reaktywny. W literaturze opisanych jest wiele modyfikacji metody platerowania jonowego. Przykładem może być metoda aktywowanego reaktywnego odparowania ARE (Activated Reactive Evaporation), zaproponowana przez Bunshaha [Buns81], w której materiał odparowany topiony jest wiązką elektronową o dużej energii w atmosferze gazu reaktywnego [Matt85-1].

Rozwiązaniem podobnym do metody ARE jest metoda triodowego reaktywnego platerowania jonowego (TRIP – Triode Reactive Ion Plating) [Matt80, Matt85-1]. W metodzie tej, dla zwiększenia stopnia jonizacji, stosuje się dodatkowe wyładowanie łukowe z żarzoną katodą.

Odmiany metod platerowania jonowego, ze względu na specyfikę środowiska w jakim zachodzą, lub technik jakimi są wykonane, spowodowały pojawienie się innych określeń, takich jak: próżniowe platerowanie jonowe (VIP - Vacuum Ion Plating), aktywowane platerowanie jonowe (AIP - Activated Ion Plating) i inne [Prec96-1].

3.1.2. Katodowe odparowanie łukowe

W procesach katodowego odparowania łukowego [Mart87, Sang00] wykorzystuje się silnoprądowe, niskociśnieniowe wyładowanie łukowe, przebiegające na powierzchni materiału odparowywanego (metody określane często jako Arc Evaporation – AE, lub Cathodic Arc Plasma Deposition – CAPD).

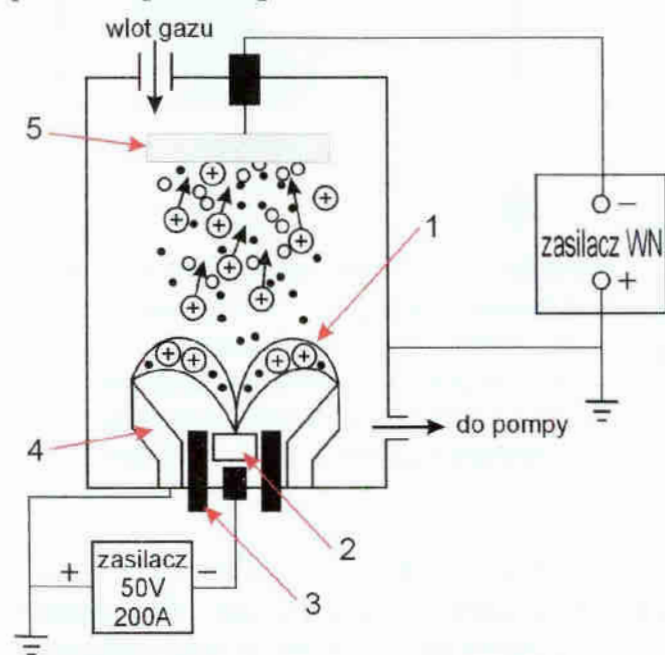
Wyładowanie łukowe przebiegające pomiędzy dwoma elektrodami przy niskim napięciu ($U \sim 50V$) i wysokim natężeniu prądu ($I \sim 200A$) jest dobrze znane i szeroko wykorzystywane (np. w spawalnictwie). Jednak przy obniżonym ciśnieniu lub w próżni łuk o podobnych charakterystykach prądowo–napięciowych wykazuje zgoła odmienny charakter na katodzie. Łuk przestaje utrzymywać się na całej powierzchni katody, zaczynają natomiast tworzyć się, istniejące przez około $5 \div 40$ ns mikrołuki, lokalizujące się w obrębie tzw. plamek katodowych, które przemieszczają się chaotycznie po powierzchni katody z dużymi prędkościami poprzez tworzenie coraz to nowych plamek w bezpośrednim swoim sąsiedztwie [Mart87, Walk95]. Plamka katodowa o średnicy $1 \div 20 \mu m$ jest źródłem elektronów, atomów metali i mikronowej wielkości kropeł, które osadzają się na podłożu i wbudowują w wytwarzaną powłokę.

Zderzenia elektronów z atomami prowadzą do powstania dodatnich jonów, gromadzących się w pobliżu powierzchni katody. Część jonów zostaje przyspieszona w kierunku katody i może być odpowiedzialna za tworzenie nowych miejsc emisji (łuków) na drodze zderzeń. Inne natomiast wyrzucane są z chmury jonowej w kierunku anody. Skoncentrowanie energii łuku w tak małym, mikroskopowej wielkości kraterze, powoduje gwałtowny wzrost gęstości mocy do około $10^9 W/cm^2$, co w rezultacie prowadzi do wybuchowego odparowania mikroobszarów materiału katody [Mart87, Sand00, Walk95]. Cząsteczki pary są jonizowane wielokrotnie i przyspieszane w obszarze plazmy w kierunku materiału pokrywanego, co dodatkowo może być wspomagane ujemną polaryzacją podłoża. Stopień jonizacji plazmy często sięga nawet dziewięćdziesięciu kilku % i zależy od rodzaju odparowywanego materiału i częstotliwości zderzeń cząstek ze sobą.

Produkty odparowania zawierają również pewną ilość mikrokropeł odparowywanego metalu, które także biorą udział w tworzeniu powłoki, co w niektórych przypadkach ogranicza obszar zastosowań tej metody [Bet98, Münz95]. W celu ograniczenia liczby mikrokropeł docierających do podłoża stosuje się specjalne układy separujące [Andr00, Mart87, Mart00, Leu00, Prec93, Sand00, Siem00, Tay99]. Separatory mikrokropli można podzielić na: mechaniczne, magnetyczne, elektrostatyczne i konstrukcje mieszane. Najczęściej do separacji mikrokropeł stosowane są

krzywoliniowe plazmowody w postaci toroidu zagiętego pod kątem 90° , z osiowym polem magnetycznym i elektrycznym [Bet94]. Separacja mechaniczna mikrokropeł polega na zastosowaniu w generatorze wirującej katody, z której ciekłe krople odrzucane są na boczne ścianki siłą odśrodkową. Sposób ten umożliwia całkowite usunięcie ze strumienia plazmy frakcji kroplowej [Kang94].

Wysoce zjonizowane produkty odparowania, występowanie jonów wielokrotnych, możliwość czyszczenia jonowego podłoża, możliwość odparowania w atmosferze mieszaniny gazów reaktywnych oraz możliwość wytwarzania powłok o dużej adhezji przy temperaturze 200°C lokują metodę odparowania łukiem elektrycznym wśród metod najczęściej stosowanych. Jednak, podobnie jak w innych metodach PVD, proces narastania powłoki uzależniony jest od wzajemnych relacji pomiędzy parametrami bezpośrednio na niego oddziałującymi, jak również wpływającymi w sposób pośredni [Knot93].



Rys.3. Schemat odparowywania łukowego, 1 – łuk, 2 – katoda, 3 – izolator, 4 – anoda, 5 – podłoże [Mich00]

Urządzenia do odparowania łukowego, ze względu na to, że odparowywana katoda pozostaje cały czas w stanie stałym, mogą mieć różną budowę, w przeciwieństwie do urządzeń wykorzystujących metodę implantacji jonowej. Schemat typowego urządzenia do odparowywania łukowego przedstawiono na rys.3.

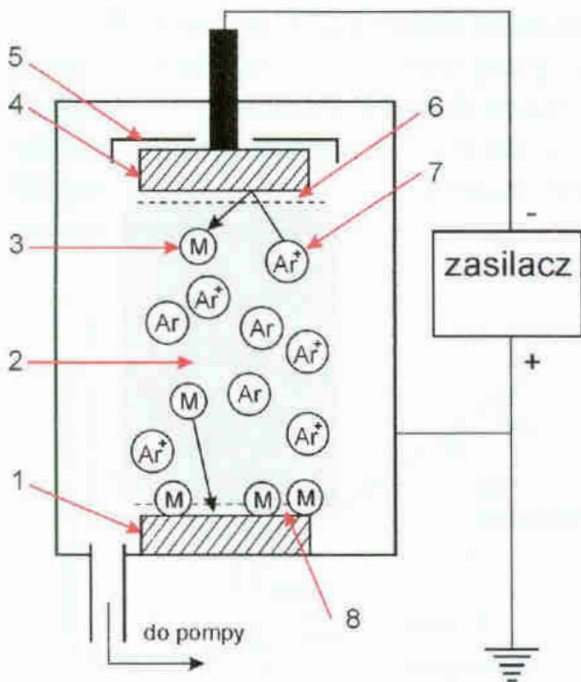
Wykorzystanie zmiennego pola magnetycznego, czy też ekranów elektrostatycznych, zapewnia możliwość kontrolowania kierunku ruchu i wielkości plamek katodowych, a tym samym przebiegu erozji powierzchni katody. Zaletą metod wykorzystujących metodę sterowanego łuku jest zmniejszenie chropowatości wytworzonych powłok, jak również możliwość kontrolowanego

odparowania katod segmentowych, wytworzonych w różnych materiałach [Mart87].

3.1.3. Rozpylanie jonowe

Rozpylaniem jonowym nazywamy te procesy, w których wytworzenie powłoki następuje z atomów wybijanych z tzw. tarczy (targetu), bombardowanej jonami o energii $100\div 1000\text{ eV}$ [Buns95]. Rozpylone cząstki przechodzą przez obszar plazmy, w którym ulegają jonizacji i reagując z cząstkami gazu reaktywnego, wprowadzonego w obszar plazmy, osadzają się na podłożach w postaci klastrów metalu lub związku chemicznego. W procesach rozpylania jonowego źródłem jonów bombardujących target (katodę) może być wyładowanie jarzeniowe prądu stałego d.c. (direct current) lub zmiennoprądowe radiowej częstotliwości r.f. (radio frequency), wywołane doprowadzeniem wysokiego napięcia między elektrody przy obniżonym ciśnieniu

1÷10 Pa [Cars91]. Podstawy fizyczne tego procesu mogą być wyjaśnione na przykładzie rozpylania w systemie diodowym (rys.4).

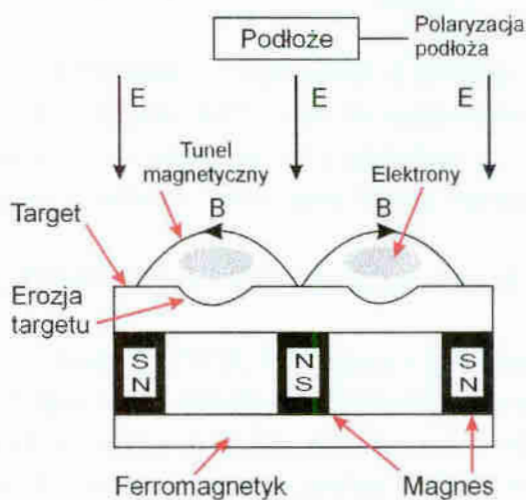


Rys.4. Schemat rozpylania w układzie diodowym DC: 1 – podłoże (anoda), 2 – plazma, 3 – wybity atom, 4 – rozpylana tarcza (katoda), 5 – uziemiony ekran, 6 – ciemnia katodowa, 7 – jon, 8 – powłoka [Mich00]

Wyładowanie jarzeniowe wytwarza się między tarczą wykonaną z rozpylanego materiału (katoda) oraz uziemionym podłożem (anoda). Powstałe w plazmie jony Ar^+ są przyspieszane w polu elektrycznym w kierunku tarczy i bombardując ją wybijają z jej powierzchni atomy. Mimo dużej prostoty diodowego sposobu wytwarzania powłok najistotniejszą jego wadą jest mała szybkość nanoszenia – rzędu części mikrometra na minutę. Szybkość rozpylania zależy od energii kinetycznej jonów gazu bombardującego, ciśnienia gazu, materiału targetu i gęstości prądu [Buns85].

Wzrost efektywności jonizacji przy niskich ciśnieniach osiągany jest poprzez umieszczenie pod rozpylanym targetem magnesów, wytwarzających pole magnetyczne o indukcji rzędu 0,01–0,2 tesli, skierowane prostopadłe do kierunku pola elektrycznego (rozpylanie magnetronowe – rys.5) [Buns85, Mier96, Mier96-1].

Wprowadzenie magnesów i wytwarzanego przez nie odpowiednio ukształtowanego pola magnetycznego, poprzez lokalizację wyładowania jarzeniowego na powierzchni targetu, prowadzi do zwiększenia efektywności procesu.

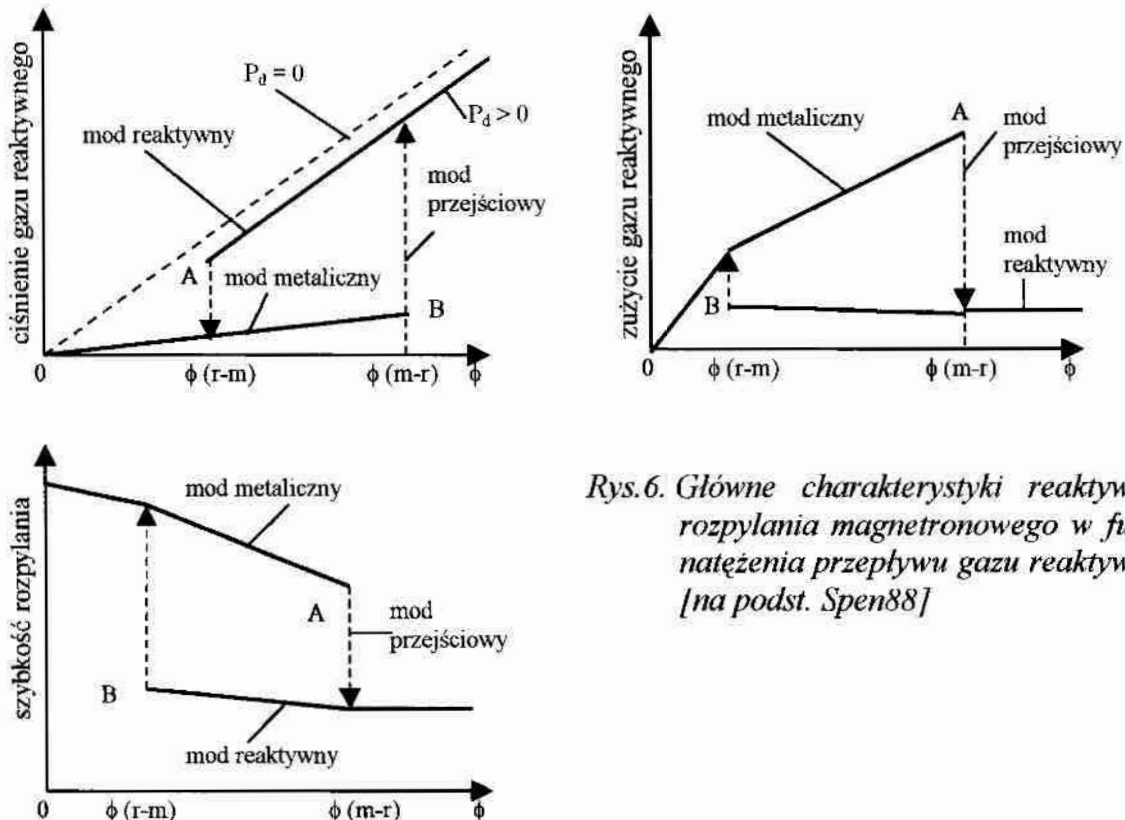


Rys.5. Schemat rozpylania wspomaganego polem magnetycznym – magnetron płaski [na podst. Mier96-1]

Metodą rozpylania magnetronowego możliwe jest wytwarzanie powłok metalicznych czystych oraz - przy zastosowaniu targetów wykonanych ze stopów – powłok stopowych. Poprzez wprowadzenie podczas rozpylania do komory roboczej gazów reaktywnych (np. azot, acetylen, metan, tlen itp.) można wytwarzać powłoki będące związkami chemicznymi. Mówimy wtedy o tzw. reaktywnym rozpylaniu magnetronowym (RMS – Reactive Magnetron Sputtering), które pozwala na otrzymywanie powłok składających się z dwóch lub więcej pierwiastków, np. TiN [Bien95, Efeo93, Comb96, Erde88], TiCN [Bien95, Prec96], BN [Otań98], ZnO [Meng95],

ZrN [Budk99], NbN [Deen87], TiB₂ [Matt90, Knot90], TiBN [Matt93], CN_x [Czyż98-1], TiAlN [Bien95, Efeo93-1], (TiAlV)N [Astu93] itp.

W procesie reaktywnego rozpylania magnetronowego wyróżnia się trzy mody pracy, tj. mod metaliczny, mod przejściowy i mod reaktywny. Zmiany ważniejszych parametrów, charakteryzujących proces reaktywnego rozpylania magnetronowego, w zależności od natężenia przepływu gazu reaktywnego, przedstawiono na rys.6, na którym przez ϕ (r-m) oraz ϕ (m-r) oznaczono przejście od modu reaktywnego do metalicznego i odwrotnie.



Rys.6. Główne charakterystyki reaktywnego rozpylania magnetronowego w funkcji natężenia przepływu gazu reaktywnego [na podst. Spen88]

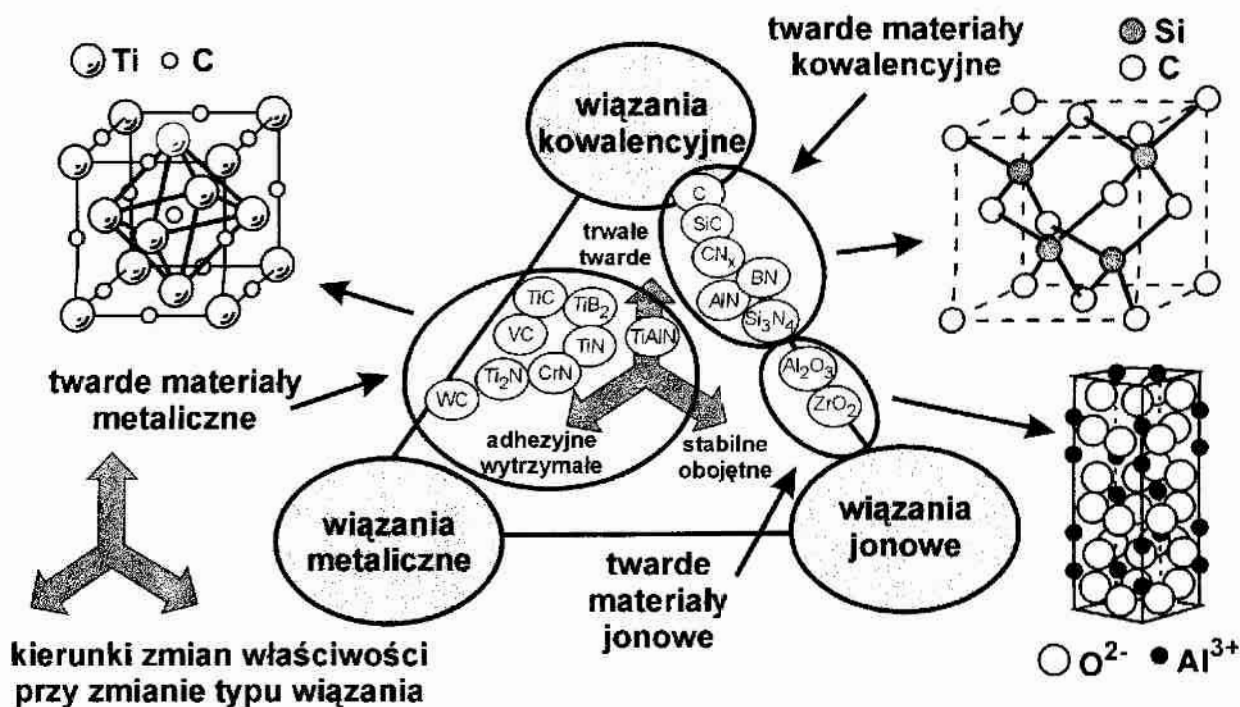
Przejście z rozpylania z jednego modu do drugiego następuje skokowo przy dwóch różnych, krytycznych natężeniach przepływu gazu reaktywnego ϕ (r-m) oraz ϕ (m-r). Powoduje to, dla układów rozpylania reaktywnego, powstanie charakterystycznej histerezy, wewnątrz której znajduje się strefa warunków przejściowych.

3.2. Właściwości i struktura twardych powłok wytwarzanych metodami PVD

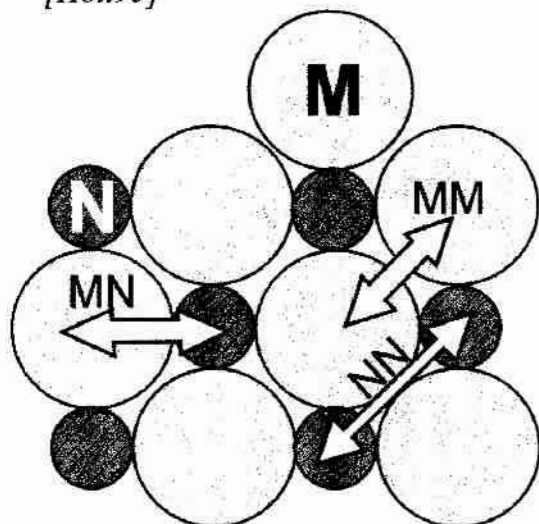
Metody PVD, rozwijane i optymalizowane w ostatnich latach, umożliwiają wytwarzanie tzw. twardych materiałów tribologicznych, charakteryzujących się niskim współczynnikiem tarcia oraz wysoką odpornością na zużycie [Buns88]. Materiały te, zwane również „ceramicznymi”, do których należą tlenki, węgliki, azotki, borki metali przejściowych oraz diamentopodobne modyfikacje węgla, charakteryzują się znaczną zmiennością składu chemicznego, co w efekcie wpływa na zmiany charakteru wiązań chemicznych oraz ich wewnętrznej struktury.

3.2.1. Wpływ rodzaju wiązania na właściwości twardych powłok

Rozróżnia się trzy rodzaje wiązań twardych materiałów powłokowych, odpowiednio do charakteru wiązań chemicznych, jakie w nich występują [Buja93, Holl95]: metaliczne (M), kowalencyjne (K), , jonowe (J). Klasyfikację twardych materiałów powłokowych, w zależności od posiadanego typu wiązania, przedstawiono na schemacie, rys.7 [Holl95].



Rys.7. Klasyfikacja twardych materiałów w zależności od typu wiązania chemicznego [Holl95]



Rys.8. Rodzaje wiązań międzyatomowych, występujących w twardych materiałach, M-M – wiązanie typu metal – metal, M-N – wiązanie typu metal – niemetal, N-N – wiązanie typu niemetal – niemetal [Buja93]

Generalnie należy jednak stwierdzić, że materiały, używane na pokrycia przeciwzuzyciowe, charakteryzują się mieszanymi wiązaniami, zawierającymi złożoną kombinację wzajemnych oddziaływań w układach metal–metal oraz metal–niemetal. Wiązania takie można zaklasyfikować zarówno jako wiązania kowalencyjne, jak też i wiązania metaliczne (rys.8) [Buja93].

W zależności od udziału i typu wiązań atomowych, jaki dominuje w rozważanym materiale, zmieniają się jego właściwości, co schematycznie można przedstawić w postaci tzw. trójkąta wiązań (rys.9) [Holl91]. Natomiast w tablicy 1 zestawiono właściwości fizykochemiczne materiałów twardych warstw w zależności od rodzaju występujących w nich wiązań chemicznych [Subr93].



Rys.9. Trójkąt wiązań przedstawiający wpływ typu wiązania na właściwości twardych materiałów powłokowych [Holl91]

Z analizy tablicy 1 wynika, że żadna w przedstawionych w niej grup materiałów nie ma w pełni właściwości wystarczających do wytworzenia powłoki o dobrych, uniwersalnych właściwościach. Najbardziej zbliżone do nich właściwości wykazują materiały o wiązaniach metalicznych, co przyczyniło się do najszerzego ich wykorzystania. Dodatkowo, materiały w obrębie każdej grupy cechują się odmienną strukturą. Różnice w strukturze odgrywają istotną rolę w kształtowaniu strefy przejściowej pomiędzy powłoką i materiałem podłoża, strefy przejściowej pomiędzy różnymi powłokami, jak również w tworzeniu możliwości epi-

taksjalnego wzrostu powłoki [DeSc89, Holl91].

Tab.1. Właściwości fizykochemiczne twardych materiałów powłokowych [Subr93]

Wartość	Twardość	Kruchość	Stabilność	Reaktywność	Punkt topienia	Adhezja do podłoża	Przydatność do układów wielowarstwowych	Współczynnik rozszerzalności cieplnej
Poziom wysoki	K	J	J	M	M	M	M	J
Poziom średni	M	K	M	K	K	J	J	M
Poziom niski	J	M	K	J	J	K	K	K

Materiały o wiązaniu: M – metalicznym, K – kowalencyjnym, J – jonowym

Powłoki wytwarzane w procesach PVD można podzielić na dwie podstawowe grupy [Buns88, Bura95, Celi90, Holl91, Subr93, Sund85]:

- **proste** – składające się z jednego materiału (metal, np. Cu, Al lub fazy, np. TiN, TiC),
- **złożone** - składające się z więcej niż jednego materiału, przy czym materiały te zajmują różne pozycje w tworzonej powłoce.

Powłoki złożone można z kolei podzielić na pięć podgrup [Baum94, Buns88, Bura95, Prec93, Prec96-1, Spro94, Subr93]:

- **powłoki wieloskładnikowe**, w których podsieć jednego pierwiastka wypełniona jest częściowo innym pierwiastkiem. Na przykład w azotku tytanu TiN pozycje w sieci zajmowane przez Ti mogą być częściowo zastępowane przez Al lub V, tworząc układ potrójny lub poczwórny (np. podwójny azotek (TiAl)N). Spośród licznej grupy potrójnych związków węgla i azotu najlepiej zbadane są roztwory azotków TiN, VN, ZrN, HfN z węglkami tych pierwiastków. Węgliki i azotki tworzą ze sobą roztwory stałe i jako powłoki trójskładnikowe lub czteroskładnikowe wykazują lepsze właściwości niż powłoki proste. Ponadto, właściwościami tymi można sterować, wykorzystując szeroki zakres wzajemnej rozpuszczalności, charakterystyczny dla tych roztworów;

- **powłoki wielowarstwowe**, tworzone w wyniku nanoszenia na siebie kolejno warstw różnych materiałów, najczęściej powłok prostych o różnych właściwościach. Poszczególne warstwy tworzonej powłoki powinny zapewniać odpowiednio do swego umiejscowienia pożądane właściwości, a tworząc strefy przejściowe pomiędzy sobą gwarantować płynne przejście pomiędzy, często odmiennymi, właściwościami. Dobrą przyczepność do podłoża zapewnia zwykle warstwa najbliższa pokrywemu materiałowi, warstwa lub warstwy środkowe zapewniają twardość i wytrzymałość powłoki, a warstwa zewnętrzna zapewnia dobre właściwości tribologiczne [Lars95, Ruth96], antykorozyjne lub też po prostu dekoracyjne [Holl95];
- **powłoki wielofazowe**, będące mieszaniną różnych faz [Jehn00];
- **powłoki kompozytowe**, będące szczególnym typem powłok wielofazowych, stanowiących mieszaninę, w której jedna faza jest dyspersyjnie rozproszona w innej, występującej w sposób ciągły [Gris93, Jehn00];
- **powłoki gradientowe**, stanowiące odmianę powłok wielowarstwowych z tą jednak różnicą, że skład chemiczny i właściwości pojedynczych warstw zmieniają się płynnie na ich grubości [Majo00].

Najwcześniej wytworzone i najszerzej stosowane są powłoki proste oraz powłoki wielowarstwowe, natomiast perspektywnymi wydają się być powłoki wieloskładnikowe i gradientowe [Buns88, Bura95, Lars95, Majo00, Smol95, Subr93]. Uwaga ta pozwala przytoczyć inną spotykaną w literaturze [Walk94, Walk96] klasyfikację powłok wytwarzanych w procesach PVD:

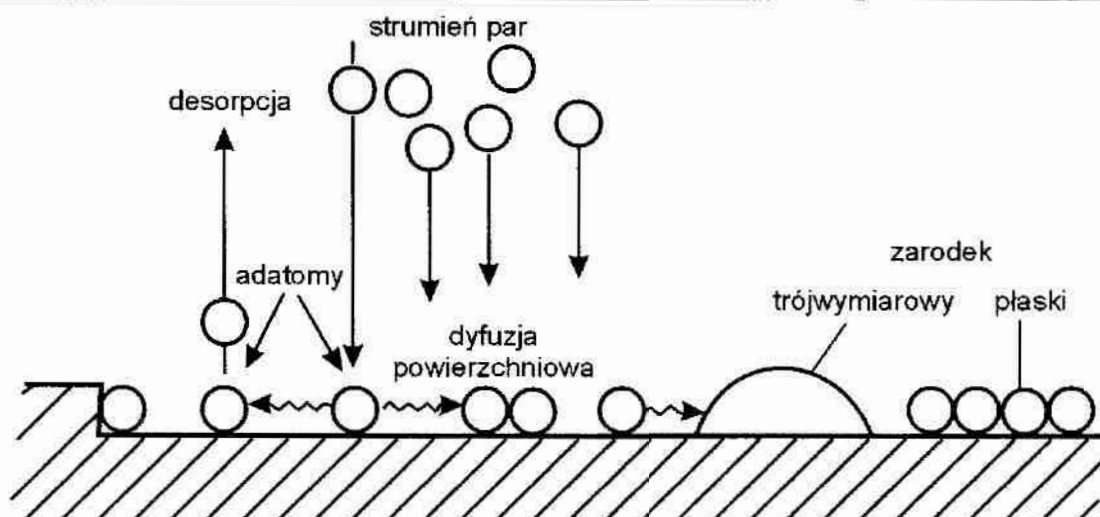
- **powłoki pierwszej generacji**, reprezentowane przez azotek tytanu TiN;
- **powłoki drugiej generacji**, reprezentowane przez węglazotek tytanu Ti(CN), azotek aluminium i tytanu (Ti, Al)N, azotek chromu CrN oraz niektóre powłoki diamentopodobne DLC (diamond like carbon). Ogólnie, powłoki te charakteryzują się lepszymi właściwościami w różnych zastosowaniach w porównaniu w powłokami pierwszej generacji;
- **powłoki trzeciej generacji**, będące obecnie w stadium badań laboratoryjnych i ciągłego rozwoju, są to głównie powłoki wieloskładnikowe, np. TiAlN [Bien95, Efeo93-1], TiBN [Matt90, Matt93], (TiAlV)N [Astu93], TiAlBN [Rebh99-1].

3.2.2. Modele stref strukturalnych

Struktura powłok wytwarzanych w procesach fizycznego osadzania z fazy gazowej zależy od wielu czynników [Al-J87, Andr91, Bura95, Kopa85, Mart87, Mili88, Rick88], m.in. od:

- energii kinetycznej cząstek padających na podłoże,
- stopnia jonizacji,
- temperatury podłoża,
- ciśnienia gazu roboczego.

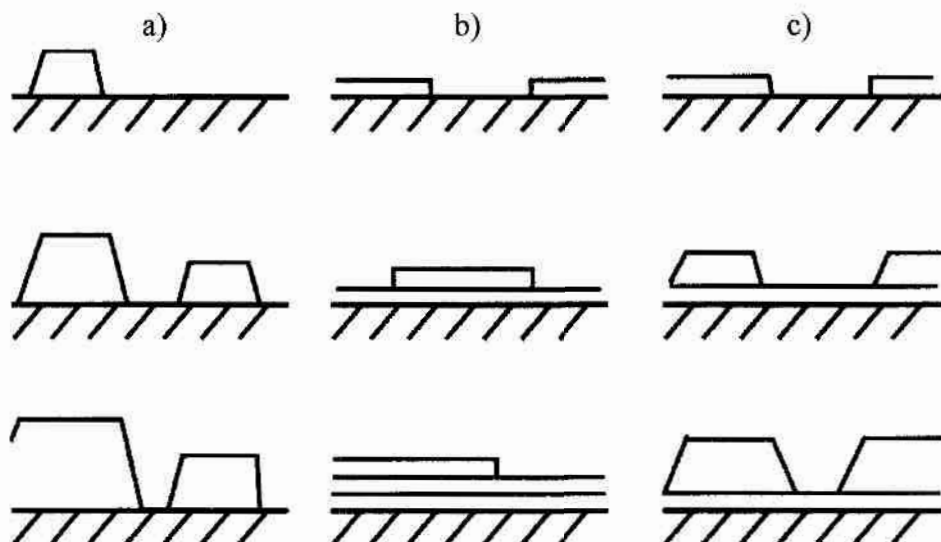
Czynniki te decydują o mechanizmie wzrostu powłoki. Wzrost powłoki z fazy gazowej jest procesem złożonym, przebiegającym przez kolejne etapy pośrednie (rys.10) [Bura95, DeSc89, Mart87, Mich00].



Rys.10. Elementarne zjawiska w początkowym okresie wzrostu powłoki z fazy gazowej [Mich00]

Pierwszym z nich jest adsorpcja atomów padających na podłoże, z których powstają zarodki krystalizacji. Zaadsorbowane atomy, tzw. adatomy, migrują po powierzchni podłoża z jednego miejsca na inne. Część z nich po pewnym czasie ponownie powraca do fazy gazowej (desorbuje). Atomy przekazują swoją energię podłożu w stopniu wystarczającym do ich schwytania przez podłoże tylko wówczas, gdy energia padającego atomu jest nie większa od energii desorpcji atomu niż 25 razy [Mich00]. Dla atomów metali energia desorpcji jest rzędu $0,1 \div 0,5$ eV. Wynika z tego, że adsorpcja może w tych przypadkach następować ze strumienia gazu o temperaturze nie przekraczającej 10^5 K. Warunek ten jest zawsze spełniony w przypadku parowania, natomiast może nie być spełniony w procesach krystalizacji z fazy gazowej z udziałem plazmy, w których energia cząstek może mieć znacznie większe wartości.

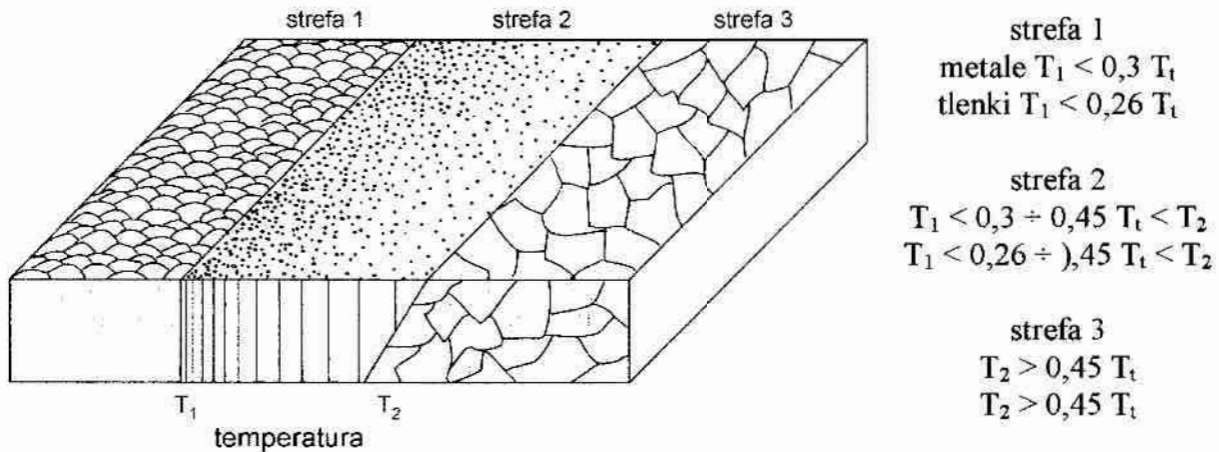
Wzrost powłoki uwarunkowany jest siłami oddziaływania między powłoką a podłożem i stopniem przesylenia. W zależności od korelacji między tymi wielkościami można wyróżnić trzy schematy, według których zachodzi wzrost powłoki (rys.11) [Mich00].



Rys.11. Modele wzrostu powłoki: a – wzrost wyspowy, b – wzrost warstwowy, c – wzrost mieszany [Mich00]

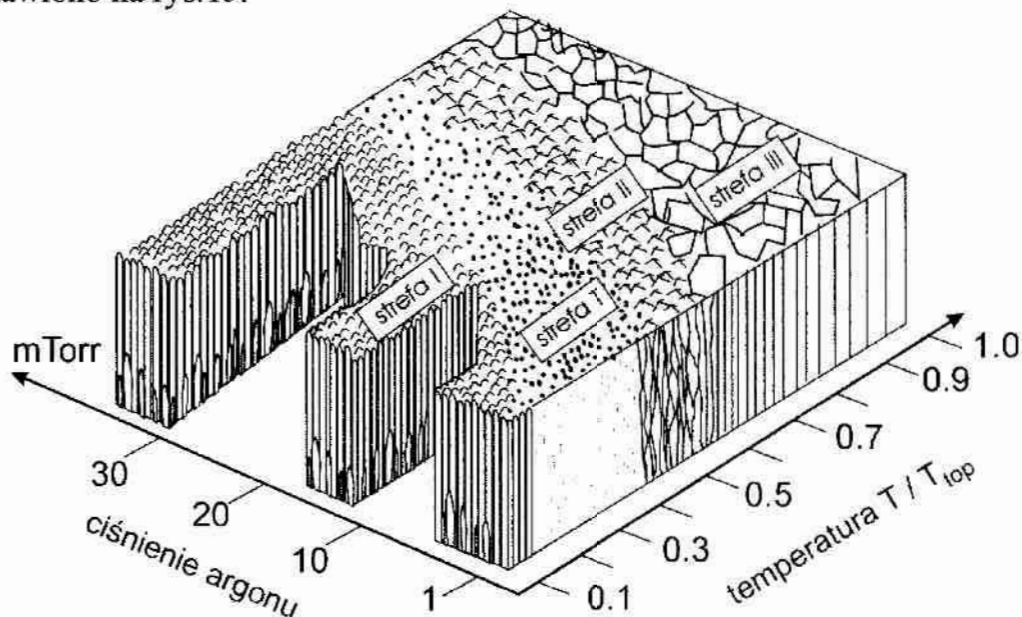
Podstawowym parametrem wpływającym na strukturę i właściwości wytwarzanych powłok jest temperatura topnienia substratu metalowego T_t , oraz temperatura podłoża T , a ściślej – ich wzajemny stosunek T/T_t .

Pod koniec lat sześćdziesiątych Movcan i Demchishin [Movc69] zaproponowali model tworzenia się powłoki słuszny dla naporowania próżniowego i wyróżnili w nim trzy strefy strukturalne, zależnie od stosunku T/T_t – rys.12.



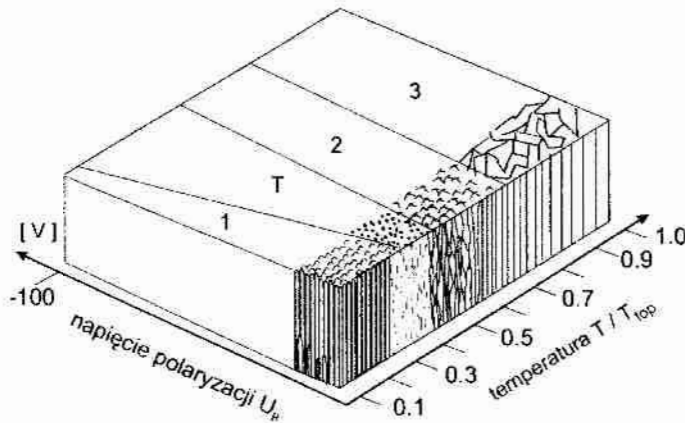
Rys.12. Wpływ temperatury podłoża na mikrostrukturę tworzącej się powłoki [Movc69]

Model powyższy zmodyfikował Thornton [Thor74], odnosząc go do rozpylania katodowego i magnetronowego i wprowadzając dodatkowy parametr – ciśnienie w strefie rozpylania oraz definiując strefę T (strefa przejściowa między strefą 1 i 2). Thornton [Thor74] oraz inni [Münz91, Håka91] wskazali, iż parametrami kształtującymi wzrost i charakter struktury powłok wytwarzanych metodą PVD są: stosunek temperatury podłoża T do temperatury topienia powłoki T_m oraz ciśnienie argonu w strefie rozpylania katodowego. Zależność tę w formie graficznej przedstawiono na rys.13.



Rys.13. Schematyczne przedstawienie wpływu temperatury podłoża i ciśnienia roboczego argonu na strukturę powłoki wg Thorntona [Thor74]

W pracach [Münz91, Håka91, Sund85] wykazano, że najkorzystniejsze właściwości fizyczne i chemiczne posiada struktura strefy T (przejściowej). Jest to struktura o drobnych, zagęszczonych, włóknistych krystalitach, przechodzących w miarę wzrostu temperatury w ziarna kolumnowe. Struktura ta charakteryzuje się wysoką wytrzymałością i twardością przy małej plastyczności, dużą gładkością powierzchni i występowaniem w niej naprężeń ściskających.



Rys.14. Rozszerzony model Messiera, Giri i Roya struktury powłok wytwarzanych metodą PVD [Mess84]

Messier, Giri i Roy [Mess84] wykazali, że zakres minimalnej temperatury podłoża dla wytworzenia zwartych oraz gładkich powłok, obniża się ze wzrostem napięcia polaryzacji (rys.14).

W pracy [Münz91] Münz podaje, że zwarte, kolumnowe powłoki o gładkiej powierzchni (strefa T lub 2 - rys.14) wytworzono tylko w wypadku kiedy temperatura kondensacji powłoki była wystarczająco wysoka.

Procesy fizycznego osadzania z fazy gazowej z udziałem plazmy (PAPVD) charakteryzuje wiele specyficznych cech, które nie występują w procesach krystalizacji z gazu niezjonizowanego. Odmienność tych procesów wynika głównie z obecności w plazmie, obok cząstek obojętnych, również cząstek naładowanych (jony, elektrony), które mogą być przyspieszane w polu elektrycznym i osiągać dużą energię kinetyczną [Buns85, Mart87]. W rezultacie krystalizacja z fazy gazowej z udziałem jonów bombardujących wpływa na [Aune85, Buns85, Kopa85, Mart87, Matt85]:

- zarodkowanie,
- wzrost powłoki,
- jej strukturę,
- morfologię powierzchni,
- przyczepność do podłoża.

Na zarodkowanie istotny wpływ mają defekty punktowe, powstające w wyniku bombardowania powierzchni jonami. Defekty te są uprzywilejowanymi centrami zarodkowania z niższą barierą energetyczną. Na przykład przez odpowiedni dobór energii jonów można wpływać na ich liczbę oraz orientację krystalograficzną zarodków, wymuszając w ten sposób wzrost powłoki o określonej orientacji krystalograficznej.

3.2.3. Wymagania stawiane materiałom stosowanym jako twarde powłoki

Powłoki wytwarzane w procesach PAPVD mają zwykle bardzo dobrą przyczepność do podłoża, wielokrotnie większą niż powłoki wytwarzane w procesach naparowywania [Buns85]. Ich dobra przyczepność wynika z dużego zróżnicowania

składu chemicznego powłoki i obszaru przejściowego przy powierzchni podłoża. W obszarze tym zwykle występuje warstwa przejściowa, mająca charakter warstwy pseudodyfuzyjnej, która tworzy się w wyniku fizycznego mieszania rozpylanych atomów podłoża i nakładanej powłoki [Bura95, Celi90, Musi95]. Znaczne zdefektowanie punktowe, powstałe w wyniku bombardowania jonowego podłoża, ułatwia dyfuzję i sprzyja powstaniu warstwy przejściowej, którą w tych warunkach mogą tworzyć materiały nie mogące wzajemnie dyfundować w normalnych warunkach.

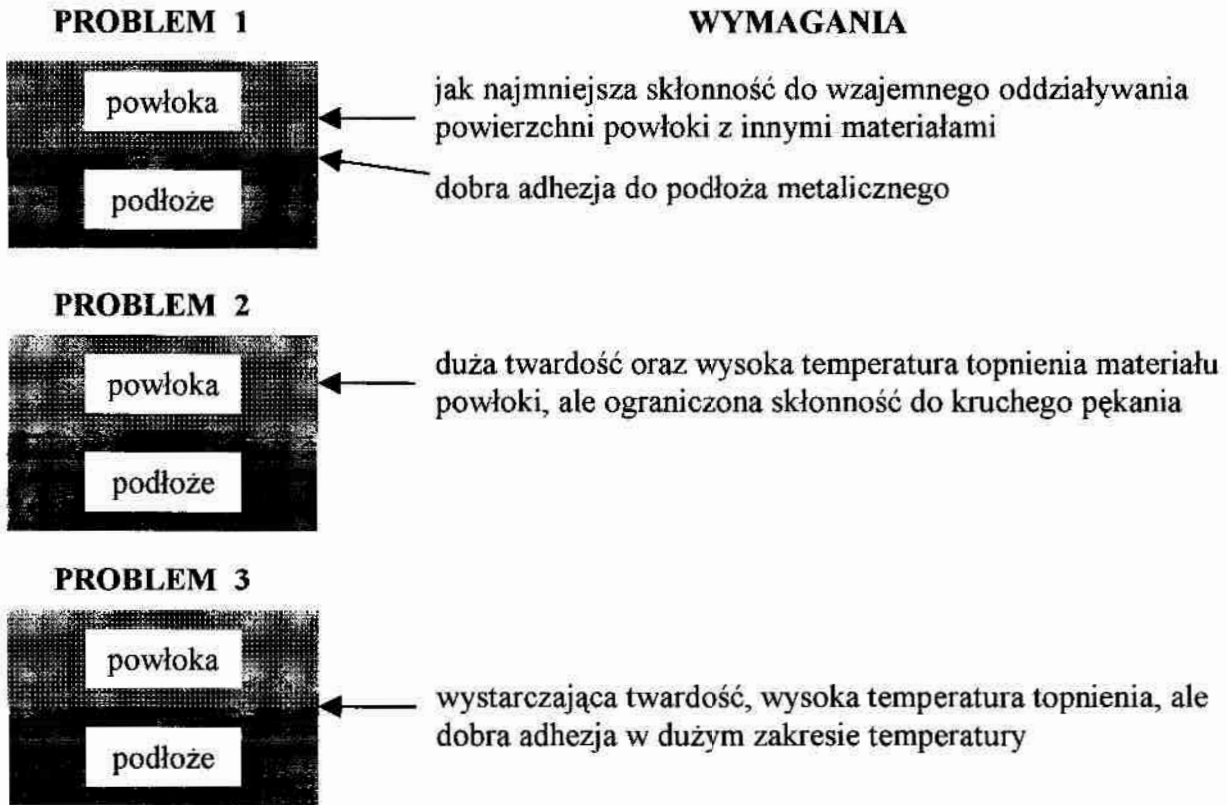
Właściwości eksploatacyjne powłok zależą przede wszystkim od rodzaju materiału, warunków pracy, składu chemicznego, struktury metalograficznej oraz od adhezji powłoki do podłoża. Powłoki te zawdzięczają większość swoich korzystnych właściwości silnemu zdefektowaniu struktury. Tylko nieliczne materiały nadają się jednak do wytwarzania powłok metodami PVD, zwłaszcza wykazujących zwiększoną odporność na zużycie [Buja93, Bura95, Holl91, Subr93]. Zwykle materiałami wsadowymi, biorącymi udział w tworzeniu powłok, są metale przejściowe grup IVb, Vb i VIb układu okresowego pierwiastków oraz gazy reaktywne, które w wyniku przebiegających reakcji tworzą z nimi azotki, węgliki, borki lub ich kombinacje. Produkty tych reakcji – powłoki PVD są zazwyczaj bardzo twarde, trudnotopliwe, raczej kruche, zwykle odporne na zużycie tribologiczne i korozyjne. Właściwości te pozwalają nazywać je materiałami twardymi, czy też ceramicznymi. Należy jednak pamiętać, że właściwości te silnie zależą od parametrów techniczno-technologicznych realizowanych w danej metodzie nanoszenia.

Wiele prac poświęconych jest wpływowi poszczególnych parametrów procesu nakładania powłok PVD [Al-J87, Andr91, Aune85, Cars91, Chol85, DeSc89, Gabr84, Jaco84, Kopa85, Kuże94, Kuże95, Lars95, Mart87, Munz87, Perr86, Rick88, Wert87], w tym minimalnej energii jonów [Jian98, Pawe90], ciśnienia gazów reaktywnych [Prec94-1], polaryzacji podłoża [Chen99, Zhit00], temperatury podłoża [Comb96], ich odległości od źródła plazmy [Czer93], na ich właściwości wyrażone przez adhezję [Alam93, Lain99, Pawe90], twardość [Prec94-1], stan naprężeń wewnętrznych, orientację krystalograficzną [Chen99, Zhit00], rodzaj struktury [Lain99], gęstość, skład fazowy, kolor [Cłap00]. Równie istotny wpływ na właściwości wywiera skład chemiczny i możliwość jego modyfikacji. Często niewielka zmiana składu chemicznego prowadzi do uzyskania specyficznych właściwości powłoki [Prec94].

We wszystkich metodach wytwarzania powłok duże znaczenie odgrywa odpowiednie przygotowanie powierzchni podłoża przed rozpoczęciem procesu jej nanoszenia [Celi90, Lewi96]. Prawidłowo przeprowadzone oczyszczanie chemiczne powierzchni pokrywanej, z wcześniejszą obróbką mechaniczną, w połączeniu z przebiegającym w trakcie procesu wytwarzania powłoki oczyszczaniem jonowym zapewnia odpowiednią adhezję wytworzonej powłoki do pokrywanego elementu [Prec90, Subr93-1]. Wszystkie te czynniki, w połączeniu z odpowiednio dobranym materiałem powłoki i podłoża, decydują ostatecznie o osiągnięciu pożądaných właściwości eksploatacyjnych.

Podstawowym założeniem towarzyszącym problemowi wyboru materiału powłoki jest zapewnienie jak najbardziej pożądaných jego właściwości w konkretnym zastosowaniu [Spro85, Van95]. Dokonując wyboru materiału na powłoki napotyka się barierę wynikającą z tego, że wielu pożądaných dla idealnej powłoki właściwości,

takich jak dobra przyczepność w obszarze przejściowym podłoże–powłoka, wysoka twardość, dobra ciągliwość materiału powłoki oraz brak oddziaływania powierzchni powłoki z innymi materiałami jest niemożliwe do jednoczesnego uzyskania [Holl91]. Dodatkowo, wymagania dotyczące właściwości różnych obszarów powłoki często kolidują ze sobą, co dodatkowo utrudnia dobór materiałów [Günt89, Holl90, Smol95]. Skalę tych problemów przedstawiono na rys.15.



Rys.15. Problemy związane ze sprzecznymi ze sobą właściwościami i wymaganiami w przypadku pokrywania podłoża metalicznych warstwą ceramiczną [Smol95]

Chcąc uzyskać powłokę o żądanych właściwościach, należy odpowiednio kształtować właściwości strefy zewnętrznej powłoki oraz warstwy przejściowej, jak również podłoża [Holl91, Subr93]. Kształtowanie pierwszych dwóch polega na odpowiednim doborze substratów tworzących powłokę i zastosowaniu odpowiednich parametrów technologicznych procesu jej wytwarzania. Kształtowanie właściwości podłoża wymaga wcześniejszego zapewnienia właściwości mechanicznych w wyniku obróbki cieplnej, bądź cieplnochemicznej, gładkości oraz czystości powierzchni [Bruy93, Prec90, Subr93-1].

Niestety, nie wszystkie z wymaganych od powłoki właściwości mogą być osiągnięte łącznie, polepszenie jednej może bowiem powodować pogorszenie innej, np. wzrost twardości i wytrzymałości powłok zwykle powoduje zmniejszenie ciągliwości i adhezji do podłoża, a duża twardość i wysoka temperatura topnienia zwykle nie idzie w parze ze zmniejszoną skłonnością do kruchego pęknięcia [Bura96]. Przy tym wymagania stawiane warstwie zewnętrznej powłoki są inne niż stawiane warstwie środkowej i warstwie wewnętrznej [Walk96]. Dla powłok stosowanych w celu zwiększenia trwałości narzędzi i elementów konstrukcyjnych, wymagania z punktu

widzenia właściwości tribologicznych oraz dominującego mechanizmu zużycia w poszczególnych obszarach powłoki przedstawiono w tabeli 2. W przypadku, gdy nie jest możliwe jednoczesne spełnienie wszystkich wymagań przez warstwę wykonaną z jednego materiału, nanosi się powłoki wielowarstwowe i kompozytowe [Gris93 Holl95, Jehn00].

Tab.2. Wymagania eksploatacyjne stawiane powłoce i mechanizmy zużycia na przykładzie zużycia tribologicznego [Buja93]

Materiał		Wymagania	Mechanizm zużycia tribologicznego
Powłoka	Warstwa zewnętrzna	- słaba adhezja powłoki z materiałem współpracującym tribologicznie - odpowiednia twardość	adhezyjny ścierny
	Warstwa środkowa	- duża twardość - wysoka wytrzymałość mechaniczna i zmęczeniowa	zmęczenie powierzchniowe
	Warstwa wewnętrzna	- odpowiednia twardość - charakter wiązań zbliżony do wiązania materiału podłoża - dobra adhezja do podłoża	ścierny (w przypadku zużycia powłok przedmiot powinien zostać wycofany z eksploatacji)
Podłoże	warstwa przejściowa	- dobra adhezja do powłoki - wysoka wytrzymałość mechaniczna	

Idealna powłoka powinna charakteryzować się [Bura96]:

- wysoką adhezją, siła ta powinna kompensować występujące w powłoce naprężenia,
- dostateczną twardością, która przeciwdziała zużyciu ściernemu,
- dostateczną ciągliwością, która nie dopuszcza do łuszczenia powłoki,
- chemiczną odpornością,
- małym zużyciem i długą żywotnością,
- nie powinna pogarszać właściwości mechanicznych podłoża,
- w powłoce powinny występować ściskające naprężenia własne,
- powinna poprawić właściwości tribologiczne, dekoracyjne i antykorozyjne wyrobu.

Dotychczas nie uzyskano idealnej powłoki, tj. takiej, która miałaby jednocześnie wysoką adhezję i mikrotwardość, niski współczynnik tarcia i małe zużycie ściernie. W praktyce jeżeli otrzymuje się powłoki bardzo twarde, to zwykle charakteryzują się one małą adhezją.

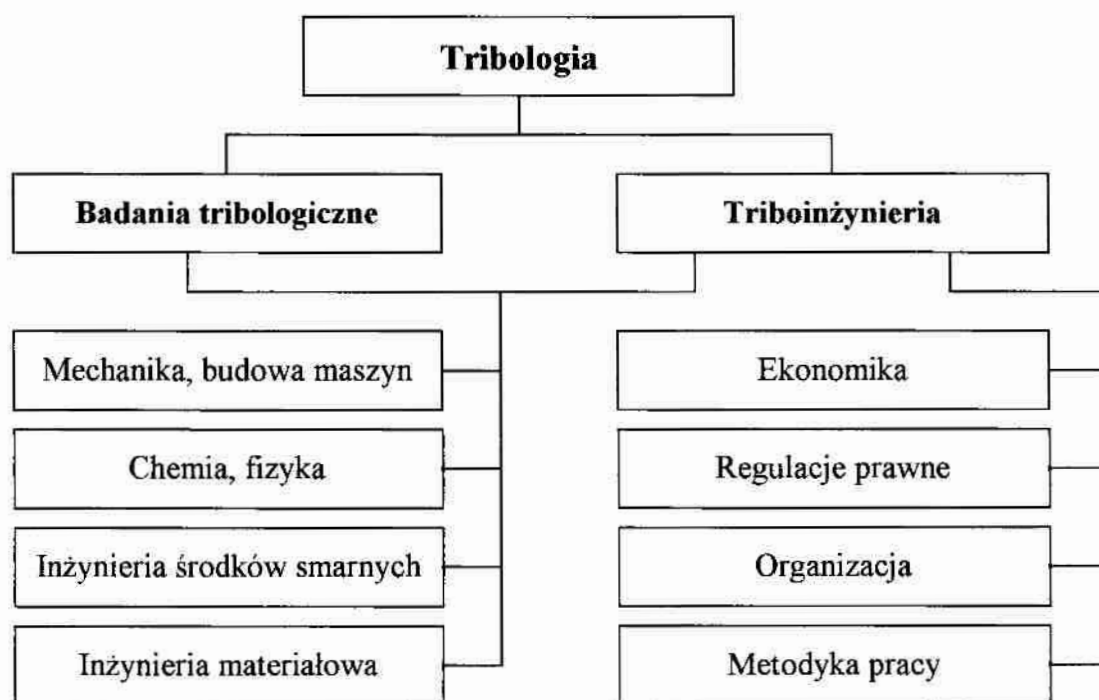
3.3. Problemy tarcia i zużycia

3.3.1. Istota i znaczenie tribologii

Szacuje się, że w skali światowej ok. 30 ÷ 50% produkowanej corocznie energii pochłaniają opory tarcia, a wskutek zużycia przez tarcie z eksploatacji wycofywanych są setki tysięcy maszyn. Nauką o tarcu i procesach towarzyszących tarcu jest tribologia, której zakres nie ogranicza się tylko do procesów tarcia w maszynach, lecz

dotyczy także wszystkich procesów tarcia w przyrodzie i technice.

Z problemami tarcia, zużycia ściernego, a także smarowania związane jest określenie pochodzące z greki: "tribos" oznaczające tarcie (w języku angielskim "tribology"). Według autora tego terminu – H.P. Josta [Jost66] – „Tribologia obejmuje całokształt działań naukowych i technicznych dotyczących współdziałających powierzchni podczas ich ruchu względnego”. Według autora pracy [Lesz81], celem tribologii jest tworzenie naukowych podstaw do sterowania trwałością i niezawodnością układów, w których występuje zjawisko tarcia, w tym również sterowania energochłonnością eksploataowania układów tarciovych w ujęciu mikro oraz makro. Określenie mikro i makro należy tutaj rozumieć umownie; suma energii rozproszonej przez konkretny układ tribologiczny w całym okresie zdatności eksploatacyjnej może być wielokrotnie większa od nakładów energetycznych na wytworzenie jego elementów. Bardzo ważnym zadaniem, jakie w zakresie sterowania trwałością powinna podjąć tribologia, jest unifikacja metod pomiaru wartości zużycia i opracowania kryteriów podobieństwa zjawisk umożliwiających stosowanie przyspieszonych procedur określania trwałości elementów węzłów kinematycznych [Lesz81]. Dziedziny naukowe i techniczne, na których oparte są tribologia i tribotechnika, przedstawiono na rys.16 [Szc93].



Rys.16. Dziedziny naukowe i techniczne na których oparta jest tribologia [Szc93]

Czynnikiem integrującym wszystkie podlegające tribologii dyscypliny są badania eksperymentalne, będące także fundamentem rozwoju nowych materiałów, technologii powierzchniowych, a także środków smarnych.

3.3.2. Teorie tarcia suchego

Tarcie jest to zespół procesów (zjawisk) fizykochemicznych występujących w obszarze styku dwóch przemieszczających się ciał, w wyniku czego powstają opory ruchu [Caba91, Heb80, Kpar77, Sado99]. Procesom tarcia, zachodzącym w obrębie

określonych układów tribomechanicznych, towarzyszą straty energetyczne oraz straty wywołane zużyciem: materiałowe i ekonomiczne.

Tarcie zewnętrzne (suche) zachodzi w warstwach wierzchnich nie smarowanych ciał stałych, przemieszczających się względem siebie. W rozszerzonych klasyfikacjach tarcia rozróżnia się tarcie fizyczne suche i tarcie techniczne suche. Pierwsze określenie dotyczy tarcia czystych powierzchni, pozbawionych błonek adsorpcyjnych (zachodzi ono w próżni i w otoczeniu powietrza w momencie zerwania błonek adsorpcyjnych wskutek działania chropowatości przeciwpowierzchni). Drugie natomiast dotyczy powierzchni oczyszczonych technicznie, lecz nie pozbawionych błonek adsorpcyjnych.

Miarą tarcia jest opór równoważony wypadkową siłą styczną występującą podczas przemieszczania się jednego ciała względem drugiego. Początkowo opory tarcia łączono z powierzchnią styku i jej chropowatością mechaniczną. Obecny rozwój nauki o tarcu pozwala stwierdzić, iż procesy tarcia obejmują nie tylko geometryczną powierzchnię styku, ale także warstwę wierzchnią stykających się ciał [Caba91].

Analizując skojarzenie pomiędzy dwoma chropowatymi ciałami można stwierdzić, że ma ono charakter dyskretny, tzn. występują tylko nieliczne punkty styku (w warunkach normalnego nacisku), których pole jest znacznie mniejsze od powierzchni nominalnej stykających się ciał. Pod wpływem nacisku mikronierówności odkształcają się sprężysto, bądź pod wpływem większych obciążeń, przekraczających wartość krytyczną (granicę plastyczności), plastycznie. Następstwem odkształcenia jest zmiana odległości pomiędzy ciałami (ich wzajemne przenikanie), a także zmiana liczby styków i powierzchni rzeczywistego kontaktu. Zależności pomiędzy powierzchnią rzeczywistego styku i parametrem przenikania ciał, bądź naciskiem, są dwoma podstawowymi charakterystykami tribologicznymi, niezbędnymi dla zrozumienia takich zjawisk, jak tarcie, zużycie, przewodność cieplna i elektryczna. Autorzy pracy [Jedy97] wykazują, że zależność powierzchni pojedynczego styku (jego promienia) w funkcji nacisku jest wolno rosnącą funkcją. Tak więc powierzchnia rzeczywista wraz ze wzrostem przenikania stykających się ciał rośnie wskutek wzrostu liczby styków, a nie na skutek wzrostu powierzchni styku.

Badanie tarcia zewnętrznego, pomimo, że jest ono zjawiskiem mechanicznym, a więc łatwym do wykrycia i ilościowego zmierzenia, jest utrudnione ze względu na oddziaływanie zachodzące w wierzchniej warstwie trących się elementów. Zależne jest między innymi od ich składu chemicznego i struktury, od stanu powierzchni, stopnia jej zanieczyszczenia oraz warunków zewnętrznych, w których proces tarcia jest realizowany. Tarcie suche jest procesem złożonym, niejednorodnym, określonym przez zespół różnych zjawisk zależnych od parametrów i warunków tarcia. Zjawiska warunkujące tarcie i towarzyszące mu mogą być bardzo różnorodne, liczne i nakładać się wzajemnie. Z analizy powyższych związków można wysunąć następujące wnioski [Kupc99, Sado99]:

- przyczyny zjawisk tribologicznych mogą wpływać tylko na tarcie, nie wywołując zmian intensywności zużywania lub warunkować tylko przebieg zużywania, pozostając bez wpływu na wartość oporów tarcia,
- tarcie może wywoływać zmiany intensywności zużywania oraz oddziaływać bezpośrednio na przyczyny pierwotne powstania tarcia i zużywania (zmiany struktury

warstwy wierzchniej materiałów, zmiany obciążenia styku tarciowego, zmiany pola temperatury w strefie tarcia itp.),

- zużycie tribologiczne może wpływać na wartość oporów tarcia, również warunkować przyczyny pierwotne tarcia i zużywania.

Pomimo długotrwałych badań dotychczas nie powstała ogólna teoria tarcia suchego, tzn. taka, która zawierałaby zależność umożliwiającą określenie wartości współczynnika tarcia, potwierdzalną eksperymentalnie w dowolnych warunkach badań. Ważniejsze, opracowane do tej pory hipotezy tarcia suchego, przedstawiono w tablicy 3 [Hebd80, Kpar77, Sado99].

Tab.3. Ważniejsze hipotezy tarcia suchego [Hebd80, Kpar77, Sado99]

Grupy teorii	Nazwa teorii	Podstawowe wzory	Cechy teorii
Mechaniczne	Amontonsa	$T = \mu N$	Teoria pokonywania nierówności powierzchni; nie zależy od N, A nie zależy od rzeczywistego pola styku
	Coulomba	$T = A + \mu N$	
	Bowdena	$T = S\tau_{pt} + S_w P_w$	
Molekularne	Tomlinsona	$\mu = \frac{k E}{n p x}$	Opory tarcia są oporami pokonywania przyciągania molekularnego
	Dieriagina	$T = \mu(N + N_0)$ $N_0 = P_0 S_r$	Pokonywanie chropowatości molekularnej; nie uwzględnia właściwości materiału
Molekularno-mechaniczna	Kragielskiego	$\mu = \frac{T}{N} = \frac{\alpha S}{N} + \beta$	Tarcie to suma sił oporów pokonywania szczepień, chropowatości i przyciągania molekularnego, $\alpha = f(\text{ścianania})$, $\beta = f(\text{powiększania oporu na ściananie od N})$
Termo-dynamiczna	Sadowskiego	$\mu = \frac{T}{N} = \frac{T_c}{N} + \frac{T_m}{N} = \mu_c + \mu_m$	współczynnik tarcia = suma cieplnego i mechanicznego współczynnika tarcia.

gdzie: T – siła tarcia, T_c – składowa siły tarcia powodująca nagrzewanie, T_m – składowa siły tarcia powodująca zużywanie tribologiczne, N – siła skierowana prostopadle do powierzchni tarcia, μ – współczynnik tarcia, μ_c – cieplny współczynnik tarcia, μ_m – mechaniczny współczynnik tarcia, A – siła adhezji, τ_{pt} – wytrzymałość na ścinanie połączeń tarciowych, S – pole rzutu powierzchni styku, S_w – pole przekroju poprzecznego bruzdy wyciskowej w procesie tarcia, S_r – pole powierzchni rzeczywistego styku, P_w – średni jednostkowy opór wyciskania materiału, P_0 – średni jednostkowy opór przyciągania molekularnego, E – energia zużywana na rozerwanie pary zetkniętych cząstek, n – liczba par zetkniętych cząstek, p – średnia wartość siły odpychania cząstek, x – droga jednostkowa przemieszczających się cząstek, l – odległość pomiędzy środkami kulistych cząstek, $k = n \times l^{-1}$, α – współczynnik zależny od adhezyjnych właściwości ciał trących, β – współczynnik zależny od mechanicznych właściwości ciał trących.

3.3.2.1. Mechaniczne teorie tarcia

Najwcześniej opracowane zostały mechaniczne teorie tarcia suchego, w których opór tarcia jest określany jako czynnik przeciwdziałający wykonywanej pracy,

zużywanej na unoszenie ślizgającego się elementu po nierównościach powierzchni drugiego elementu, na ścinanie nierówności i połączeń tarciovych oraz na pokonanie oporów wywołanych odkształceniami sprężystymi i plastycznymi w obszarach styku. Teorie te nie uwzględniają oporów tarcia wynikających z adhezyjnego szepiania, lecz interpretują je z mechaniczno-wytrzymałościowego punktu widzenia [Hebd80, Kpar77].

- Teoria Loenarda da Vinci – u jej podstaw legły spostrzeżenia, że „Zdolność ciał do ślizgania się jest różna i dlatego tarcie ma różną wartość”. Ciało bardziej chropowate wykazuje większą wartość tarcia niż ciało o bardziej gładkiej powierzchni. W swoich badaniach Leonardo da Vinci doszedł do wniosku, że siła tarcia nie zależy od powierzchni styku.
- Teoria Amontonsa (koniec XVII w.) - tarcie jest rezultatem wspinania się jednego ciała po nierównościach drugiego przy ich przesuwaniu względem siebie pod działaniem nacisku normalnego. Prawo tarcia zostało wyrażone w postaci wzoru (objaśnienia symboli w tablicy 3)

$$T = \mu N \quad (1)$$

który pomimo swej małej dokładności jest do dnia dzisiejszego powszechnie używany w obliczeniach technicznych. Według Amontonsa siła tarcia nie zależy od nominalnej powierzchni styku z wyjątkiem przypadku, gdy ze zmianą pola powierzchni styku zmienia się nacisk jednostkowy. Amontons stwierdził, że „siła tarcia znajduje się w złożonej zależności od nacisku jednostkowego, czasu i prędkości ślizgania przy tarciu ruchowym”.

- Teoria Coulomba (koniec XVIII w.) – prawo tarcia wyrażone za pomocą wzoru (objaśnienia symboli w tablicy 3)

$$T = \mu N + A \quad (2)$$

gdzie A jest poprawką do wzoru Amontonsa i przedstawia część siły tarcia zależną od molekularnego oddziaływania (szepności) powierzchni trących. Coulomb przyjął wartość składnika A jako stałą dla płaskich powierzchni, nie uwzględniając jej od wartości nacisku normalnego ani od jakości powierzchni styku.

- Teoria Bowdena – wartość współczynnika tarcia oraz charakter uszkodzeń powierzchniowych, powstałych przy tarciu ślizgowym są określone głównie względnymi wartościami właściwości fizycznych trących się powierzchni ciał stałych. Dla uproszczenia Bowden przyjmuje, że powierzchnia styku jest idealnie gładka, a powierzchnia rzeczywista jest równa nominalnej powierzchni styku. Siła tarcia według Bowdena składa się z siły P_s , niezbędnej do ścięcia powstających metalicznych połączeń i siły P_w , niezbędnej do wyciśnięcia bruzdy w bardziej miękkim materiale (objaśnienia symboli w tablicy 3):

$$T = P_s + P_w = S\tau_{pt} + S_w p_w \quad (3)$$

Teoria Bowdena nie uwzględnia ani molekularnego oddziaływania powierzchni, ani wpływu chropowatości, a przyjmuje jedynie czysto mechaniczny model tarcia, uwzględniający fizyczne właściwości materiałów trących.

- Teoria Epifanowa – jest rozwinięciem teorii Bowdena. Ścięcie materiału przy przesuwaniu jednej powierzchni po drugiej następuje nie tylko w punktach rzeczywistego styku, lecz także na powierzchni S_0 , kilkakrotnie przekraczającej sumaryczną powierzchnię rzeczywistego styku.

• **3.3.2.2. Adhezyjne teorie tarcia**

Osiągnięcia technologiczne uzyskane w obróbce powierzchniowej, dzięki której uzyskano znaczną gładkość powierzchni, nie doprowadziły do wyeliminowania przy ślizganiu dużych oporów tarcia. Omówione mechaniczne teorie tarcia suchego nie wyjaśniły przyczyny tego zjawiska, zatem wysunięto hipotezę, że opór tarcia jest spowodowany oddziaływaniem pól sił atomowych, cząsteczek lub jonów, a więc adhezją [Hebd80, Kpar77].

- Teoria Tomlinsona – tarcie jest rezultatem adhezyjnego oddziaływania powierzchni trących ciał. Przy przemieszczaniu jednego ciała po drugim stykające się powierzchnie tarcia są chropowate, a zatem poszczególne punkty materialne tych powierzchni będą od siebie oddalone różnie, a tylko niektóre będą się bezpośrednio stykały, czyli jedne cząsteczki ciał będą się przyciągały, a inne odpychały. Tylko w pewnych przypadkach siły przyciągające wystąpią jako pierwszoplanowe i między ciałami zachodzi „sklejenie”. Podczas ślizgania po sobie dwóch powierzchni zachodzi ciągła zamiana par cząsteczek znajdujących się w zbliżeniu i równoważących obciążenie normalne. Przy przesuwaniu jednego ciała względem drugiego siły odpychania przechodzą w siły przyciągania, a te ostatnie przeciwstawiają się ślizganiu. Przedstawiona przez Tomlinsona wartość współczynnika tarcia jest proporcjonalna do iloczynu siły odpychania i odległości poszczególnych par cząsteczek, (objaśnienia symboli w tablicy 3):

$$\mu = \frac{k E}{n p x} = \frac{E}{1 P} \quad (4)$$

Z teorii Tomlinsona wynika, że wartość współczynnika tarcia jest wprost proporcjonalna do iloczynu siły odpychania i odległości poszczególnych par cząsteczek.

- Teoria Deriagina – jest oparta na założeniu, że tarcie jest związane z molekularną chropowatością ciała, zależną od struktury materiału. Siły przyciągania molekularnego N_0 mogą mieć wartość rzędu N przy małym obciążeniu. W przypadku dużych obciążeń, a więc i przy dużych rzeczywistych powierzchniach styku wartość N_0 rośnie proporcjonalnie ze wzrostem wartości rzeczywistej powierzchni styku. Hipoteza nie uwzględnia właściwości fizycznych materiału trących się powierzchni, nie uwzględnia także niszczenia powierzchni tarcia (ścieranie, szczeranie, odkształcenia, nierówności).

3.3.2.3. Adhezyjno-mechaniczna teoria tarcia

Adhezyjno-mechaniczną teorię tarcia suchego sformułowano w celu uwzględnienia w teorii tarcia zgodności zasad teoretycznych z wynikami badań doświadczalnych. W teorii tej, opracowanej przez Kragielskiego w 1946r. i przedstawionej również w pracy [Kpar77], siły adhezji są utożsamiane z siłami oddziaływania molekularnego. Założono, że siły tarcia występują w dwu postaciach – na rzeczywistych trących powierzchniach styku występuje mechaniczny opór ruchu, spowodowany zaczepianiem o siebie nierówności powierzchni, oraz opór spowodowany oddziaływaniem sił molekularnych, uwarunkowany wzajemnym przyciąganiem atomów lub cząsteczek trących ciał. Współczynnik tarcia jest określany z zależności (objaśnienie symboli w tablicy 3):

$$\mu = \frac{T}{N} = \frac{\alpha S}{N} + \beta \quad (5)$$

Z podanego wzoru wynika, że współczynnik tarcia maleje ze wzrostem obciążenia, rośnie natomiast ze wzrostem gładkości powierzchni i ze wzrostem nominalnej powierzchni styku.

3.3.2.4. Termodynamiczna teoria tarcia

Źródłem termodynamicznej interpretacji oporów tarcia i ich miary – współczynnika tarcia – jest określenie tarcia jako procesu doprowadzenia energii mechanicznej do pary trącej, wskutek czego ta energia jest całkowicie rozpraszana. Podział oporów tarcia na część cieplną i mechaniczną stanowi podstawę cieplno-mechanicznej hipotezy tribologicznej [Sado99].

$$\mu = \frac{T}{N} = \frac{T_c}{N} + \frac{T_m}{N} = \mu_c + \mu_m \quad (6)$$

Współczynnik tarcia μ jest więc sumą cieplnego współczynnika tarcia μ_c i mechanicznego współczynnika tarcia μ_m . Pierwszy z nich charakteryzuje nagrzewanie cierne systemu tribologicznego, powstających produktów zużycia oraz otoczenia, drugi – powiększenie jego wewnętrznej energii potencjalnej (w otoczeniu nowych defektów struktury materii) i zużywanie tribologiczne. Wyznaczenie poszczególnych składowych oporów tarcia jest zadaniem bardzo trudnym. Zasadnicza trudność tkwi w uwikłaniu tych składowych w relacje z przyrostem energii wewnętrznej systemu. Istnieje jednak możliwość ustalenia składowych T_c i T_m w przypadku zachodzenia w systemie tribologicznym i na jego granicach z otoczeniem procesów termodynamicznych stacjonarnych. Przy tym pomija się złożony problem przyrostu energii wewnętrznej systemu tribologicznego i jej wpływ na wartość składowych T_c i T_m siły tarcia. Ciepłno-mechaniczna hipoteza tribologiczna odniesiona do procesów stacjonarnych nabiera szczególnego znaczenia hipotezy cieplno-zużyciowej.

3.3.3. Zużycie tribologiczne i jego przyczyny

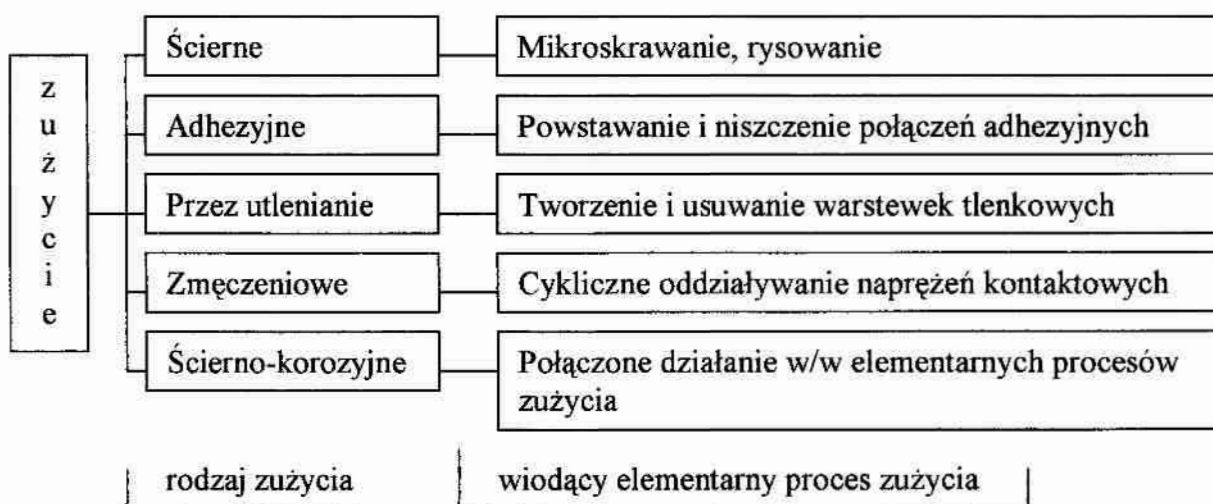
Zużycie tribologiczne jest rodzajem zużycia spowodowanego procesami tarcia, w których następuje zmiana masy oraz struktury i fizycznych właściwości warstw wierzchnich obszarów styków. Intensywność zużycia tribologicznego zależy od odporności obszarów tarcia warstw wierzchnich oraz od rodzaju oddziaływania. Współpraca trących o siebie elementów wywołuje zużycie tribologiczne, rozumiane jako proces niszczenia i usuwania materiału z powierzchni ciał stałych w wyniku tarcia, przejawiający się ciągłą zmianą ich wymiarów i kształtów. Przyczyny zużycia mają najczęściej charakter mechaniczny, rzadziej mechaniczny połączony z oddziaływaniem chemicznym otaczającego ośrodka. Podstawowymi przyczynami zużycia są [Bura95, Hebd80, Kpar77, Szcz97]:

- odkształcenie sprężyste i plastyczne wierzchołków nierówności i ich zgniot,
- powstanie na powierzchni tarcia warstewek tlenków, zapobiegających wprawdzie zacieraniu i głębokiemu wyrywaniu cząsteczek materiału, ale kruchych, łuszczących się, odpadających; miejsca odsłonięte ulegają powtórnemu utlenieniu,

- wbudowanie się fragmentów warstwy wierzchniej jednego materiału trącego w powierzchnię materiału drugiego, co podczas ślizgania powoduje rysy i zadrapania powierzchni i przy długotrwałej współpracy (wielokrotnym powstawaniu nierówności) – niszczenie powierzchni,
- adhezyjne połączenia stykających się wzajemnie elementów powierzchni, prowadzące do przenoszenia materiału z jednej warstwy wierzchniej na drugą,
- gromadzenie wodoru w warstwie wierzchniej części stalowych i żeliwnych, co w zależności od warunków pracy, może przyspieszać zużycie nawet ponad dziesięciokrotnie.

3.3.4. Klasyfikacja zużycia tribologicznego

Proces zużycia tribologicznego jest częstą, chociaż pośrednią przyczyną niesprawności i niezdatności maszyn i urządzeń. W praktyce nie spotyka się czystych, tzn. tylko jednych, występujących w klasycznej postaci, procesów zużywania. Zwykle występują połączone procesy zużycia, z których jeden jest dominującym i decyduje o wielkości zużycia. Polska Norma PN-91/M-04301 [PN91] podaje dziesięć rodzajów zużycia obejmujących zarówno procesy elementarne – niszczące powierzchnie, powodujące zmiany spowodowane tarcieniem w mikroobszarach powierzchni ciał stałych, jak i techniczne – obserwowane przy współpracy części maszyn. Na rys.17 przedstawiono przykładowy podział procesów zużycia ze względu na dominujący proces elementarny [Bura95].



Rys.17. Podział procesów zużycia ze względu na dominujący proces elementarny [Bura95]

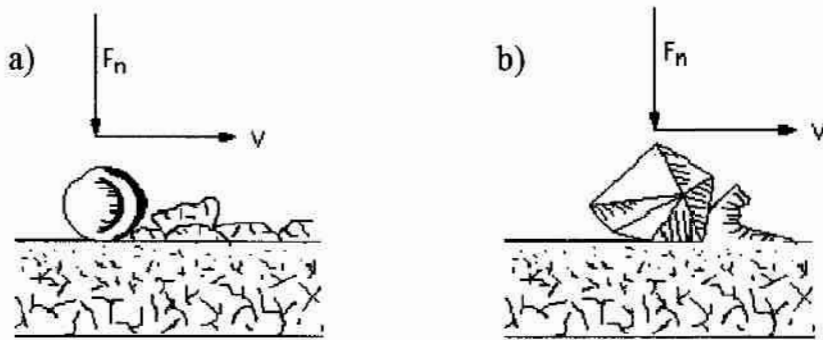
Z pracy [Szc97] oraz z prac tam cytowanych wynika, że najczęściej występującym rodzajem zużycia jest zużycie ściernie obejmujące 50% całości, zużycie adhezyjne obejmuje 15%, zużycie erozyjne – 8%, fretting – 8%, zużycie chemiczne – 5%.

3.3.4.1. Zużycie ściernie

Najczęściej spotykanym rodzajem zużycia jest zużycie ściernie, które może być głównym procesem zużywania bądź też może intensyfikować inny jego rodzaj.

Zużycie ściernie polega zwykle na oddzielaniu małych cząstek materiału warstwy wierzchniej w warunkach tarcia, zwykle ślizgowego, spowodowanego obecnością w obszarach tarcia elementów spełniających rolę ścierniwa, twardszych od materiału powierzchni trących. Skutkiem procesu zużywania jest zużycie, mierzone objętościowo, liniowo i wagowo [Hebd80, Kpar77, Szcz97].

Zużywanie ściernie można zaliczyć bądź do procesów chemiczno – mechanicznych, bądź do procesów mechanicznych. Na rys.18 zostały pokazane schematycznie obydwa rodzaje zużywania ściernego.

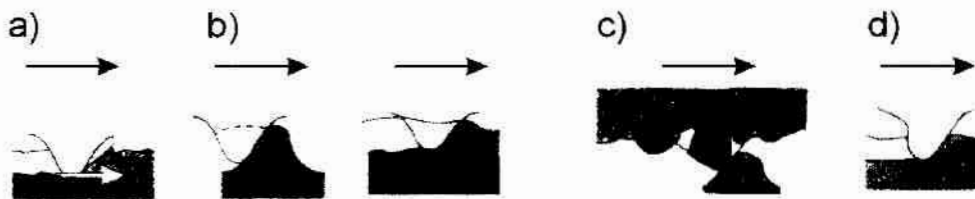


Rys.18. Schemat zużywania ściernego: a) postać chemiczno – mechaniczna (oddzielanie warstwy tlenków), b) postać mechaniczna (mikroskrawanie) [Dobr96]

Granicą podziału obu tych rodzajów zużywania ściernego jest stosunek twardości metalu zużywanego (H_m) do twardości ścierniwa (H_s). Gdy $H_m / H_s > 0,6$ to zachodzi zazwyczaj łagodniejsza postać ścierania, typu mikroskrawanie, a więc ściernie uszkodzanie powierzchni.

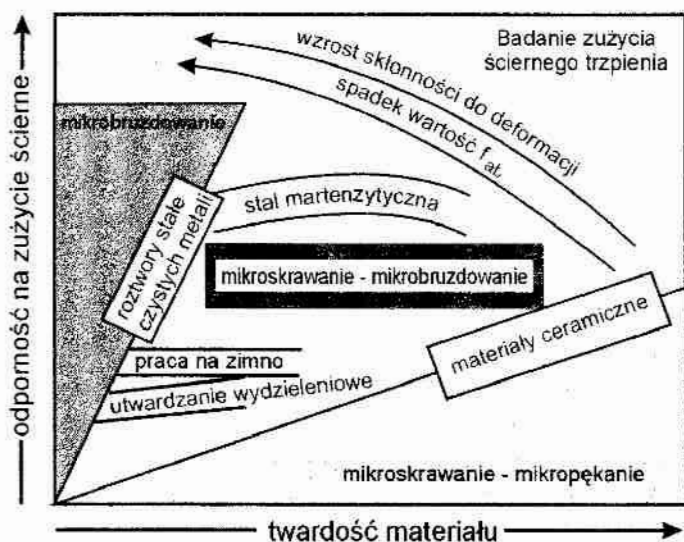
Zależnie od wielkości ziaren ścierniwa, ich twardości, a przede wszystkim od kształtu, oraz zależnie od nacisku – powierzchnie zużywane ściernie mogą wyglądać jak po szlifowaniu, mogą mieć płytkie bruzdy, powierzchnia zaś może być błyszcząca lub też, przy ostrych i twardych ziarnach, może mieć głębokie rysy.

Przy ruchu ścierniwa stycznym do powierzchni metalowego elementu cząstki ściernie zależnie od ich twardości, struktury, ziarnistości, postaci ziaren i od nacisku wywieranego na te cząstki mogą odkształcać materiał sprężysto, plastycznie (bruzdować) oraz mikroskrawać (rys.19) [Dobr96].



Rys.19. Model dynamiczny elementarnych procesów zużywania a) bruzdowanie, b) ścinanie nierówności, c) ścinanie nierówności ścierniwem przez występ nierówności, d) odkształcenie plastyczne materiału [Dobr96]

Proces zużycia ściernego jest dominujący w warunkach tarcia suchego. Zależy on od rodzaju, struktury i właściwości materiałów współpracujących. Na ogół przyjmuje się, że ze wzrostem twardości zwiększa się odporność na zużycie ściernie, co przedstawiono na rys.20 [Szcz97].



Rys.20. Odporność na zużycie materiałów w zależności od twardości przy zużyciu ściernym [Szc97]

sunkowo dużych partii materiału od powierzchni. Proces zużywania ściernego jest typowy dla tarcia suchego.

3.3.4.2. Zużycie adhezyjne

Występuje w trakcie tarcia ślizgowego, dla względnie małych prędkości tarcia i dużych nacisków. Przyczyną jego są tworzące się połączenia adhezyjne w punktach rzeczywistego styku powierzchni. Podczas ruchu względem powierzchni następuje zrywanie powstałych połączeń adhezyjnych. Przy intensywnym szczepieniu często materiał w strefie szczepienia jest bardziej wytrzymały niż materiał jednego z trących elementów – następuje wtedy wrywanie cząstki materiału słabszego i powstanie krateru.

Zużycie adhezyjne występuje zwłaszcza na wierzchołkach nierówności przy styku dwóch powierzchni metalicznych. Zwiększenie energii sieci uzyskiwane przez wzrost temperatury, zgniot, odkształcenie sprężyste powoduje zwiększoną skłonność do szczepiania. Atomy obce w sieci, dodatki stopowe i domieszki, zwykle utrudniają szczepianie.

Zużycie adhezyjne jest wynikiem wrywania szczepień z jednego materiału i przenoszenia cząstek materiału w postaci narostów na trącą powierzchnię drugiego [Neym93]. Twardość narostów jest zwykle większa niż materiału rodzimego, często mają one ostre i nieregularne kształty. Warstwa wierzchnia ulega wtedy dużym i głębokim odkształceniom plastycznym, występują wyraźne zniekształcenia ziaren, a nawet utrata spójności między ziarnami. Warstwa wierzchnia ulega rozluźnieniu, zmniejsza się jej twardość [Bura92]. Model mechanizmu opisanych powyżej zjawisk, zaproponowany w pracy [Hira95], przedstawiono na rys.21.

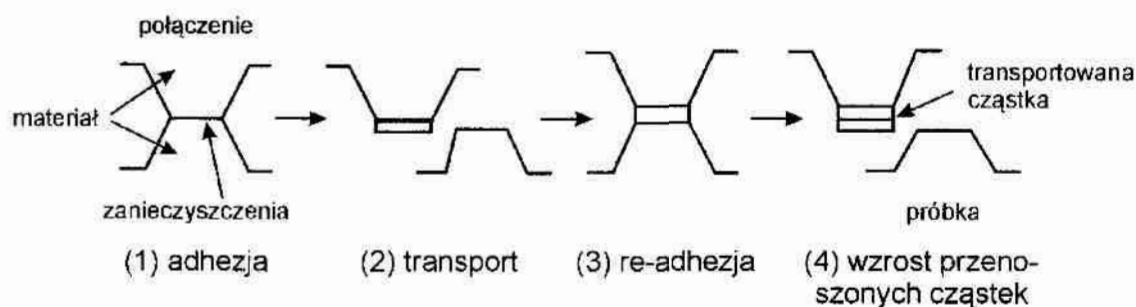
Jeśli złącze adhezyjne ma wytrzymałość mniejszą niż materiały je tworzące, to ścinanie następuje w obrębie złącza. W takim przypadku zarówno zużycie, jak i uszkodzenia powierzchni będą niewielkie. Zachodzi to najczęściej wtedy, gdy proces

Istnieją jednak odstępstwa od tej zasady:

- w niektórych przypadkach materiał bardziej miękki zużywa się mniej niż materiał twardszy – przypadek ten występuje, gdy w materiale miękkim osadzają się twarde cząstki ściernie w sposób bardziej trwały i pełnią rolę ściernicy,
- jeśli powierzchnia jest zbyt twarda, to może być ona bardzo krucha.

Konsekwencją tego może być pęknięcie materiału wokół miejsc styku z ziarnami ścierniwa i oddzielenie sto-

tarcia przebiega w obrębie powierzchniowych warstwek tlenków. Warstwa tlenków na powierzchni metalu zmniejsza oddziaływanie adhezyjne obszarów styku metali.



Rys.21. Model mechanizmu tworzenia się i wzrostów narostów oraz transferu cząstek materiału [Hira95]

Jeśli złącze adhezyjne ma wytrzymałość większą niż materiały ją tworzące, to ścinanie nastąpi w głębi słabszego materiału pary ściernej. Konsekwencją tego jest duże zużycie oraz intensyfikacja procesu uszkodzania warstwy. Siła tarcia natomiast może wzrosnąć nieznacznie. Powierzchnia o większej twardości jest stopniowo pokrywana cienką warstwą przeniesionego materiału o mniejszej twardości. Po pewnym czasie proces tarcia przebiega między tymi samymi materiałami. Możliwe jest także przenoszenie materiału z powierzchni o większej twardości na powierzchnię o mniejszej twardości.

Odmianą zużycia adhezyjnego jest zużycie cieplne. Występuje ono przy dużych prędkościach względnych współpracujących ślizgowo powierzchni oraz przy dużych obciążeniach. Jest spowodowane niedostatecznym smarowaniem lub przerwaniem warstwy smaru, nagrzaniem się powierzchni trących, zmianą właściwości powierzchni (wzrost plastyczności powodujący rozmazywanie metalu).

3.3.4.3. Zużycie ścierno-adhezyjne - scuffing

Zużycie ścierno – adhezyjne (scuffing) polega on na szczepianiu i rozrywaniu połączeń wierzchołków nierówności w mikroobszarach styku. Powstaje na skutek łącznego oddziaływania zużycia ściernego i adhezyjnego, często w wyniku przerwania warstwy olejowej i podwyższeniu temperatury w warunkach, gdy warstwa olejowa istnieje, lecz jest zbyt cienka w stosunku do wysokości nierówności [Dobr96]. Ilość wytworzonego ciepła wzrasta wraz ze wzrostem prędkości oraz ze wzrostem obciążenia oddziaływania nierówności powierzchni. Wystąpienie tego rodzaju zużycia powoduje zachwianie równowagi termicznej i mechanicznej, co w efekcie prowadzi do lawinowego jego rozwoju i dużej intensywności zużycia [Hebd80].

3.3.4.4. Zużycie przez utlenianie

Zużycie przez utlenianie polega na adsorpcji tlenu w obszarach tarcia i jego dyfuzji w odkształcone plastycznie i sprężyste warstwy materiału oraz na ich mechanicznym usuwaniu w wyniku ścierania i odkruszania od powierzchni metalu.

Zużycie przez utlenianie, często określane mianem zużycia normalnego, jest uważane za jedyny dopuszczalny proces zużycia.

W procesie utleniania tworzy się w określonej kolejności kilka różnych warstw tlenków. W przypadku gdy intensywność niszczenia powierzchni przez ścinanie jest mniejsza od intensywności tworzenia warstwy tlenków, występuje zużycie z udziałem utleniania. Zużycie to polega na niszczeniu warstwy wierzchniej metali i stopów w warunkach tarcia w wyniku oddzielania warstwy tlenków utworzonych w strefie tarcia wskutek adsorpcji tlenu oraz warstw roztworów stałych powstałych następnie w wyniku dyfuzji tlenu w odkształcone plastycznie lub sprężyste obszary metalu.

Zużycie przez utlenianie ma miejsce przy tarcu ślizgowym i tarcu tocznym. W warunkach tarcia tocznego towarzyszy zawsze zużyciu zmęczeniowemu. Przy tarcu ślizgowym zużycie to jest zwykle dominujące w warunkach tarcia granicznego, a w niektórych przypadkach także przy tarcu suchym. Intensywne zużycie przez utlenianie występuje często w przypadku tarcia płynnego, a jest największe dla par trących o różnych właściwościach mechanicznych. Zużycie przez utlenianie jest najbardziej charakterystycznym rodzajem zużycia stopów wieloskładnikowych – materiałów o dużej wartości granicy plastyczności i dużej twardości.

3.3.4.5. Zużycie zmęczeniowe

Zużycie zmęczeniowe występuje wtedy, gdy adhezja na powierzchni wzajemnego styku trących się ciał nie odgrywa poważniejszej roli w procesie tarcia, występuje natomiast długotrwałe cykliczne oddziaływanie naprężeń kontaktowych (sprężysto – plastycznych) w warstwie wierzchniej. Zużycie spowodowane jest zmęczeniem warstwy wierzchniej, zwanym często zmęczeniem powierzchniowym lub stykowym. Występuje ono przy współpracy dwóch ciał sprężystych o prostej i krzywoliniowej powierzchni tarcia lub powierzchniach krzywoliniowych, stykających się punktowo lub liniowo, gdzie zachodzi tarcie toczne lub toczenie z poślizgiem [Neym93]. Wskutek nakładania się odkształceń w warstwie wierzchniej tworzą się zmęczeniowe mikropęknięcia powierzchniowe, przechodzące następnie w makropęknięcia. W końcowym efekcie następuje odrywanie małych fragmentów materiału od powierzchni. Wystąpienie zużycia zmęczeniowego jest równoważne z wycofaniem połączenia tocznego lub ślizgowego z eksploatacji.

Zużycie zmęczeniowe może być:

- powierzchniowe, charakteryzujące się miejscowymi ubytkami warstwy wierzchniej materiału spowodowanymi obciążeniami kontaktowymi,
- objętościowe, związane z tworzeniem się pęknięć zmęczeniowych w wyniku wielokrotnych makroskopowych odkształceń sprężystych oraz wielokrotnych odkształceń sprężysto – plastycznych lub plastycznych spowodowanych przez tarcie i wywołujących powierzchniowe pęknięcia zmęczeniowe.

Rozróżnia się dwa rodzaje zużycia zmęczeniowego:

- a) przez łuszczenie (*spalling*), występujące w warunkach tarcia suchego lub niedostatecznego smarowania i objawiające się miejscowymi ubytkami materiału w kształcie łusek. Intensywność zużycia jest duża i zależy od głębokości odkształcenia plastycznego warstwy wierzchniej, wartości nacisków jednostkowych

przy styku, liczby i częstotliwości cykli obciążenia, wymiarów i właściwości mechanicznych trących elementów;

- b) gruzelkowe (*pitting*), występujące w warunkach tarcia ze smarowaniem i w warstwach wierzchnich skojarzonych elementów tarciovych wskutek cyklicznego oddziaływania naprężeń kontaktowych [Drue86, Pytk93]. Intensywność zużycia gruzelkowego jest mniejsza niż zużycia przez łuszczenie przy 2 do 4 razy wolniejszej szybkości zachodzenia procesu.

3.3.4.6. Inne rodzaje zużycia

- **Zużycie ścierno-korozyjne - fretting**

Zużycie ścierno – korozyjne (*fretting*) jest zjawiskiem niszczenia warstwy wierzchniej, polegającym na powstawaniu miejscowych ubytków materiału w elementach poddanych działaniu drgań (np. w połączeniach pasowanych) lub niewielkich poślizgów przy ruchu postępowo – zwrotnym, w wyniku cyklicznego oddziaływania obciążeń oraz intensywnego korozyjnego oddziaływania środowiska. Fretting jest rodzajem zużycia zachodzącego przy bardzo niewielkich (rzędu ułamka mm) wzajemnych przemieszczeniach stykających się ciał. Jest to więc zużywanie w miejscach „nominalnie” nieruchomych połączeń [Guzo93, Łabę90, Neym93, Neym98, Pytk94, Scho95].

- **Zużycie erozyjne**

Przez zużycie erozyjne rozumie się zjawiska niszczenia warstwy wierzchniej, polegające na powstawaniu miejscowych ubytków materiału w wyniku mechanicznego i korozyjnego oddziaływania strumienia cząstek ciał stałych lub cieczy o dużej energii kinetycznej. Spotyka się je przede wszystkim w maszynach przepływowych. Strumień cząsteczek gazu lub cieczy wraz z zawartymi w nim cząstkami ciał stałych może działać erozyjnie na pewne elementy, szczególnie zaś na łopatki turbin i sprężarek.

Ze względu na rodzaj cząstek wywołujących erozję, zużycie erozyjne można podzielić na:

- zużycie erozyjne w strumieniu cząstek ciała stałego,
- zużycie erozyjne w strumieniu cieczy,
- zużycie erozyjne w strumieniu cieczy zawierających cząstki ciała stałego (hydrościerne).

Specyficznym rodzajem zużycia erozyjnego jest zużycie kawitacyjne, czyli zjawisko powstawania miejscowych ubytków materiału na skutek mechanicznego oddziaływania cieczy w następstwie zachodzących w niej zjawisk kawitacyjnych.

- **Zużycie dyfuzyjne**

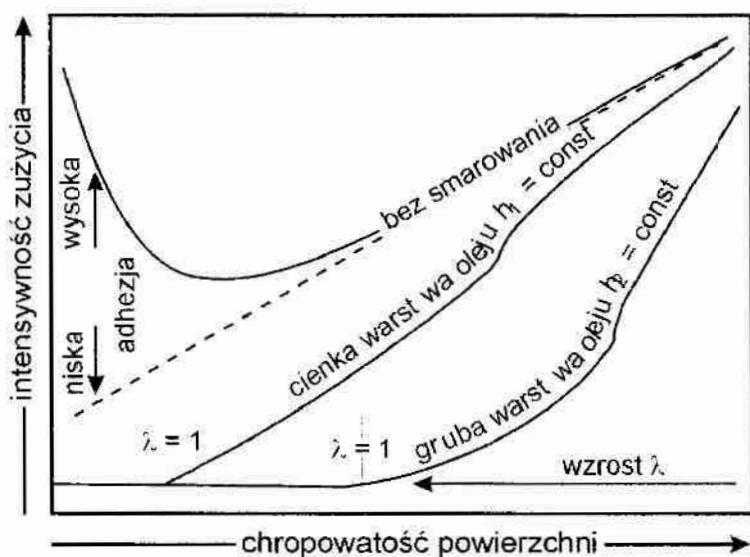
Zużycie dyfuzyjne może wystąpić w wyniku wzajemnego przenikania atomów materiału pary trącej, zwłaszcza w strefie styku metalicznego, bardzo gwałtowne w momencie zetknięcia obu materiałów i malejące z upływem czasu.

• **Zużycie chemiczno – ściernie**

Zużycie chemiczno – ściernie występuje w przypadku stosowania cieczy chłodząco-smarujących. Na powierzchni materiału mogą tworzyć się powierzchniowe związki chemiczne, słabo związane z podłożem i łatwo ulegające ścieraniu.

3.3.5. Czynniki wpływające na zużycie ściernie

Największy wpływ na zużycie ściernie wykazuje stan stereometryczny powierzchni trących – zarówno w warunkach tarcia suchego, jak i ze smarowaniem – rys.22 [Szc97].



Rys.22. Zależność intensywności zużywania smarowanego i nie smarowanego styku ślizgowego od chropowatości, h – grubość warstwy smarnej, λ – parametr grubości warstwy smarnej, ($\lambda = h/\sigma_r$; σ_r – zastępcze odchylenie standardowe profili współpracujących powierzchni) [Szc97]

Zwłaszcza niekorzystnie na zużycie tribologiczne wpływa chropowatość powierzchni. Przy dużych nierównościach powierzchni wierzchołki zaczepiają o siebie i powodują szybkie zużycie ściernie, ciepłne, adhezyjne. Kształt chropowatości (ostre wierzchołki, duże kąty pochylenia boków nierówności, charakter krzywych nośności profilu i powierzchni, średni odstęp chropowatości) wpływa w istotny sposób na zużycie tribologiczne; podobnie wpływa wzajemne ukierunkowanie nierówności trących powierzchni.

Powierzchnie chropowate dobrze utrzymują smar, jednak silnie się ścierają. Natomiast powierzchnie zbyt gładkie źle utrzymują smar, który może być wyciskany, co może prowadzić do metalicznego styku, zatarcia i zużycia adhezyjnego lub ciepłnego w dużych obszarach i do szybkiego zatarcia.

W istotny sposób na zużycie tribologiczne wpływa twardość, dla większości materiałów odporność na ścieranie rośnie liniowo wraz z twardością (rys.20). Szczególnie odporne na zużycie tribologiczne są warstwy wierzchnie, zawierające twarde, drobnodispersyjne węgliki, azotki i borki. Odkształcenie plastyczne na zimno umacniające materiał wywołuje jednocześnie zwiększenie aktywności adsorpcyjnej i chemisorpcji powierzchni oraz zwiększenie podatności do dyfuzji, co sprzyja występowaniu zwiększonego utleniania oraz tworzeniu szepień adhezyjnych.

Naprężenia własne w warstwie wierzchniej w nieznacznym stopniu wpływają na właściwości tribologiczne. Zazwyczaj naprężenia ściskające zwiększają odporność na zużycie ściernie, ale w niektórych przypadkach obserwuje się korzystny wpływ naprężeń rozciągających.

Najistotniejszym zespołem czynników wpływających na obniżenie zużycia tribologicznego jest stworzenie warunków umożliwiających wystąpienie zjawiska selektywnego przenoszenia prowadzące do bezzużyciowego tarcia.

3.4. Tribologiczne zachowanie się pokrytych powierzchni

Do właściwości tribologicznych należą te, które warunkują wzajemne oddziaływanie powierzchni i otoczenia ciał będących w styku tarciovym. Efektem procesu współpracy trących o siebie ciał jest zużycie ściernie, zatem właściwości tribologiczne określają: współczynnik tarcia i intensywność zużycia oraz w pewnym sensie odporność na zatarcie. Właściwości te zależą od warunków, w jakich przebiega proces tarcia [Mich00-1] oraz od potencjalnych właściwości trących o siebie powierzchni, a więc od rodzaju tarcia, rodzaju smarowania i mechanizmu zużycia.

Właściwości mechaniczne materiałów zależą od ich mechanizmów odkształceń i przelomu. Te mechanizmy zależą z kolei od czystości i mikrostruktury, gęstości, zawartości substancji rozpuszczonych, koncentracji defektów, wymiarów ziaren i innych czynników [Hogm97].

Charakterystyki tribologiczne ujmuje się zatem stosując parametry zależne od cech materiałowych warstw wierzchnich i podłoży obu współpracujących elementów. Parametrami tymi są różne wskaźniki zużycia i trwałości zmęczeniowej oraz współczynnik tarcia. Użytecznymi parametrami charakteryzującymi skojarzenie materiałowe są dopuszczalne naciski jednostkowe p_{dop} , dopuszczalna prędkość poślizgu v_{dop} oraz dopuszczalna wartość iloczynu prędkości i nacisków $(p \times v)_{dop}$. Ten ostatni parametr, zwany przez autora pracy [Szc97] mocą tarcia, jest proporcjonalny do gęstości mocy tarcia $\mu \times p \times v$.

We wszystkich przypadkach wytwarzania twardych powłok metodami PVD wymaga się dużej precyzji prowadzenia procesów nanoszenia, od której – w stopniu większym niż przy innych metodach – zależą wyniki wytwarzania oraz dobrania indywidualnych warunków wytwarzania powłok dla każdego typu podłoża.

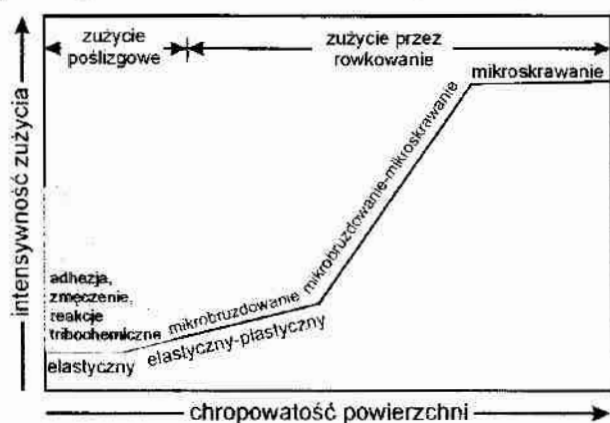
Wszystkie powierzchnie są chropowate i podczas tarcia wierzchołki nierówności odkształcają się i ścierają. Tak więc podczas pracy występuje jednocześnie kilka mechanizmów mających wpływ na zużycie (rys.23) [Szc97]. Siła tarcia zależna jest od typu odkształcenia stykających się chropowatości, a zużycie ściernie zależy od proporcji nierówności, wytrzymałości na ścinanie, wartości wskaźnika plastyczności, twardości, modułów sprężystości powłoki i podłoża trących się materiałów (właściwości te nieco ulegają zmianie podczas pracy). Prawie cała energia tarcia rozproszona jest w dwóch procesach:

- energia potrzebna do zerwania wiązań międzyatomowych,
- energia plastycznego odkształcenia nierówności.

Mniejszy współczynnik tarcia powłoki prowadzi do mniejszej ilości wydzielanego ciepła w strefie kontaktu, obniża to temperaturę pracy, a w następstwie, powoduje wzrost trwałości.

Podczas gdy grubość powłoki jest znacznie większa niż szerokość styku wtedy to zachowanie określone jest całkowicie przez właściwości powłoki. W przypadku gdy

szerokość styku przekracza grubość powłoki wtedy zachowanie się powłoki jest silnie powiązane z właściwościami podłoża.

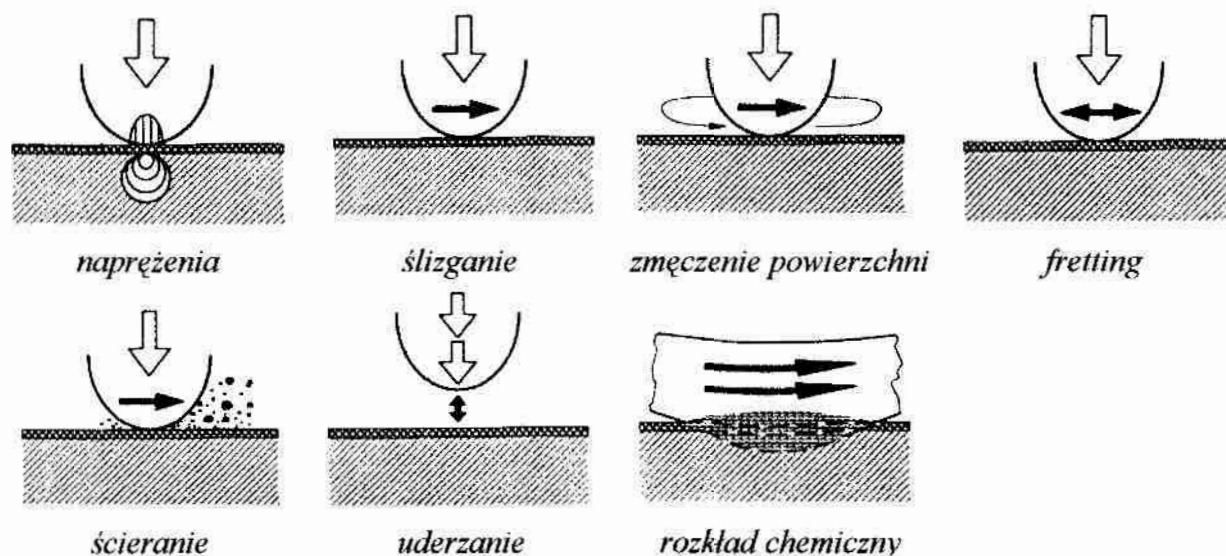


Rys.23. Rodzaje mechanizmów oraz intensywność zużywania w warunkach tarcia suchego w zależności od chropowatości powierzchni [Szc97]

Zużycie powłok następuje zwykle nie przez ciągłe zużycie, ale poprzez jej przerwanie lub oderwanie wskutek niezbyt silnej adhezji lub kohezji. Aby ograniczyć prawdopodobieństwo jej pęknięcia należy tak zaprojektować proces wytwarzania powłoki, aby uzyskać znaczące naprężenia ściskające. Prawdopodobieństwo pęknięcia powłoki zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem współczynnika tarcia.

Szybkość zużycia i jego rodzaje zależą od rodzaju kontaktu, tzn. czy współpraca trących elementów występuje tylko w jednym, czy też w dwóch

kierunkach. Schemat typowych kontaktów, mogących wystąpić podczas pracy elementów z wytworzoną powłoką przedstawiono na rys.24 [Matt98].

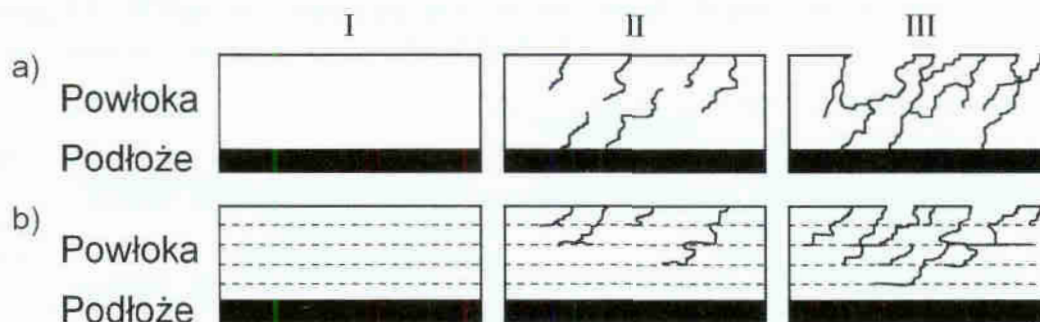


Rys.24. Schemat typowych kontaktów, mogących wystąpić podczas pracy elementów z wytworzoną powłoką [Matt98]

Mechanizm zużycia jest ściśle powiązany z mikrostrukturą powłoki, a szybkość zużycia wiąże się również z jej grubością. Powłoka nałożona na podłoże tworzy z nim warstwę przejściową o mniejszej lub większej grubości, zawsze jednak odgrywającej bardzo ważną rolę. I tak, strefa zewnętrzna przejściowa spełnia funkcje dekoracyjną i ochronną (zwiększa odporność na zużycie tribologiczne i korozję). Natomiast warstwa przejściowa zapewnia przede wszystkim adhezję powłoki do podłoża i kompensuje odkształcenia powodowane różną rozszerzalnością cieplną powłoki i podłoża. Warstwa przejściowa zmniejsza naprężenia własne wywołane różnicami we właściwościach fizykochemicznych materiału podłoża i powłoki i zmniejsza gradient naprężeń.

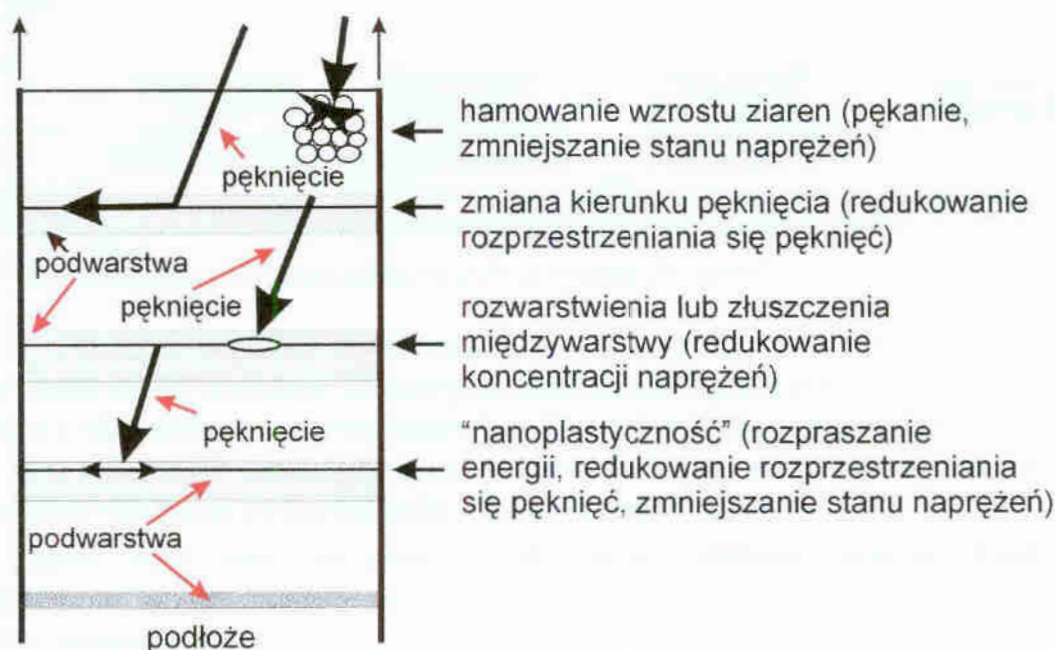
Podłoże przenosi głównie obciążenia mechaniczne, natomiast jego odporność tribologiczna i chemiczna jest dużo niższa od powłoki. Właściwy dobór materiału powłoki do materiału podłoża jest bardzo ważny ze względu na rodzaj powstającej warstwy przejściowej oraz ma duży wpływ na siłę adhezji.

Mechanizm niszczenia mechanicznego powłok przedstawiono na rys.25. W powłoce jednowarstwowej inicjacja mikropęknięć następuje zarówno od jej powierzchni, jak i od strony podłoża; propagacja i łączenie się mikropęknięć niszczy powłokę na całym jej przekroju poprzecznym (rys.25.a).



Rys.25. Mechanizm niszczenia mechanicznego powłok, I – schemat powłoki, II, III – kolejne stadia niszczenia [Bura95]

Natomiast mechanizm niszczenia powłoki wielowarstwowej jest inny. Inicjacja mikropęknięć następuje głównie na powierzchni powłoki, zaś granice między warstwami zmieniają kierunki propagacji mikropęknięć i zwiększają trwałość mechaniczną powłoki: powłoka zużywa się niejako warstwowo – rys.25.a oraz rys.26 [Holl95].

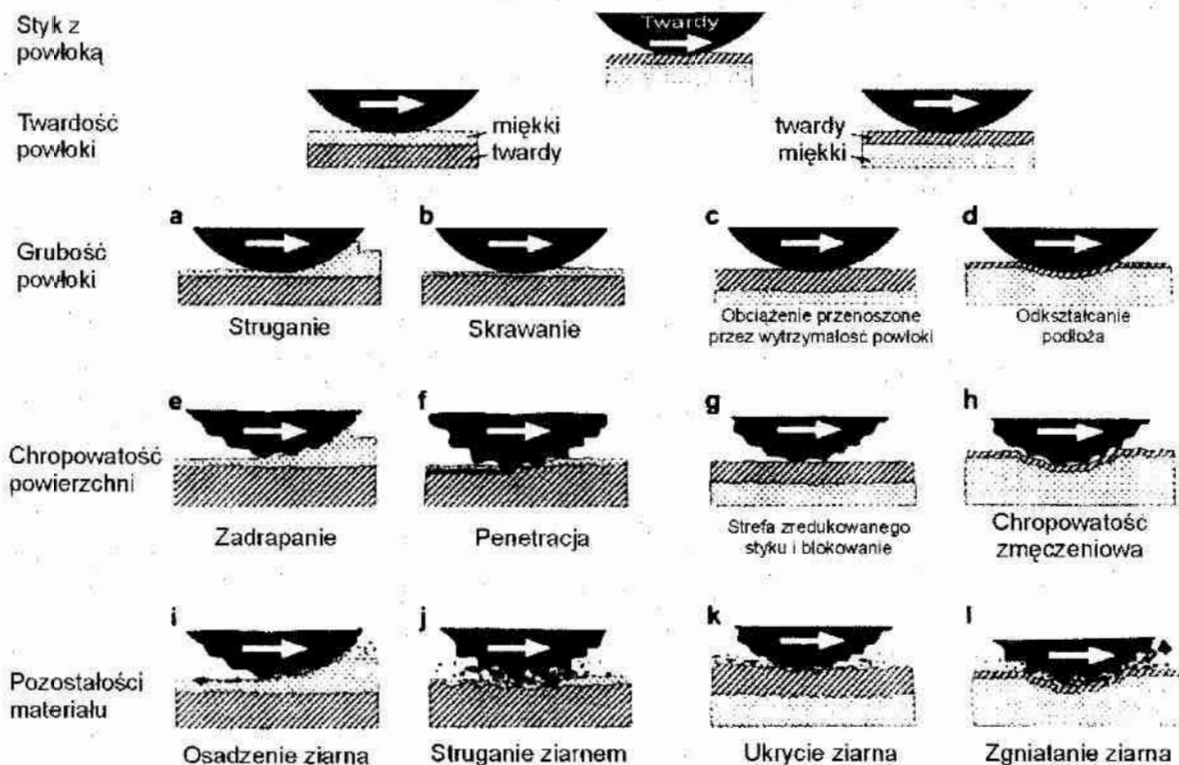


Rys.26. Mechanizm zużywania się wielowarstwowych powłok ceramicznych [Holl95]

Dobierając powłokę należy brać pod uwagę parę trącą, czyli współpracujący ze sobą zespół. Podczas pracy, w przypadku złego doboru pary trącej, może nastąpić lokalne szczepianie współpracujących powierzchni; wskutek tego może nastąpić odłamanie się części szczipionego materiału powłoki. W wyniku lokalnego szczepiania

podczas pracy na powierzchni często powstaje narost, który zazwyczaj charakteryzuje się wyższą twardością i odpornością na ścieranie niż materiały współpracujące. Ścieranie twardymi cząstkami (narostem) powoduje pojawienie się rowków i wyłobień.

Przy ciężkich warunkach pracy może wystąpić odkształcenie plastyczne. Charakterystycznym przejawem zużycia jest wówczas "zagłębienie". Odkształcenie plastyczne może wpłynąć na zwiększenie sił w strefie styku i sprzyja przez to przyspieszeniu zużycia współpracujących elementów. Można zauważyć, że w miejscach, w których występuje przerwany lub ciągły poślizg, następuje pęknięcie i wykruszenie makrocząstek. Różne mechanizmy niszczenia twardych powłok, w zależności od ich właściwości przedstawiono na rys.27 [Matt98].



Rys.27. Różne mechanizmy niszczenia twardych powłok [Matt98]

Cykliczność naprężeń mechanicznych i dynamicznych powodujących wprowadzenie dużej ilości defektów sieciowych sprzyja rozwojowi pęknięć zmęczeniowych. Struktura i właściwości warstwy wierzchniej wywierają decydujący wpływ na początkowy etap zmęczenia cieplnego, ponieważ zarodkowanie mikropęknięć w większości przypadków następuje na powierzchni elementu trącego.

Karby, wady powierzchniowe, a także powierzchniowe warstwy tlenków lub innych faz o odmiennych niż podłoże właściwościach fizykochemicznych przyspieszają zarodkowanie pęknięć.

3.5. Charakterystyka powłok użytych do badań

Dużą „popularnością” cieszą się twarde, amorficzne powłoki węglowe, określane dalej mianem DLC (Diamond Like Carbon) ze względu na swoje charakterystyczne właściwości. Wysoka twardość oraz odporność na zużycie ścierne, niski współczyn-

nik tarcia oraz chemiczna obojętność czynią z nich idealny wręcz materiał na pokrycia trących się elementów, pracujących w warunkach ograniczających lub wykluczających smarowanie [Donn96]. Jednakże wysoki stan naprężeń wewnętrznych występujący w powłokach DLC [Gril93, Puch94] w połączeniu z ich chemiczną obojętnością jest przyczyną niskiej adhezji warstw do wielu praktycznie ważnych metali, a także stali [Bewi93, Fall93]. Jest to główną przyczyną ograniczającą praktyczne zastosowanie powłok DLC. W chwili obecnej nie jest możliwe wytwarzanie powłok DLC grubszych niż kilka mikrometrów, gdyż następuje ich oddzielanie (odpryskiwanie) od podłoża [Kuli97].

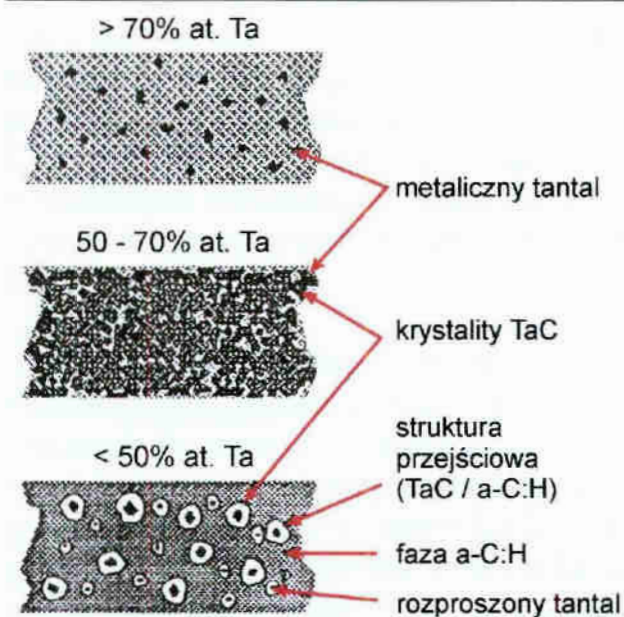
Jednym ze sposobów rozwiązania problemu niskiej adhezji powłok DLC jest dodanie do powłok niewielkich ilości azotu [Fran92] lub węglilotwórczego metalu [Bewi93], co powoduje zmniejszenie naprężeń wewnętrznych i jednocześnie zwiększenie adhezji, przy praktycznie niezmiennych właściwościach tribologicznych. Powłoki DLC z pewną zawartością węglilotwórczego metalu, określane często mianem Me-C:H (gdzie Me – W [Bewi93, Hofm95], Ti [Czyż00, Krum99, Kuli97, Kuli98], Ta [Dimi91], Fe [Luit95], Cr [Luno95], Zr [Prec97], Nb [Prec97]), wytwarzane w temperaturze poniżej 200°C, mają bardzo dobre właściwości mechaniczne i tribologiczne, przy czym w znacznym stopniu zależą one od zawartości metalu [Deng94, Deng95, Hofm95, Gris95, Kuli98, Luit95, Voev95]. Powłoki Me-C:H można wytwarzać metodami reaktywnego rozpylania magnetronowego d.c. [Bewi93, Czyż00, Deng94, Deng95, Fran92, Hofm95, Voev95], reaktywnego rozpylania r.f. [Dimi87, Dimi91] oraz katodowego odparowania łukowego [Ecke95, Luno95]. W procesach rozpylania magnetronowego jako gazu reaktywnego używa się najczęściej acetylenu lub metanu. Mechanizm procesu wytwarzania powłok Me-C:H metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego nie jest jeszcze w pełni wyjaśniony. W pracy [Bewi93] autorzy wskazują dwa czynniki, odgrywające decydującą rolę w procesie:

- stosując atmosferę gazową złożoną z argonu i acetylenu, w wyniku zatrucia targetu z jego powierzchni rozpylane są metal i węgiel. Ponieważ „uwodorniony” węgiel jest słabo związany z targetem, będzie on w sposób ciągły osadzany i rozpylany. Mechanizm ten powoduje wzrost szybkości nanoszenia powłoki w zakresie relatywnie wysokich zawartości acetylenu w atmosferze roboczej,
- drugim mechanizmem jest kondensacja na podłożu amorficznego węgla (a-C:H) bezpośrednio w wyniku polimeryzacji węgla z plazmy.

Efektywna szybkość nanoszenia warstwy Me-C:H jest wynikiem nałożenia się wyżej opisanych procesów, przy czym mechanizm opisany w pierwszym punkcie odgrywa decydującą rolę.

Z analizy literatury wynika, że najlepsze właściwości powłoki Me-C:H wykazują przy zawartości metalu w granicach 10-20% at [Czyż00]. Jednocześnie mało jest informacji dotyczących powłok o zawartości metalu mniejszej niż 10% at.

Mikrostrukturę powłok Me-C:H tworzy amorficzna matryca węglowa z nanokrystalicznymi wtrąceniami węglików rozpylanego metalu, lub w przypadku metalu nie tworzącego węglików – czystego metalu. Schemat takiej struktury, dla powłoki Ta-C:H, przedstawiony w pracy [Gris93], pokazano na rys.28.



Rys.28. Schemat mikrostruktury warstwy Ta-C:H, struktura przejściowa TaC/a-C:H zawiera fazę pseudowęglkową [Gris93]

Powłoki Me-C:H stosuje się do pokrywania soczewek okularowych i instrumentów optycznych, kół zębatych, elementów łożysk tocznych i ślizgowych, tłoków, narzędzi do obróbki plastycznej na zimno materiałów nieżelaznych [Taub94], trzpieni napędów magnetofonowych i magnetowidowych [Matt94] oraz innych części maszyn, w których należy ograniczyć lub wyeliminować czynnik smarujący. Ponadto wykorzystuje się je do ochrony przed korozją, pasywacji zbiorników i rur, jako dielektryczne i przewodzące ciepło warstwy dla urządzeń elektronicznych [Deng95], a także jako powłoki dekoracyjne [Hofm95].

Podobnie wysokie właściwości tribologiczne jak powłoki węglowe i Me-C:H wykazują powłoki azotku węgla CN_x . Wytworzone po raz pierwszy pod koniec lat siedemdziesiątych [Cumo79], zostały ponownie „odkryte” w 1989r., kiedy to Liu i Cohen [Liu89, Liu90] przedstawili matematyczny model, na podstawie którego można wnioskować o istnieniu metastabilnego związku azotku węgla $\beta-C_3N_4$, analogicznego w swojej strukturze do $\beta-Si_3N_4$, z krótkimi, kowalencyjnymi wiązaniami C-N. Związek taki, z uwagi na wysoki moduł ściśliwości, może wykazywać twardość wyższą od diamentu oraz posiadać porównywalne z diamentem właściwości tribologiczne.

Powłoki azotku węgla wytwarza się metodami: reaktywnego rozpylania magnetronowego [Chen93, Czyż96, Czyż98-1, Frie97, Kola94, Kola95, Li94, Li95, Mats94, Prec96-2, Sjö94, Wang95], reaktywnego rozpylania r.f. [Hrdi95, Kuma95, Webe93], rozpylania triodowego d.c. [Novi95], aktywowanego plazmą chemicznego osadzania z fazy gazowej [Durr95, Frei95, Gril92, Vepř95], kondensacji z wiązki jonów [Ogat94], naporowywania z aktywacją mikrofalami [Bous95] i odparowania łukowego [Novi95, Wang95]. Wytworzone powłoki mają z reguły strukturę dwufazową, z bardzo mocno zdyspersowaną fazą zbliżoną do C_3N_4 , rozproszoną w amorficznej matrycy typu C_xN_y , z przewagą wiązań typu π . Uzyskiwane zawartości azotu w warstwie zawierają się w granicach od 13,2% at. [Novi95] do 60,87% wag. [Vepř95], co odpowiada dokładnie stechiometrii związku C_3N_4 . Praktycznie udaje się jednak wprowadzić do powłoki maksymalnie 30÷40% at. azotu.

Najwyższą twardość powłoki CN_x o stosunku C/N=0,6÷0,7, wynoszącą 48÷64 GPa, uzyskali autorzy pracy [Ogat94], ale z reguły jest ona na poziomie 20÷25 GPa [Frei95, Kola95, Novi95, Wang95, Webe95, Vepř95]. Właściwości tribologiczne warstw CN_x są słabo zbadane [Fend98, Li94, Maru96, Wang95]. Pewne informacje można znaleźć w pracach [Chen93, Hrdi95] oraz w literaturze tam

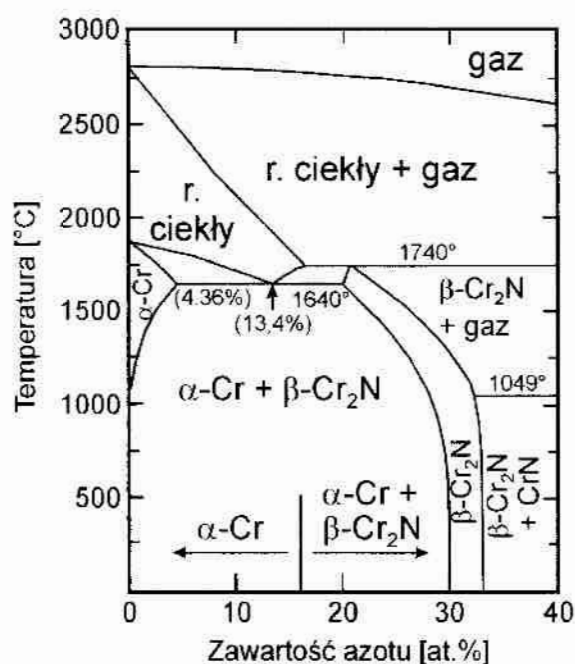
cytowanej, w której podaje się, że współczynnik tarcia suchego w stosunku do stali łożyskowej wynosi odpowiednio 0,2 i 0,4÷0,6. W niektórych pracach [Li94, Hrdi95] podkreśla się, że pomimo wyższego współczynnika tarcia odporność zużycie warstw CN_x jest wyższa niż węglowych warstw diamentopodobnych (DLC), otrzymywanych w podobnych warunkach. Obecnie warstwy CN_x znalazły zastosowanie do pokrywania twardych dysków [Hrdi95], gdzie ich właściwości okazują się być lepsze, niż warstw DLC [Bhus94].

W światowej literaturze naukowej dotyczącej problematyki twardych powłok można spotkać ostatnio dużo prac poświęconych badaniom – wydawałoby się powszechnie znanego – azotku chromu CrN [Bros99, Hurk99, Rebh99, Stoc99]. Powłoki te, znane ze swojej wysokiej twardości, niskiemu współczynnikowi zużycia, a także ze swojej dobrej odporności korozyjnej [Cunh98, Hetm96] oraz odporności na utlenianie, są konkurencyjne w stosunku do azotku tytanu. Stąd ich szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym i chemicznym. Są też stosowane jako pokrycia narzędzi skrawających i narzędzi do obróbki plastycznej na zimno, do obróbki metali nieżelaznych (np. Cu, Al, Ni, Ti). Dobre wyniki uzyskuje się również w przypadku pokrywania form do ciśnieniowego odlewania Zn i Al oraz ich stopów [Navi95, Navi97].

Powłoki, które określa się mianem warstw azotku chromu są w rzeczywistości mieszaniną faz:

- CrN o sieci regularnej ściennie centrowanej o zawartości 21,7% at. azotu,
- Cr_2N o sieci heksagonalnej i zmiennej zawartości azotu w zakresie 9,3÷11,9% at.,
- Cr o sieci regularnej przestrzennie centrowanej.

Układ azot – chrom, zaproponowany w pracy [Rebh99] przedstawiono na rys.29.



Rys.29. Układ azot – chrom, zaproponowany w pracy [Rebh99]

Autorzy pracy [Meun98], którzy badali powłoki azotku chromu wytwarzane metodą rozpylania magnetronowego zauważyli, że w powłokach dominuje tylko jedna z ww faz. O tym, która faza dominuje w powłoce decyduje zawartość azotu w atmosferze. W zakresie 0÷2% azotu w atmosferze, główną fazą w wytwarzanej powłoce był czysty chrom. Gdy zawartość ta wzrosła do 12%, to w powłoce dominowała faza Cr_2N , natomiast powyżej 18% dominowała faza CrN. Zauważono również, że wyniki analizy składu fazowego warstwy wierzchniej powłoki azotku chromu nie odpowiadają wynikom analiz „wnętrza” samej powłoki. Stąd wniosek, że skład fazowy powłoki uzależniony jest od głębokości.

Przy zawartości 70% i więcej azotu w atmosferze, wewnątrz powłoki występuje struktura amorficzna, jednocześnie badania powierzchni warstwy wykazały istnienie fazy CrN.

Właściwości mechaniczne powłok azotku chromu są uzależnione od bardzo wielu czynników. Do podstawowych należałoby zaliczyć rodzaj oraz parametry procesu wytwarzania [Cunh99], rodzaj podłoża oraz stan jego powierzchni. W pracy [Coss96] przedstawiono wyniki badań właściwości twardych powłok chromu, domieszkowanych azotem, wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego na stal nierdzewną, w zależności od temperatury osadzania i stosunku zawartości N/Cr w warstwie. Maksymalną mikrotwardość (35GPa) uzyskano przy $T=300^{\circ}\text{C}$ i zawartości azotu $N=7\%$, natomiast najmniejsze zużycie, niezależne od temperatury wytwarzania uzyskano, gdy zawartość azotu była mniejsza od 5%.

Dodatkowo, stosując po procesie wytwarzania powłok CrN ich wyżarzanie, w temperaturach nieco wyższych od tych, które stosowano w procesie PVD, można zmniejszyć naprężenia wewnątrz powłoki [Alme99].

Azotek tytanu TiN należy do grupy azotków metali przejściowych, krystalizujących w strukturze B1 (NaCl). Powłoki azotku tytanu TiN wytwarza się metodą odparowania łukowego [Lin94, Münz95, Musi93, Sue90, Zhen00], reaktywnego rozpylania magnetronowego [Ajay92, Efeo93, Grön92, Hult95, Maru96, Stob95], reaktywnego rozpylania r.f. [Herr93, Jone00, Joua93, Pang92, Pang94], rozpylania triodowego d.c. [Sulo86], reaktywnego natryskiwania plazmowego [Koba00], a także chemicznego osadzania z fazy gazowej [Perr00] oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego laserem [Silv94, Silv94-1].

Ze względu na swoje wysokie właściwości tribologiczne, tj. wysoką twardość oraz duży współczynnik odporności na zużycie jest od dawna powszechnie stosowaną powłoką na pokrycia zwłaszcza narzędzi skrawających, zwiększając znacznie ich żywotność [Naka77].

W literaturze jest podawanych wiele różnych wartości jako wartość twardości powłok azotku tytanu. Większość z nich zawiera się w przedziale $2000\div 2500\ \mu\text{HV}$, chociaż twardości do $3500\ \mu\text{HV}$ są również podawane. Tak duży rozrzut nie jest zaskoczeniem, ponieważ twardość powłoki zależy od wielu czynników, takich jak: grubość, porowatość, występowanie mikroszczelin, rodzaj mikrostruktury, a także od stanu podłoża i metod wytwarzania powłoki. Osobnym problemem jest tutaj sam sposób pomiaru mikrotwardości cienkiej powłoki i interpretacji wyników uzyskanych przy tego typu pomiarach.

Twardość TiN w wysokich temperaturach jest rzadko podawana w literaturze [Wall89] i istnieją tutaj duże rozbieżności, np. [Münz85] pokazuje, że twardość powłok TiN jest prawie stała aż do temperatury 600°C . Przeciwnie, autorzy pracy [Quin87] dowodzą, że twardość TiN w temperaturze 0°C wynosi $2300\ \mu\text{HV}$ i liniowo maleje do $600\ \mu\text{HV}$ w temperaturze 1000°C .

Stechiometryczny azotek tytanu ma złotą barwę, która w połączeniu z małą ścieralnością i dużą twardością stanowi czynnik warunkujący zastosowanie go jako dobrej powłoki dekoracyjnej [Rand88, Mina97].

4. Tezy i zakres pracy

Elementy trące decydują o zakresie obciążeń i trwałości maszyny oraz jej poszczególnych zespołów. Skojarzenia trące stanowią albo konstrukcję wykonaną ze specjalnych materiałów i powłok, które pozwalają na osiągnięcie założonego współczynnika tarcia, albo wyrób z powszechnie stosowanych materiałów konstrukcyjnych, stykających się ze sobą w procesie eksploatacji pod wpływem dynamicznych obciążeń, które nie zawsze można prognozować.

W ostatnich latach opracowano cały szereg powłok, charakteryzujących się niskim współczynnikiem tarcia i wysoką odpornością na zużycie w warunkach tarcia suchego, zatem korzystną wydaje się możliwość zastosowania ich jako pokrycia elementów łożyskowań, zwłaszcza pracujących w warunkach utrudniających lub uniemożliwiających smarowanie. Odrębnym problemem jest tu sam proces wytworzenia danej powłoki, bowiem temperatura podłoża w trakcie procesu nie powinna przekroczyć 180°C, np. gdy pokrywane są obrobione cieplnie elementy łożysk wykonanych ze stali łożyskowych. Prowadzone od lat badania w Środowiskowym Laboratorium Techniki Próżniowej Politechniki Koszalińskiej, a zwłaszcza w Katedrze Inżynierii Materiałowej dowodzą, że można w niskotemperaturowych procesach PVD wytworzyć powłoki o wysokich właściwościach tribologicznych.

Wyniki analizy literatury oraz eksperymentalnych tribologicznych badań własnych dowodzą, że procesy tarcia i zużycia można podzielić na dwa rodzaje: dopuszczalne (normalne zużycie) i niedopuszczalne (zjawiska patologiczne). Proces przejścia z jednego rodzaju zużycia do drugiego dla danego skojarzenia elementów trących następuje w wyniku przekroczenia granicznych warunków pracy, wyrażanych przez siłę nacisku, prędkość względną i temperaturę współpracujących elementów trących. Ustalenie tej granicy dla konkretnych skojarzeń par trących oraz jej zależności od warunków występujących w strefie kontaktu tarciovego może umożliwić określenie zakresu ich zastosowań praktycznych.

Uwzględniając powyższe przyjęto następujące tezy pracy:

- 1. Niskotemperaturowe metody PVD pozwalają na wytworzenie powłok o takich cechach, które zapewniają wysoką odporność na zużycie w warunkach tarcia suchego w zakresie zastosowanego obciążenia węzła trącego. Istnieje zatem możliwość wykorzystania tych powłok jako pokrycia antyzużyciowe elementów łożysk pracujących w warunkach utrudniających lub uniemożliwiających smarowanie.*
- 2. Właściwości tribologiczne powłok zależą przede wszystkim od ich składu chemicznego i struktury, natomiast nie zależą w istotny sposób od metody PVD wytwarzania powłok. W związku z tym istniałaby możliwość prognozowania zachowań tribologicznych powłok o ściśle określonym składzie chemicznym i strukturze, wytworzonych różnymi metodami PVD w oparciu o badania laboratoryjne powłok, otrzymanych tylko jedną z tych metod PVD.*

W trakcie własnych badań wstępnych określano wpływ parametrów technologicznych procesów wytwarzania powłok na ich strukturę oraz właściwości mechaniczne. **Badaniom poddano wybrane powłoki węglowe, tj. uwodornionego amorficznego węgla a-C:H, azotku węgla CN_x oraz polimerowe warstwy węglowe domieszkowane metalem Me-C:H, gdzie jako metal stosowano cyrkon, wolfram i niob. Z powłok azotkowych badano powłoki azotku tytanu TiN oraz azotku chromu CrN.** Wybór takiego rodzaju powłok uzasadniony był faktem, że powłoki te są szeroko stosowane i wykorzystywane jako pokrycia zwiększające odporność na zużycie różnego rodzaju narzędzi, a także elementów konstrukcyjnych.

Powłoki wytwarzane „tradycyjnie” w wysokotemperaturowych procesach PVD są dosyć dobrze poznane i szeroko opisane w literaturze, dlatego zdecydowano się na wytwarzanie powłok w temperaturach nie przekraczających $180^\circ C$, co tym samym znacznie zwiększyło wartość poznawczą prowadzonych prac. Dodatkowym kryterium wyboru był fakt, że technologie wytwarzania tego typu powłok w niskotemperaturowych procesach PVD opracowano także w Środowiskowym Laboratorium Techniki Próżniowej Politechniki Koszalińskiej.

Do właściwych badań, wykonywanych w trakcie realizowania niniejszej pracy wytypowano następujące powłoki: a-C:H, CN_x , Zr-C:H, CrN, TiN, które stanowią dobrą reprezentację powłok szeroko obecnie badanych pod kątem możliwości ich wykorzystania w skojarzeniach tribologicznych. Wszystkie powłoki wytworzono na jednym urządzeniu dwoma najczęściej stosowanymi metodami wytwarzania, tj. metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS) oraz katodowego odparowania łukowego (CAPD), co pozwoliło na określenie wpływu charakterystycznych cech każdej z metod wytwarzania na właściwości powłok.

Zakres analiz i eksperymentów, wynikający z przyjętej tezy, obejmował następujące zagadnienia:

- wytworzenie metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD) oraz reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS) wybranych powłok twardych, o zbliżonym do siebie w ramach każdego rodzaju powłoki składzie chemicznym, strukturze oraz właściwościach mechanicznych,
- przeprowadzenie kompleksowych badań struktury, składu chemicznego oraz właściwości mechanicznych uzyskanych powłok,
- przeprowadzenie badań tribologicznych wytworzonych powłok. Mając na uwadze zwiększenie porównywalności wyników badania zachowania się różnych powłok w węzłach tarcia, wszystkie badania tribologiczne przeprowadzono w jednakowych warunkach zewnętrznych (temperatura otoczenia i wilgotność względna powietrza) i w jednakowym zakresie obciążeń węzła trącego oraz skojarzenia z materiałem przeciwpróbki. W badaniach tribologicznych, mając na uwadze wskazanie zakresu zastosowań powłok jako pokryć elementów łożyskowych, zastosowano stały iloczyn nacisku oraz prędkości linowej próbki $L \times v = \text{const}$. Jako przeciwpróbek do badań tribologicznych użyto kulek stalowych ze stali ŁH15 oraz ceramicznych z Al_2O_3 oraz Si_3N_4 . Taki dobór materiałów kulek wynikał ze znacznego zróżnicowania ich twardości,
- dyskusję uzyskanych wyników badań oraz opracowanie wniosków końcowych.

5. Badania własne

5.1. Wytwarzanie twardych powłok

5.1.1. Przygotowanie próbek (podłoża)

Materiałem wykorzystanym na podłoża, przeznaczone do pokrycia wybranymi rodzajami twardych powłok, była stal łożyskowa ŁH15, o składzie chemicznym zgodnym z Normą Polską PN-53/H-84041. Procentowe zawartości poszczególnych składników stali ŁH15 przedstawiono w tabelicy 4.

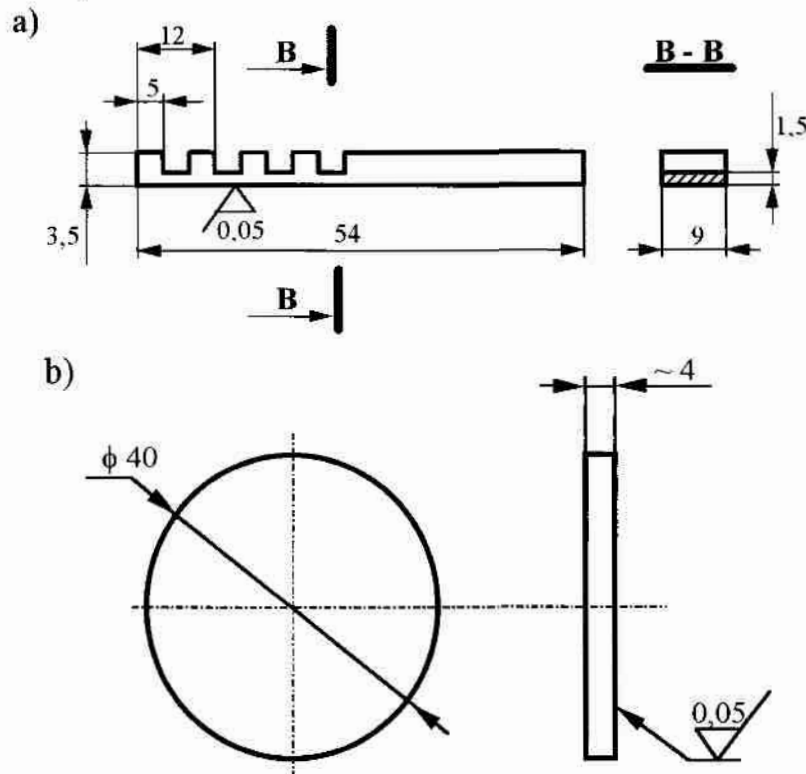
Tab.4. Skład chemiczny stali ŁH15

Pierwiastek	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Ni+Cu
Zawartość [%]	0,95 ÷ 1,1	0,2 ÷ 0,4	0,15 ÷ 0,35	max. 0,027	max. 0,02	1,3 ÷ 1,65	max. 0,3	max. 0,25	max. 0,5

Stal ta wytwarzana jest z półwyrobów hutniczych wyżarzanych zmiękczająco, o jednorodnej strukturze drobnoziarnistego sferoidalnego cementytu w ferrytycznej osnowie.

W celu realizacji założonych badań przygotowano dwa rodzaje próbek:

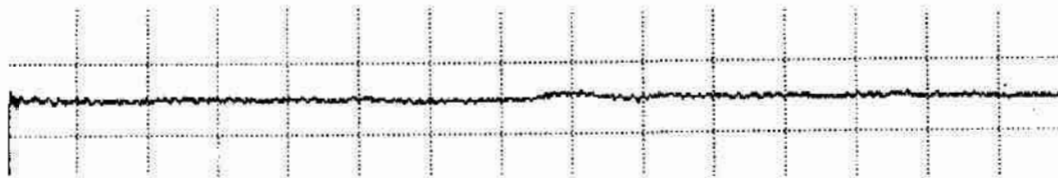
- z karbami, dla wykonania przełomów w celu późniejszych obserwacji morfologii warstw na mikroskopie skaningowym oraz analiz składu chemicznego i fazowego (rys.30.a),
- w kształcie krążków do badań właściwości tribologicznych, adhezji oraz twardości warstw (rys.30.b).



Rys.30. Kształt i wymiary próbek użytych do badań, a – próbka z karbami, b – próbka okrągła

Próbki po cięciu z prętów zostały przeszlifowane, a następnie obrabione cieplne w sposób typowy dla wyrobów ze stali łożyskowej LH15. Wykonano hartowanie z temperatury 840°C i chłodzenie w oleju oraz następne odpuszczanie w temperaturze 180°C przez czas 1 godz. z chłodzeniem na powietrzu. W celu uniknięcia możliwości odwęglenia i utlenienia, proces nagrzewania podczas hartowania realizowano w piecu z atmosferą ochronną. Po takiej obróbce cieplnej stale łożyskowe mają strukturę nisko-odpuszczonego martenzytu drobnoiglastego z równomiernie rozmieszczonymi drobnymi ziarnami cementytu stopowego i wykazują twardość 62 ± 1 HRC.

Kolejnym etapem przygotowania podłoży było ich szlifowanie, a następnie docieranie mechaniczne. Ostatnim etapem było polerowanie mechaniczne próbek przy użyciu wodnej zawiesiny tlenku glinu Al_2O_3 . Po wszystkich etapach przygotowania powierzchnie próbek optycznie były bardzo gładkie, pozbawione wszelkich rys. Ponieważ gładkość powierzchni podłoży ma bardzo duży wpływ na adhezję powłok do podłoży, a co za tym idzie - na właściwości uzyskiwanych powłok [Prec90, Subr93-1], zmierzono chropowatość powierzchni na profilometrze Hommel Tester T-2000. Uzyskane wartości były na poziomie $R_a < 0,01 \mu m$ (rys.31).

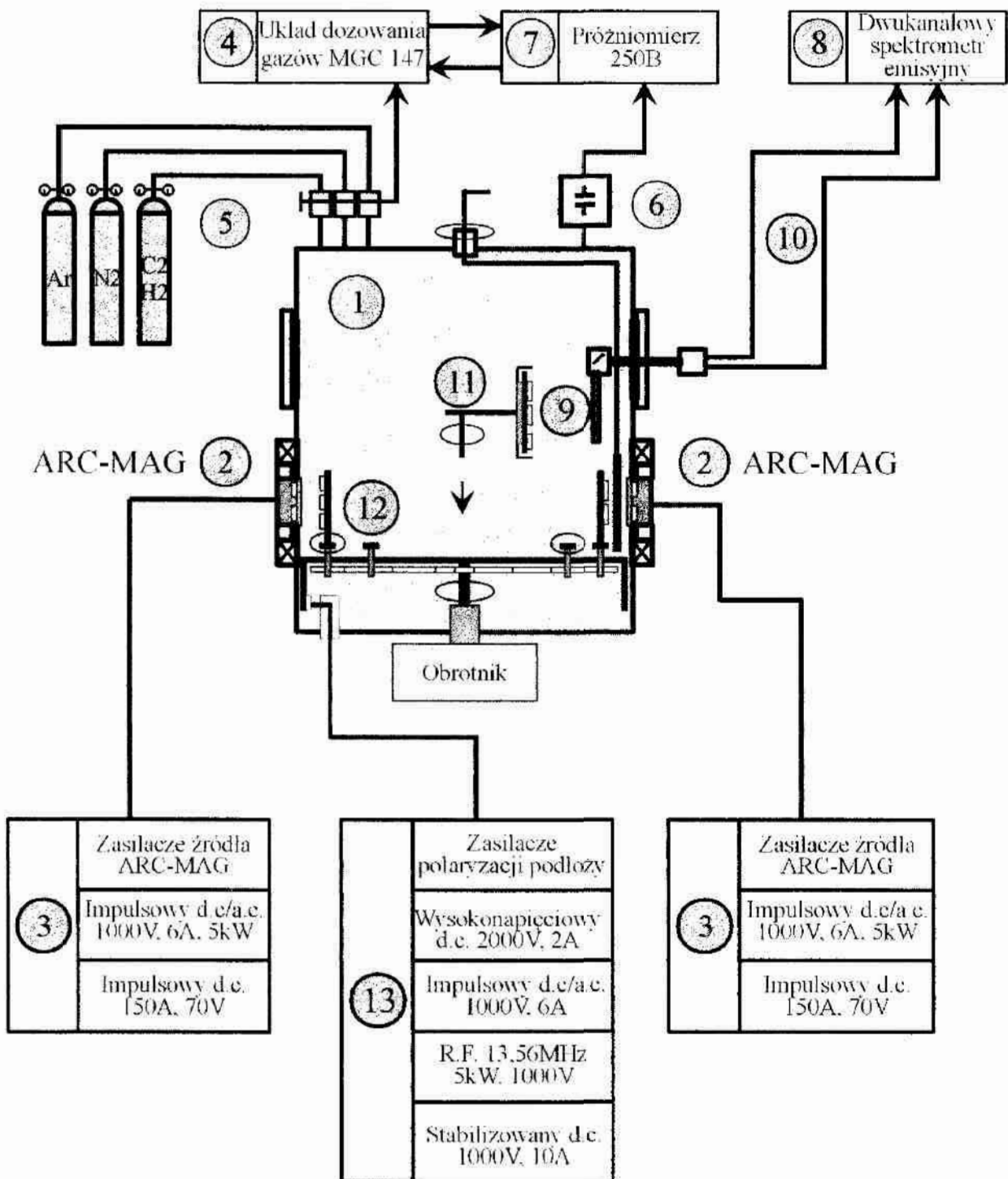


Rys.31. Profilogram powierzchni próbki wykonanej ze stali LH15, \downarrow VV 10 mm = 1 μm ,
 \rightarrow VH 10 mm = 100 μm

5.1.2. Stanowisko technologiczne do wytwarzania powłok

Urządzenie wykorzystane do wytworzenia twardych powłok niskotemperaturowymi metodami reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS – Reactive Magnetron Sputtering) oraz katodowego odparowania łukowego (CAPD – Cathodic Arc Plasma Deposition) schematycznie przedstawiono na rys.32 [Czyż98].

Komora próżniowa (1) (700×800 mm), z czterema kołnierzami $\phi 150$ do montażu źródeł planarnych, odpompowywana jest przez klasyczny układ pompy dyfuzyjnej (PDO 6000) i pompy obrotowej (BW63). Komora wyposażona jest w dwa źródła ARC-MAG (2), pracujące zamiennie jako konwencjonalne lub nie zrównoważone magnetrony płaskie ($\phi 100$ mm), bądź jako źródła łukowe z łukiem swobodnym lub sterowanym. Źródła ARC-MAG zasilane są zasilaczami impulsowymi (3), co pozwala w znacznym stopniu ograniczyć niekorzystne efekty wyładowań łukowych, pojawiających się przy reaktywnym rozpylaniu magnetronowym oraz w pewnym stopniu efekt "mikrokropel" występujący przy katodowym odparowaniu łukowym. Dalsze ograniczanie efektu "mikrokropel" uzyskuje się stosując metodę łuku sterowanego lub kontrolowanego. Układ dozowania gazów (4) (MGC 147) wraz z przepływomierzami (5) oraz głowicą typu BARATRON (6) i próżniomierzem 250B (7) firmy MKS Instruments pozwalają na dokładną kontrolę składu atmosfery roboczej (do czterech gazów jednocześnie) oraz stabilizację zadanego ciśnienia roboczego. Zastosowanie zaworu dławiącego (nie pokazano na rysunku) między komorą roboczą a wlotem pompy dyfuzyjnej pozwala na stabilną pracę urządzenia w zakresie ciśnień 10^{-2} do 10^{-3} Pa.



Rys.32. Schemat urządzenia wykorzystanego do wytwarzania cienkich warstw metodami reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS) i katodowego odparowania łukowego (CAPD) [Czyż98]

Do kontroli procesów wytwarzania powłok zastosowano dwukanałowy spektrometr emisyjny (8) do ciągłej analizy plazmy. Jeden kanał umożliwia kontrolę promieniowania w określonym zakresie długości fali poprzez zastosowanie odpowiednich filtrów optycznych. Drugi kanał wyposażono w monochromator o zdolności rozdzielczej 1nm w przedziale 200÷800 nm. Strumień świetlny przekazywany jest do

spektrometru poprzez kątowy układ optyczny (9) i elastyczne światłowody kwarcowe (10).

Do wytwarzania powłok na małych próbkach zastosowano odizolowany, obrotowy względem osi komory uchwyt podłoży (11) z układem nagrzewania i chłodzenia (wodnego), pozwalający utrzymywać i kontrolować temperaturę w zakresie 20-300°C. Komorę wyposażono również w planetarny uchwyt podłoży (12) pozwalający na umieszczenie pokrywanych elementów w 25-ciu obrotowych gniazdach w przypadku rozpylania magnetronowego lub 14-tu obrotowych gniazdach w przypadku katodowego odparowania łukowego. Obydwa uchwyty podłoży mogą być polaryzowane zasilaczami (13) o napięciu stałym d.c., impulsowym d.c./a.c. i wysokiej częstotliwości r.f. (13,56 MHz) do wartości $U=1500V$. Komora wyposażona jest również w dwa grzejniki radiacyjne o mocy 1,5 kW każdy.

5.1.3. Parametry technologiczne procesów wytwarzania powłok

Podłoża przed procesem wytwarzania powłok były wstępnie oczyszczane poprzez mycie w roztworach alkalicznych (ze wspomaganie ultradźwiękowym) i w parach rozpuszczalników organicznych. Po wstępnym oczyszczeniu podłoża były mocowane wewnątrz komory roboczej.

Typowy proces wytwarzania powłok zawierał następujące po sobie operacje:

- odpompowanie komory do ciśnienia $3 \times 10^{-3} Pa$,
- nagrzewanie radiacyjne podłoży do temperatury około 150°C,
- czyszczenie jonowe podłoży w wyładowaniu jarzeniowym. Przy wytwarzaniu powłok metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS) podłoża były oczyszczane i nagrzewane jonowo w plazmie wyładowania jarzeniowego argonu przy zastosowaniu wzbudzenia stałoprądowego d.c. W przypadku wytwarzania powłok metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD) podłoża były oczyszczane i nagrzewane jonowo w plazmie wyładowania jarzeniowego argonu przy zastosowaniu wzbudzenia wysoką częstotliwością (r.f.- 13,56 MHz) oraz dogrzewane i czyszczone jonami materiału targetu i jonami argonu, wytwarzanymi w plazmie wyładowania łukowego. Temperatura podłoży po czyszczeniu jonowym wynosiła około $\sim 170^{\circ}C$,
- wytworzenie cienkiej przejściowej warstwy metalu, o grubości zazwyczaj $0,2 \mu m$,
- wytworzenie warstwy przejściowej ze wzrastającym natężeniem przepływu gazu roboczego,
- wytworzenie właściwej powłoki, przy zadanym składzie atmosfery roboczej i napięciu polaryzacji, do uzyskania grubości $\sim 2 \mu m$,
- studzenie podłoży w próżni w czasie minimum 60 minut.

W tabelicy 5 przedstawiono zastosowane w pracy parametry procesów wytwarzania powłok metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS), a w tabelicy 6 parametry procesów wytwarzania metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD).

Tab.5. Parametry procesów wytwarzania powłok metodą reaktywnego rozpylania magnetycznego (RMS)

Parametry procesu	a-C:H	Zr-C:H	CN _x	TiN	CrN
Ciśnienie wstępne [Pa]	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
Ciśnienie robocze [Pa]	0,5	0,35	0,5	0,3	0,3
Natężenie przepływu acetyleny C ₂ H ₂ [cm ³ min ⁻¹]	8	22	-	-	-
Natężenie przepływu azotu N ₂ [cm ³ min ⁻¹]	-	-	19	6	45
Natężenie przepływu argonu Ar [cm ³ min ⁻¹]	70	51	17	45	45
Moc wyładowania [kW]	1,2	1,5	1,25	1,5	1,5
Napięcie polaryzacji podłoża [V]	- 100	- 50	- 200	- 50	- 50
Odległość target – podłoże [cm]	8	8	8	6	8
Czas osadzania [min]	50	11	100	22	13

Tab.6. Parametry procesów wytwarzania powłok metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD)

Parametry procesu	a-C:H	Zr-C:H	CN _x	TiN	CrN
Ciśnienie wstępne [Pa]	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}
Ciśnienie robocze [Pa]	0,2	0,4	0,2	0,5	1
Natężenie przepływu acetyleny C ₂ H ₂ [cm ³ min ⁻¹]	50	200	-	-	-
Natężenie przepływu azotu N ₂ [cm ³ min ⁻¹]	-	-	40	105	120
Prąd łuku [A]	80	90	80	90	80
Napięcie polaryzacji podłoża [V]	- 100	-100	-100	-100	-100
Odległość target – podłoże [cm]	15 + obrót	15 + obrót	15 + obrót	15 + obrót	15 + obrót
Czas osadzania [min]	50	26	50	52	51

5.2. Metodyka badań twardych powłok

5.2.1. Pomiary chropowatości i profili powierzchni

Chropowatość powierzchni jest odmianą nierówności powierzchni, na ogół o niewielkich odstępach wierzchołków wzniesień. Chropowatość określa się normatywnie jako zbiór nierówności powierzchni rzeczywistej, umownie określanych jako odchyłki profilu zmierzonego od linii odniesienia w granicach odcinka na którym nie uwzględnia się odchyłek kształtu i falistości [Hebd80, Nowi91]. Do pomiarów parametrów chropowatości używa się urządzeń zwanych profilografometrami. Pomiar na tym urządzeniu polega na przejściu igły czujnika po powierzchni warstwy, na określonym odcinku, a następnie rejestracji pomiaru przez komputer.

Parametrami chropowatości powierzchni wg PN87/M-04256/02 są:

- średnie arytmetyczne odchylenie R_a profilu nierówności od linii średniej:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} |y_i| \quad (7)$$

gdzie: $|y_i|$ – wartości bezwzględne odległości punktów profilu od linii średniej na długości L odcinka pomiarowego,

- wysokość chropowatości R_z będąca średnią odległością pięciu najwyższych położonych wierzchołków nierówności od pięciu najniższych położonych punktów wgłębień na długości l elementarnego odcinka, mierzonych od linii odniesienia równoległej do linii średniej:

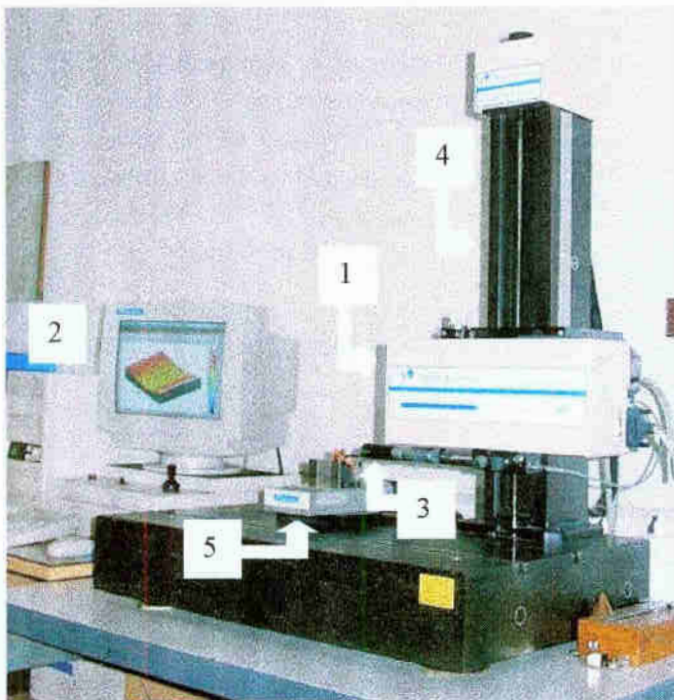
$$R_z = \frac{(R_1 + R_3 + \dots + R_9) - (R_2 + R_4 + \dots + R_{10})}{5} \quad (8)$$

- największa wysokość R_t nierówności, czyli największą odległość między dwoma liniami równoległymi do linii odniesienia, z których jedna przechodzi przez wierzchołek największego wzniesienia, a druga przez najniższy punkt wgłębienia profilu w granicach elementarnego odcinka l ,
- odstęp S chropowatości powierzchni, czyli odstęp między wierzchołkami chropowatości mierzony na długości odcinka elementarnego l .

W zależności od wartości R_a i R_z chropowatość dzieli się na 14 klas.

Pomiary chropowatości powierzchni podłoży oraz powłok wykonano na profilometrze Hommel Tester T-2000. Na każdej z próbek wykonano po trzy serie pomiarów w dwu wzajemnie prostopadłych kierunkach, rejestrując wartości R_a , R_z oraz R_t . Stosowano czujnik TK300 oraz filtr RC75%. Odcinek pomiarowy miał długość 1,5 mm, przesuw igły pomiarowej odbywał się z szybkością 0,15 mm/s.

Profile przestrzenne 3D powierzchni wytarcia powłok wykonano w Wojskowym Instytucie Techniki Panczernej i Samochodowej w Sulejówku, na profilografometrze skanującym Form Talysurf Series 2 firmy TAYLOR HOBSON, przedstawionym na rys.33. Do badań użyto standardowej, stożkowej igły diamentowej 112/2009, zakończonej promieniem $2\mu\text{m}$ i o nacisku na pełnym zakresie około $0,7 \div 1 \text{ mN}$.

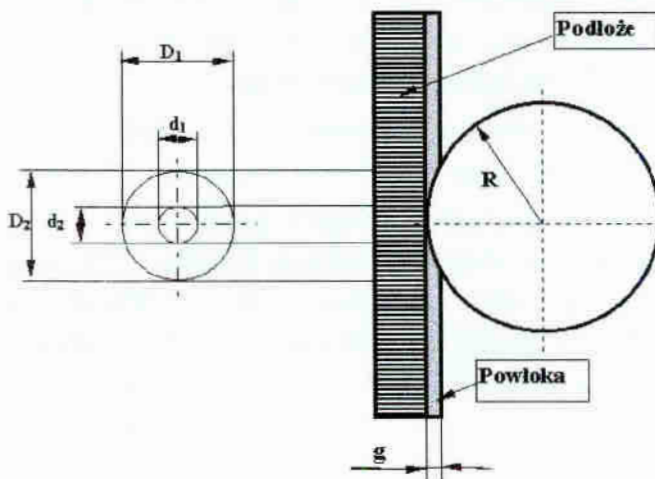


Rys.33. Profilografometr skanujący Form Talysurf Series 2 firmy TAYLOR HOBSON: 1- głowica pomiarowa 120 mm, 2 – elektroniczny moduł interfejsu + komputer, 3 – czujnik indukcyjny z wymiennym kompletem igieł pomiarowych, 4 – kolumna z ruchomym mocowaniem głowicy pomiarowej 700 mm, 5 – stół pomiarowy z silnikiem krokowym

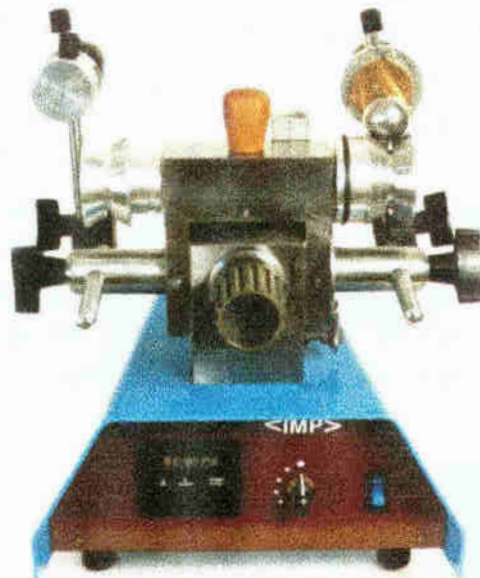
Cykl pomiarów przestrzennych obejmował 100 przejść stolika realizowanych przy stałym skoku $1,5\mu\text{m}$. Szerokość odcinka pomiarowego uzależniona była od szerokości śladu wytarcia warstwy. Wynikiem pomiarów stereometrycznych jest zbiór danych, które umożliwiają dalsze jego wielokrotne komputerowe przetwarzanie i analizę. Do przetwarzania danych wykorzystano wersję demonstracyjną programu MountainsMap Universal firmy Digital Surf, uzyskaną za pośrednictwem Internetu (www.digitalsurf.fr).

5.2.2. Pomiary grubości

Metodą, zastosowaną przez autora pracy do pomiaru grubości powłok, jest metoda oparta na zglądach Callotte. Pomiaru grubości powłoki dokonuje się na podstawie wytarcia jakie pozostawia trąca o powierzchnię powłoki kulka. Na rys.34 przedstawiono schemat układu próbki i kulki podczas wykonywania wytarcia, a na rys.35 widok urządzenia kulotester, wykorzystanego do przeprowadzenia badań.



Rys.34. Schematyczne przedstawienie wytarcia kulką, R – promień kulki, d_1 , d_2 – średnice styku powłoki z podłożem w miejscu wytarcia, D_1 , D_2 – średnice wytarcia na powierzchni powłoki, g – grubość powłoki



Rys.35. Urządzenie kulotester wykorzystane do pomiaru grubości powłok

Grubość powłoki określa się ze wzoru:

$$g = \frac{1}{2} \left(\sqrt{4 \times R^2 - d^2} - \sqrt{4 \times R^2 - D^2} \right) \quad (9)$$

gdzie:

$$d = (d_1 + d_2) / 2, \quad D = (D_1 + D_2) / 2$$

Pomiary wykonano na urządzeniu Kulotester produkcji IMP Warszawa, wykorzystując kulkę stalową hartowaną o średnicy 30 mm. Proces wycierania realizowano w taki sposób, aby średnica śladu wytarcia na powierzchni powłoki była rzędu 1 mm. Pomia-

ry średnic wytarcia wykonywano w dwu wzajemnie prostopadłych kierunkach, natomiast grubość powłoki określano jako średnią z 10-ciu wytarć. Błąd pomiaru grubości powłok, zależny od dokładności odczytu średnic wytarcia powłoki oraz styku powłoki z podłożem w miejscu wytarcia, oszacowano na $\pm 0,1 \mu\text{m}$.

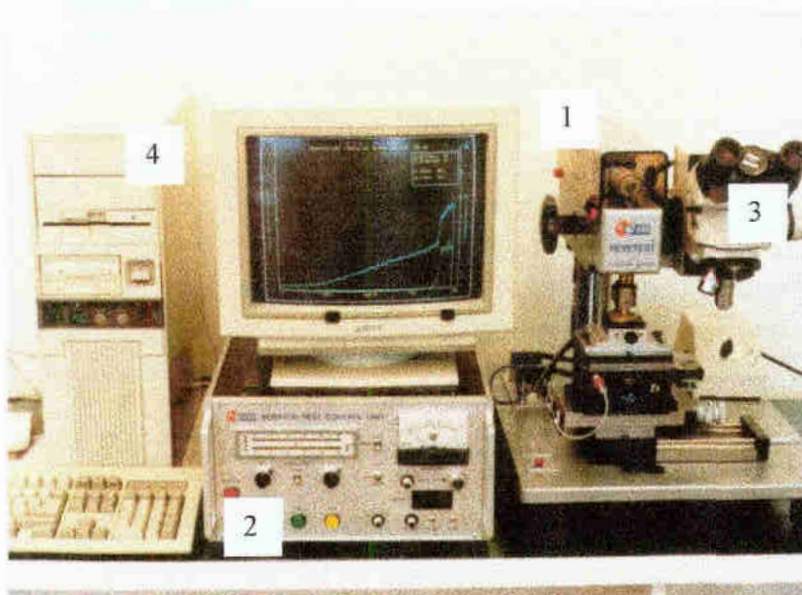
5.2.3. Pomiary adhezji

Zjawisko polegające na silnym i trwałym połączeniu warstw powierzchniowych dwóch różnych (stałych lub ciekłych) ciał (faz) doprowadzonych do zetknięcia nazywa się adhezją (łac. *adhesio* – przyleganie, przyczepność). Szczególnym przypadkiem adhezji jest kohezja, występująca przy styku jednakowych ciał. Adhezja jest wynikiem występowania sił przyciągania pomiędzy cząsteczkami stykających się ciał.

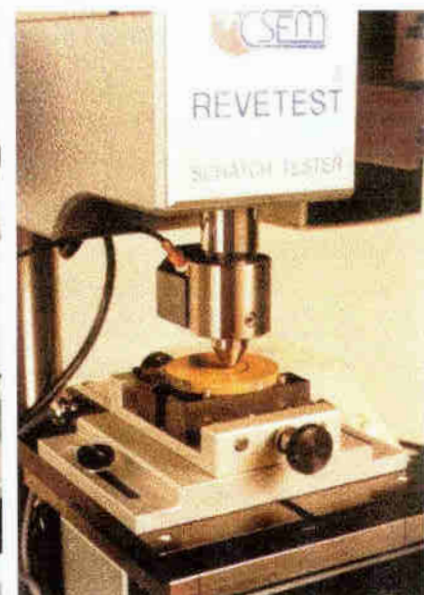
Istnieje kilka metod oceny adhezji cienkich powłok [Pawe88, Olle99]. Pomiaru adhezji twardych powłok wykonanych w procesach PVD i CVD dokonuje się najczęściej na podstawie dynamicznego testu penetracyjnego (tzw. metoda rysy). Próba ta polega na rysowaniu powierzchni podłoża z badaną powłoką stożkiem diamentowym o promieniu zaokrąglenia $200 \mu\text{m}$.

Miara adhezji warstwy jest siła krytyczna. Zgodnie z definicją, jest to siła, która powoduje usunięcie powłoki w sposób ciągły na całej długości rysy.

Najbardziej rozpowszechnionym urządzeniem, które pozwala na dokonanie pomiarów adhezji powłok do podłoża jest Scratch-Tester, szwajcarskiej firmy CSEM Revetest® [Hint93, Niem89], wykorzystany również przez autora niniejszej pracy [Walk97]. Ogólny widok urządzenia przedstawiono na rys.36, natomiast na rys.37 przedstawiono stolik z zamocowaną próbką oraz stożek diamentowy w trakcie wykonywania pomiaru.

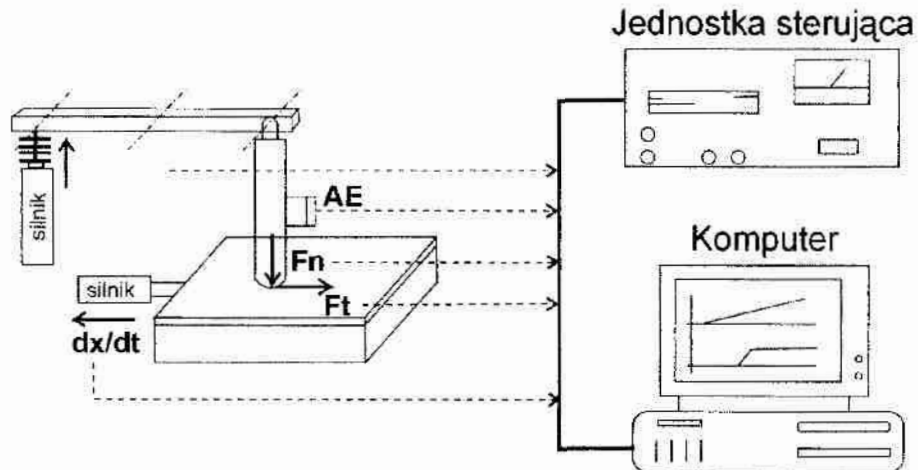


Rys.36. Ogólny widok Scratch-Testera, 1 – maszyna badawcza, 2 – panel sterujący, 3 – mikroskop, 4 – komputer PC



Rys.37. Stolik mocowania podłoża oraz stożek diamentowy w trakcie wykonywania pomiaru

Schemat ideowy pomiaru adhezji metodą rysy przedstawiono na rys.38.



Rys.38. Schemat ideowy stanowiska do pomiaru adhezji twardych powłok [Hint93]

W teście rysy przyłożona siła wzrasta w sposób ciągły w miarę przesuwania się stożka po badanej powłoce (siła osiąga wartości od 0 do 100N w czasie 1 minuty) na odcinku o długości 10 mm. Podczas zarysowywania powłoki stożkiem dokonuje się równocześnie pomiarów trzech wielkości:

- siły tarcia F_t (Friction Force),
- emisji akustycznej AE (Acoustic Emission),
- współczynnika tarcia μ (Friction Coefficient).

Wzrastające wartości tych parametrów świadczą o zużywaniu się powłoki. Scratch-Tester, współpracując z komputerem PC, pozwala na rejestrację danych i przedstawienie wyników pomiarów w postaci wykresów, przy czym mogą być one przedstawione w układzie:

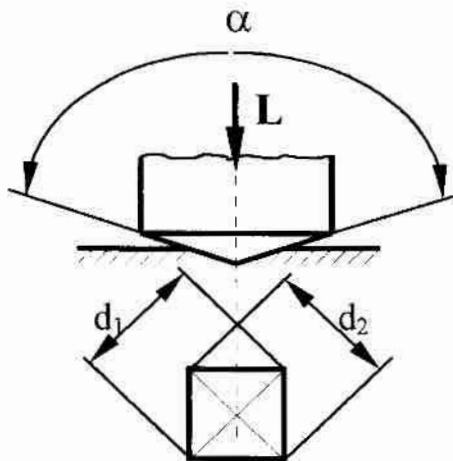
- emisja akustyczna AE – siła tarcia F_t w funkcji obciążenia,
- emisja akustyczna AE – współczynnik tarcia μ w funkcji obciążenia,
- siła tarcia F_t – współczynnik tarcia μ w funkcji obciążenia.

Wystąpienie nieciągłości powłoki w obserwowanym rowku stanowi jakościowy miernik adhezji. Ilościowym miernikiem adhezji jest tzw. obciążenie krytyczne L_c , a jego wartość jest równa wartości zastosowanego obciążenia, dla którego obserwuje się uszkodzenie powłoki. Autor niniejszej pracy do określenia ilościowego miernika adhezji przyjął wartości uzyskane z analizy zmian współczynnika tarcia oraz z obserwacji optycznych. Dokładność pomiaru siły krytycznej tą metodą oszacowano na $\pm 1,0$ N. Jako wiarygodną wartość siły krytycznej przyjęto średnią z 10-ciu pomiarów.

5.2.4. Pomiary mikrotwardości

Generalnie pod pojęciem twardości (mikrotwardości) należy rozumieć opór, jaki stawiają materiały odkształceniom plastycznym lub pęknięciom przy lokalnym oddziaływaniu na ich powierzchnie innego, twardszego materiału. Twardość, jako cecha materiałów, której nie można określić za pomocą innych wielkości fizycznych, jest wyznaczana różnymi metodami pomiarowymi. Stanowi cechę umowną, która umożliwia porównywanie odporności różnych materiałów na uszkodzenia powierzchni [Bura95].

Jedyną znormalizowaną metodą pomiaru mikrotwardości jest metoda Vickersa (PN-79/H-04361), wykorzystana również przez autora niniejszej pracy. Pomiar mikrotwardości Vickersa wykonuje się w podobny sposób jak pomiar makrotwardości Vickersa (pomiaru te różnią się jedynie zakresem stosowanych obciążeń). Polega on na wciskaniu foremnego czworokątnego ostrosłupa diamentowego o kącie dwuściennym $\alpha = 136^\circ$ w płaską i dostatecznie gładką powierzchnię przedmiotu pod obciążeniem L , prostopadłym do tej powierzchni oraz zmierzeniu (po odciążeniu ostrosłupa) przekątnych d_1 i d_2 powstałego odcisku kwadratu na badanej powierzchni. Schemat pomiaru przedstawiono na rys.39.



Rys.39. Schemat pomiaru mikrotwardości metodą Vickersa

oddziaływanie wgnębnik zostaje wgnieciony w to podłoże. Powstały odcisk ostrosłupa na powłoce posiada większą przekątną, co z kolei zmniejsza jej wyliczoną twardość. Wpływ ten jest pomijalnie mały wtedy, gdy głębokość odcisku jest mniejsza niż 1/7 grubości powłoki. Warunek ten może być spełniony poprzez zastosowanie mniejszych obciążeń. Prowadzi to do zmniejszenia średnicy odcisku, a co się z tym wiąże – do zwiększenia błędu jej odczytu. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie formuł matematycznych, wyznaczonych na podstawie modeli oddziaływań plastyczno-sprężystych w warstwie i podłożu. W pracy [Jöns84] przedstawiono model, opracowany dla pomiaru mikrotwardości powłok twardszych od podłoża.

$$H_w = H_p + \frac{H_k - H_p}{2C_{1,2} \left(\frac{a}{d}\right) - C_{1,2}^2 \left(\frac{a}{d}\right)^2} \quad (11)$$

gdzie:

H_w – mikrotwardość powłoki [GPa],

H_p – mikrotwardość podłoża [GPa],

H_k – mikrotwardość układu powłoka – podłoże [GPa],

a – grubość warstwy [m],

d – głębokość odcisku [m],

$C_1 = \sin^2 22^\circ$ - współczynnik dla przypadku: twarda powłoka na twardym podłożu,

$C_2 = \sin^2 11^\circ$ - współczynnik dla przypadku: twarda powłoka na miękkim podłożu,

Mikrotwardość Vickersa oblicza się z zależności:

$$HV = 0,1854 \times \frac{L}{d^2} \quad (10)$$

gdzie:

d - średnia arytmetyczna przekątnych odcisku w [mm] = $(d_1 + d_2) / 2$

W przypadku pomiaru mikrotwardości cienkich i twardych powłok należy uwzględnić wpływ twardości podłoża na wynik pomiaru. Wynika to z faktu, że podłoże posiada mniejszą twardość od powłoki, przez co obszar powłoki na który

Pomiary mikrotwardości powłok wykonano wykorzystując mikroskop metalograficzny Noephot 2, produkcji Carl Zeiss Jena (Niemcy), wyposażony w przystawkę Hanemanna. Pomiary wykonano stosując obciążenie wgłębnika $L = 0,64\text{N}$ dla powłok wytworzonych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS) oraz $L = 0,4\text{N}$ dla powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD). Do obliczeń mikrotwardości badanych powłok przyjęto średnią wartość przekątnej z dziesięciu odcisków. Błąd pomiaru mikrotwardości zależy głównie od dokładności odczytu wartości przekątnych odcisku oraz od dokładności pomiaru grubości powłoki. Błąd pomiaru mikrotwardości powłok oszacowano na $\pm 0,2\text{ GPa}$.

5.2.5. Badanie morfologii

Przez określanie morfologii powłok należy rozumieć ustalenie budowy wewnętrznej powłoki, określenie wielkości i kształtu ziaren oraz ich rozkładu. Morfologię powłoki określa się na podstawie obserwacji przełomu powłoki przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego.

Obserwacje przełomów oraz ocenę morfologii badanych powłok wykonano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego firmy JEOL 5500 LV (Japonia) o charakterystyce:

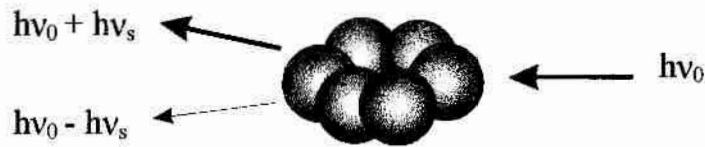
- rozdzielczość 4 nm,
- katoda wolframowa,
- napięcie przyspieszające $500\text{V} \div 30\text{ kV}$,
- prąd wiązki $10^{-12} \div 10^{-6}\text{ A}$,
- powiększenie $\times 18 \div 300000$,
- detektory elektronów wtórnych (SE), elektronów wstecznie odbitych (BE).

Obserwacje topografii śladów wytarcia na powierzchniach powłok przeprowadzono w Wojskowym Instytucie Techniki Pancernej i Samochodowej w Sulejówku, wykorzystując elektronowy mikroskop skaningowy LEO 435 VPi, o charakterystyce:

- rozdzielczość 4 nm (6 nm w trybie pracy w zmiennej próżni),
- katoda wolframowa,
- napięcie przyspieszające $300\text{V} \div 30\text{ kV}$,
- prąd wiązki $10^{-12} \div 10^{-6}\text{ A}$,
- powiększenie $\times 15 \div 300000$,
- detektory elektronów wtórnych (SE), elektronów wstecznie odbitych (BE).

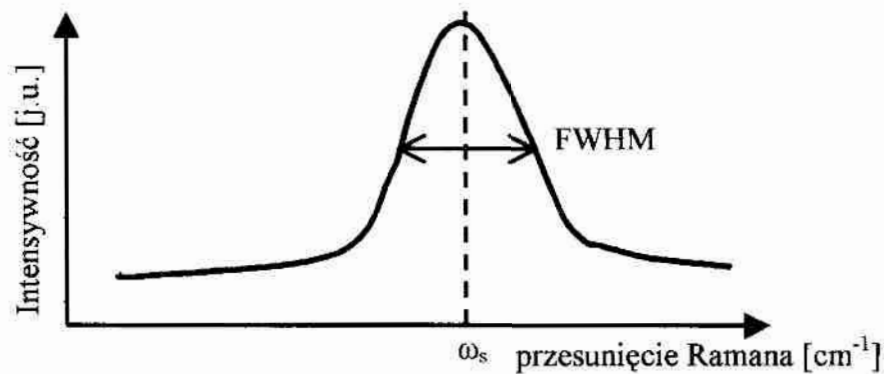
5.2.6. Badania struktury wiązań atomowych (spektroskopia Ramana)

Kiedy strumień kwantów światła o energii $h\nu_0$ (gdzie h jest stałą Plancka, a ν_0 jest częstotliwością wchodzącego światła) uderzy w cząsteczkę, większa ich część powraca z energią $h\nu_0$ z uwagi na rozproszenie sprężyste (rozproszenie Rayleigha). Dużo mniejsza część kwantów światła zostanie rozproszona w sposób niesprężysty, zmieniając się podczas tego procesu na energię oscylacyjną. Efekt ten zwany jest rozproszeniem Ramana i daje w efekcie powrót kwantów światła z energią $h\nu_0 \pm h\nu_s$, gdzie $h\nu_s$ jest przesunięciem energii związanej z właściwościami materiału uderzonej cząsteczki (rys.40).



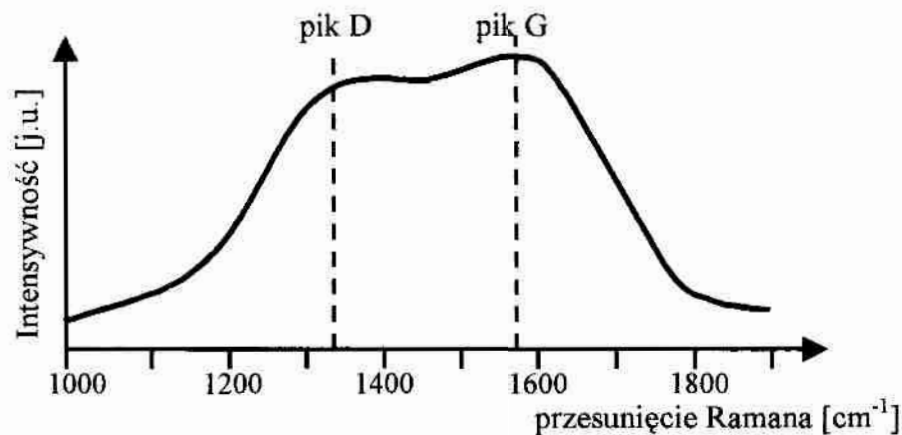
Rys.40. Zasada rozpraszania Ramana

Najbardziej popularnym sposobem wyrażania widm Ramana jest przesunięcie liczby falowej (cm^{-1}). Linia Ramana nie jest pojedynczą częstotliwością, ale rozkładem Gaussa wokół częstotliwości środkowej ω_s (rys.41).



Rys.41. Typowy kształt pikę Ramana, FWHM – Full Width at Half Maximum – pełna szerokość w połowie maksimum (szerokość połowkowa widma)

Spektroskopia Ramana stosowana jest do oceny powłok węglowych [Chen93-1, Faye94, Khri96, Khri97-1, Mößn98, Wang96]. Widmo powłok węglowych obejmuje szerokie pasma niesymetryczne w obszarze od 900 cm^{-1} do 1800 cm^{-1} . Występują w nim dwa pasma, jedno przy około 1580 cm^{-1} zwane pasmem „G” („uporządkowany grafit”) oraz drugie pasmo, w pobliżu 1350 cm^{-1} , zwane pasmem „D” („grafit nieuporządkowany”) [Sche95] (rys.42).



Rys.42. Typowy kształt widma Ramana dla warstw węglowych [Sche95]

Intensywność, położenie i szerokość pasma D można skorelować z ilością wiązań sp^3 w powłoce, natomiast pasma G – z wiązaniami sp^2 . Ocena stosunku inten-

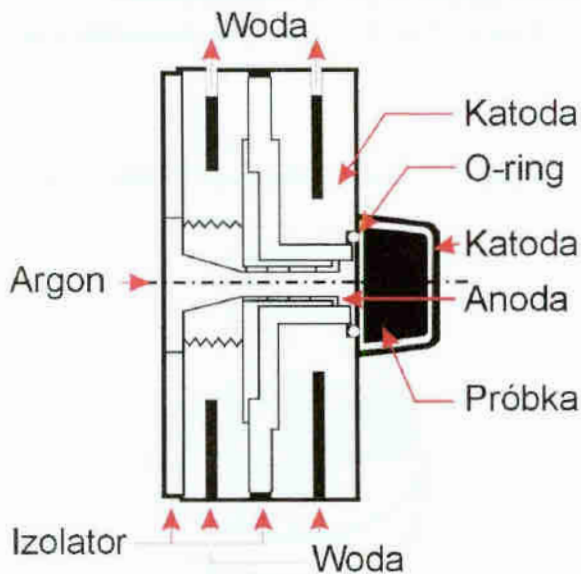
sywności linii D i G i ich FWHM umożliwia określenie „diamentowego” podobieństwa powłoki. Im większa intensywność pasma D w stosunku do pasma G (większy udział wiązań sp^3 do sp^2), tym większa jest odporność danej powłoki na zużycie [Reni95].

Badania ramanowskie powłok węglowych zostały przeprowadzone w Katedrze Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej, przy użyciu mikrospektrometru Ramana firmy Jobin-Yvon T-64000, wyposażonego w trójsiatkowy (1800 linii/mm każda siatka) monochromator i kamerę CCD jako detektor. Wyniki otrzymane zostały w układzie odbiciowym. Jako źródła światła wzbudzającego wykorzystano laser Ar $\lambda = 514,5$ nm i mocy 200 mW, co w efekcie dało moc około 2 mW na powierzchni próbki. Widmo każdej próbki, w celu rozdzielenia pików D i G, zostało poddane dekonwolucji przy użyciu programu ORIGIN 5.0. Każde z widm poddane zostało obróbce komputerowej pięciokrotnie.

5.2.7. Badania składu chemicznego

Rozkłady liniowe stężeń pierwiastków w poprzek śladów wytarcia powłoki oraz skład chemiczny powłok określono metodą spektrometrii z dyspersją energii (EDS – Energy Dispersive Spectrometry). Badania przeprowadzono w Wojskowym Instytucie Techniki Pancernej i Samochodowej w Sulejówku. Do badań wykorzystano opisany wcześniej elektronowy mikroskop skaningowy LEO 435 VPI, z którym zintegrowany był system mikroanalizy firmy LINK-Oxford ISIS, Series 300 z półprzewodnikowym detektorem PENTAFET PLUS/SATW z kryształem Si(Li), wykorzystywanym do określania ilościowego i jakościowego składu chemicznego powłok.

Inną metodą, zastosowaną do określenia składu chemicznego powłok oraz rozkładu stężeń składników powłok, była metoda optycznej spektroskopii wyładowania jarzeniowego (GDOS – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) [Payl00, Schu97, Senn97, Surm00, Węis97].



Rys. 43. Schemat lampy Grimma stosowanej w spektrometrii GDOS [Węis97]

Badana próbka stanowi katodę w wyładowaniu jarzeniowym d.c. Źródłem rozpylania (wzbudzenia) jest lampa Grimma, przedstawiona na rys.43, stosowana jako generator charakterystycznego promieniowania w odniesieniu do składu próbki. Lampa Grimma jest sprzężona ze spektrometrem optycznym, umożliwiającym pomiar intensywności wybranych linii emisyjnych. Jeżeli intensywność wybranych linii zostanie zarejestrowana w funkcji czasu rozpylania, można uzyskać informacje o rozkładzie koncentracji poszczególnych składników próbki w funkcji głębokości.

Zmiany stężenia chemicznego składników powłoki w kierunku prostopadłym do jej powierzchni oraz zmiany stężenia w strefie przejściowej pomiędzy powłoką i materiałem podłoża określano na podstawie badań przy użyciu spektrometru GDS-750 QDP firmy Leco Instruments, przeprowadzonych w Katedrze Nauki o Materiałach Zachodnio-Czeskiego Uniwersytetu w Pilźnie. Wykorzystano spektrometr ciągle równoczesny (simultaneous) w układzie Paschan-Runge o ogniskowej 750 mm z holograficzną siatką o 2400 liniach na milimetr. Maksymalna głębokość analizy składu chemicznego wynosiła około 7 μm . Wykonano analizy wszystkich badanych powłok, jak również, w celu weryfikacji uzyskiwanych wyników rozkładu, próbki nie pokrytej (podłoża).

5.2.8. Badania składu fazowego

Badania składu fazowego dokonuje się przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego. W wyniku pomiarów dyfraktometrycznych otrzymuje się wykres zapisu zliczeń na sekundę (proporcjonalnych do natężenia promieniowania ugiętego) w funkcji kąta ugięcia 2Θ . Badania rentgenowskie pozwalają na określenie składu chemicznego danej fazy oraz wielkości ziarna, parametru sieci, uporządkowania w układach wielofazowych.

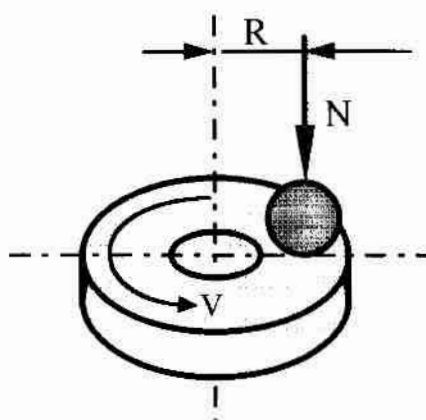
Badania struktury krystalograficznej powłok wykonano w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Szczecińskiej, wykorzystując dyfraktometr rentgenowski DRON 3, stosując lampę kobaltową i promieniowanie $\text{Co}_{K\alpha}$ oraz filtr Fe, pozwalający na eliminację pików β . Napięcie anodowe lampy wynosiło $U = 40\text{kV}$, prąd anodowy (lampy) $I = 25\text{ mA}$.

5.2.9. Pomiary współczynnika tarcia

Powszechnie przyjmowaną miarą tarcia jest współczynnik tarcia wyznaczany jako stosunek siły tarcia do siły normalnej, wg wzoru Amontonsa:

$$\mu = \frac{F_t}{N} \quad (13)$$

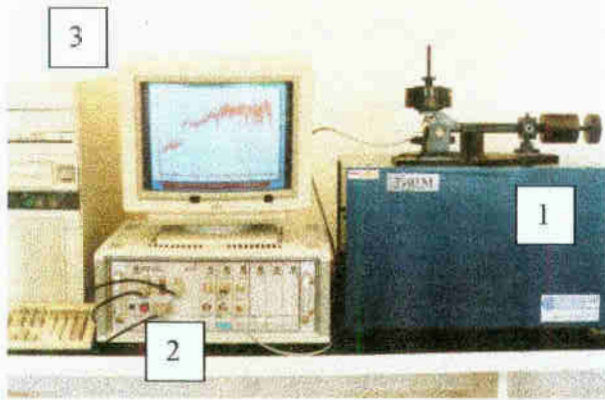
gdzie: F_t – siła tarcia, N – siła normalna.



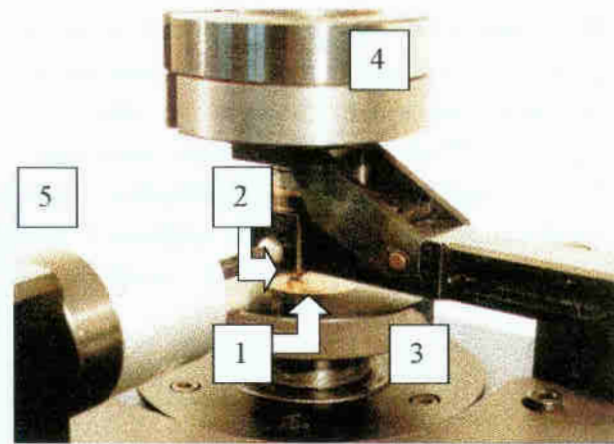
Rys.44. Schemat zasady pomiaru współczynnika tarcia metodą kulka – tarcza (Ball – on – Disc)

Parametr ten wyznaczany jest podczas ślizgania się przeciwpółki po badanej warstwie przy określonej prędkości poślizgu, zadanych naciskach powierzchniowych oraz w obecności określonego ośrodka smarowego lub bez niego.

Do wyznaczenia współczynnika tarcia wykorzystano tester T – 01M, typu kulka – tarcza (Ball – on – Disc), wyprodukowany w MCNEMT w Radomiu. Zasadę działania testera obrazuje rys.44, natomiast ogólny widok urządzenia oraz węzła trącego pokazano na rys.45 oraz rys.46.



Rys.45. Ogólny widok testera T-01M, wykorzystanego do badań współczynnika tarcia, 1 – urządzenie badawcze, 2 – panel pomiarowy, 3 – komputer IBM PC



Rys.46. Wzrost trący testera T-01M, 1 – próbka, 2 – przeciwpróbka, 3 – uchwyt z nakrętką mocującą, 4 – obciążenie, 5 – czujnik siły poślizgu

Na testerze T-01M można prowadzić badania wg normy amerykańskiej ASTM G-99 „Wear tests on Pin-on-Disc Apparatus” oraz niemieckiej DIN 50324 „Prüfung von Reibung und Verschleiß. Modellversuche bei Feskörpergleitreibung (Kugel-Scheibe-Prüfsystem”.

W urządzeniu tym próbka (1) zamocowana jest w uchwycie (3), który obraca się dookoła własnej osi z określoną prędkością. Przeciwpróbka (2), zamocowana poprzez uchwyt w równoważonym ramieniu, uchylnym w jednej płaszczyźnie, nałożona jest na tę próbkę tak, aby minąć oś obrotu próbki. Ze względu na siłę odśrodkową i styk kulki z próbką, obciążone ramię opiera się o czujnik pomiaru siły tarcia (5). Przetworzony sygnał z czujnika trafia do komputera i jest rejestrowany. Zarejestrowane wyniki badań, po wyeksportowaniu ich w formacie *.dbf, zostały obrobione w programie Excel 5.0, a następnie, wykorzystując program Statistica 5.0, przedstawione w postaci wykresu zmiany współczynnika tarcia w funkcji czasu.

Badania wykonano obciążając węzeł trący stałą mocą tarcia, wyrażoną poprzez stały iloczyn nacisku L i prędkości liniowej próbki v równy $L \times v = 2 \text{ N} \times \text{m/s}$, przy czym zastosowano trzy kombinacje parametrów:

- $v = 0,05 \text{ m/s}$, $L = 40\text{N}$,
- $v = 0,1 \text{ m/s}$, $L = 20\text{N}$,
- $v = 0,2 \text{ m/s}$, $L = 10\text{N}$.

Wybór metody badawczej kulka-tarcza oraz przyjętego zakresu wartości obciążenia węzła trącego wynikał z przewidywanych możliwości zastosowań badanych powłok jako pokryw elementów łożyskowych pracujących w warunkach tarcia suchego w zadanym zakresie obciążeń. Z drugiej strony był zbliżony do warunków przyjętych w międzynarodowym programie badawczym VAMAS (Versailles Project on Advanced Materials and Standards), mającym na celu poprawę powtarzalności oraz porównywalności testów zużycia [Czic87, Czis89, Mich00-1, Piek94, Szcz97].

Jako przeciwpróbek użyto trzech rodzajów kulek: ze stali łożyskowej ŁH15 oraz kulek ceramicznych Al_2O_3 firmy Hightech Ceram GmbH oraz Si_3N_4 firmy Cerobear GmbH. Twardość kulek (przeciwpróbek) wynosiła odpowiednio: 9 GPa,

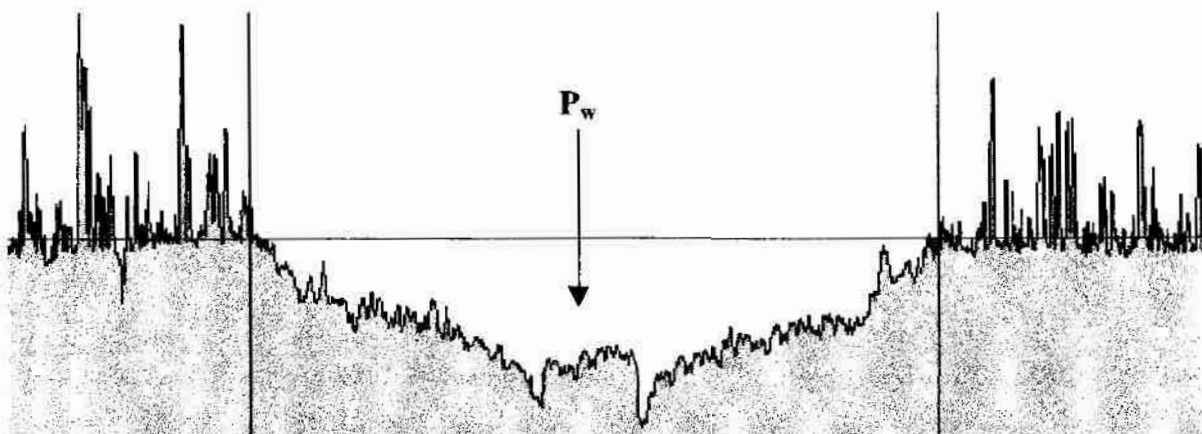
19,3 GPa oraz 26 GPa [Raab97]. Badania współczynnika tarcia wykonano dla wszystkich kombinacji parametrów oraz materiałów przeciwpróbki (3×3). Droga tarcia we wszystkich przypadkach wynosiła 1000m, w pomieszczeniu utrzymywano temperaturę na poziomie $22\pm 1^{\circ}\text{C}$ oraz wilgotność bezwzględną $55\pm 5\%$. Należy przyjąć, że pomimo stosowanego dokładnego odtłuszczenia powierzchni trących, przeprowadzone badania tarcia suchego miały charakter tarcia technicznie suchego, ze względu na nieuniknione występowanie tlenków, wilgoci i innych substancji stałych i lotnych na powierzchniach trących.

5.2.10. Pomiary wskaźników zużycia powłok i przeciwpróbek

Odpornością na zużywanie tribologiczne nazywa się zdolność materiału do przeciwstawiania się zużyciu w określonych warunkach tarcia. Jej miarą jest odwrotność szybkości lub intensywności zużycia. Polska norma PN-82/H-04332 zawiera pojęcia: odporności na zużycie materiału próbki, materiału przeciwpróbki i odporności na zużycie skojarzenia materiałowego.

Najbardziej dogodnym parametrem określającym zużycie ściernie jest współczynnik k_w , uwzględniający ubytek objętości powłoki pod wpływem obciążenia trwającego w czasie, wyrażany w $[\text{mm}^3/\text{Nm}]$ [Habi95, Ronk96, Walk97]. Badania zużycia przeprowadzono na próbkach, na których był realizowany pomiar współczynnika tarcia. Proces wycierania powłoki realizowano przy pomocy testera T-01M, typu kulka – tarcza (Ball – on – Disc).

Pomiar śladu wytarcia realizowano na profilometrze Hommel-Tester T2000, rejestrując profile wytarcia powłoki (rys.47). Obliczenia pola przekroju P_w zużytej powłoki dokonano wykorzystując program komputerowy, który został napisany w Katedrze Mechaniki Precyzyjnej Politechniki Koszalińskiej. Jako wartość P_w do dalszych obliczeń przyjęto średnią z trzech pomiarów pola przekroju wykonanych dla każdego wytarcia.



Rys.47. Schematyczny profilogram śladu wytarcia powłoki

Objętość zużytej powłoki V_w obliczano jako iloczyn pola przekroju powłoki P_w i średniej drogi tarcia. Współczynnik zużycia ściernego k_w obliczono wg wzoru:

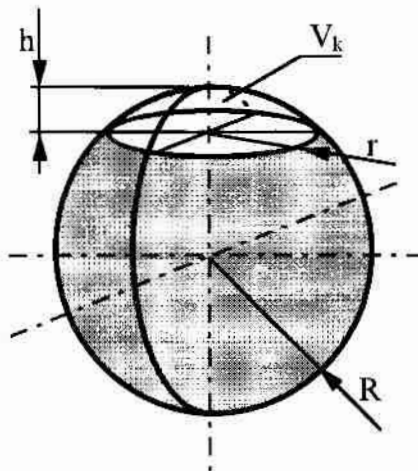
$$k_w = \frac{V_w}{L \times s} \quad \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \times \text{m}} \right] \quad (14)$$

gdzie: V_w – objętość zużytej powłoki [mm^3]
 L – obciążenie [N]
 s – droga tarcia [m]

Dodatkowo wyznaczono współczynnik zużycia ściernego kulek k_k wg wzoru:

$$k_k = \frac{V_k}{L \times s} \quad \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \times \text{m}} \right] \quad (15)$$

gdzie: V_k – objętość zużycia kulki [mm^3]
 L – obciążenie [N]
 s – droga tarcia [m]



Rys. 48. Schematyczne przedstawienie zużycia kulki V_k , h – wysokość starcia kulki, r – promień starcia kulki, R – promień kulki

Pomiary średnicy (promienia) starcia kulek wykonano przy użyciu metalograficznego mikroskopu optycznego Neophot 2 produkcji Carl Zeiss Jena, mierząc średnicę w dwu wzajemnie prostopadłych kierunkach. Do obliczeń przyjęto wartość średnią z trzech pomiarów wykonanych dla każdej z kulek.

Objętość startej części kulki obliczono ze wzoru:

$$V_k = \frac{1}{3} \Pi h^2 (3R - h) \quad (16)$$

Ponieważ $h = R - \sqrt{R^2 - r^2}$, zatem

$$V_k = \frac{1}{3} \Pi \left(R - \sqrt{R^2 - r^2} \right)^2 \left[3R - \left(R - \sqrt{R^2 - r^2} \right) \right] \quad (17)$$

Obliczone wskaźniki k_w oraz k_k normalizowano odnosząc wartości do stałego iloczynu obciążenia i prędkości poślizgu, podobnie, jak w pracy [Ronk96].

6. Wyniki badań i ich analiza

6.1. Chropowatość i profile powierzchni

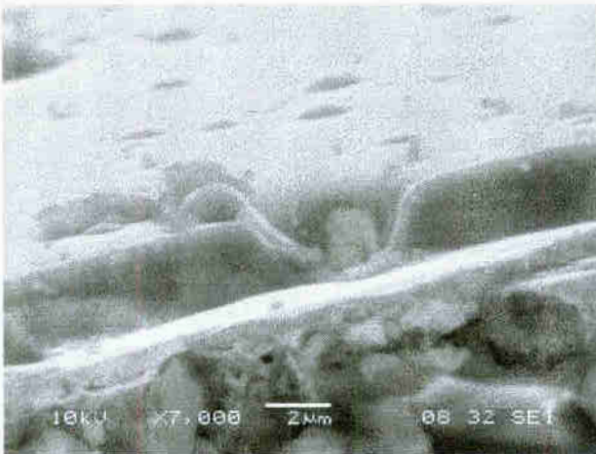
Parametry określające chropowatość podłoży oraz powłok wytwarzanych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS) oraz katodowego odparowania łukowego (CAPD) przedstawiono w tabelicy 7.

Tab.7. Chropowatość podłoży oraz powłok

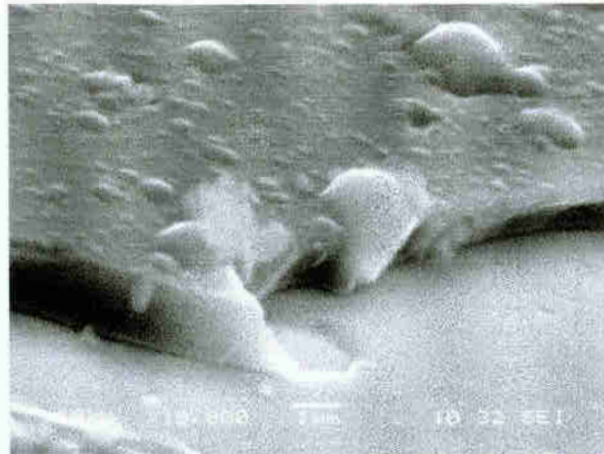
		R_a	R_z	R_t
Podłoże		0,010	0,093	0,120
R M S	a-C:H	0,013	0,163	0,190
	Zr-C:H	0,010	0,110	0,130
	CN _x	0,010	0,130	0,170
	CrN	0,010	0,103	0,130
	TiN	0,010	0,113	0,140
C A P D	a-C:H	0,083	1,070	1,567
	Zr-C:H	0,073	1,330	2,113
	CN _x	0,103	1,253	2,087
	CrN	0,057	0,747	0,920
	TiN	0,187	1,780	2,547

Chropowatość podłoży, określona parametrem R_a wynosi $0,01\mu\text{m}$, co odpowiada najwyższej, czternastej klasie dokładności. Taka niska wartość parametru R_a jest warunkiem niezbędnym do zapewnienia wytwarzanym powłokom odpowiednio wysokiej adhezji do podłoża [Prec90, Subr93-1]. Powłoki wytwarzane metodą rozpylania magnetronowego posiadają wartość parametru R_a praktycznie na tym samym poziomie, jak podłoże.

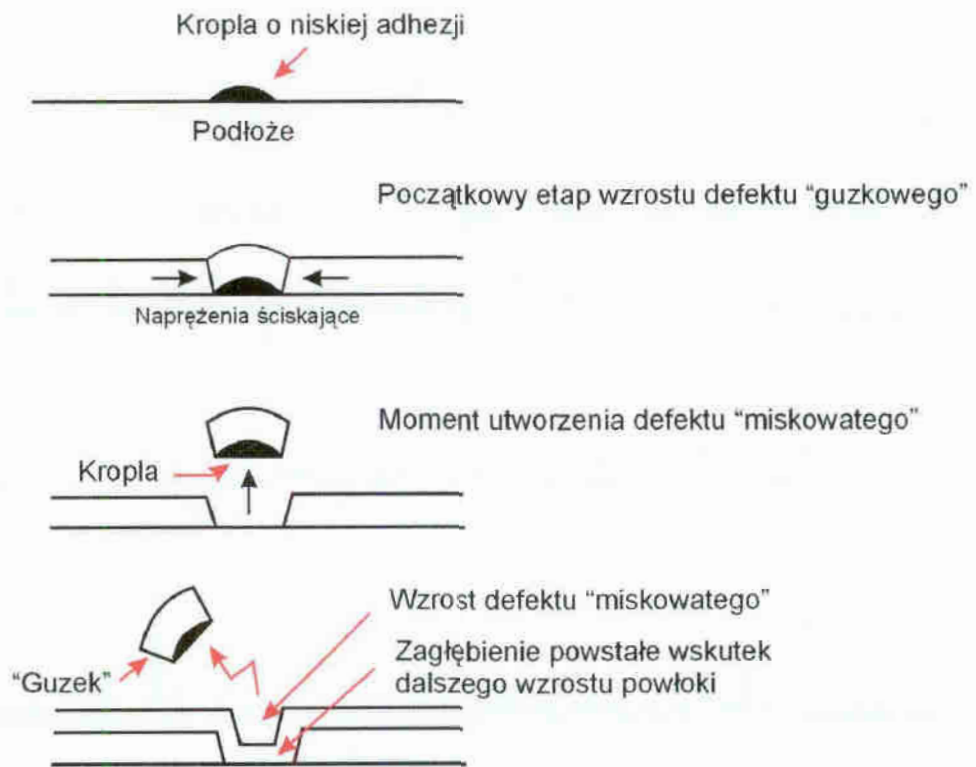
Natomiast dla powłok wytwarzanych metodą CAPD, na powierzchniach których występują tzw. mikrokrople, wartości parametrów R_a oraz R_t są od kilku- do kilkunastu razy większe niż dla podłoża; jest to szczególnie wyraźne dla powłoki azotku tytanu TiN. Jednocześnie zdecydowanie dużo większe wartości osiąga dla tych powłok parametr R_t . Powodem tego są nieciągłości powłoki, w których występują swoiste „dziury”, często na znaczną głębokość, równą nawet grubości danej powłoki (rys.49). Nieciągłości te powstają wskutek „wypchnięcia” przez narastającą warstwę zastygłych mikrokropli materiału targetu, osadzonych na powierzchni podłoża (rys.50). Zjawisko to spowodowane jest m.in. niską temperaturą podłoża podczas procesów wytwarzania powłok [Beti98]. Mechanizm tego zjawiska, przedstawiony na rys.51, został szerzej przedstawiony i opisany w pracy [Münz95].



Rys.49. Nieciągłość powłoki Zr-C:H spowodowana wypchnięciem kropli przez powłokę (CAPD)



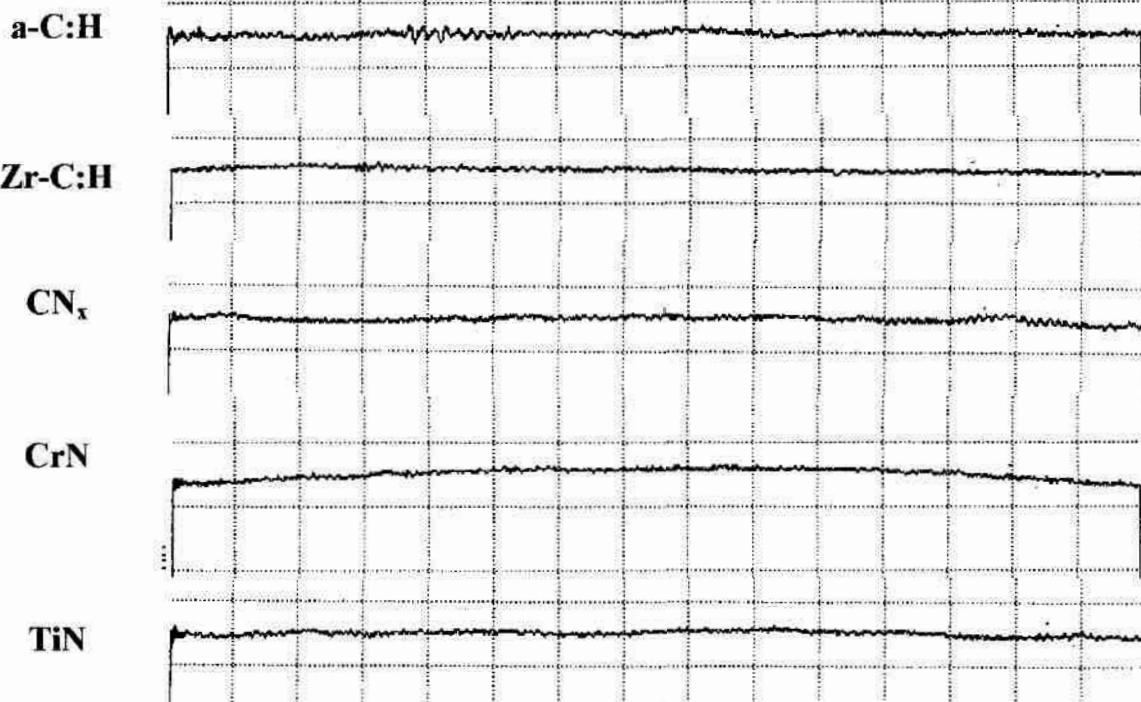
Rys.50. Kropla materiału targetu wbudowana w powłokę a-C:H (CAPD)



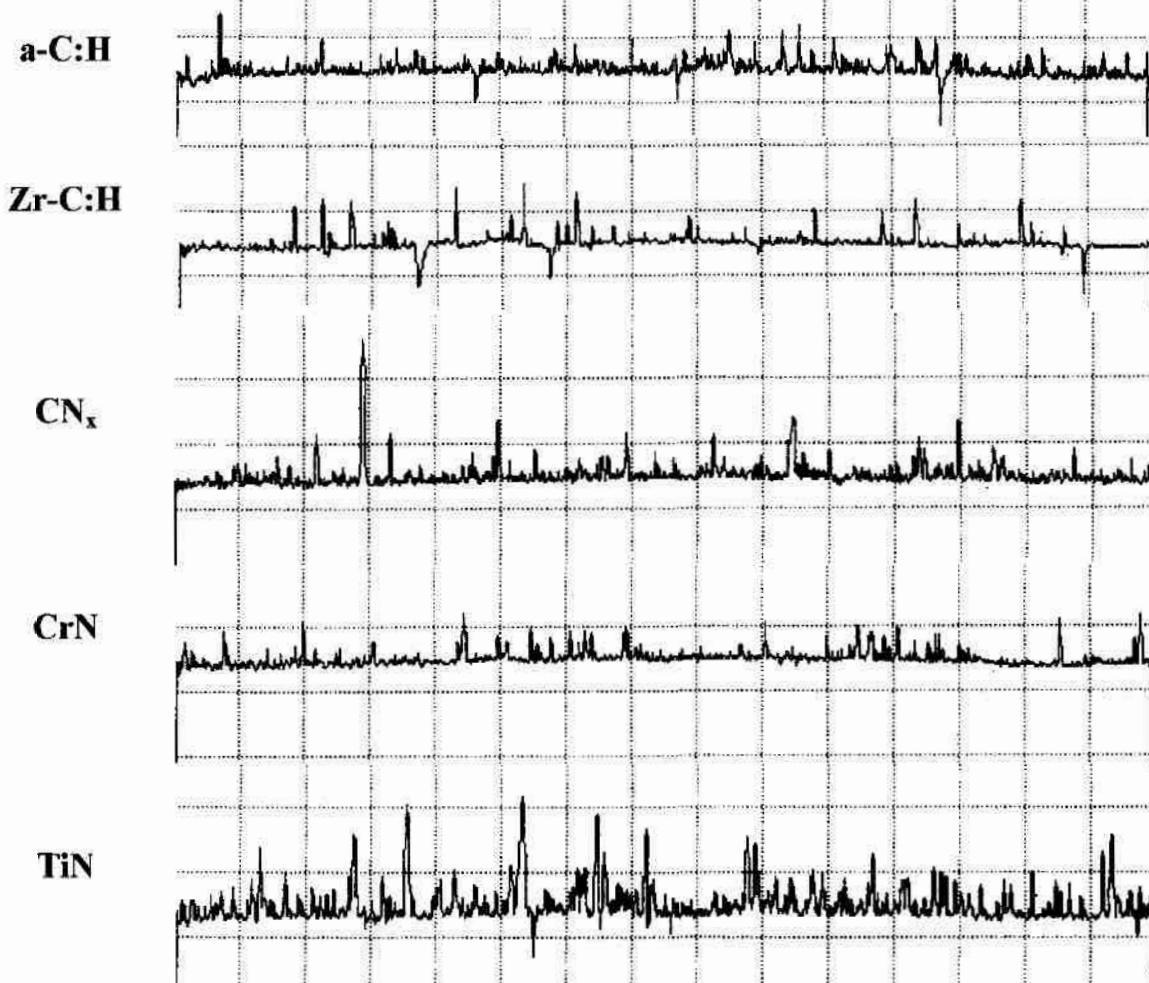
Rys.51. Model mechanizmu wypychania przez narastającą powłokę mikrodropli materiału targetu i powstawanie nieciągłości powłoki [Münz95]

Na rys.52 przedstawiono profilogramy wszystkich badanych powłok. W przypadku powłok a-C:H, Zr-C:H oraz TiN wytwarzanych metodą CAPD wyraźnie są widoczne zagłębienia (nieciągłości) w powłoce, które są odpowiedzialne za wysokie wartości parametru R_t . Brak podobnych zagłębień w przypadku warstw CN_x oraz CrN dla tej samej metody wytwarzania wynika z faktu, że wykonując serię pomiarów chropowatości rejestrowano tylko jeden, przykładowy profilogram danej powłoki. O istnieniu i w tych powłokach nieciągłości świadczą również wysokie wartości parametru R_t oraz obserwacje powierzchni tych powłok prowadzone przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (rys.53).

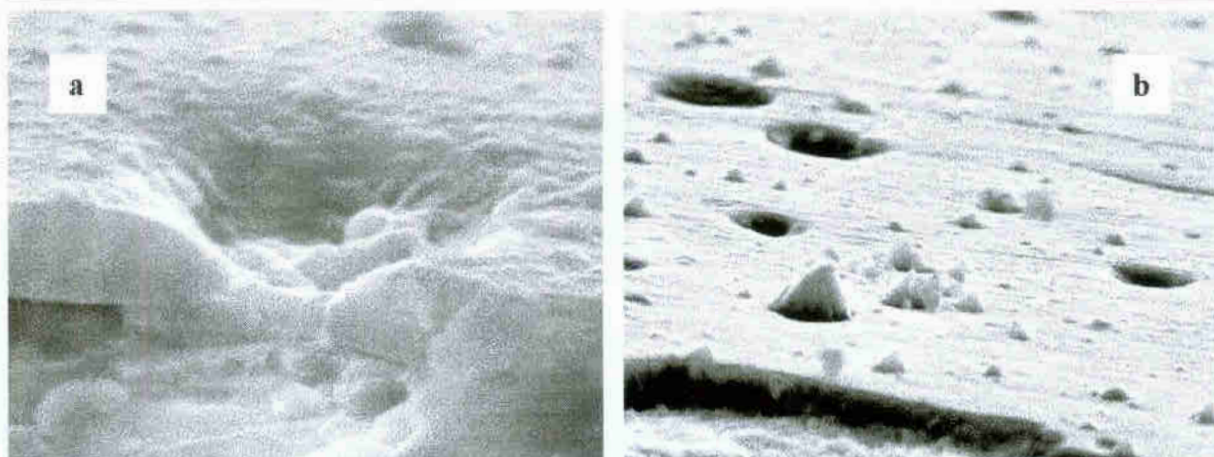
Powłoki wytworzone metodą reaktywnego rozpylania magnetonowego (RMS)



Powłoki wytworzone metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD)

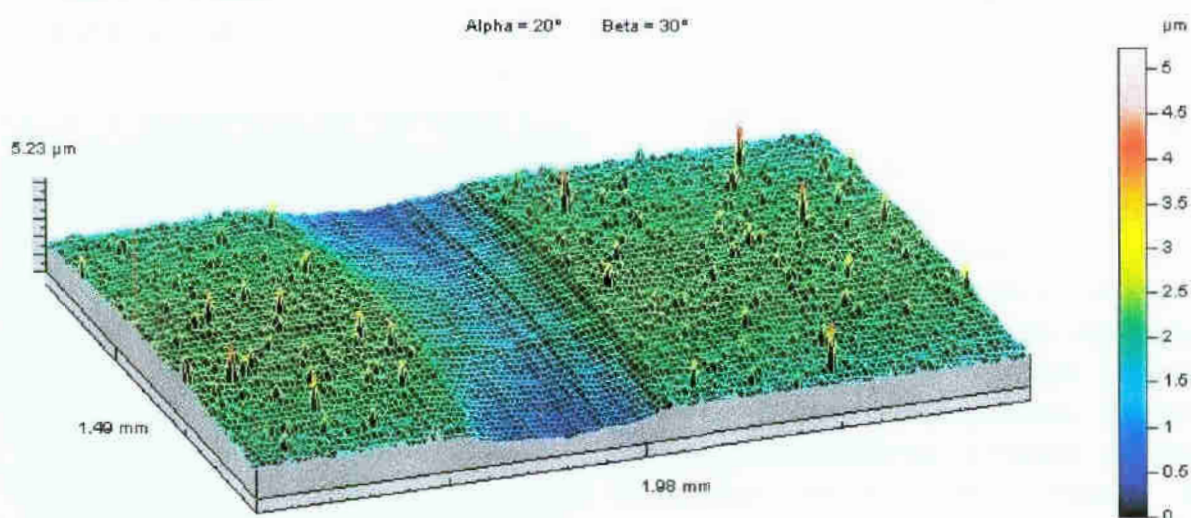


Rys.52. Profilogramy powierzchni powłok użytych do badań, ↓ VV 10 mm – 1 μm, → VH 10 mm – 100 μm



Rys.53. Nieciągłości występujące w powłokach wytwarzanych metodą CAPD, a – powłoka CN_x , pow. $\times 10.000$, b – powłoka CrN , pow. $\times 3.500$

W załączniku do niniejszej pracy, na stronach Z2÷Z100, przedstawiono profile 3D wykonane w poprzek śladów wytarcia dla wszystkich skojarzeń parametrów (obciążenie i prędkość) z materiałem przeciwpróbki, realizowanych na powłokach oraz na niepokrytym podłożu. W celu łatwiejszego ich porównania, wszystkie profile są nachylone pod tymi samymi kątami, które są oznaczone na rysunkach jako $\text{Alpha}=20^\circ$, $\text{Beta}=30^\circ$. Przykładowy profil 3D, wykonany dla powłoki CN_x wytworzonej metodą CAPD, współpracującej z kulką ceramiczną Al_2O_3 przedstawiono na rys.54.



Rys.54. Profil 3D powierzchni powłoki oraz śladu wytarcia, powłoka CN_x uzyskana metodą CAPD, kulka Al_2O_3 , obciążenie 20 N, prędkość 0,1 m/s

Wykonane profile 3D pozwalają na jakościową ocenę powierzchni powłoki oraz samego śladu wytarcia. Zamieszczona z boku każdego profilu skala pozwala na oszacowanie głębokości wytarcia powłoki lub po jej przetarciu – łącznej głębokości wytarcia powłoki i materiału podłoża. Możliwe jest również określenie szerokości śladu wytarcia.

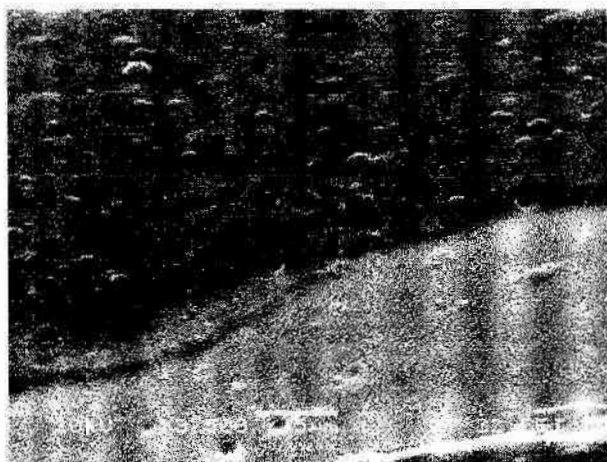
6.2. Grubość

Wszystkie procesy wytwarzania powłok realizowano w taki sposób, aby powłoki posiadały grubość $2 \mu\text{m} \pm 10\%$. Błąd pomiaru grubości powłok został oszacowany na $\pm 0,1 \mu\text{m}$, zatem na podstawie analizy wyników pomiarów grubości powłok przedstawionych w tabelicy 8 można stwierdzić, że wszystkie wytworzone powłoki posiadają założoną wcześniej grubość.

Tab.8. Grubość powłok w [μm]

Metoda RMS					Metoda CAPD				
a-C:H	Zr-C:H	CN _x	CrN	TiN	a-C:H	Zr-C:H	CN _x	CrN	TiN
1,8	2,0	2,1	2,2	2,2	2,0	2,1	1,8	1,8	2,0

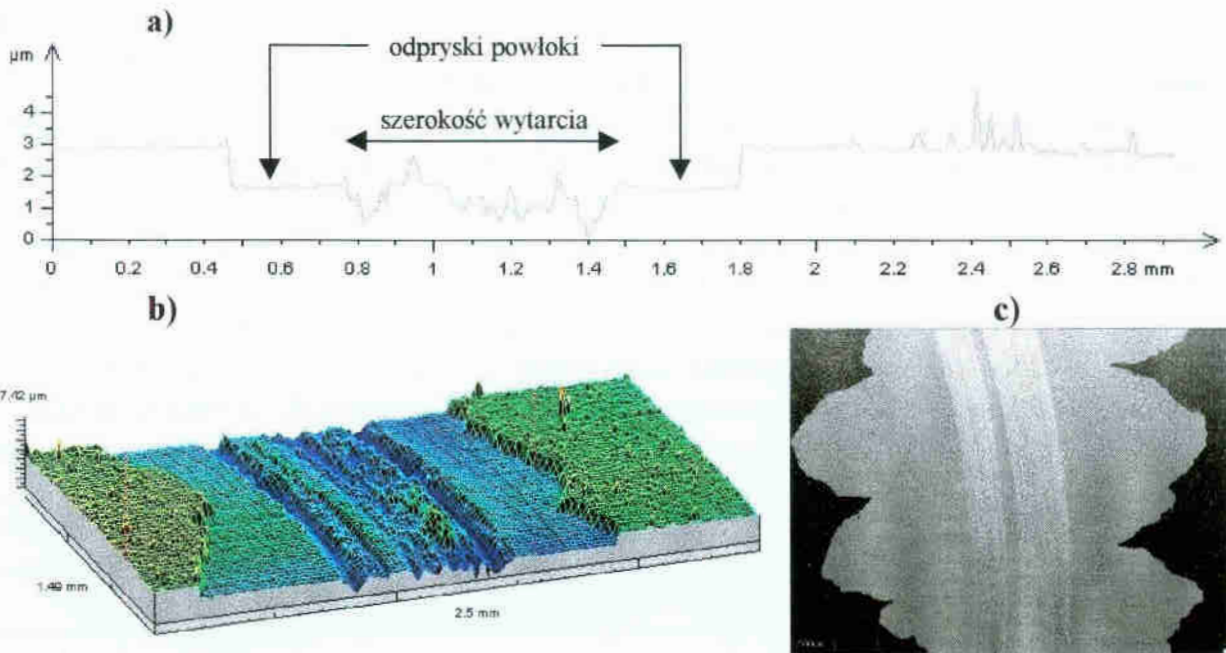
Odporność na zużycie powłok (traktowana jako ich trwałość w danych warunkach eksploatacji) jest tym większa, im większa jest grubość danej powłoki. Wybór grubości powłok na poziomie $2 \mu\text{m}$ wynikał z technologicznych trudności wytworzenia powłok węglowych o większej grubości, głównie a-C:H, zwłaszcza dla metody odparowania łukowego. Duże naprężenia wewnętrzne występujące w powłokach wytwarzanych tą metodą, w połączeniu z ich chemiczną obojętnością powodują, że powłoki te wykazują bardzo niską adhezję, co w efekcie prowadzi do ich złuszczenia się [Kuli97]. Obrazuje to rys.55, na którym przedstawiono przełom powłoki a-C:H, wytworzonej metodą CAPD. Występujące w powłoce naprężenia spowodowały, że podczas wykonywania przełomu powłoka uległa częściowemu złuszczeniu.



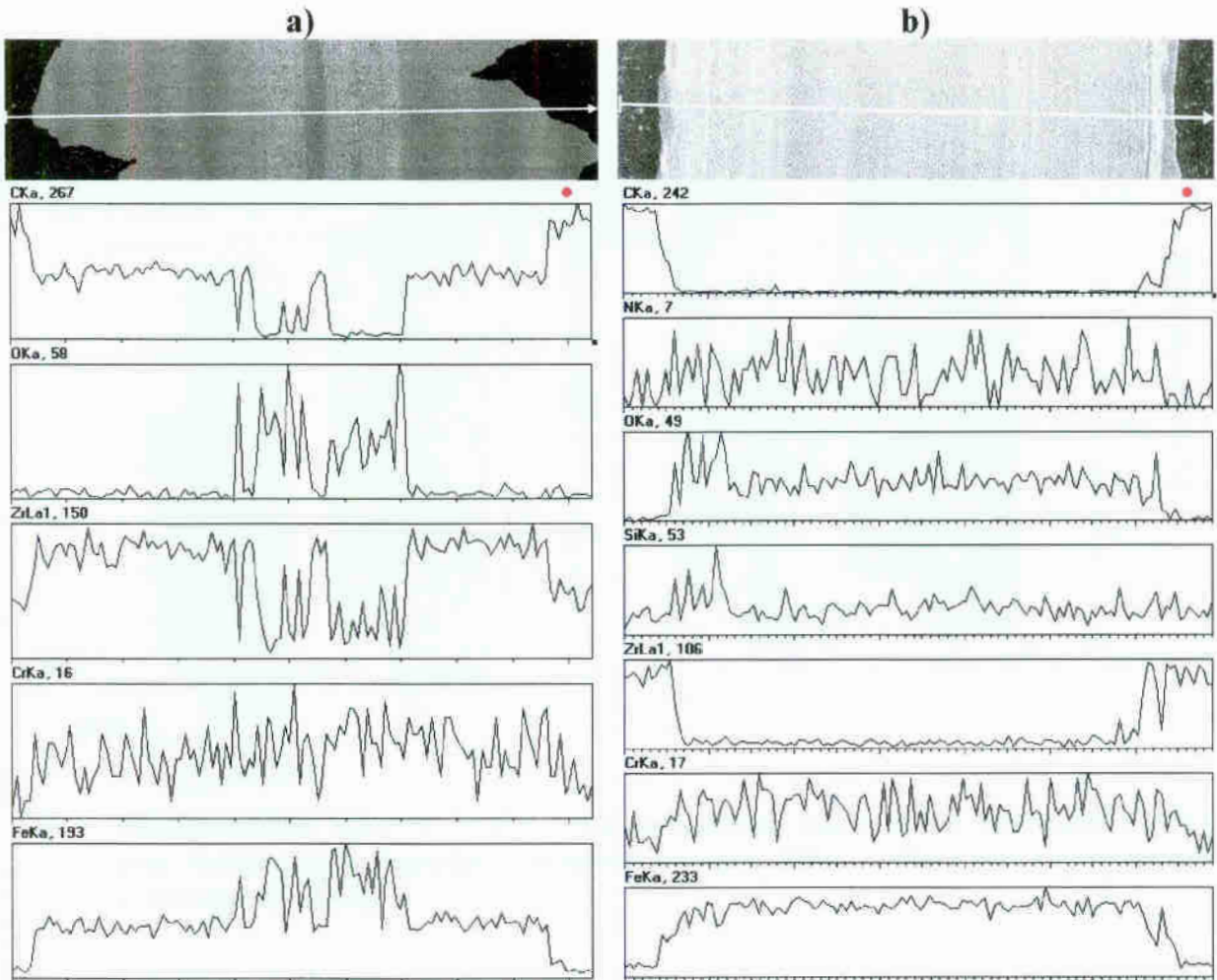
Rys.55. Złuszczenia powłoki a-C:H wytworzonej metodą CAPD, spowodowane występującymi w powłoce naprężeniami

Ponadto, w trakcie badań tribologicznych powstawały miejscowe odpryski powłoki w miejscach styku z przeciwpróbką, co dodatkowo świadczy o dużych naprężeniach, występujących w tych powłokach (rys.56). Podkreślić natomiast należy, że w dalszym ciągu do podłoża przylega podwarstwa cyrkonu, o czym świadczy równomierne, wysokie stężenie zawartości cyrkonu, przedstawione na liniowym rozkładzie stężeń pierwiastków, wykonanym w poprzek śladu wytarcia (rys.57.a). Spadek zawartości cyrkonu jest zauważalny tylko w miejscu samego wytarcia powłoki oraz na krawędziach, na których „przystania” go powłoka. Dla porównania, na rys.57.b przedstawiono powłokę, która uległa całkowitemu zużyciu, łącznie z podwarstwą. W tym przypadku wyraźny spadek koncentracji cyrkonu obserwujemy na całej szerokości śladu tarcia.

W tym przypadku wyraźny spadek koncentracji cyrkonu obserwujemy na całej szerokości śladu tarcia.



Rys.56. Profil 2D (a), 3D (b) oraz obraz SEM (c) przedstawiający powstałe w trakcie badań tribologicznych miejscowe odpryski powłoki a-C:H wytworzonej metodą CAPD, kulka stalowa ŁH15, obciążenie 40 N, prędkość 0,05 m/s



Rys.57. Zdjęcia SEM z zaznaczonymi liniami badania rozkładu stężeń pierwiastków oraz rozkłady stężeń pierwiastków wykonane dla powłoki a-C:H wytworzonej metodą CAPD, a – powłoka częściowo wytarta i złuszczone, b – powłoka całkowicie wytarta

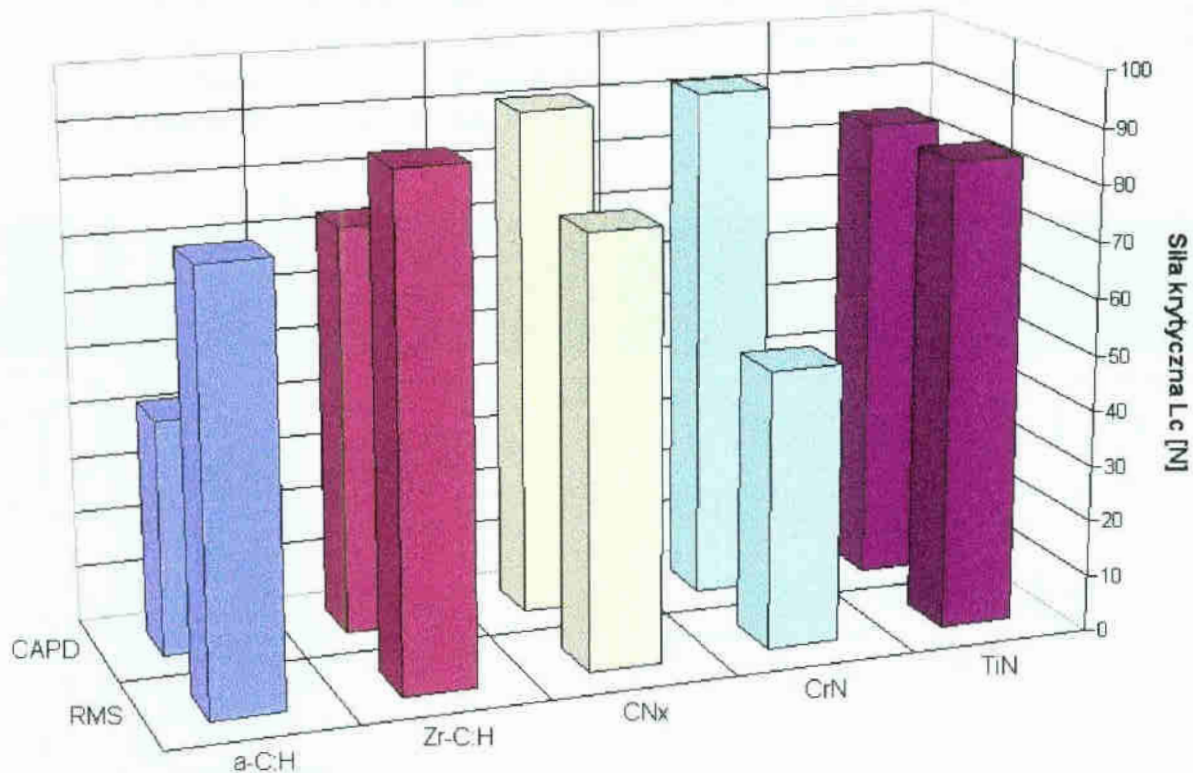
6.3. Adhezja

Jako kryterium oceny siły krytycznej L_c przyjęto siłę, przy której następowało całkowite usunięcie powłoki z podłoża. Wartość ta bardzo dobrze korelowała z wartością adhezji określaną za pomocą zmiany siły tarcia F_T . Natomiast adhezja określana za pomocą zmiany emisji akustycznej odbiegała w znaczny sposób od pozostałych wartości. Powodem tego było np. mikropęknięcie powłoki (przy jednoczesnym dalszym przyleganiu do podłoża), co w efekcie powodowało zmianę sygnału emisji akustycznej już przy bardzo niewielkim obciążeniu, często wynoszącym tylko kilka [N].

Wartości siły krytycznej L_c , określającą adhezję powłok do podłoża, oszacowaną na podstawie obserwacji optycznej przedstawiono w tabelicy 9 oraz graficznie na rys.58.

Tab.9. Adhezja warstw w [N]

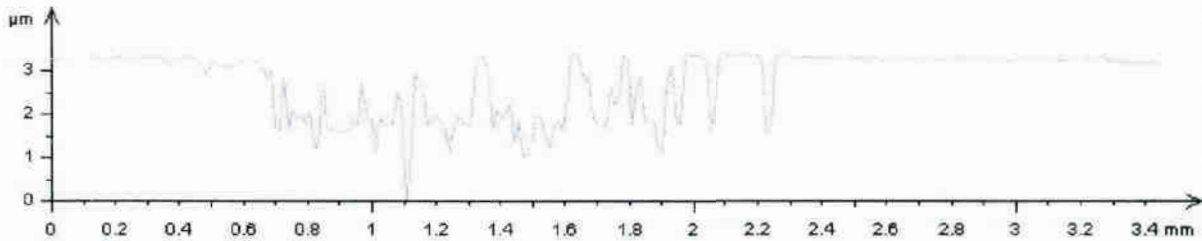
Metoda RMS					Metoda CAPD				
a-C:H	Zr-C:H	CN _x	CrN	TiN	a-C:H	Zr-C:H	CN _x	CrN	TiN
77	90	77	50	84	42	73	91	92	84



Rys.58. Adhezja powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD) oraz reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS), określona na podstawie obserwacji optycznej

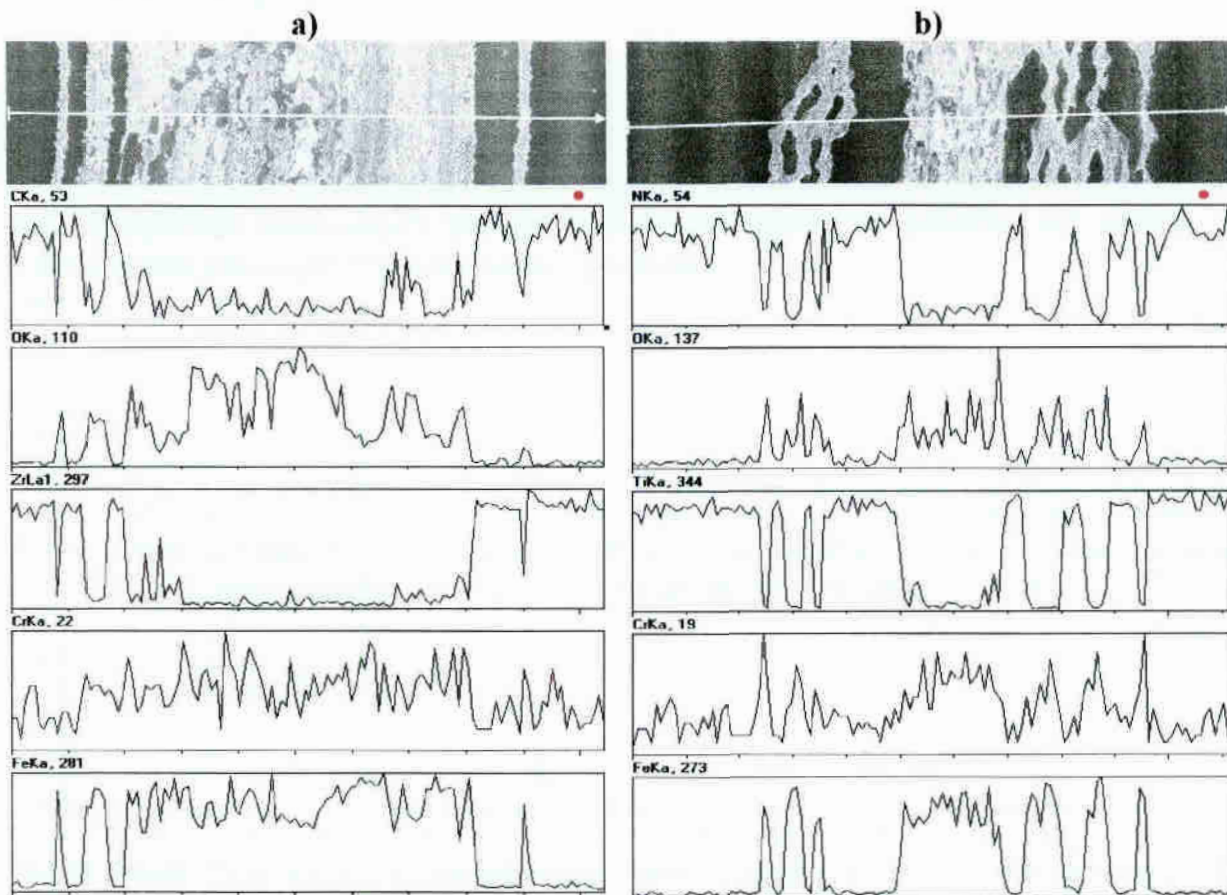
Z analizy wykresu przedstawionego na rys.58 wynika, że dla zdecydowanej większości powłok siła krytyczna L_c osiąga wysokie wartości, przekraczające 70N. O dobrej adhezji badanych powłok do podłoża świadczy również fakt, że często

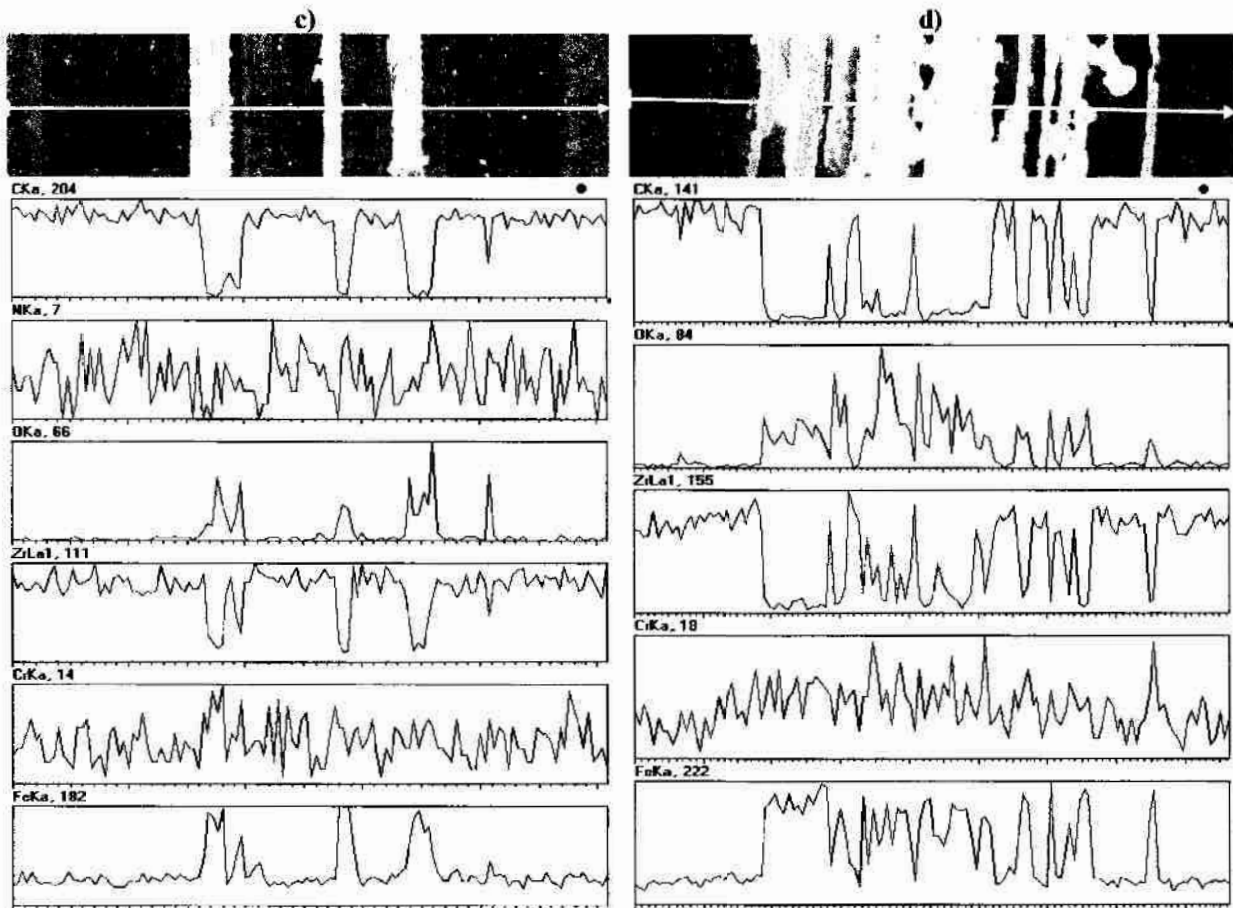
w przypadku, gdy podczas badań tribologicznych nastąpiło przetarcie powłoki, to nie występowało ono równomiernie na całej szerokości śladu wytarcia; w wielu miejscach powłoka wciąż przylegała do podłoża. Sytuację taką przedstawiono na rys.59, na którym pokazano profil 2D wykonany w poprzek śladu wytarcia powłoki a-C:H uzyskanej metodą RMS, przeciwpróbka - kulka LH15, obciążenie 40 N, prędkość 0,05 m/s



Rys.59. Profil 2D wykonany w poprzek śladu wytarcia powłoki a-C:H uzyskanej metodą RMS, przeciwpróbka - kulka LH15, obciążenie 40 N, prędkość 0,05 m/s

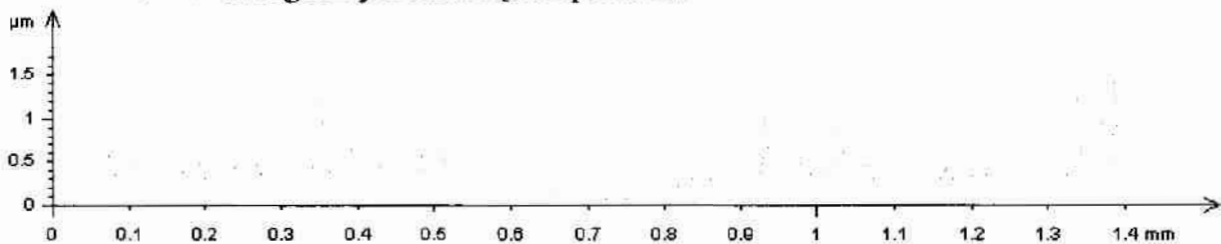
Potwierdzeniem wysokiej adhezji powłok do podłoża są również informacje uzyskane z analizy obrazów SEM śladów wytarcia oraz rozkładów liniowych stężeń pierwiastków, wykonanych w poprzek śladu wytarcia powłoki. W wielu przypadkach, nawet przy bardzo dużym zużyciu powłoki, na powierzchni strefy tarcia występują obszary, w których powłoka w dalszym ciągu przylega do podłoża. W obszarach tych występuje duże stężenie pierwiastków tworzących daną powłokę, podczas gdy w miejscach przetarcie następuje wzrost koncentracji pierwiastków podłoża. Opisaną powyżej sytuację przedstawiono na rys.60.



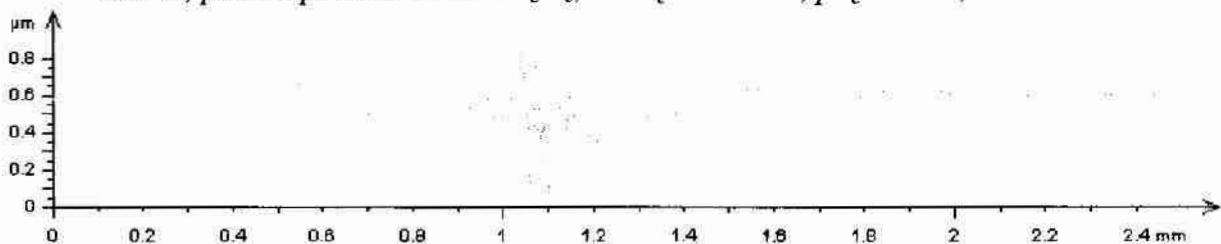


Rys.60. Zdjęcia SEM śladów wytarcia warstw, a – powłoka Zr-C:H (RMS), b – powłoka TiN (RMS), c – powłoka CN_x (CAPD), d – powłoka $a-C:H$ (RMS)

Należy pokreślić, że występujące w przypadku powłoki $a-C:H$ wytworzonej metodą CAPD oraz powłoki CrN wytworzonej metodą RMS różnice w wartości siły krytycznej nie mają większego wpływu na zachowanie tribologiczne tych powłok. Na rys.61 oraz rys.62 przedstawiono przykładowe profile 2D wykonane w poprzek śladów wytarcia omawianych powłok, z których wynika, że powłoka nie została w trakcie badań tribologicznych usunięta z podłoża.



Rys.61. Profil 2D wykonany w poprzek śladu wytarcia powłoki $a-C:H$ uzyskanej metodą CAPD, przeciwpróbka - kulka Al_2O_3 , obciążenie 40 N, prędkość 0,05 m/s



Rys.62. Profil 2D wykonany w poprzek śladu wytarcia powłoki CrN uzyskanej metodą RMS, przeciwpróbka - kulka Si_3N_4 , obciążenie 20 N, prędkość 0,1 m/s

Wnioski końcowe wynikające z analiz przeprowadzonych w tym rozdziale są następujące:

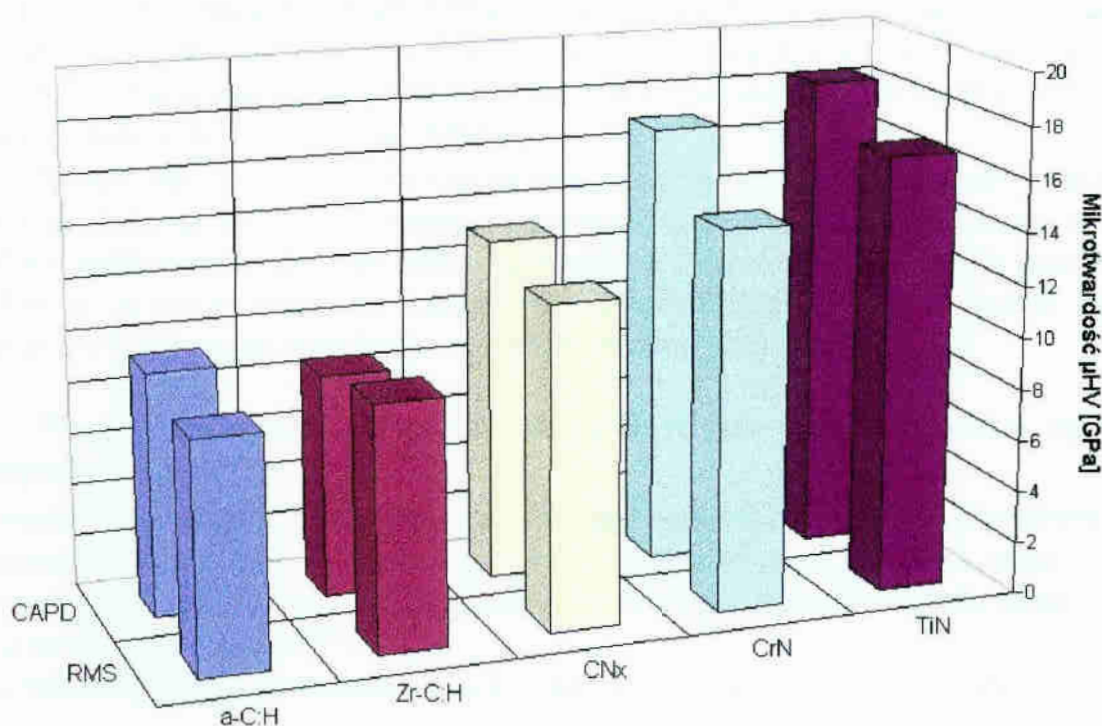
- wszystkie wytworzone powłoki posiadają adhezję na średnim lub wysokim poziomie,
- metoda wytwarzania powłok nie ma istotnego wpływu na jakość adhezji.

6.4. Mikrotwardość

Wyniki pomiarów mikrotwardości powłok zestawiono w tabelicy 10 oraz graficznie na rys.63.

Tab.10. Mikrotwardość powłok w [GPa]

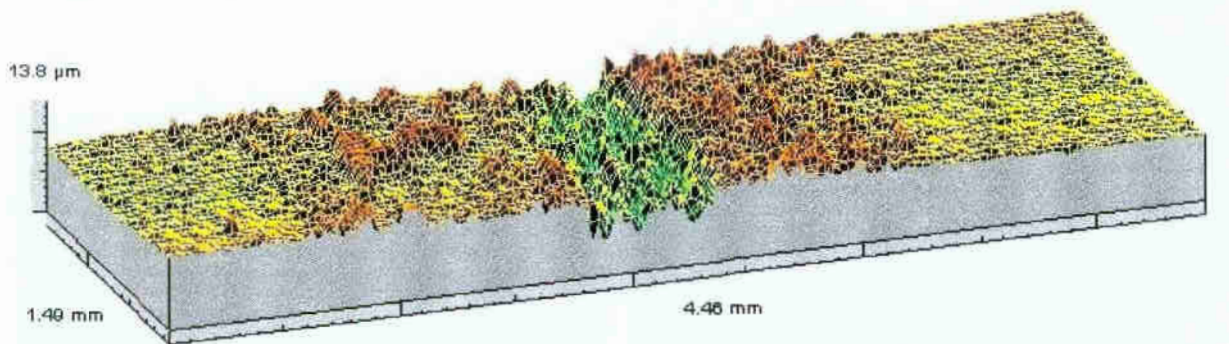
Metoda RMS					Metoda CAPD				
a-C:H	Zr-C:H	CN _x	CrN	TiN	a-C:H	Zr-C:H	CN _x	CrN	TiN
8,8	9,4	12,4	14,6	16,8	9,4	8,6	13,2	17	18,4



Rys.63. Mikrotwardość powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD) i reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS)

Najniższe, na poziomie 8-9 GPa, zbliżone do siebie wartości mikrotwardości, posiadają powłoki a-C:H oraz powłoki Zr-C:H. Powłoki azotku chromu oraz azotku tytanu posiadają mikrotwardość prawie dwukrotnie większą – na poziomie 15-18 GPa. W pracy [Navi95] wykazano, że powłoki CrN mogą uzyskać taką samą mikrotwardość, jak powłoki TiN, przy większym ciśnieniu cząstkowym azotu podczas procesu wytwarzania. Potwierdzenie wysokiej mikrotwardości powłok CrN i TiN można uzyskać, analizując profile 3D śladów wytarcia tych powłok, dla których w większości przypadków skojarzenia z kulką stalową, niezależnie od samego zużycia

powłoki, miało miejsce również wtarcie materiału kulki w twardą warstwę. Zjawisko to zobrazowano na rys.64, przykładzie powłoki TiN wytworzonej metodą odparowania łukowego.



Rys.64. Profil 3D śladu wytarcia powłoki TiN, wytworzonej metodą odparowania łukowego, z naniesionym na powierzchnię powłoki materiałem stalowej przeciwpróbki

Można także stwierdzić, że mikrotwardość wyraźnie zależy od składu chemicznego powłok. W przypadku, gdy głównym składnikiem powłoki jest węgiel (a-C:H, Zr-C:H) uzyskane mikrotwardości są na niskim poziomie. Większe wartości mikrotwardości wykazuje powłoka węglowa CN_x z zawartością około 30% at. azotu (rozdz.6.7). Natomiast zdecydowanie wysokie wartości osiąga mikrotwardość w przypadku związków azotku chromu i tytanu.

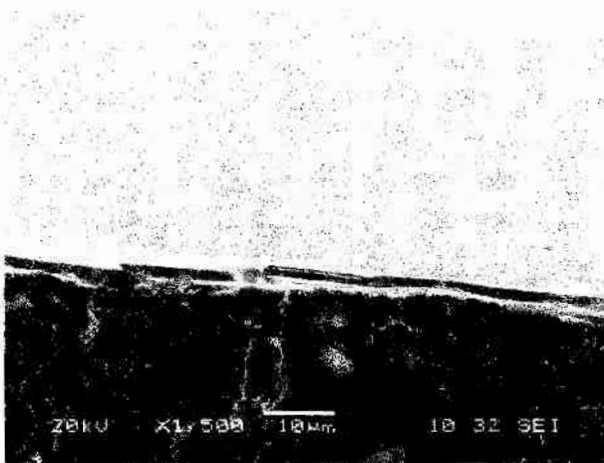
Należy zwrócić uwagę, że nie istnieje wyraźna zależność pomiędzy wartością mikrotwardości powłoki, a jej metodą wytwarzania. Praktycznie dla każdego rodzaju powłoki mikrotwardości z obu metod są do siebie zbliżone. Należy zatem oczekiwać, że wpływ mikrotwardości na właściwości tribologiczne każdej z powłok będzie podobny, a tym samym niezależny od metody wytwarzania powłok.

Na podstawie analiz przeprowadzonych w tym rozdziale można wysunąć następujące wnioski:

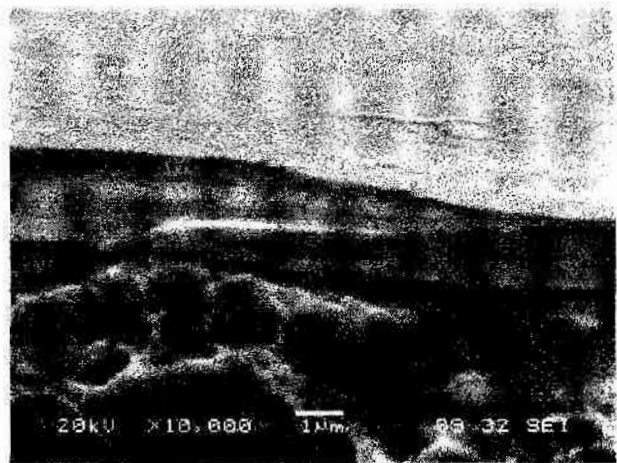
- metoda wytwarzania powłok nie ma istotnego wpływu na wartość mikrotwardości,
- mikrotwardości takich samych powłok wytworzonych metodami reaktywnego rozpylania magnetronowego RMS oraz katodowego odparowania łukowego CAPD są do siebie zbliżone
- powłoki azotkowe posiadają wyższą mikrotwardość niż powłoki węglowe.

6.5. Morfologia powłok

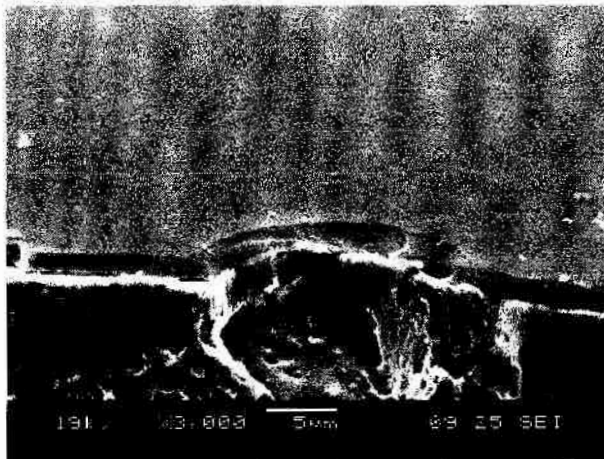
Zdjęcia wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego SEM, obrazujące powierzchnie oraz przełomy powłok wytworzonych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS) przedstawiono na rys.65÷74, natomiast powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD) na rys.75÷84. Pełną dokumentację przełomów badanych powłok przedstawiono w załączniku na str.Z123÷132.



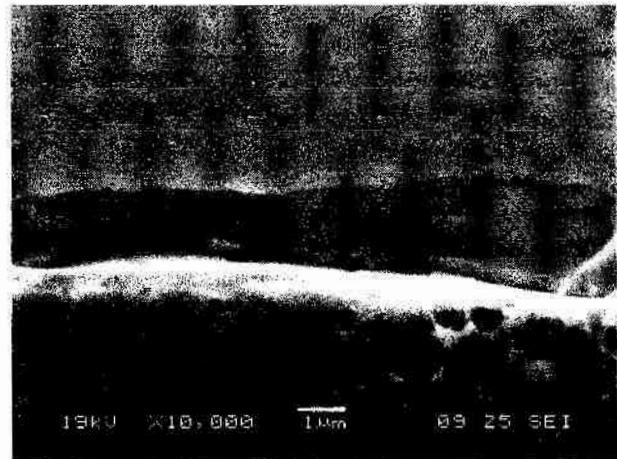
Rys.65. Powierzchnia powłoki α -C:H (RMS)



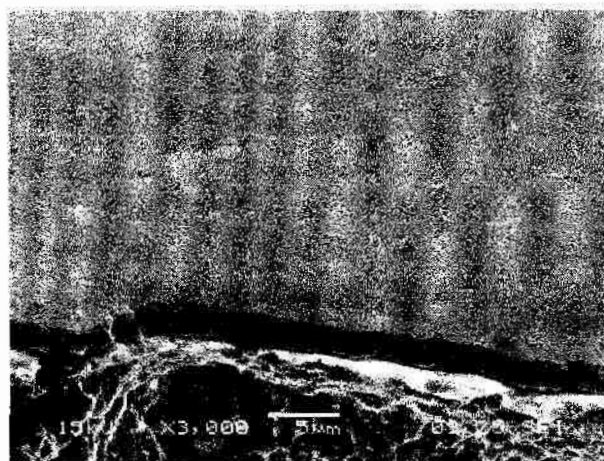
Rys.66. Przekłom powłoki α -C:H (RMS)



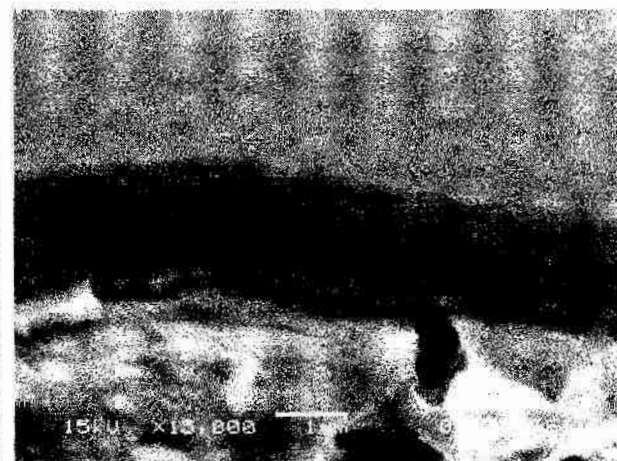
Rys.67. Powierzchnia powłoki Zr-C:H (RMS)



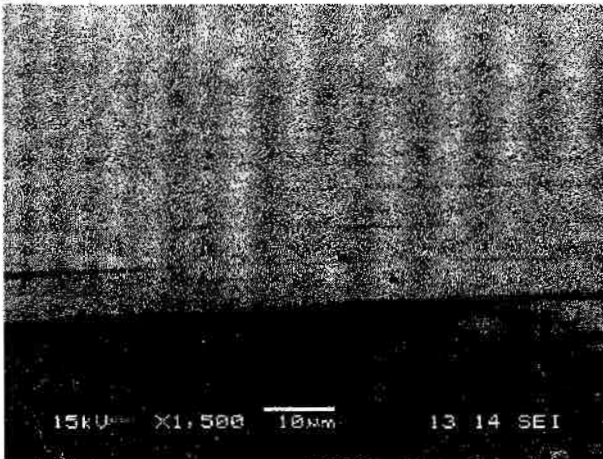
Rys.68. Przekłom powłoki Zr-C:H (RMS)



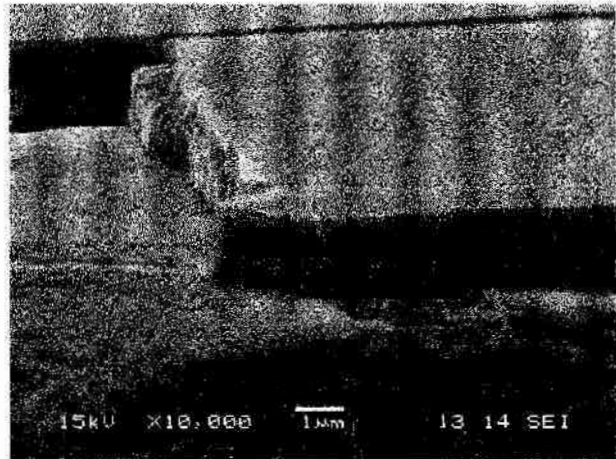
Rys.69. Powierzchnia powłoki CN_x (RMS)



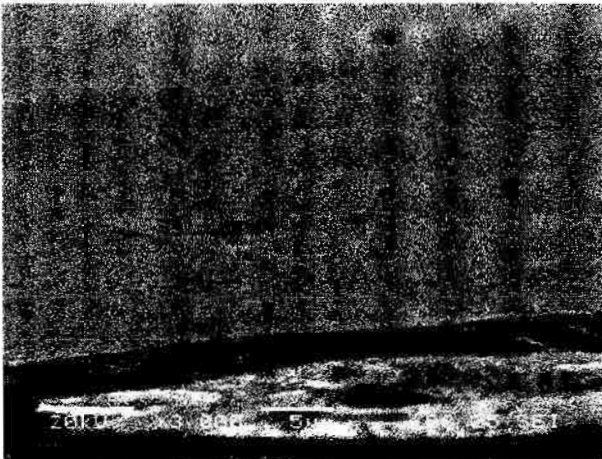
Rys.70. Przekłom powłoki CN_x (RMS)



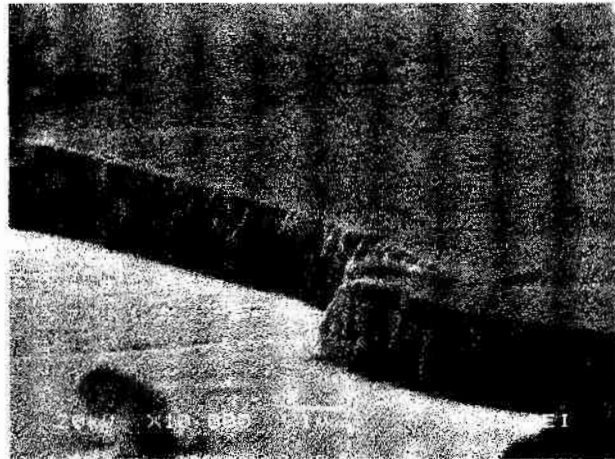
Rys.71. Powierzchnia powłoki CrN (RMS)



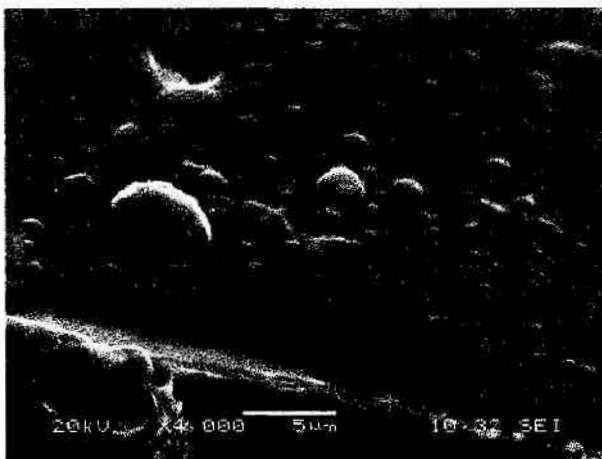
Rys.72. Przelom powłoki CrN (RMS)



Rys.73. Powierzchnia powłoki TiN (RMS)



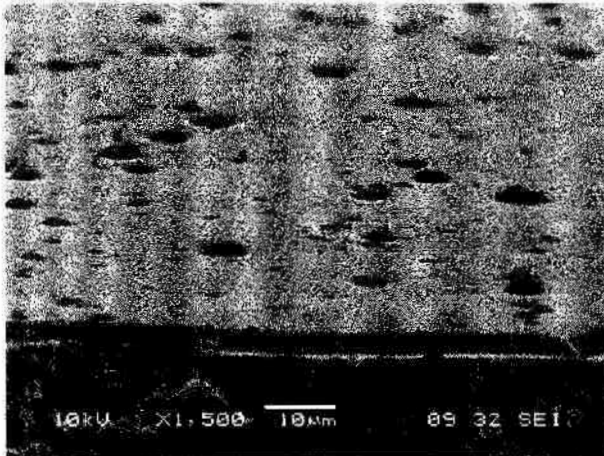
Rys.74. Przelom powłoki TiN (RMS)



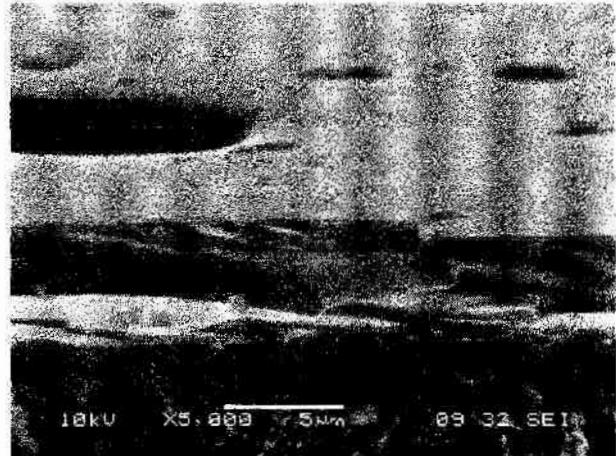
Rys.75. Powierzchnia powłoki a-C:H (CAPD)



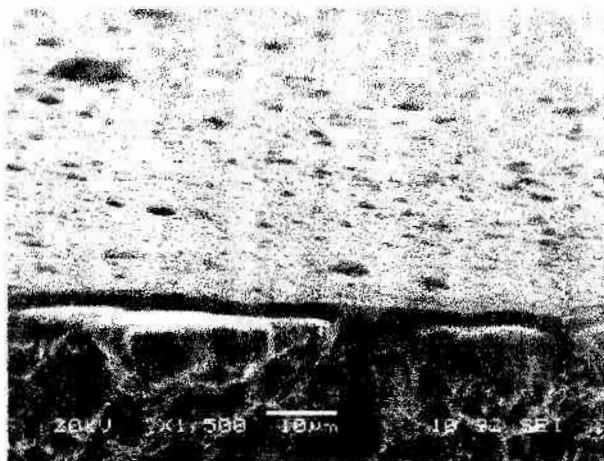
Rys.76. Przelom powłoki a-C:H (CAPD)



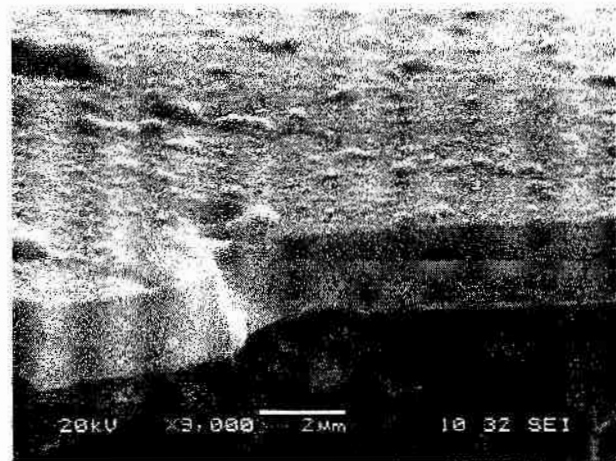
Rys.77. Powierzchnia powłoki Zr-C:H (CAPD)



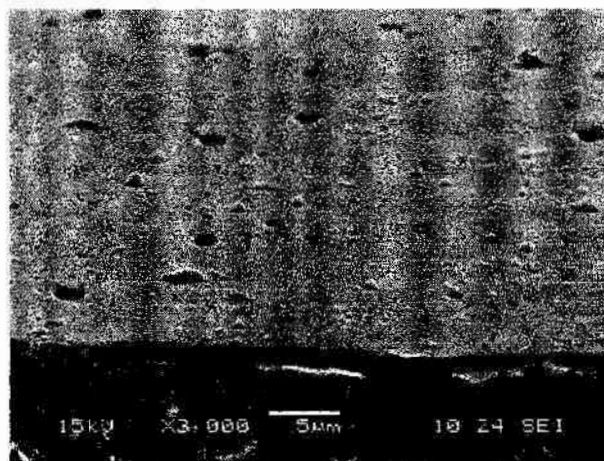
Rys.78. Przekrój powłoki Zr-C:H (CAPD)



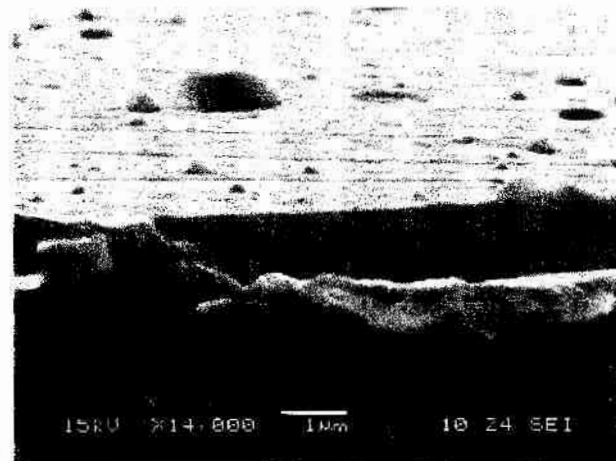
Rys.79. Powierzchnia powłoki CN_x (CAPD)



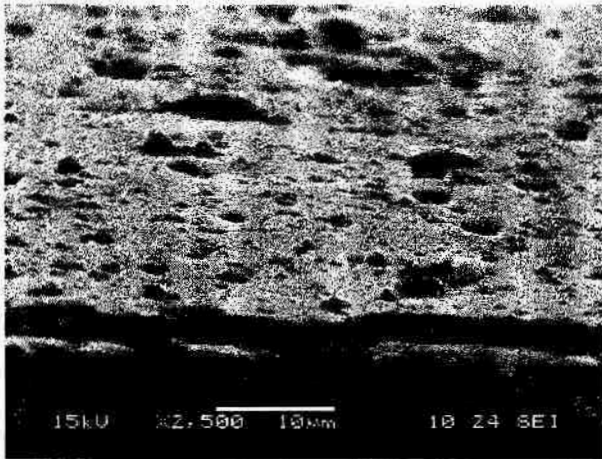
Rys.80. Przekrój powłoki CN_x (CAPD)



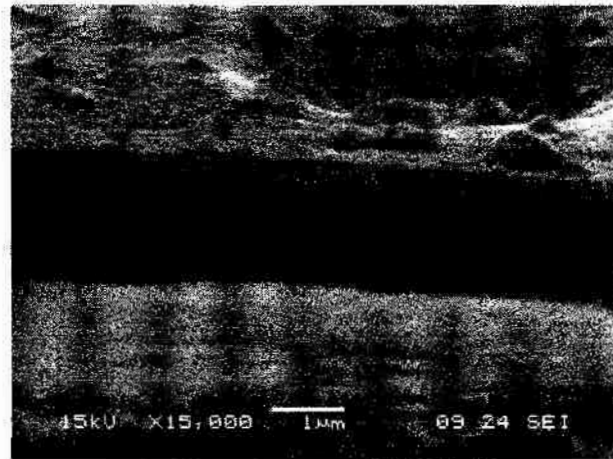
Rys.81. Powierzchnia powłoki CrN (CAPD)



Rys.82. Przekrój powłoki CrN (CAPD)



Rys.83. Powierzchnia powłoki TiN (CAPD)



Rys.84. Przelom powłoki TiN (CAPD)

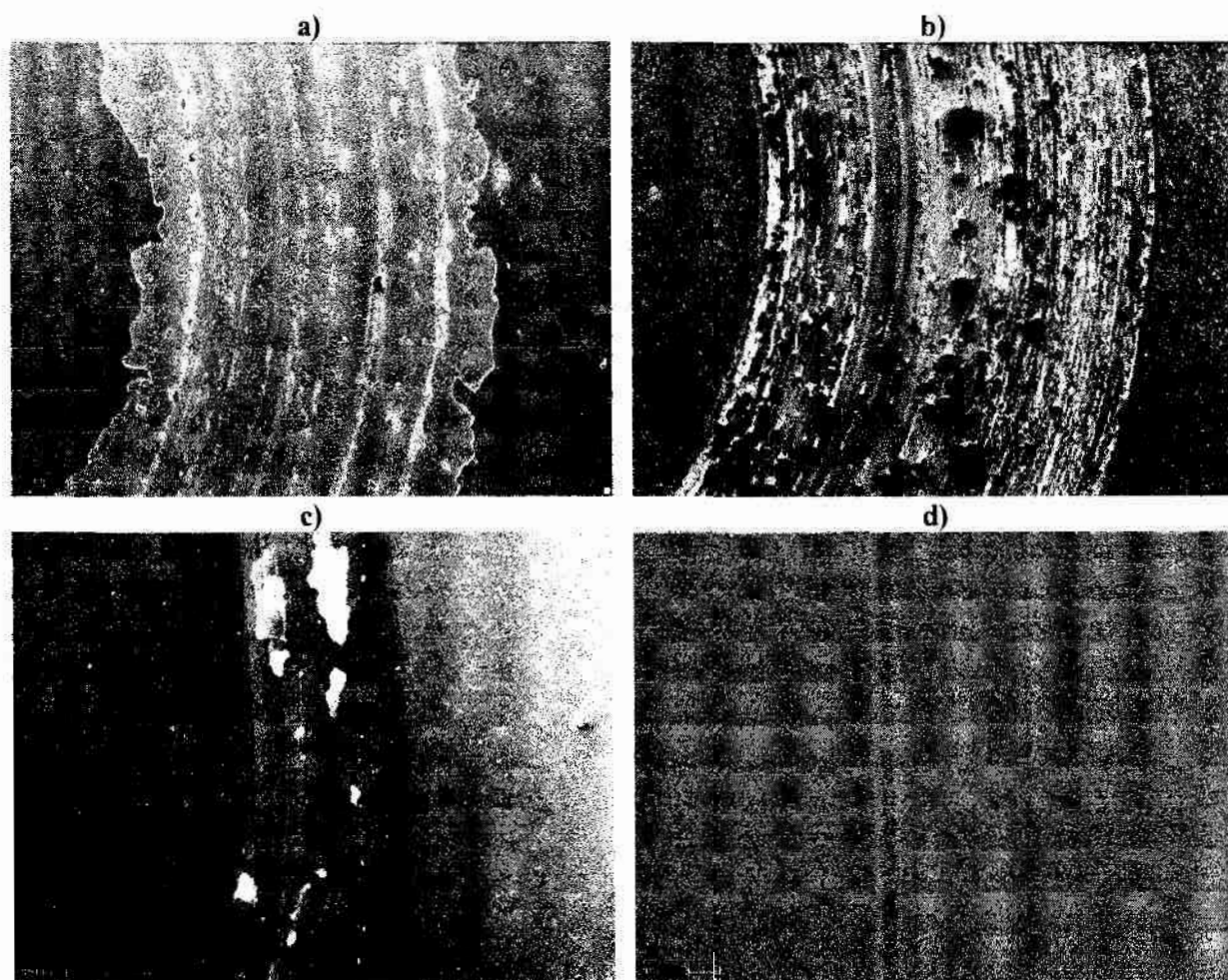
Na podstawie analizy obrazów SEM, przedstawionych na rys.75÷84 należy stwierdzić, że morfologia powierzchni powłok wytwarzanych metodą odparowania łukowego charakteryzuje się dużą niejednorodnością, związaną z występowaniem na powierzchni licznych mikrocząstek w kształcie kropli, a także kraterów po nich. Niektóre mikrokrople przyjmują czasem wydłużony kształt, co prawdopodobnie jest spowodowane ich rozpryskiwaniem w wyniku zderzenia cząstki z powierzchnią powłoki podczas procesu jej wytwarzania. Wielkość mikrokropli (jak i kraterów) jest zróżnicowana i zmienia się od kilku dziesiątych mikrometra do kilku mikrometrów. Często na powierzchniach powłok występują również aglomeraty, powstałe z połączenia kilku mikrokropli.

Powłoki wytwarzane metodą rozpylania magnetronowego (rys.65÷ 74) posiadają bardzo gładką, jednorodną powierzchnię, której topografia jest uzależniona wyłącznie od chropowatości samego podłoża. Generalnie, przy wytwarzaniu powłok metodą rozpylania magnetronowego powierzchnia otrzymanywanej powłoki będzie tym gładzsza, im gładzsza będzie powierzchnia pokrywanego podłoża. Wyniki tych analiz potwierdzają wnioski, uzyskane przy ocenie chropowatości powłok (rozdz.6.1).

W przypadku powłok węglowych charakter oraz wygląd powierzchni przelomów świadczy jednoznacznie o ich amorficznej budowie. Wszystkie powłoki posiadają przelomy o charakterystycznym „szklстым” wyglądem, pozbawione szczegółów budowy wewnętrznej. Świadczy to ich jednorodnej, pozbawionej wewnętrznych wad budowie. Na podstawie doniesień literatury [Delp98, Gris93] należy stwierdzić, że powłoki Me-C:H kondensują w postaci amorficznej osnowy węglowej z rozproszonymi w niej nanokrystalitami węglików metalu (czasem również samego metalu) o wielkości 2÷8 nm (rys.28).

Natomiast powłoki azotku chromu (rys.72 i 82) i azotku tytanu (rys.74 i 84) charakteryzują się krystaliczną budową, o charakterze strefy T opisywanej w modelu Thorntona (roz.3.2.2). Jest to struktura o drobnych, zagęszczonych ziarnach kolumnowych. Należy zauważyć, że powłoki azotku chromu CrN, utworzone zarówno metodą odparowania łukowego, jak i rozpylania magnetronowego, charakteryzują się bardziej drobnoziarnistą strukturą, niż powłoki azotku tytanu TiN.

Obserwacjom SEM poddano również wszystkie profile wytarcia, zarówno niepokrytego podłoża, jak i badanych warstw. Fragmenty wykonanych zdjęć, z zaznaczonymi liniami badania rozkładu zawartości stężeń pierwiastków, wchodzących w skład powłoki, podłoża oraz przeciwpróbki, przedstawiono w załączniku, na stronach Z2÷Z100. Badania te pozwalały określić, czy powłoka nie uległa miejscowym odpryskom w trakcie badań tribologicznych (rys.85.a), czy w warstwie nie „osadziły” się produkty ścierania przeciwpróbki (rys.85.b), czy zużycie powłoki jest jednorodne na całej szerokości śladu wytarcia (rys.85.c) lub też ocenić wygląd powierzchni zużycia danej powłoki (rys.85.d).



Rys.85. Zdjęcia SEM obrazujące: a – miejscowe odpryski powłoki wokół śladu wytarcia, b – „osadzone” w warstwie produkty ścierania przeciwpróbki, c – niejednorodne zużycie powłoki w strefie wytarcia, d – wygląd powierzchni zużycia

Wnioski końcowe, wynikające z analiz przeprowadzonych w tym rozdziale są następujące:

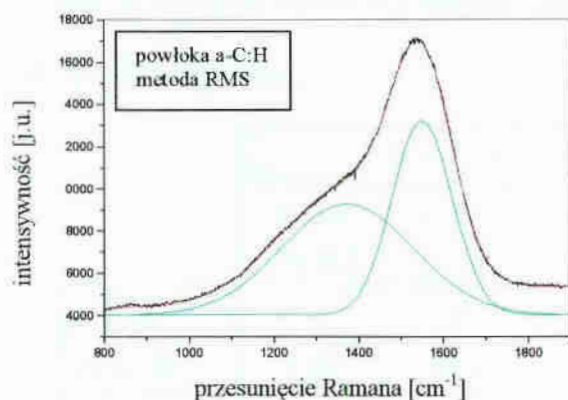
- powłoki wytworzone metodą RMS charakteryzują się bardzo gładką powierzchnią, natomiast powłoki wytworzone metodą CAPD posiadają na swojej powierzchni dużą ilość mikrokropki oraz kraterów,
- wszystkie powłoki węglowe, niezależnie od metody wytwarzania posiadają amorficzną budowę, natomiast powłoki azotkowe posiadają budowę krystaliczną,
- powłoki azotku chromu CrN charakteryzują się bardziej drobnoziarnistą strukturą niż powłoki azotku tytanu TiN.

6.6. Struktura wiązań atomowych

Widma ramanowskie powłok węglowych, w celu oddzielenia pików D i pików G, poddane zostały dekonwolucji przy użyciu programu ORIGIN, v. 5.0. Każde widmo fitowano pięciokrotnie. W tabelicy 11 zestawiono średnie wartości, charakteryzujące widmo oraz podano wartości udziału wiązań sp^3/sp^2 , obliczone jako stosunek pól pod pikami D oraz G. Na rys.86 przedstawiono przykładowe widmo po obróbce komputerowej uzyskane dla powłoki a-C:H wytworzonej metodą RMS, natomiast widma dla wszystkich badanych powłok węglowych przedstawiono w załączniku na str.Z101÷Z103.

Tab.11. Charakterystyczne wartości widm ramanowskich warstw węglowych

	Pik	Pole	Położenie	Szerokość	Wysokość	sp^3/sp^2
Powłoki wytworzone metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS)						
a-C:H	D	$2,0298 \times 10^6$	1373,2	308,52	5247,8	1,24
	G	$1,6351 \times 10^6$	1550,0	141,21	9239,1	
Zr-C:H	D	$3,3902 \times 10^5$	1405,46	222,41	970,368	3,51
	G	$0,9659 \times 10^5$	1560,44	104,096	589,63	
CN _x	D	$3,8582 \times 10^5$	1406,8	249,608	984,008	4,88
	G	$0,7891 \times 10^5$	1571,92	112,918	444,79	
Powłoki wytworzone metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD)						
a-C:H	D	$8,6039 \times 10^5$	1382,8	322,04	2160,2	0,89
	G	$9,6489 \times 10^5$	1554,4	162,01	4751,9	
Zr-C:H	D	$2,1806 \times 10^6$	1409,28	286,82	4839,88	3,16
	G	$0,6889 \times 10^6$	1562,18	105,432	4158,94	
CN _x	D	$8,4045 \times 10^5$	1395,84	291,222	1836,28	2,74
	G	$3,0634 \times 10^5$	1559,6	157,368	1226,02	



Rys.86. Widmo ramanowskie powłoki a-c:H wytworzonej metodą RMS

Z analizy wartości przedstawionych w tab.11 wynika, że najniższy stosunek wiązań sp^3/sp^2 , a co jest z tym związane – najmniejsze „podobieństwo” do powłoki diamentowej posiadają powłoki amorficznego węgla. Należy również stwierdzić, że nie istnieje wyraźna zależność pomiędzy metodą wytwarzania powłok węglowych, a stosunkiem wiązań sp^3/sp^2 w ich strukturze. Obydwie powłoki a-C:H posiadają zbliżony do siebie stosunek wiązań sp^3/sp^2 , podobnie, jak powłoki Zr-C:H; różnica wystąpiła dla

powłok CN_x . Zaznaczyć tutaj należy, że w powłokach węglowych oprócz wiązań typu sp^3 i sp^2 występują jeszcze wiązania typu sp oraz π , nie jest zatem jednoznaczne, że powłoka posiadająca najwyższy stosunek wiązań sp^3/sp^2 ma w rzeczywistości przewagę wiązań sp^3 . Ma to odzwierciedlenie w podobnym zachowaniu się powłok CN_x w trakcie badań tribologicznych, opisanych w rozdz. 6.9 oraz rozdz.6.10, a także w podobnych wartościach mikrotwardości powłok a-C:H, oraz powłok Zr-C:H, które posiadają różne wartości stosunku wiązań sp^3/sp^2 .

Z kolei analiza widm ramanowskich, przedstawionych w załączniku na rys. Z101÷Z103 wskazuje, że wszystkie powłoki węglowe posiadają bardzo dużą wartość szerokości połówkowej widma (FWHM - rozdz. 5.2.6), co jednoznacznie wskazuje na ich amorficzną budowę strukturalną i jest zgodne z wnioskami, uzyskanymi z obserwacji SEM przełomów powłok.

Na podstawie analiz przeprowadzonych w niniejszym rozdziale stwierdzono:

- nie ma wyraźnej zależności pomiędzy metodą wytwarzania powłok, a stosunkiem wiązań sp^3 do sp^2 w ich strukturze wiązań atomowych,
- wyniki badań ramanowskich potwierdzają amorficzną budowę powłok węglowych.

6.7. Skład chemiczny

Skład chemiczny powłok w % at., określony metodą spektrometrii z dyspersją energii (EDS – Energy Dispersive Spectrometry) przedstawiono w tablicy 12, natomiast metodą optycznej spektroskopii wyładowania jarzeniowego (GDOS – Glow Discharge Optical Spectroscopy) w tablicy 13. Z powodu znacznych wahań zawartości pierwiastków na powierzchni skład chemiczny powłok wyznaczano na pewnej głębokości, wynoszącej około $0,3\div 0,7\ \mu\text{m}$. Pozwoliło to zminimalizować wpływ zanieczyszczeń występujących na powierzchni, w tym adsorbowanego tlenu. W załączniku, na str.Z104÷Z109 przedstawiono spektrogramy GDOS wszystkich badanych powłok oraz podłoża.

Badania zawartości wodoru nie pozwoliły na jednoznaczne określenie jego zawartości w powłokach (jego zawartość oszacowano na kilka % at.) i dlatego dla powłok, w których wodór występuje, podano łączną zawartość węgla i wodoru.

Tab.12. Skład chemiczny powłok określony metodą EDS

	Metoda RMS			Metoda CAPD		
	metal [% at.]	C (+H) [% at.]	N [% at.]	metal [% at.]	C (+H) [% at.]	N [% at.]
a-C:H	-	100	-	-	100	-
Zr-C:H	5,87	94,13	-	4,81	95,19	-
CN_x	-	51,5	48,5	-	78,66	21,34
CrN	51,48	-	48,52	33,34	-	66,66
TiN	49,52	-	50,48	48,93	-	51,07

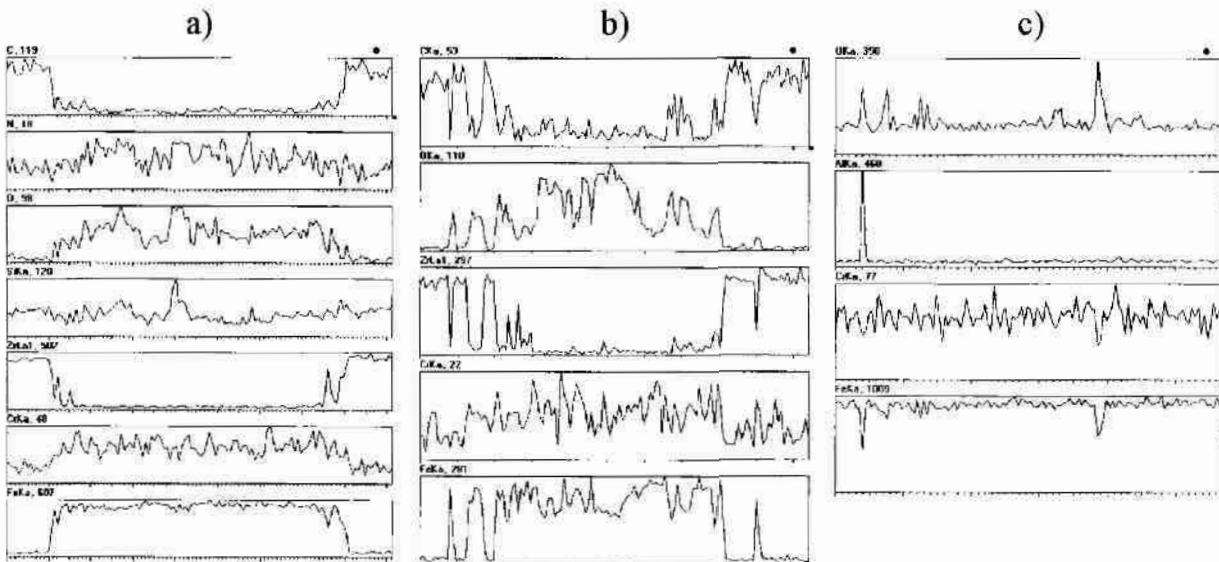
Tab.13. Skład chemiczny powłok określony metodą GDOS

	Metoda RMS			Metoda CAPD		
	metal [% at.]	C (+H) [% at.]	N [% at.]	metal [% at.]	C (+H) [% at.]	N [% at.]
a-C:H	-	100	-	-	100	-
Zr-C:H	9,1	90,9	-	8,07	91,03	-
CN _x	-	50,42	49,58	-	67,22	32,78
CrN	52,75	-	47,25	30,84	-	69,16
TiN	42,27	-	57,73	45,36	-	54,64

Analizując wartości przedstawione w tablicach 12 i 13 należy stwierdzić, że różne metody określania składu chemicznego dają różne wartości liczbowe zawartości poszczególnych składników powłoki. Wynika to specyfiki pomiarowej każdej z metod [Stoc98]. Stwierdzić należy również, że większość badanych powłok, wytworzonych różnymi metodami PVD, charakteryzuje się bardzo zbliżonym do siebie składem chemicznym, co zresztą było zamierzonym, głównym celem podczas procesów ich wytwarzania.

Pewne różnice składu chemicznego wystąpiły w przypadku powłoki azotku chromu CrN oraz powłoki azotku węgla CN_x. Rozbieżności dla powłok CN_x wynikają prawdopodobnie z faktu, że linie emisyjne węgla i azotu są do siebie bardzo zbliżone i często trudne do oddzielenia podczas wykonywania pomiarów. O zbliżonym składzie chemicznym powłok CN_x wytworzonych metodami RMS oraz CAPD świadczą podobne właściwości mechaniczne (adhezja – rozdz.6.3 i mikrotwardość – rozdz.6.4) oraz taki sam skład fazowy powłok (rozdz.6.8). Podobnie powłoki CrN wytworzone metodami RMS i CAPD posiadają zbliżoną mikrotwardość (rozdz.6.4), skład fazowy (rozdz.6.8), a także zbliżone właściwości tribologiczne (rozdz.6.9 i 6.10).

W załączniku, na stronach Z2÷Z100, przedstawiono rozkłady liniowe stężeń pierwiastków wchodzących w skład podłoża, powłoki oraz przeciwpróbki, wykonane w poprzek każdego śladu wytarcia. Rozkłady te wyrażone są w jednostkach umownych. W celu określenia stopnia ewentualnego utlenienia się materiałów, wszystkie analizy liniowe wykonano łącznie z liniowym rozkładem zawartości tlenu. Analiza wyników tych badań, których przykłady pokazano na rys.87, pozwala w sposób jednoznaczny określić, czy nastąpiło przetarcie powłoki (rys.87.a), czy przetarcie jest jednorodne na całym przekroju poprzecznym śladu wytarcia (rys.87.b) oraz – co najważniejsze – stwierdzić, czy w strefie tarcia występują tlenki lub/i produkty ścierania powłoki i przeciwpróbki (rys.87.c).



Rys.87. Profile liniowe rozkładów stężeń pierwiastków obrazujące całkowite, równomierne przetarcie powłoki (a), nierównomierne przetarcie powłoki (b) oraz występujące w strefie tarcia tlenki i produkty zużycia kulki (c)

Wnioski wynikające z analiz przeprowadzonych w tym rozdziale są następujące:

- większość powłok wytworzonych metodą reaktywnego rozpylania magnetyronowego RMS oraz katodowego odparowania łukowego CAPD posiada zbliżony skład chemiczny,
- powłoki azotku tytanu TiN wytworzone metodami RMS i CAPD oraz powłoka azotku chromu CrN wytworzona metodą RMS posiadają skład zbliżony do składu stechiometrycznego.

6.8. Skład fazowy

Na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich badanych powłok określono ich skład fazowy, wyznaczono orientacje krystalograficzne występujących faz oraz ich odległości międzypłaszczyznowe. W celu identyfikacji i eliminacji pików od faz występujących w podłożu, wykonano również dyfraktogram dla niepokrytego podłoża. Brak dopasowania poszczególnych widm do wzorców wynikać może np. z tekstury cyrkonu lub/i węgla na podłożu ŁH15 (niedopasowanie rozkładu intensywności) oraz tworzenia się roztworów, np. węgla w cyrkonie (przesunięcie pików w kierunku większych odległości międzypłaszczyznowych) oraz z powodu niestechiometryczności węgla cyrkonu. Możliwe jest również tworzenie się metastabilnych faz.

Wszystkie wykonane dyfraktogramy wraz z opisem występujących faz, zarówno niepokrytego podłoża, jak i badanych powłok, przedstawiono w załączniku na str.Z110÷Z120.

Wyniki badań składu fazowego powłok wytworzonych metodą reaktywnego rozpylania magnetyronowego RMS przedstawiono w tabelicy 14, natomiast powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego CAPD w tabelicy 15.

Tab.14. Skład fazowy powłok wytworzonych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego RMS

	kąt 2 Θ	d_{hkl} [Å]	d_{hkl} [Å] wg wzorców JCPDS	prawdopodobna faza krystalograficzna
a-C:H	37,0	2,82	2,801	(100) Zr
	40,2	2,61	2,571	(002) Zr
	42,3	2,48	2,457	(101) Zr
	74,7	1,48	1,462	(103) Zr
	78,9	1,419	1,399	(112) Zr
Zr-C:H	36,9	2,83	2,801	(100) Zr
	40,2	2,60	2,571	(002) Zr
	42,2	2,49	2,457	(101) Zr
	78,7	1,41	1,399	(112) Zr
	82,4	1,36	1,368	(201) Zr
CN _x	36,9	2,83	2,801	(100) Zr
	40,9	2,56	2,571	(002) Zr
	42,3	2,48	2,457	(101) Zr
	78,8	1,41	1,399	(112) Zr
	82,2	1,36	1,368	(201) Zr
CrN	43,0	2,44	2,392	(111) CrN
	50,6	2,09	2,066	(200) CrN
	89,6	1,27	1,248	(311) CrN
	117,3	1,05	1,034	(400) CrN
TiN	42,2	2,48	2,451	(111) TiN
	44,6	2,36	2,342	(002) Ti
	46,7	2,26	2,242	(101) Ti
	49,1	2,15	2,119	(200) TiN
	72,0	1,52	1,529	(220) TiN
	87,2	1,30	1,279	(311) TiN

Tab.15. Skład fazowy powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego CAPD

	kąt 2 Θ	d_{hkl} [Å]	d_{hkl} [Å] wg wzorców JCPDS	prawdopodobna faza krystalograficzna
a-C:H	36,9	2,83	2,801	(100) Zr
	40,3	2,60	2,571	(002) Zr
	42,3	2,48	2,457	(101) Zr
	78,8	1,41	1,399	(112) Zr
	82,2	1,36	1,368	(201) Zr
Zr-C:H	37,1	2,82	2,801	(100) Zr
	40,4	2,59	2,571	(002) Zr
	42,3	2,48	2,457	(101) Zr
	82,5	1,36	1,368	(201) Zr

CN _x	36,9	2,83	2,801	(100) Zr
	40,5	2,59	2,571	(002) Zr
	42,3	2,48	2,457	(101) Zr
	78,6	1,41	1,399	(112) Zr
	80,8	1,38	1,368	(201) Zr
CrN	51,2	2,07	2,066	(200) CrN
	74,1	1,49	1,462	(220) CrN
	90,9	1,26	1,248	(311) CrN
TiN	40,9	2,56	2,558	(100) Ti
	42,4	2,48	2,451	(111) TiN
	44,8	2,35	2,342	(002) Ti
	46,7	2,26	2,242	(101) Ti
	49,8	2,13	2,119	(200) TiN
	72,8	1,51	1,499	(220) TiN
	88,2	1,29	1,279	(311) TiN
	92,7	1,24	1,233	(201) Ti

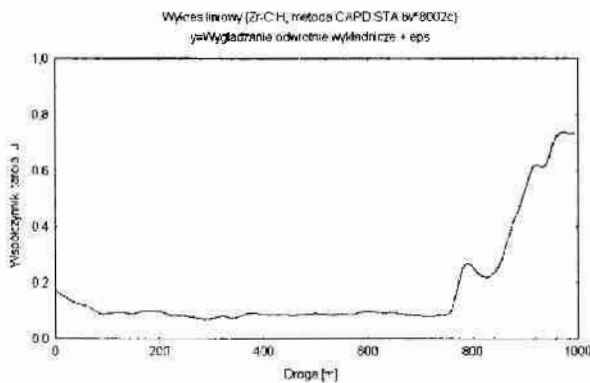
Występujące w dyfraktogramach powłok węglowych refleksy pochodzące od podłoża oraz od podwarstwy cyrkonu świadczą o amorficznej budowie badanych powłok węglowych, co potwierdza wnioski uzyskane w rozdz.6.5 oraz rozdz.6.6 niniejszej pracy. Natomiast w przypadku powłok azotku tytanu TiN i azotku chromu określone fazy krystalograficzne potwierdzają stechiometryczny skład tych powłok, co jest zgodne z wnioskami sformułowanymi w rozdz.6.7.

Wnioski uzyskane na podstawie analiz przeprowadzonych w rozdziałach 6.1÷6.8 są następujące:

- wszystkie rodzaje powłok wytworzone metodą reaktywnego rozpylania magnetro-nowego RMS oraz katodowego rozpylania CAPD posiadają zbliżony skład chemiczny (rozdz.6.7) i fazowy (rozdz.6.8) oraz zbliżone właściwości mechaniczne, tj. dobrą adhezję ($L_c > 40N$ - rozdz.6.3), a przede wszystkim zbliżoną mikrotwardość (rozdz.6.4).
- wszystkie rodzaje powłok wytworzone metodą reaktywnego rozpylania magnetro-nowego RMS oraz katodowego rozpylania CAPD posiadają podobną morfologię struktury (rozdz.6.5), natomiast różnią się chropowatością powierzchni (rozdz.6.1).

6.9. Współczynnik tarcia

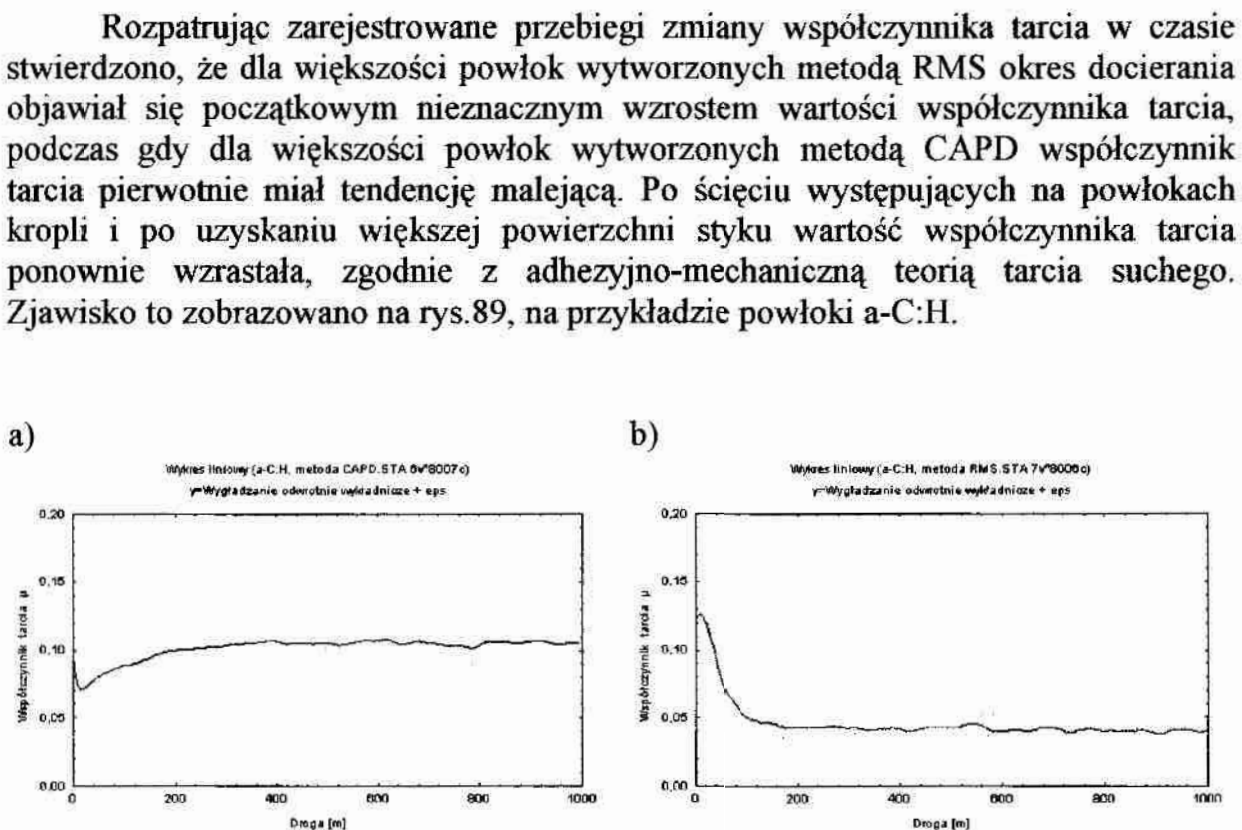
Podczas badań tribologicznych często dochodziło do całkowitego zużycia badanej powłoki i materiał przeciwpróbki oddziaływał bezpośrednio na podłoże stalowe, co objawiało się gwałtownym wzrostem współczynnika tarcia (rys.88).



Rys.88. Charakterystyczny wzrost współczynnika tarcia po przetarciu powłoki, powłoka Zr-C:H uzyskana metodą CAPD, kulka Si_3N_4 , obciążenie 20N, prędkość 0,1 m/s

Dlatego też wartości współczynników tarcia zostały określone szacunkowo dla tego etapu badań, w którym jeszcze nie nastąpiło usunięcie powłoki z podłoża. Określenie stopnia zużycia (głębokości oraz równomierności wytarcia) badanych powłok dokonywano analizując wykonane profile 3D oraz ich składowe – profile 2D, a także poprzez obserwacje mikroskopowe (optyczne i SEM). Dodatkowo analizowano również profile rozkładów liniowych stężeń pierwiastków, wykonanych w poprzek każdego śladu wytarcia (załącznik, strony Z2÷Z100). W przypadku trwałej powłoki, współczynnik tarcia został oszacowany jako średni z całego przebiegu badania lecz bez uwzględniania początkowej fazy docierania się powłoki i przeciwpróbki. Za koniec fazy docierania przyjmowano ten moment badania, w którym następowała stabilizacja wartości rejestrowanej siły tarcia.

Rozpatrując zarejestrowane przebiegi zmiany współczynnika tarcia w czasie stwierdzono, że dla większości powłok wytworzonych metodą RMS okres docierania objawiał się początkowym nieznacznym wzrostem wartości współczynnika tarcia, podczas gdy dla większości powłok wytworzonych metodą CAPD współczynnik tarcia pierwotnie miał tendencję malejącą. Po ścięciu występujących na powłokach kropli i po uzyskaniu większej powierzchni styku wartość współczynnika tarcia ponownie wzrastała, zgodnie z adhezyjno-mechaniczną teorią tarcia suchego. Zjawisko to zobrazowano na rys.89, na przykładzie powłoki a-C:H.



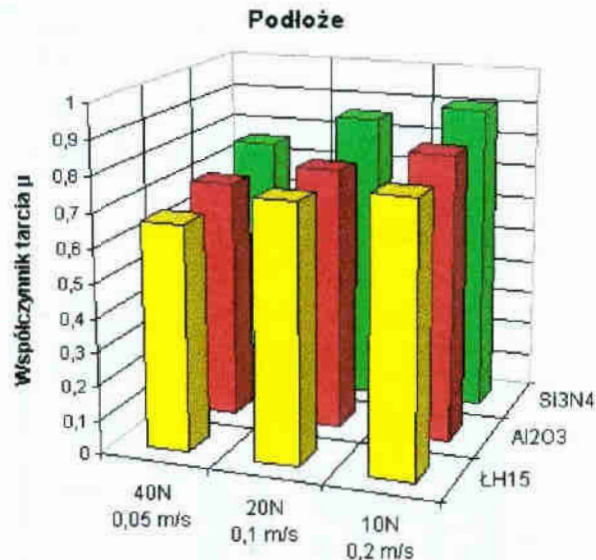
Rys.89. Różne mechanizmy docierania się powłok, a – powłoka a-C:H wytworzona metodą CAPD, b – powłoka a-C:H wytworzona metodą RMS; kulka Al_2O_3 , obciążenie 20N, prędkość 0,1 m/s

W celach porównawczych wyznaczono również współczynnik tarcia dla niepokrytego podłoża. Wyniki tych badań przedstawiono w tabelicy 16 oraz graficznie na rys.90, na którym kombinacje obciążenia wężła trącego i prędkości liniowej próbki oznaczono odpowiednio 40N-0,05m/s; 20N-0,1m/s oraz 10N-0,2m/s.

Tab.16. Wartości współczynnika tarcia dla skojarzenia podłoża – kulka w zależności od parametrów badań tribologicznych

	ŁH15	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄
40 N – 0,05 m/s	0,66	0,70	0,76
20 N – 0,1 m/s	0,75	0,77	0,86
10 N – 0,2 m/s	0,79	0,84	0,91

W przypadku niepokrytego podłoża widać bardzo wyraźnie, że współczynnik tarcia maleje ze wzrostem zastosowanego obciążenia wężła trącego oraz rośnie ze wzrostem twardości materiału przeciwpróbki. Jest to w pełni zgodne z szerzej opisaną w rozdziale 3.2.2.3 niniejszej pracy adhezyjno-mechaniczną teorią tarcia suchego. Zgodnie z tą teorią, współczynnik tarcia suchego maleje ze wzrostem obciążenia, natomiast rośnie ze wzrostem gładkości powierzchni i ze wzrostem nominalnej powierzchni styku, a maleje ze wzrostem sprężystości materiału. Natomiast wnioskiem wynikającym z analizy danych zawartych w tabelicy 16 i przedstawionych na rys.90 jest, że wyznaczana na drodze badań eksperymentalnych wartość współczynnika tarcia jest nie tylko cechą materiałową, lecz właściwością całego systemu tribologicznego i silnie zależy od warunków pracy oraz od skojarzenia materiałów.



Rys.90. Zależność współczynnika tarcia od materiału przeciwpróbki oraz parametrów pracy testera wyznaczona dla niepokrytego podłoża (stal ŁH15)

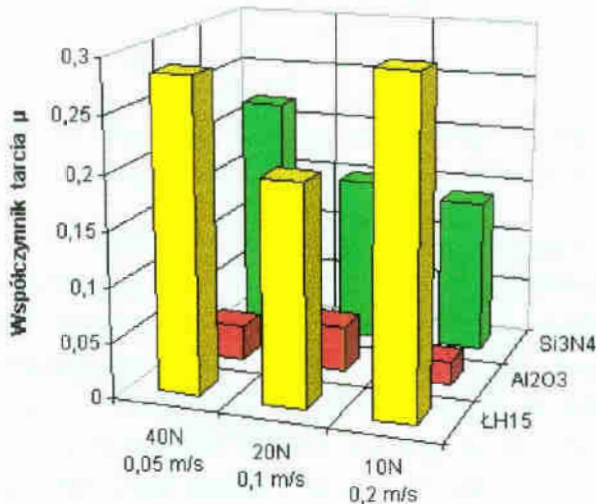
Wyniki badań współczynnika tarcia powłok węglowych przedstawiono w tabelicy 17 oraz na rys.91, natomiast powłok azotku chromu i tytanu w tabelicy 18 i na rys.93. Dla łatwiejszego odczytania wykresów, dla tego samego rodzaju powłoki zastosowano jednakową skalę wartości współczynnika tarcia.

Tab.17. Wartości współczynnika tarcia powłok węglowych w zależności od parametrów badań tribologicznych i materiału kulki

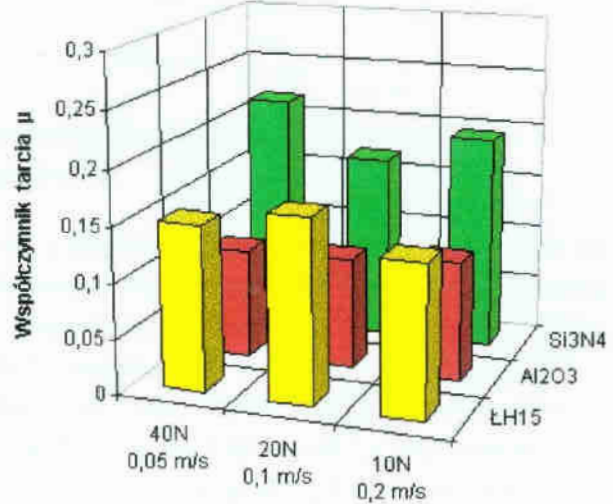
Metoda RMS			Metoda CAPD			
ŁH15	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄		ŁH15	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄
a-C:H						
0,28	0,03	0,2	40 N – 0,05 m/s	0,15	0,10	0,22
0,20	0,04	0,15	20 N – 0,1 m/s	0,17	0,10	0,17
0,32	0,02	0,14	10 N – 0,2 m/s	0,14	0,11	0,20

Zr-C:H						
0,26	0,24	0,15	40 N – 0,05 m/s	0,19	0,125	0,17
0,03	0,09	0,05	20 N – 0,1 m/s	0,07	0,112	0,09
0,05	0,04	0,02	10 N – 0,2 m/s	0,06	0,074	0,05
CN _x						
0,46	0,29	0,34	40 N – 0,05 m/s	0,27	0,21	0,26
0,55	0,21	0,28	20 N – 0,1 m/s	0,31	0,19	0,21
0,60	0,20	0,20	10 N – 0,2 m/s	0,49	0,17	0,26

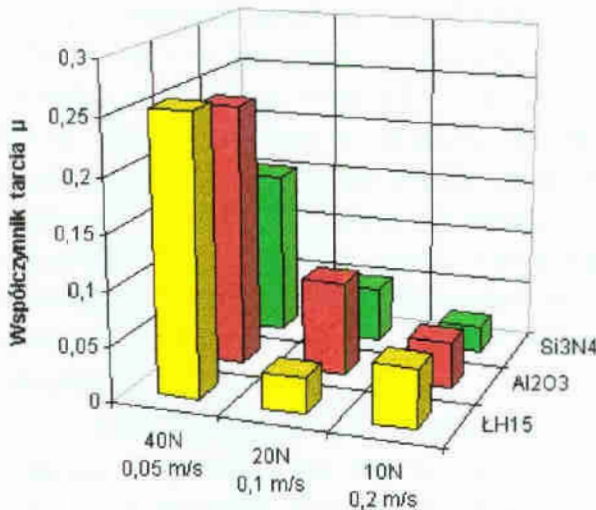
Powłoka a-C:H, metoda RMS



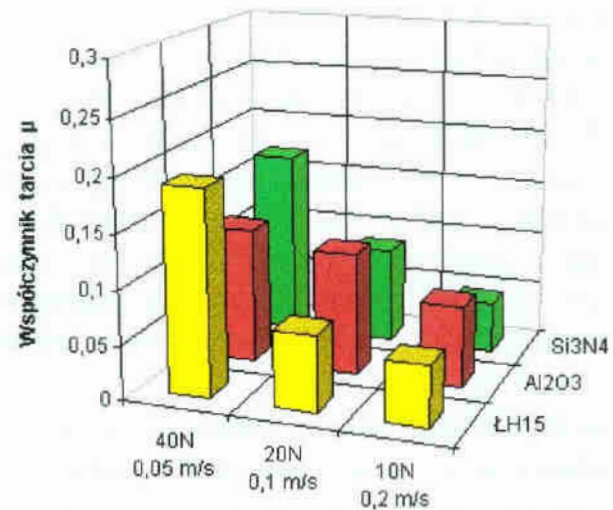
Powłoka a-C:H, metoda CAPD

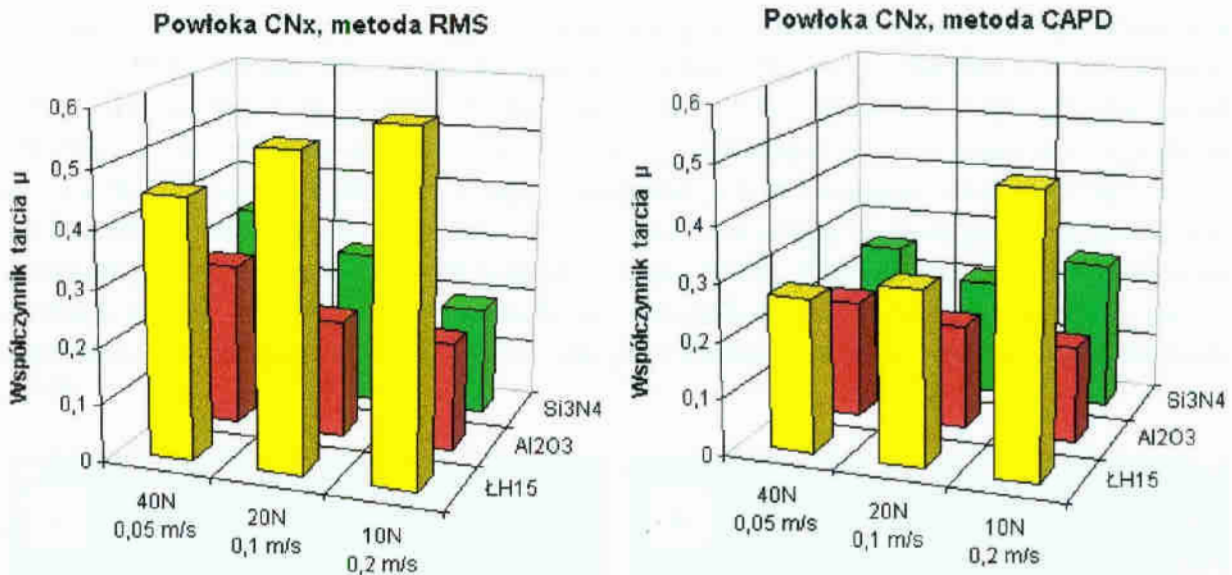


Powłoka Zr-C:H, metoda RMS



Powłoka Zr-C:H, metoda CAPD



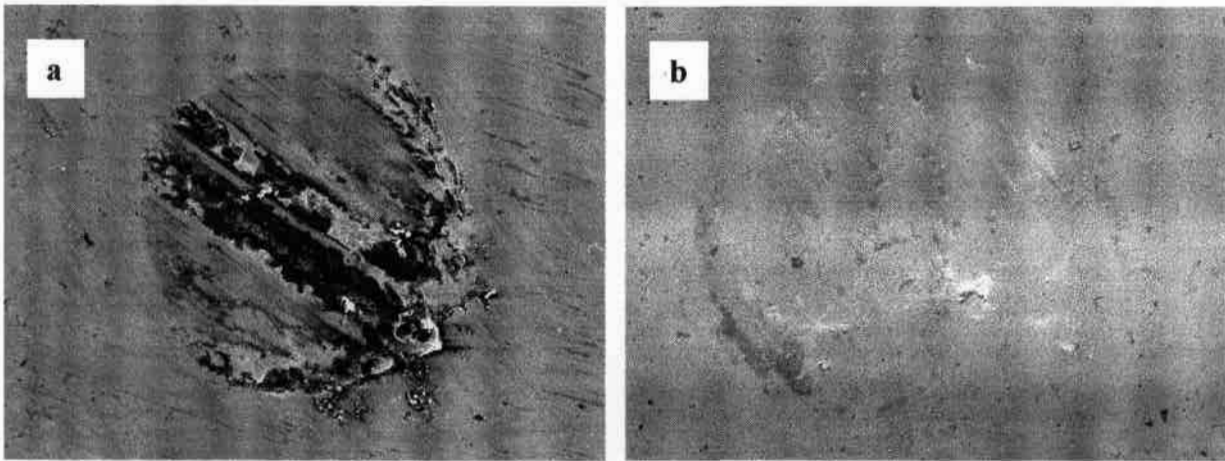


Rys.91. Zmiana współczynnika tarcia powłok węglowych w zależności od materiału przeciwpróbki oraz parametrów badań tribologicznych

Głównym wnioskiem nasuwającym się z analizy wykresów przedstawionych na rys.91 jest bardzo duża korelacja charakteru zmian współczynnika tarcia w zależności od warunków pracy węzła trącego oraz skojarzenia z materiałem przeciwpróbki, występująca dla wszystkich powłok wytworzonych zarówno metodą RMS, jak i CAPD. Należy przy tym zaznaczyć, że wartości współczynnika tarcia powłok wytworzonych metodą CAPD, które przecież charakteryzują się bardzo dużą chropowatością powierzchni (roz.6.1 oraz 6.5), są zbliżone do wartości współczynnika tarcia powłok wytworzonych metodą RMS. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że występujące na powierzchni tych powłok mikrokrople (rozdz.6.5) zawierają grafit, który może pełnić rolę smaru i w ten sposób wpływać na zmniejszenie wartości współczynnika tarcia. Wynika stąd ważny wniosek, że powłoki węglowe wytworzone różnymi metodami PVD, ale o zbliżonym składzie chemicznym i właściwościach mechanicznych, posiadające zdecydowanie różną chropowatość powierzchni (rozdz.6.1) w praktyce wykazują bardzo zbliżone wartości współczynnika tarcia w całym zakresie stosowanych parametrów pracy węzła trącego oraz dla wszystkich skojarzeń z materiałem przeciwpróbki. Reasumując, w przypadku powłok węglowych metoda wytwarzania powłoki nie ma wpływu na wartość współczynnika tarcia w konkretnym skojarzeniu tarciovym

Dla powłok Zr-C:H można zauważyć wyraźny wpływ parametrów badań na wartość współczynnika tarcia, który maleje, nawet kilkakrotnie, wraz ze wzrostem prędkości liniowej. Zjawisko to można wytłumaczyć zwiększającą się temperaturą w strefie kontaktu przeciwpróbki z powłoką, co w efekcie prowadzi do przemian fazowych w materiale powłoki i wytworzenia się na jej powierzchni warstwy grafitu, o niskiej wytrzymałości, która zostaje również przeniesiona na materiał przeciwpróbki, tworząc określaną w literaturze tzw. warstwę tribologiczną (tribolayer) [Habi95, Klaf95, Ronk96]. Można zatem stwierdzić, że zjawiska tarcia zostają zdominowane przez wzajemne oddziaływanie układu grafit-grafit. Autorzy pracy [Liu96] przypuszczają, że wodór zawarty w powłokach węglowych wzmacnia wiązania sp³. W podwyższonych temperaturach następuje uwalnianie wodoru z powłoki, co destabilizuje

wiązanie tetraedryczne i wzmaga jej przemianę w grafit z wiązaniami sp^2 . Podobny efekt, chociaż już nie tak wyraźny, można również zauważyć dla powłok a-C:H oraz CN_x . Dla powłok CN_x współczynnik tarcia przyjmuje podobne wartości dla kulek ceramicznych zarówno z Al_2O_3 , jak i z Si_3N_4 , natomiast wyższe wartości przyjmuje dla kulek stalowych. Zjawisko to spowodowane jest prawdopodobnie tworzącymi się na powierzchniach tarcia kulek narostami, które powodując wzrost powierzchni styku, zwiększają w ten sposób wartość współczynnika tarcia. Narosty tworzą się również na kulkach ceramicznych, ale są stosunkowo niewielkie i występują poza strefą tarcia. Zjawisko to zobrazowano na rys.92, na przykładzie powłoki wytworzonej metodą RMS.

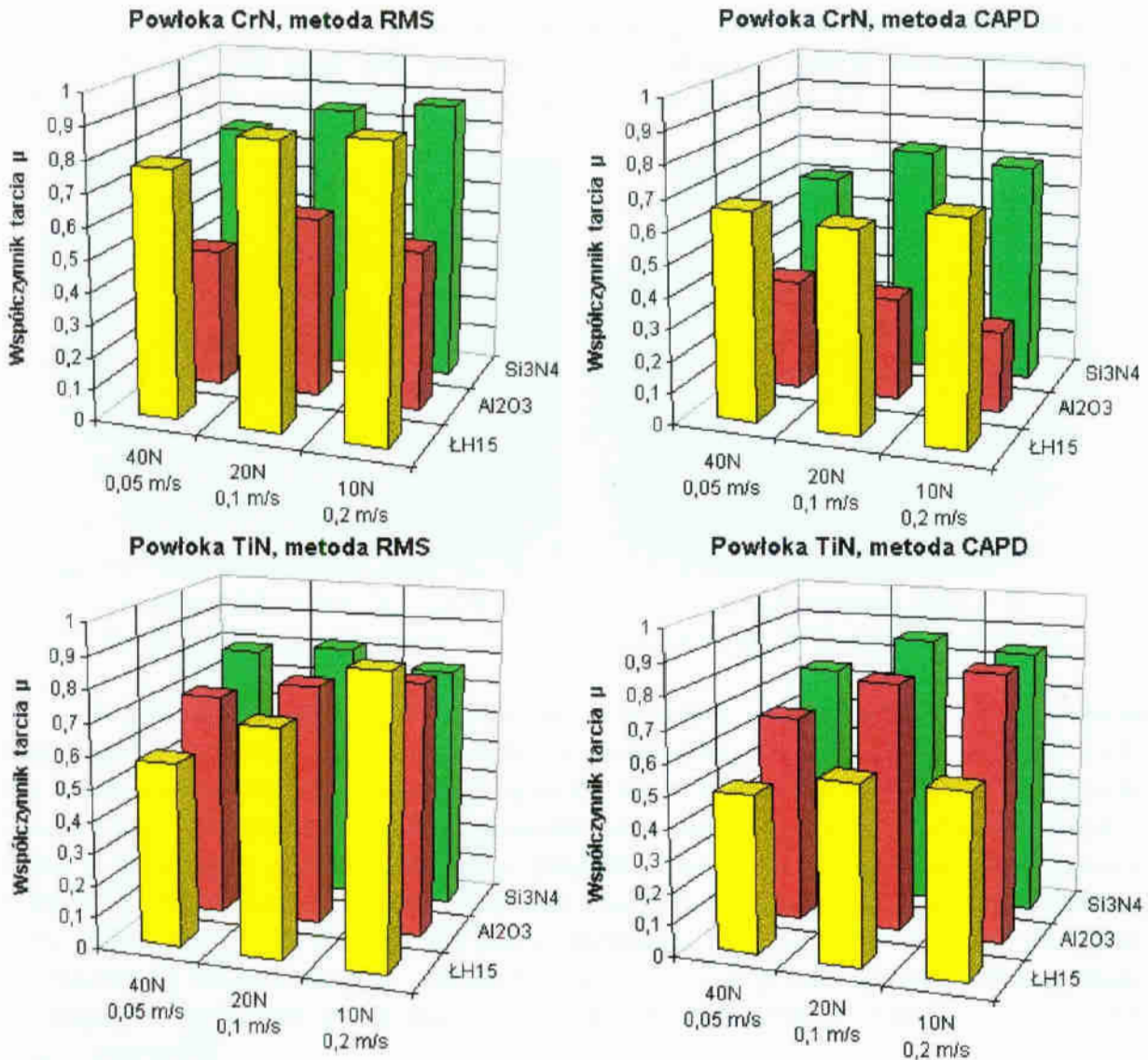


Rys.92. Narosty na powierzchni tarcia kulki stalowej (a) oraz na kulce z Al_2O_3 (b), powłoka CN_x uzyskana metodą RMS

W celu dokładnego wyjaśnienia wpływu tworzących się narostów na wartość współczynnika tarcia warstw CN_x niezbędnym jest przeprowadzenie dodatkowych badań składu chemicznego tych narostów.

Tab.18. Wartości współczynnika tarcia powłok azotkowych w zależności od parametrów badań tribologicznych i materiału kulki

Metoda RMS				Metoda CAPD		
ŁH15	Al_2O_3	Si_3N_4		ŁH15	Al_2O_3	Si_3N_4
CrN						
0,77	0,43	0,76	40 N – 0,05 m/s	0,66	0,35	0,61
0,88	0,57	0,85	20 N – 0,1 m/s	0,64	0,33	0,73
0,91	0,5	0,88	10 N – 0,2 m/s	0,70	0,26	0,70
TiN						
0,58	0,71	0,79	40 N – 0,05 m/s	0,50	0,66	0,75
0,71	0,76	0,82	20 N – 0,1 m/s	0,57	0,79	0,87
0,90	0,80	0,77	10 N – 0,2 m/s	0,58	0,84	0,84

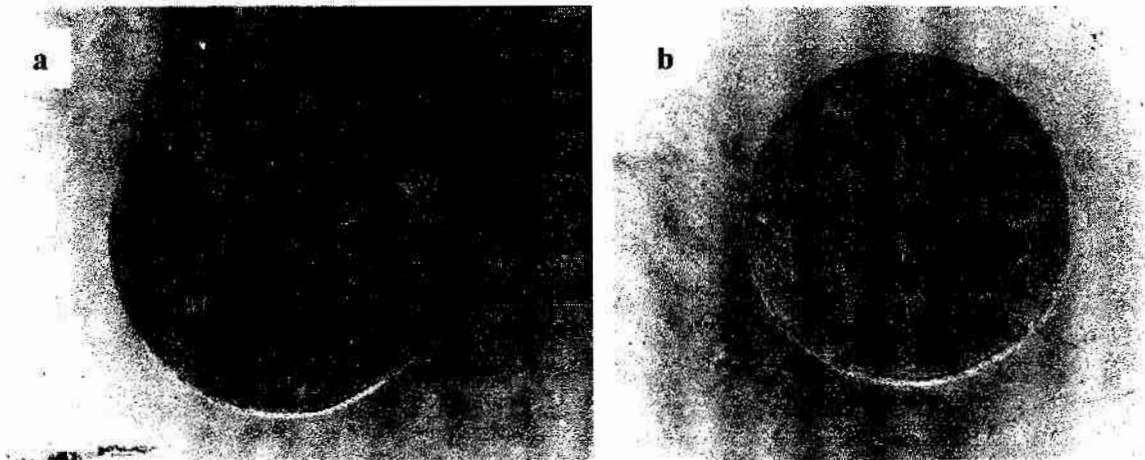


Rys.93. Zmiana współczynnika tarcia powłok azotku chromu i azotku tytanu w zależności od materiału przeciwpróbki oraz parametrów badań tribologicznych

Z analizy wykresów przedstawionych na rys.93 wynika, że powłoki azotkowe, wytworzone różnymi metodami PVD wykazują jednakowy charakter zmian wartości współczynnika tarcia w zależności od obciążenia węzła trącego i skojarzenia z materiałem przeciwpróbki. Dla wszystkich skojarzeń z materiałem przeciwpróbki wartości współczynnika tarcia powłok azotku chromu CrN oraz azotku tytanu TiN, wytworzonych metodą CAPD, są niższe niż powłok wytworzonych metodą RMS. Przyczyną tej sytuacji mogą być występujące na powierzchniach powłok wytworzonych metodą CAPD twarde, odporne na ścieranie mikrokrople (rozdz.6.5). Przeciwpróbka ślizga się po powierzchniach kropli, w efekcie występuje mniejsza powierzchnia styku z materiałem powłoki, co – zgodnie z adhezyjno-mechaniczną teorią tarcia – objawia się mniejszą wartością współczynnika tarcia.

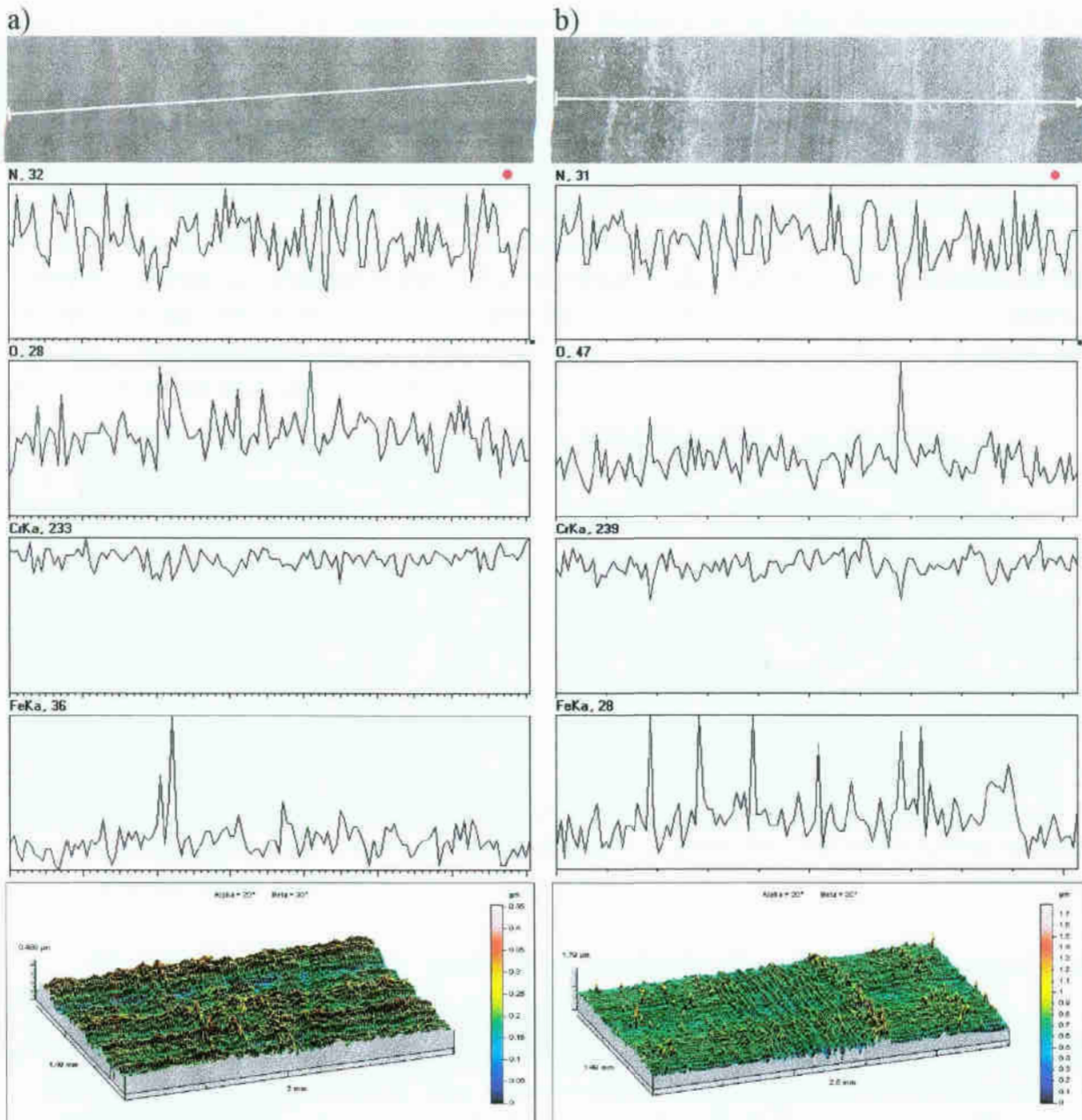
W przypadku powłoki azotku tytanu charakter zmian współczynnika tarcia jest praktycznie zgodny ze zmianami dla niepokrytego podłoża, zatem również można go wytłumaczyć wykorzystując adhezyjno-mechaniczną teorię tarcia suchego. Autorzy pracy [Klaf95], badając powłoki azotku tytanu w skojarzeniu ze stalą stwierdzili, że

i dla tego typu powłoki tworzy się warstwa tribologiczna („tribolayer”), lecz zawierająca tlenki, głównie materiału przeciwpróbki. Podobną sytuację zaobserwowano na kulkach stalowych użytych do badań, co przedstawiono na rys.94.



Rys.94. Prawdopodobne warstwy tlenkowe powstałe na powierzchniach tarcia kulek stalowych, powłoka azotku tytanu TiN wytworzona metodą CAPD (a) oraz RMS (b)

Wyraźną różnicę, w stosunku do charakteru zmian współczynnika tarcia niepokrytego podłoża, można zauważyć w przypadku powłoki azotku chromu CrN, dla której najwyższe wartości współczynnika tarcia zanotowano dla kulek stalowych. Zjawisko to jest prawdopodobnie spowodowane oddziaływaniem materiału stalowej kulki z materiałem powłoki. W pracy [Nain98] badano współczynnik tarcia warstw CrN wytwarzanych metodą CAPD na stali nierdzewnej, który dla pary tribologicznej CrN-stal wynosił 0,75. Autorzy tej pracy zauważyli, że ślady wytarcia mają charakter rozmazanych cząstek metalu, jednak nie wyjaśnili ich pochodzenia. Podobne ślady wystąpiły w badanych przez autora pracy powłokach azotku chromu, co przedstawiono na rys.95.

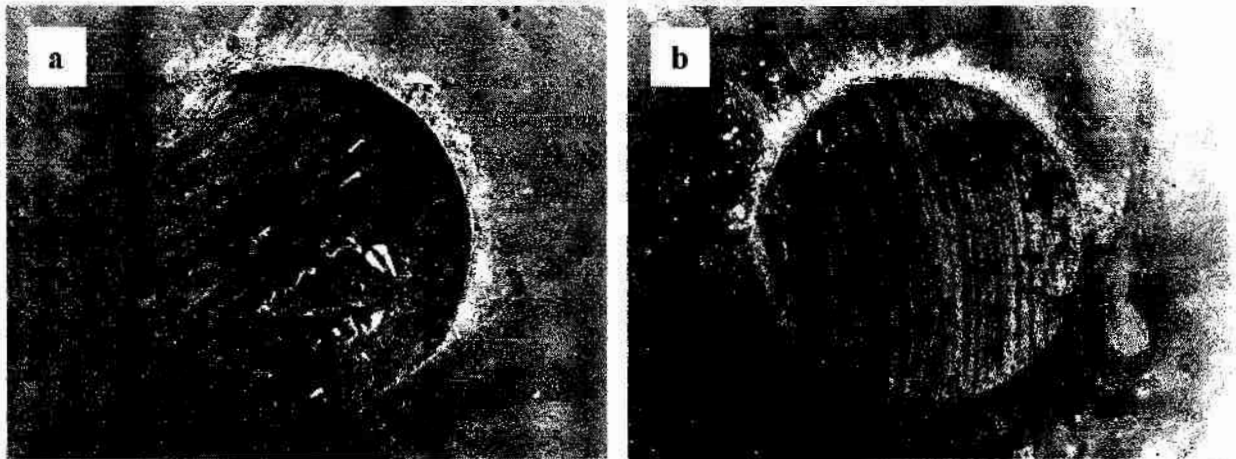


Rys.95. Obrazy SEM, liniowe profile rozkładu stężeń pierwiastków oraz profile 3D obrazujące powierzchnie tarcia powłok azotku chromu wytworzonych metodą RMS (a) oraz CAPD (b)

Podobne zjawisko zauważyli również autorzy pracy [Su97], którzy te rozmazane cząstki metalu zidentyfikowali jako materiał stalowej przeciwpróbki. Badając zużycie powłoki CrN (wytworzonej metodą CAPD na podłożu z węgla wolframu) przy pomocy stalowej przeciwpróbki, stwierdzili oni, że w bardzo krótkim czasie ma miejsce rozmazanie stalowej przeciwpróbki na powierzchni powłoki CrN, tworząc jednocześnie w ten sposób cienką warstwę ochronną. Jest ona bardzo stabilna, o dobrej przyczepności do powłoki CrN (posiada lepszą adhezję niż sama powłoka do podłoża). Przy małych obciążeniach chroni ona powłokę azotku chromu w sposób doskonały, natomiast przy dużych zostaje oderwana razem z powłoką CrN. Dlatego też, zdaniem autorów pracy [Su97], gdy mamy do czynienia ze współpracą części

pokrytych powłoką CrN i części stalowych to dopuszcza się takie zastosowanie tylko przy niewielkich obciążeniach.

Potwierdzeniem faktu tworzenia się na powierzchni próbki warstewki materiału przeciwpróbki są analizy z przedstawionych na rys.95 liniowych rozkładów stężeń pierwiastków. Wysokie piki żelaza świadczą jednoznacznie o jego obecności na powierzchni badanych próbek. W pracy [Su97] zjawisko to wytłumaczono wysokim powinowactwem chromu do żelaza, chociaż zdaniem autora niniejszej pracy wynika to głównie z mniejszej, względem powłoki, twardości kulki stalowej. Potwierdzeniem tej hipotezy mogą być obserwacje SEM powierzchni kulek stalowych (rys.96), obrazujące duże powierzchnie starcia kulki oraz fakt wystąpienia podobnych narostów na powłoce TiN, co przedstawiono na rys.111, rys.112 oraz rys.114 (rozd.6.10).



Rys.96. Powierzchnia kulki stalowej współpracującej z powłoką CrN wytworzoną metodą RMS (a) oraz CAPD (b)

Na podstawie analiz w niniejszym rozdziale sformułowano następujące wnioski:

- wyznaczana na drodze badań eksperymentalnych wartość współczynnika tarcia jest nie tylko cechą materiałową, lecz właściwością całego systemu tribologicznego i silnie zależy od warunków pracy węzła trącego oraz od skojarzenia materiałów,
- powłoki węglowe wytworzone różnymi metodami PVD, posiadające podobny skład chemiczny i fazowy oraz zbliżone właściwości mechaniczne i strukturę, posiadające zdecydowanie różną chropowatość powierzchni, w praktyce wykazują bardzo zbliżone wartości współczynnika tarcia w całym zakresie stosowanych parametrów pracy węzła trącego oraz dla wszystkich skojarzeń z materiałem przeciwpróbki.
- współczynnik tarcia powłok węglowych maleje ze wzrostem temperatury, będącym efektem wzrostem prędkości liniowej próbki,
- charakter zmian współczynnika tarcia dla powłok azotkowych jest zgodny z charakterem zmian dla niepokrytego podłoża i może być wytłumaczony adhezyjno-mechaniczną teorią tarcia suchego,
- w przypadku powłok azotku chromu współpracujących z kulką stalową następuje oddziaływanie materiału kulki z materiałem powłoki, co objawia się wysoką wartością współczynnika tarcia dla tego skojarzenia.

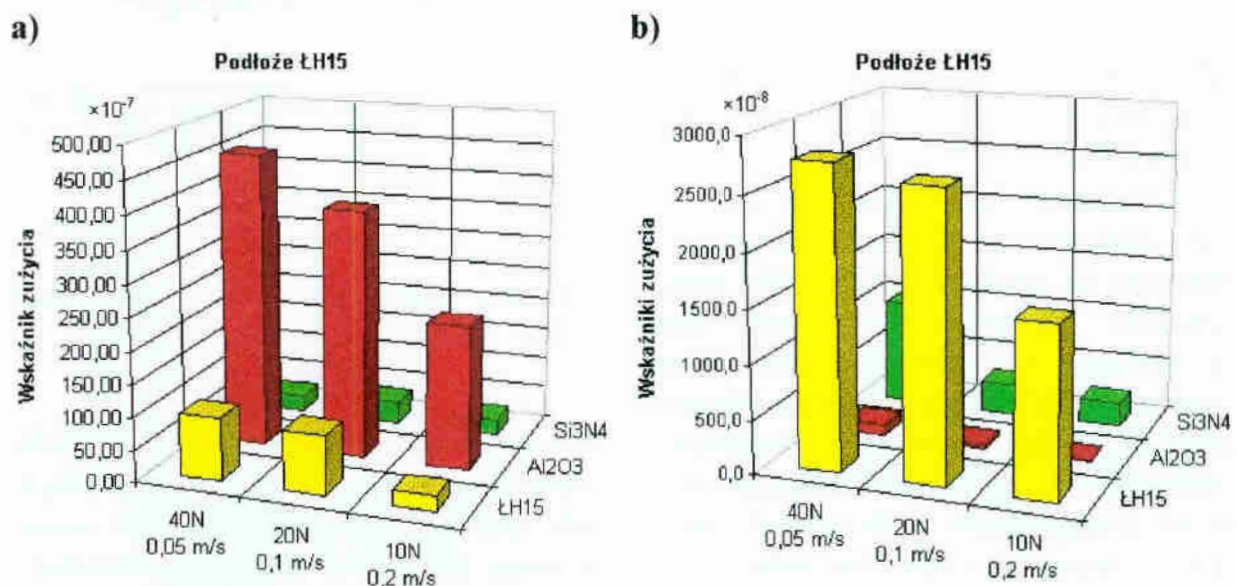
6.10. Wskaźniki zużycia powłok i przeciwpróbek

Przy opisach wskaźników zużycia próbki oznaczono nazwą, w zależności od rodzaju powłoki: a-C:H→ach, Zr-C:H→zrch, CN_x→cnx, CrN→cmn, TiN→tin, dodając jeszcze jedną literę, w zależności od metody wytwarzania: a – dla powłok wytwarzanych metodą katodowego odparowania łukowego (arc evaporation) oraz m – dla powłok wytwarzanych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (magnetron sputtering). Nazwa zawiera jeszcze liczbę dwucyfrową, w której pierwsza cyfra oznacza materiał stosowanej kulki (1 – ŁH15, 2 – Al₂O₃, 3 – Si₃N₄), natomiast druga cyfra oznacza stosowane parametry pracy testera: 1- 40N i 0,05m/s; 2 – 20N i 0,1m/s; 3 – 10N i 0,2m/s. Tak więc próbka oznaczona np. cnxm23 oznacza powłokę azotku węgla CN_x wytworzoną metodą rozpylania magnetronowego, dla której do badań tribologicznych użyto kulki z Al₂O₃, oraz zastosowano obciążenie 10N i prędkość 0,2m/s.

W tablicy 19 oraz graficznie na rys.97 przedstawiono wskaźniki zużycia dla niepokrytego podłoża (a) oraz współpracujących z nim w trakcie badania kulek (b). Dla łatwiejszego porównania wielkości poszczególnych wskaźników zużycia, te i następne wskaźniki zużycia powłok przedstawiono w wartościach liczbowych $\times 10^{-7}$, natomiast kulek $\times 10^{-8}$ [N/m×s].

Tab.19. Wartości wskaźników zużycia materiału podłoża oraz kulki w zależności od parametrów badań tribologicznych [N/m×s]

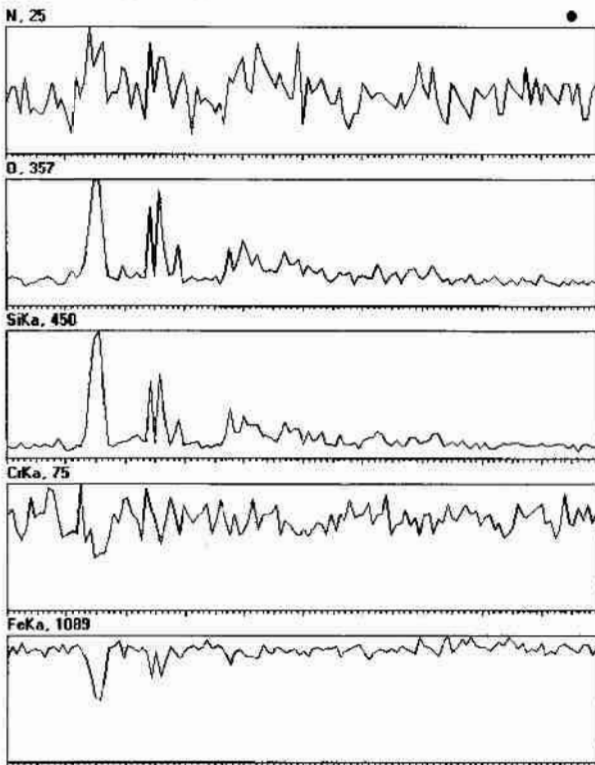
wskaźnik zużycia podłoża $\times 10^{-7}$			wskaźnik zużycia kulki $\times 10^{-8}$			
ŁH15	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄		ŁH15	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄
97,85	455,39	24,84	40 N – 0,05 m/s	2776,5	98,9	997,2
91,69	381,73	33,63	20 N – 0,1 m/s	2634,8	33,8	289,3
22,64	222,65	25,29	10 N – 0,2 m/s	1565,2	12,1	230,9



Rys.97. Wskaźniki zużycia dla niepokrytego podłoża (a) oraz współpracujących kulek (b) w [N/m×s]

Z analizy wykresów przedstawionych na rys.97 wynika, że dla danego materiału przeciwpróbki wskaźniki zużycia podłoża oraz kulek maleją wraz ze spadkiem zastosowanego obciążenia wężła trącego pomimo, że jednocześnie rośnie wartość współczynnika tarcia. Jednocześnie występuje duża korelacja pomiędzy charakterem zmian wskaźników zużycia podłoża i wskaźników zużycia kulek.

Natomiast wartość wskaźników zużycia zależy nie tylko od wartości współczynnika tarcia, ale również od skojarzenia z materiałem kulki. Jest to szczególnie widoczne w przypadku współpracy z kulką Al_2O_3 , dla której wartości wskaźników zużycia są wyraźnie wyższe niż dla innych skojarzeń. Na rozkładach liniowych stężeń pierwiastków (załącznik, str.Z2÷Z10) dla wszystkich skojarzeń obserwuje się bardzo duży udział tlenków żelaza i chromu w strefie tarcia, co świadczy, że oprócz zużycia ściernego zachodzi również zużycie adhezyjne oraz zużycie przez utlenianie. Tlenki te, przy swojej twardości wyższej od twardości podłoża, mogą wpływać na intensywność zużycia. Jest prawdopodobne, że tlen wchodzący w skład kulki Al_2O_3 może intensyfikować tworzenie tlenków, co objawia się katastroficznymi wysokimi wskaźnikami zużycia podłoża.

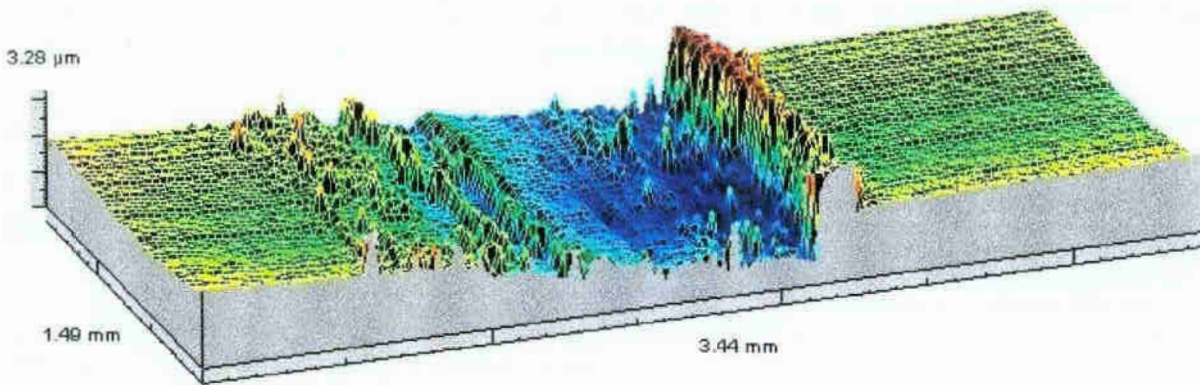


Rys.98. Rozkład liniowy stężeń pierwiastków w śladzie wytarcia dla układu podłoże – kulka Si_3N_4

możliwe, że podczas współpracy z kulką Si_3N_4 następowało głównie zagłębianie kulki w podłoże, przy jednoczesnym jego plastycznym odkształcaniu. Zjawisko to przedstawiono na rys.99. Efektem tego jest obserwowany bardzo duży współczynnik tarcia i jednocześnie małe wskaźniki zużycia. Jest to potwierdzeniem sformułowanego wcześniej wniosku, że wartość wskaźników zużycia zależy nie tylko od współczynnika tarcia, ale również od skojarzenia materiałów.

Zaskakującą rzeczą jest fakt, że dla kulek Si_3N_4 zarejestrowano najniższe wskaźniki zużycia, pomimo, że dla tego skojarzenia zarejestrowano najwyższe wartości współczynnika tarcia. Jednocześnie na rozkładach liniowych widać duże piki pochodzące od krzemu (rys.98), które świadczą o występowaniu w śladzie produktów ścierania kulek. Istniejące również wysokie piki tlenu, przy jednoczesnej obniżonej w tym samym miejscu zawartości żelaza i chromu świadczą o występowaniu w miejscu tarcia tlenków zarówno żelaza jak i chromu.

Natomiast analiza profili 3D śladów wytarcia podłoża współpracującego z próbką z Si_3N_4 wskazuje na fakt, że w każdym przypadku, niezależnie od stosowanych parametrów, nastąpiło plastyczne odkształcenie podłoża na krawędzi strefy tarcia, spowodowane oddziaływaniem bardzo twardej – w stosunku do twardości podłoża – kulki. Zatem jest możliwe,



Rys.99. Odształcenia plastyczne niepokrytego podłoża współpracującego z kulką Si_3N_4

Najwyższe wskaźniki zużycia podłoża wystąpiły przy zastosowaniu jako przeci-

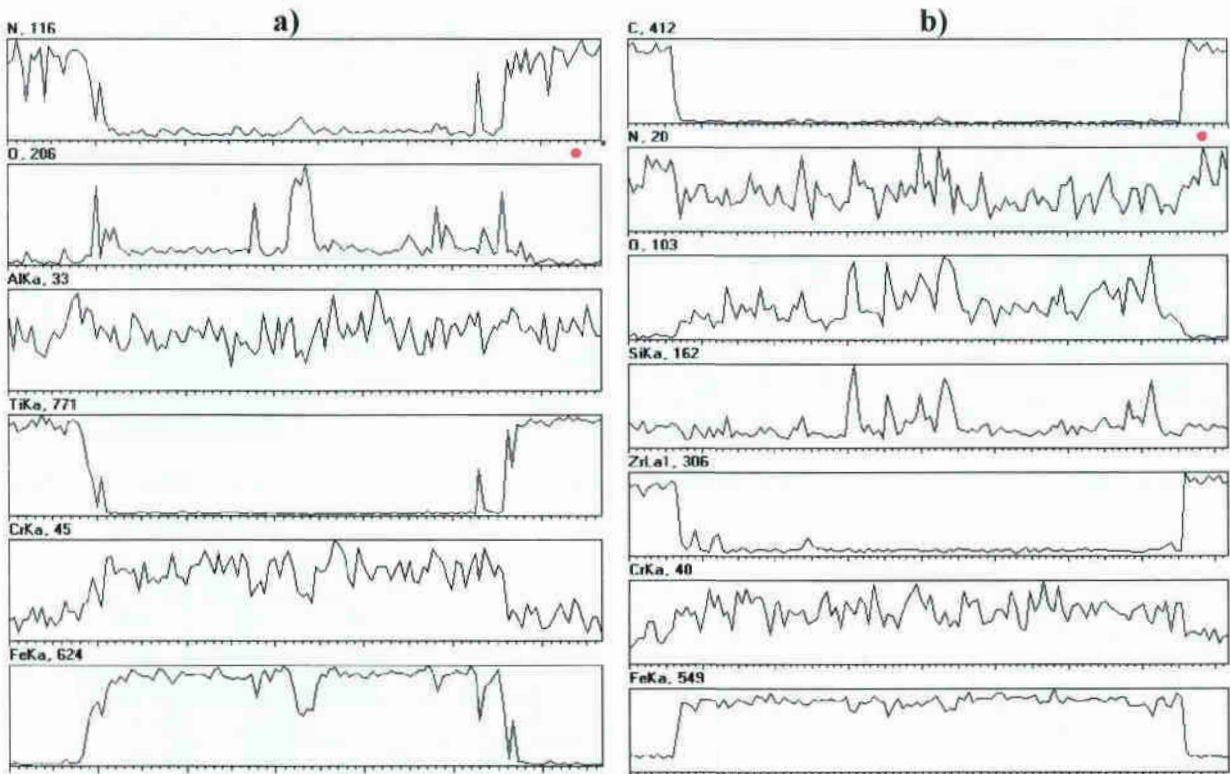


Rys.100. Narost na kulce Al_2O_3 współpracującej z niepokrytym podłożem stalowym, obciążenie 40 N, prędkość 0,05 m/s

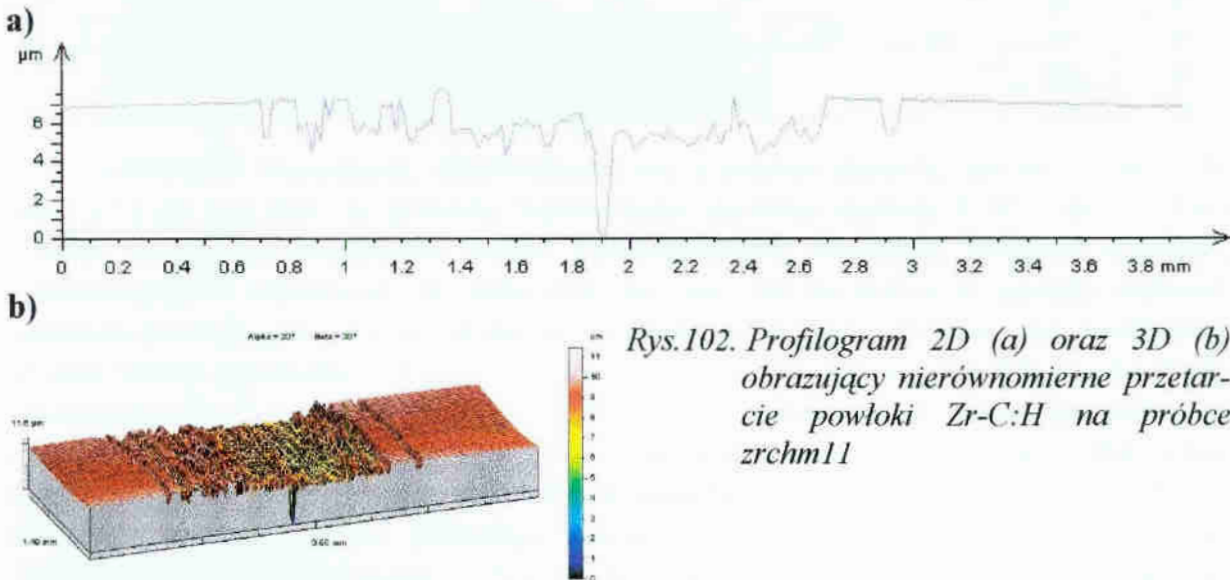
wiwróbki kulki ceramicznej Al_2O_3 , przy czym jednocześnie kulki zużyły się w bardzo nieznacznym stopniu. Prawdopodobnie przyczyną takiego zachowania się badanych materiałów są narosty, jakie tworzą się na powierzchniach kulek. Narosty te, z jednej strony zabezpieczają powierzchnię kulki przed zużywaniem się, z drugiej strony - po oderwaniu się od powierzchni kulki - oddziałują jako materiał ścierny na powierzchnię podłoża. Tworzący się na powierzchniach kulek Al_2O_3 narost, wraz z oderwanym większym fragmentem przedstawiono na rys.100.

W tablicach 20 i 21 podano odpowiednio współczynniki zużycia kulek i powłok wytworzonych metodą RMS oraz CAPD. Znak „-” przy danej wartości oznacza, że w tym przypadku nie nastąpiło zużycie powłoki, ale na jej powierzchni został naniesiony materiał przeciwróbki. Oceną trwałości powłoki był tu rozkład liniowy stężeń pierwiastków wewnątrz śladu wytarcia powłoki (załącznik). W przypadku jej przetarcia następował wyraźny wzrost zawartości pierwiastków podłoża, przy jednoczesnym spadku koncentracji pierwiastków tworzących warstwę. Sytuację taką przedstawiono na rys.101, na przykładzie próbek tina21 oraz achm31. W miejscach, w których powłoka została całkowicie przetarta następuje spadek zawartości tytanu i azotu, przy jednoczesnym znacznym wzroście zawartości żelaza. Niejednorodny rozkład stężeń aluminium, wchodzącego w skład kulki, wynika z faktu, że rejestrowana jego zawartość (33 j.u.) jest na poziomie tzw. „szumów”. Natomiast duże piki tlenu, przy występującym w tym samym miejscu spadku zawartości żelaza i chromu, świadczą, że w strefie tarcia powstały tlenki pierwiastków podłoża. Dodatkowo, na podstawie wykonanych profili 2D oraz 3D, określano głębokość wytarcia, która nie mogła być większa, niż grubość powłoki. Przypadki, w których wytarcie powłoki nie było jednorodne na całej szerokości śladu wytarcia, a głębokość istniejących wytarć

przekraczała grubość powłoki, były traktowane jako przetarcia powłoki. Zobrazowano to na rys.102, na przykładzie próbki z powłoką Zr-C:H.



Rys.101. Liniowy rozkład stężeń pierwiastków w strefie tarcia, a) próbka tina21, b) próbka achm31



Rys.102. Profilogram 2D (a) oraz 3D (b) obrazujący nierównomierne przetarcie powłoki Zr-C:H na próbce zrhm11

Zestawione w tablicach wskaźniki zużycia powłok i kulek zostały obliczone z całego przebiegu badania. Przypadki gdy nastąpiło przetarcie powłoki i przeciwpróbka oddziaływała bezpośrednio na podłoże, zostały oznaczone w polach o szarym kolorze. Zjawiska w strefie tarcia dla tych przypadków były połączeniem oddziaływania na materiał podłoża zarówno przeciwpróbki, jak i produktów zużycia przeciwpróbki oraz powłoki. Zużycie przybierało charakter zużycia patologicznego, niedopuszczalnego w warunkach normalnej eksploatacji. Dla tych przypadków nie określano wskaźników zużycia, natomiast w tablicach 20 i 21 wpisano symbol pp (- przetarcie powłoki).

Tab.20. Średnie współczynniki zużycia kulek i powłok wytworzonych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego (RMS) [N/m×s]

	a-C:H		Zr-C:H		CN _x		CrN		TiN	
	kw ×10 ⁻⁷	Kk ×10 ⁻⁸	kw ×10 ⁻⁷	kk ×10 ⁻⁸	kw ×10 ⁻⁷	kk ×10 ⁻⁸	kw ×10 ⁻⁷	kk ×10 ⁻⁸	kw ×10 ⁻⁷	kk ×10 ⁻⁸
11	pp	pp	pp	pp	1,48	3,32	-2,18	358,32	pp	pp
12	0,41	1,26	2,02	0,30	0,97	2,50	-4,78	296,89	pp	pp
13	0,24	0,74	0,65	0,42	0,51	1,26	-6,02	128,39	pp	pp
21	0,87	0,09	pp	pp	302,33	34,50	139,32	15,15	pp	pp
22	0,71	0,00	pp	pp	4,31	0,51	134,70	47,31	pp	pp
23	0,45	0,00	0,49	0,00	2,44	0,06	0,38	0,26	pp	pp
31	pp	pp	pp	pp	pp	pp	4,27	64,59	pp	pp
32	pp	pp	2,18	0,21	pp	pp	4,90	43,59	pp	pp
33	pp	pp	0,44	0,24	pp	pp	2,06	36,83	52,79	126,37

Tab.21. Średnie współczynniki zużycia kulek i powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego (CAPD) [N/m×s]

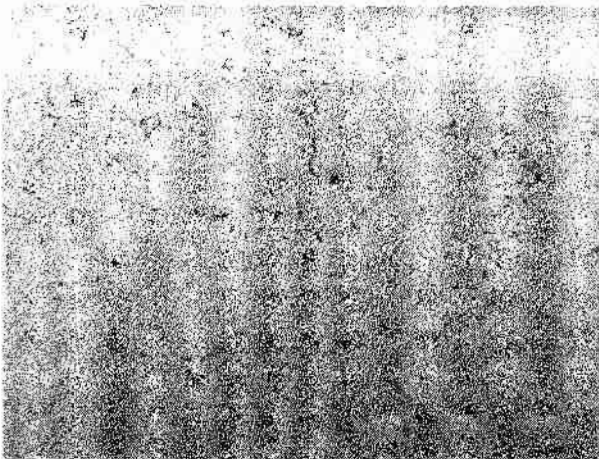
	a-C:H		Zr-C:H		CN _x		CrN		TiN	
	kw ×10 ⁻⁷	kk ×10 ⁻⁸	kw ×10 ⁻⁷	kk ×10 ⁻⁸	kw ×10 ⁻⁷	kk ×10 ⁻⁸	kw ×10 ⁻⁷	kk ×10 ⁻⁸	kw ×10 ⁻⁷	kk ×10 ⁻⁸
11	pp	pp	pp	pp	5,37	124,38	-3,43	1234,59	Pp	pp
12	0,49	2,30	2,77	1,53	5,61	43,59	-3,56	1703,22	Pp	pp
13	0,07	0,50	1,50	0,86	1,79	11,80	-7,11	987,75	-17,82	1551,86
21	2,37	1,06	pp	pp	12,91	9,33	1,97	1,08	Pp	pp
22	1,69	1,06	pp	pp	7,08	3,88	1,55	0,70	Pp	pp
23	1,54	1,73	1,01	0,04	3,81	1,26	1,55	0,06	Pp	pp
31	pp	pp	pp	pp	pp	pp	pp	pp	pp	pp
32	pp	pp	pp	pp	pp	pp	9,15	80,38	pp	pp
33	pp	pp	pp	pp	pp	pp	5,20	62,20	pp	pp

Głównym wnioskiem, nasuwającym się z analizy danych, zawartych w tablicach 20 i 21 jest fakt, że powłoki wytworzone zarówno metodą RMS, jak i metodą CAPD, w danych warunkach badań tribologicznych wykazują podobną trwałość, rozumianą jako odporność na całkowite zużycie. Jednocześnie wskaźniki zużycia, zarówno powłok, jak i kulek, są bardzo do siebie zbliżone (ten sam rząd wielkości). Można zatem stwierdzić, że zastosowane metody wytwarzania powłok nie wywarły istotnego wpływu na ich właściwości tribologiczne. Wytworzone metodami reaktywnego rozpylania magnetronowego RMS oraz katodowego odparowania łukowego CAPD powłoki, o zbliżonym składzie chemicznym, fazowym, strukturze i właściwościach mechanicznych, posiadają również zbliżone właściwości tribologiczne. Dlatego celową i uzasadnioną wydaje się konieczność przeprowadzenia w przyszłości podobnych badań dla powłok wytworzonych innymi metodami PVD. W przypadku podobnego zachowania tribologicznego tych powłok możliwa będzie próba opracowania metod prognozowania zachowań tribologicznych powłok, wytworzonych różnymi metodami PVD, w oparciu o badania laboratoryjne powłok o zbliżonym składzie chemicznym i właściwościach mechanicznych wytworzoną tylko jedną z metod PVD.

Jednocześnie fakt, że tak dużo powłok uległo całkowitemu zużyciu wskazuje na konieczność prowadzenia badań laboratoryjnych w warunkach jak najbardziej zbliżo-

nych do warunków, w jakich będzie pracować dana powłoka. Ma to istotne znaczenie, gdyż w przeciwnym razie wyniki badań laboratoryjnych mogą nie odzwierciedlać jej rzeczywistego zachowania się podczas pracy w konkretnych zastosowaniach praktycznych. Dopiero spełnienie tego warunku pozwoli na racjonalne wykorzystanie różnego rodzaju powłok oraz pozwoli na prognozowanie ich zużycia w warunkach eksploatacji.

Analizując wskaźniki zużycia powłok można stwierdzić, że ich wartości generalnie rosną ze wzrostem współczynnika tarcia, przy czym dla różnych powłok i różnych skojarzeń z materiałem przeciwpróbki obserwuje się inną dynamikę wzrostu. Podobnie zachowują się wskaźniki zużycia kulek, które na ogół rosną ze wzrostem wskaźników zużycia powłok, ale również ich dynamika wzrostu jest różna dla różnych skojarzeń. Dla trzech przypadków skojarzeń kulki Al_2O_3 z powłoką a-C:H oraz Zr-C:H, wytworzonych metodą RMS (próbki ach22, ach23 oraz zrcha23) zużycie kulki było praktycznie równe zero, na ich powierzchniach nie można było zaobserwować żadnych śladów zużycia. Sytuację taką przedstawiono na rys.103 na przykładzie kulki współpracującej z próbką achm23.



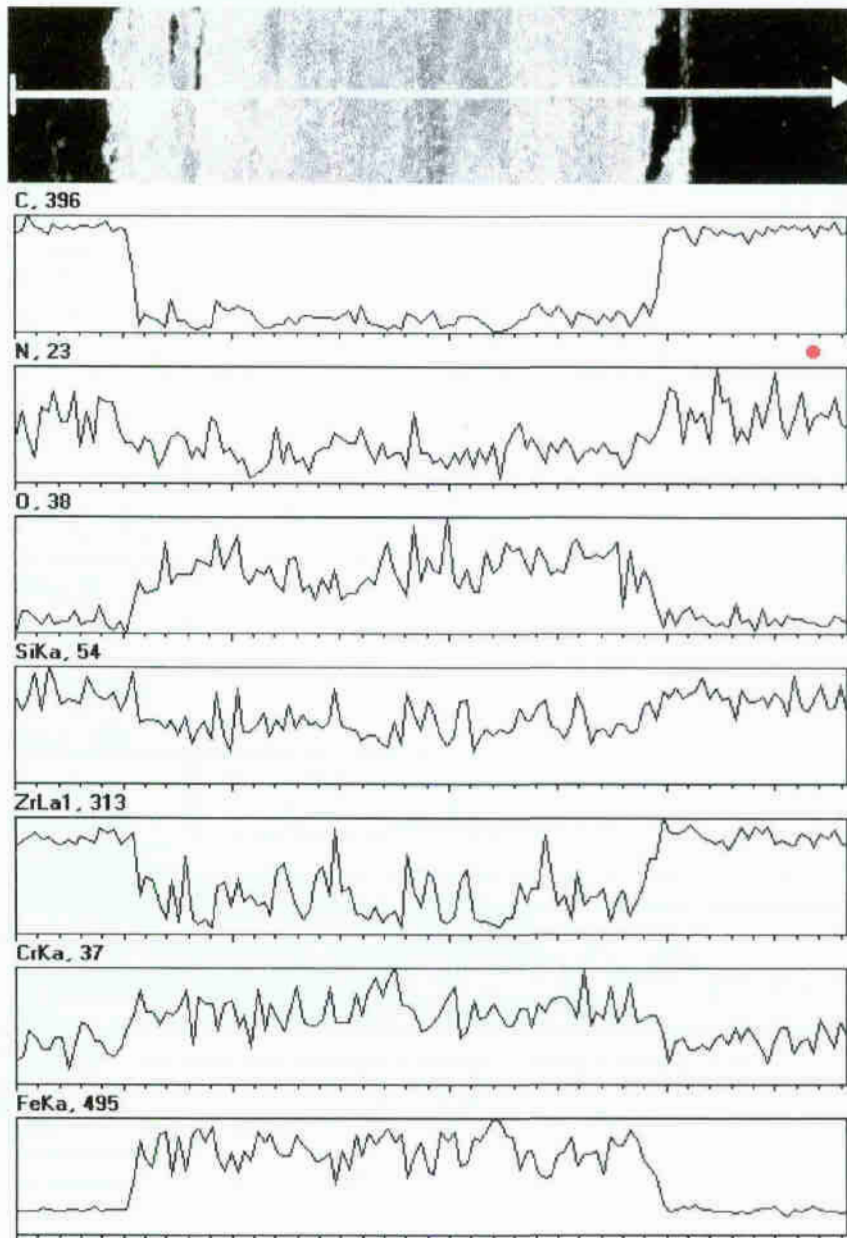
Rys.103. Niezniszczona powierzchnia kulki Al_2O_3 , współpracującej z próbką achm23

Należy również zauważyć, że praktycznie wszystkie powłoki węglowe, skojarzone z kulką Si_3N_4 uległy całkowitemu zużyciu. Może to być spowodowane bardzo dużą różnicą twardości, przy czym próbki z wytworzoną powłoką węglową nie odkształciły się plastycznie, jak to miało miejsce w przypadku niepokrytych podłoży (rys.99). Można zatem sformułować kolejny wniosek, że powłoki węglowe nie mogą współpracować z bardzo twardymi przeciwpróbkami.

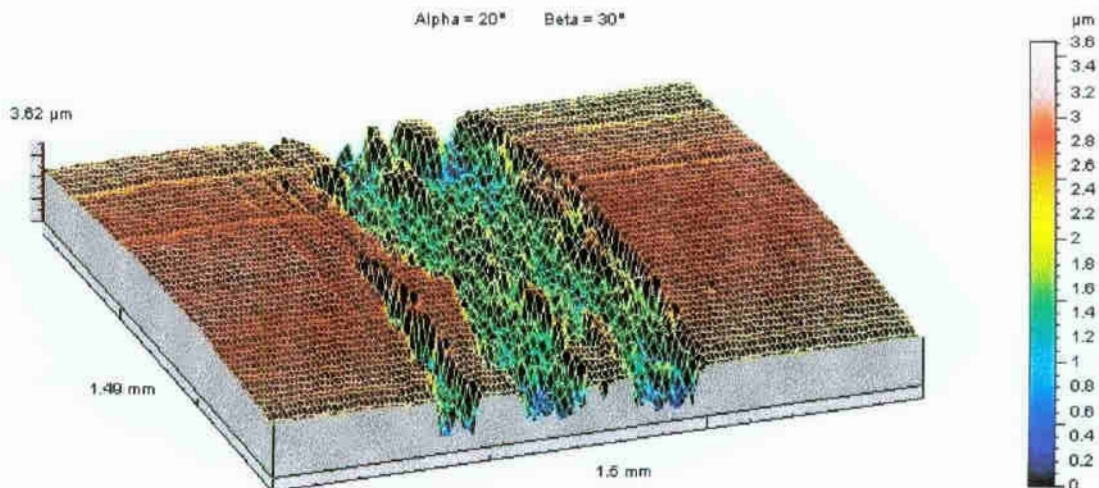
Podobnie, w większości przypadków, gdy stosowano duże obciążenie i małą prędkość nastąpiło przetarcie powłoki. Jest to zauważalne zarówno dla kulek ceramicznych, jak i stalowych. Korzystnym zatem wydaje się stosowanie dużych prędkości, które wpływając na powstawanie pośredniej warstwy grafitu, zmniejszają wartość współczynnika tarcia (rozd.6.9), a co za tym idzie - wskaźników zużycia. Jest to kolejny wniosek sformułowany na podstawie prowadzonych analiz wyników badań.

Na rys.104÷106 przedstawiono obrazy SEM + liniowe rozkłady stężenia pierwiastków + profile 3D wybranych próbek z powłoką węglową, skojarzoną z różnym materiałem przeciwpróbki (uwaga - podziałki profili 3D każdego z rysunków posiadają różne wartości). Ich analiza pozwala jednoznacznie określić wielkość wytarcia, określić, czy powłoka nie uległa całkowitemu zużyciu (rys.104) oraz, że w strefie tarcia znajdują się produkty zużycia przeciwpróbki (rys.105) lub tlenki materiału powłoki lub kulki (rys.106). Dlatego też można stwierdzić, że zastosowana podczas badań do oceny trwałości powłok analiza rozkładów liniowych stężeń pierwiastków, wykonanych w poprzek śladów wytarcia próbki i przeciwpróbki, jest dobrym wskaź-

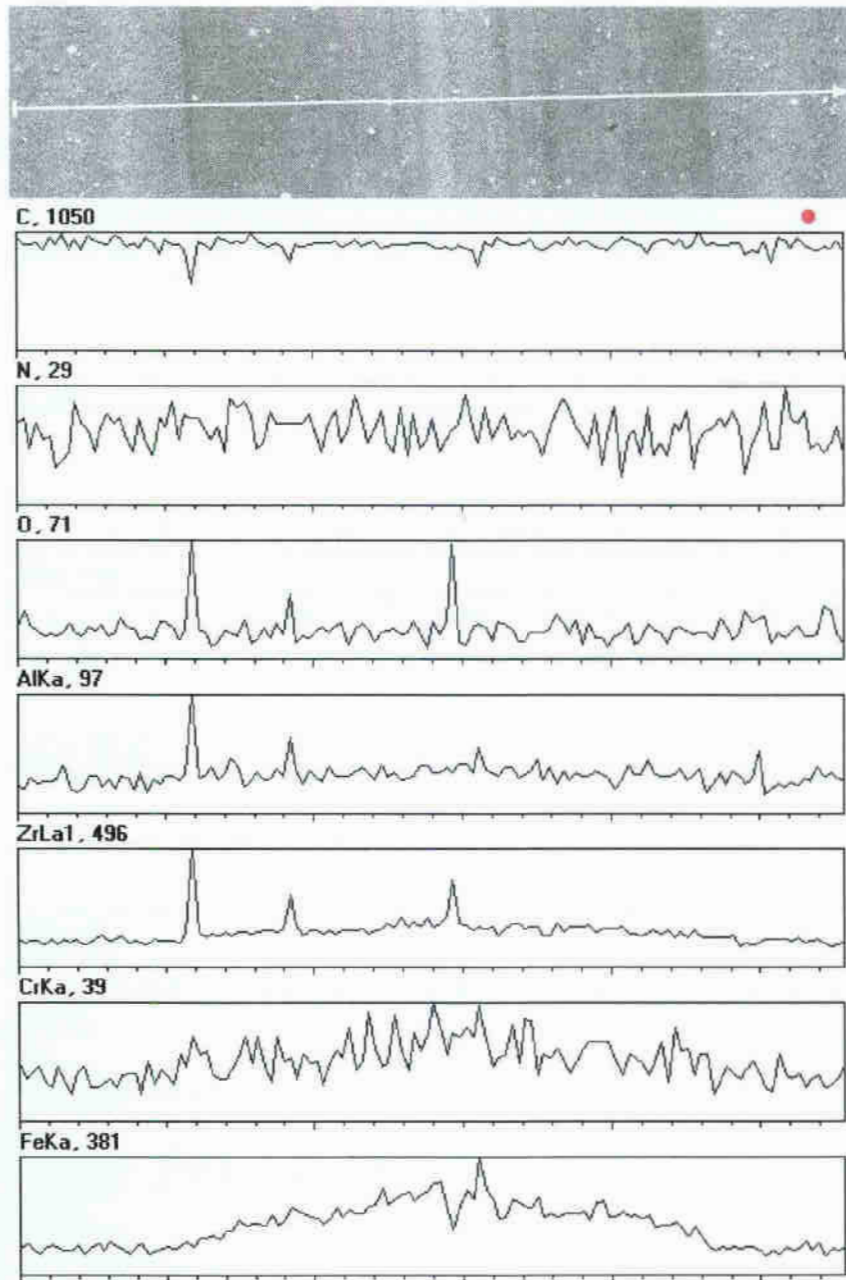
nikiem oceny trwałości oraz zachowań tribologicznych powłok w sensie wzajemnego przenoszenia materiału powłoki i przeciwpróbki.



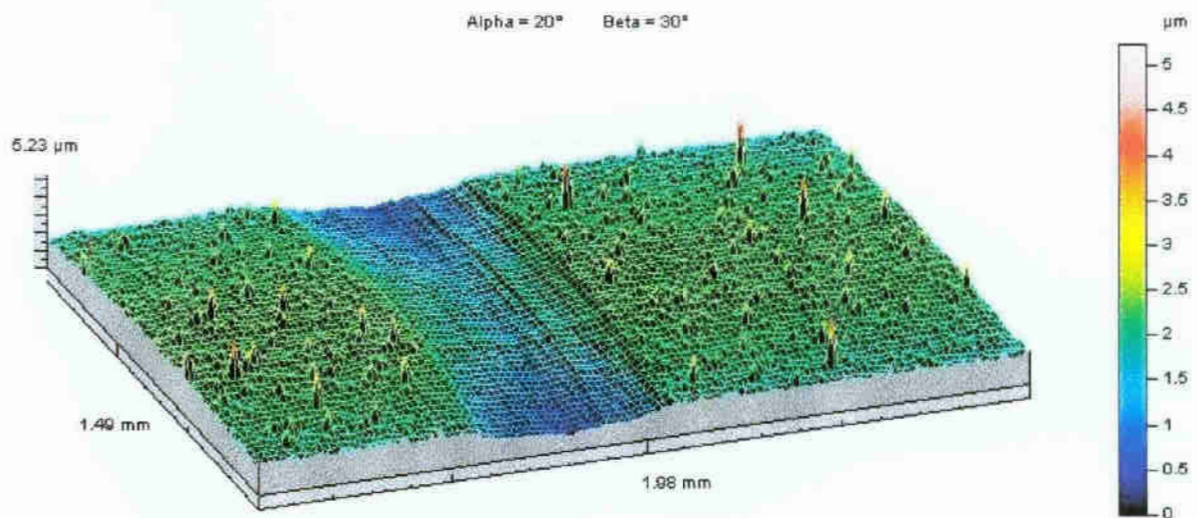
Alpha = 20° Beta = 30°



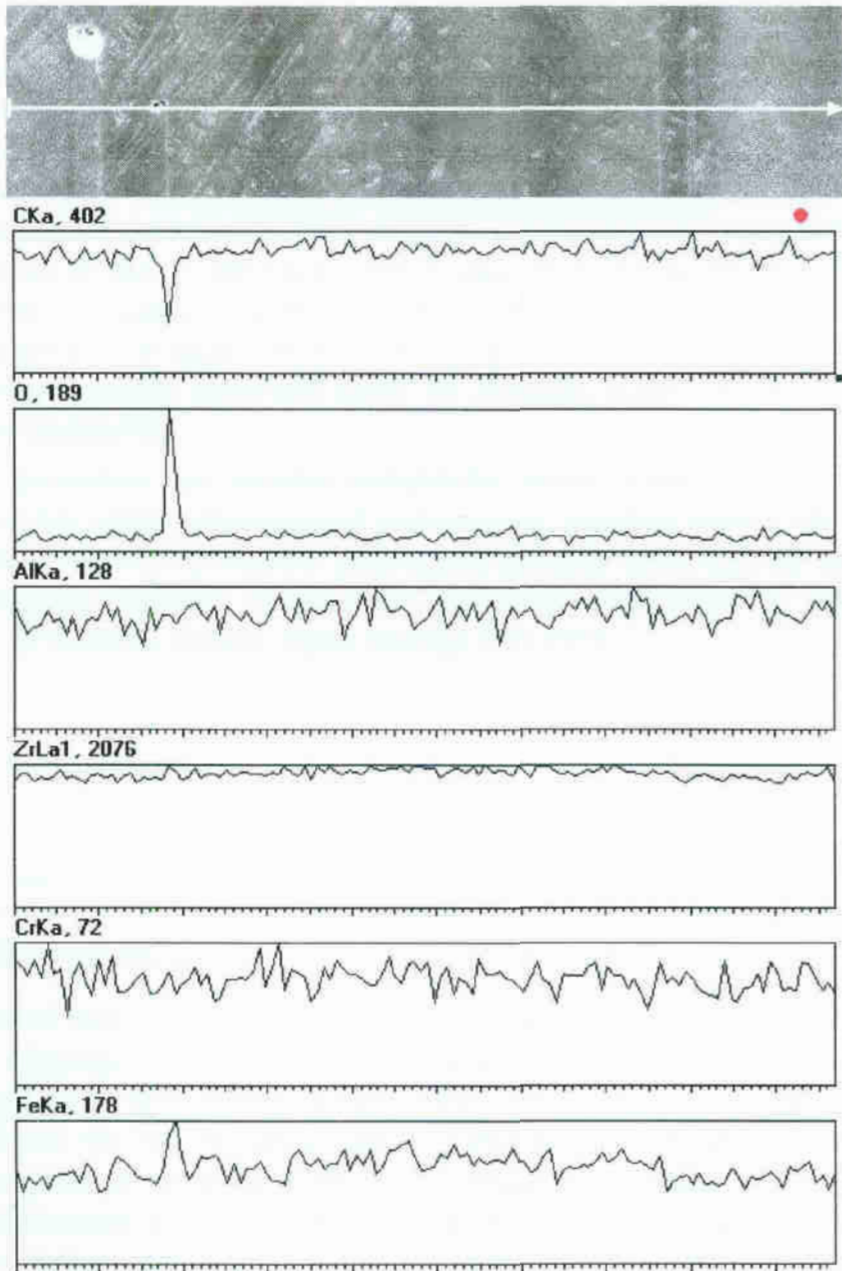
Rys.104. Powłoka α -C:H, metoda RMS, kulka Si_3N_4 , $L = 10 \text{ N}$, $v = 0,2 \text{ m/s}$



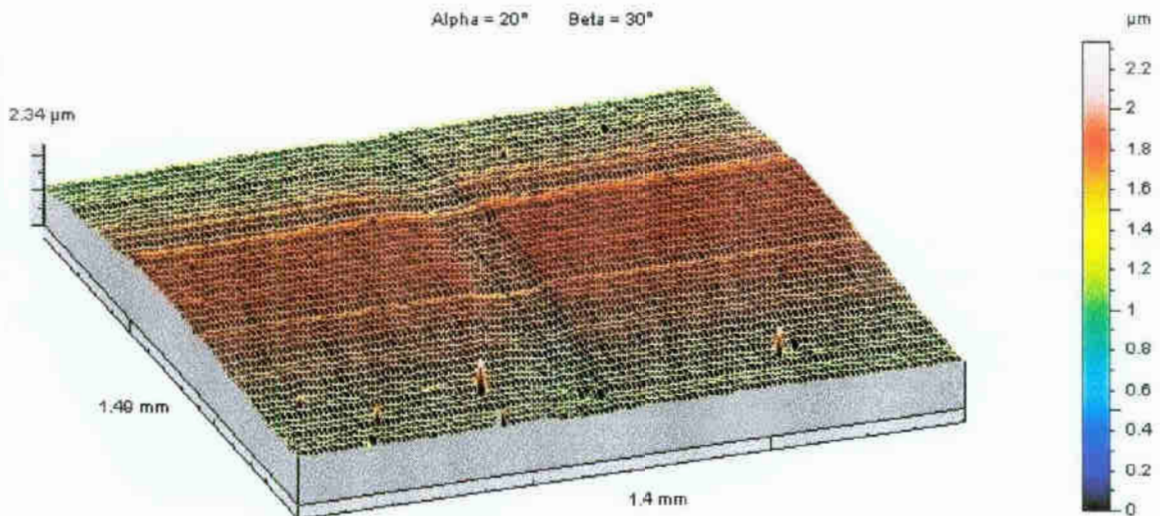
Alpha = 20° Beta = 30°



Rys.105. Powłoka CN_x , metoda CAPD, kulka Al_2O_3 , $L = 20 \text{ N}$, $v = 0,1 \text{ m/s}$



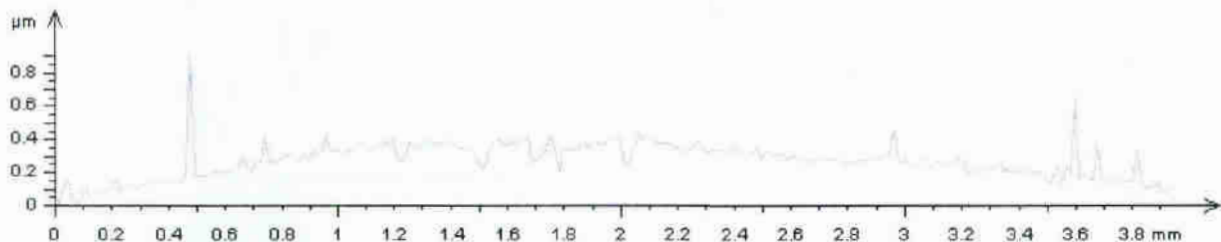
Alpha = 20° Beta = 30°



Rys.106. Powłoka Zr-C:H, metoda RMS, kulka Al_2O_3 , $L = 10 \text{ N}$, $v = 0,2 \text{ m/s}$

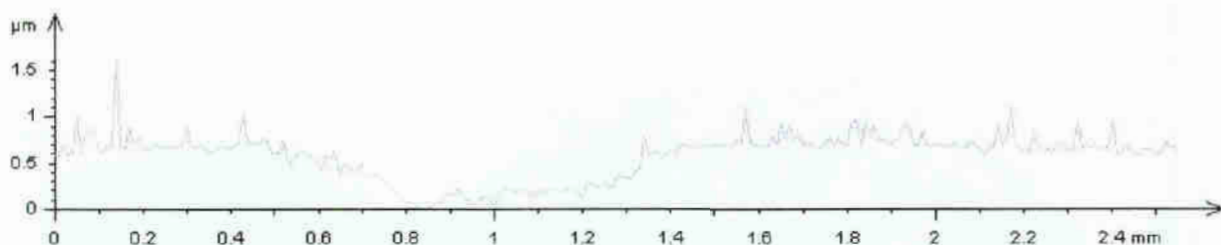
Powłoka azotku chromu CrN, niezależnie od metody wytwarzania, współpracując z kulkami stalowymi, wykazuje podobne co do wartości ujemne wskaźniki zużycia (co objawia się powstawaniem narostów na powłoce) dla wszystkich kombinacji parametrów. Należy podkreślić fakt, że wskaźniki zużycia kulek stalowych, współpracujących w warunkach tarcia suchego z powłoką CrN osiągnęły bardzo duże wartości, zwłaszcza dla skojarzenia z powłokami wytworzonymi metodą CAPD. Jest to spowodowane oddziaływaniem materiału kulki na powłokę, którego mechanizm opisano w rozdz.6.9. Większe zużycie kulek powoduje, że na powierzchnię próbki zostaje naniesione więcej materiału kulki, co obrazują obrazy SEM śladów wytarcia, przedstawione na rys.95.

Mając powyższe na uwadze należałoby zatem stwierdzić, że w warunkach utrudniających lub uniemożliwiających smarowanie, powłoki azotku chromu nie mogą współpracować z przeciwpóbkami stalowymi. Narosty tworzące się na powierzchni powłoki, poprzez przyrost wymiarów liniowych, mogłyby w krótkim czasie doprowadzić do zatarcia danego węzła trącego (rys.107).

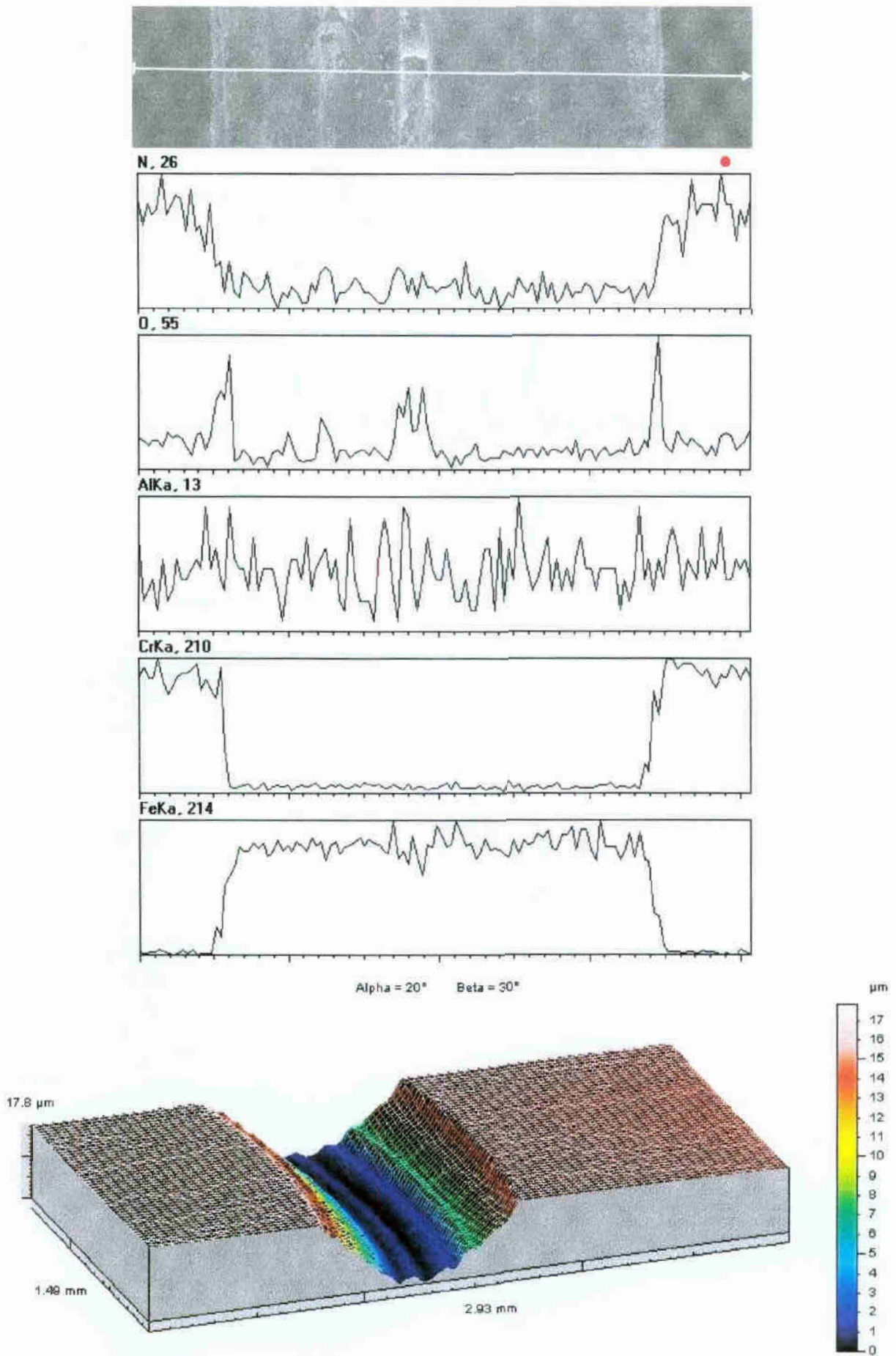


Rys.107. Profil 2D obrazujący powstały narost na próbce crna11

Natomiast powłoka CrN skojarzona w kulkami ceramicznymi wykazała dobre właściwości tribologiczne. W skojarzeniach z kulkami ceramicznymi nie tworzyły się narosty. Przykładowy profil 2D powłoki azotku chromu współpracującej z kulką Si_3N_4 przedstawiono na rys.108. Wyjątek stanowią dwa skojarzenia powłoki azotku chromu CrN - wytworzonego metodą RMS współpracującej z kulką Al_2O_3 (rys.109) oraz powłoki wytworzonej metodą CAPD współpracującej z kulką Si_3N_4 (rys.110), dla których przy dużym obciążeniu węzła trącego (40N) nastąpiło całkowite zużycie powłoki.



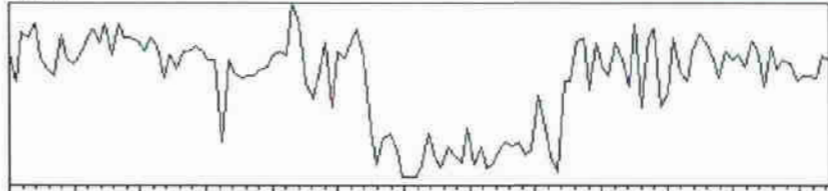
Rys.108. Profil 2D śladu wytarcia na próbce crna32



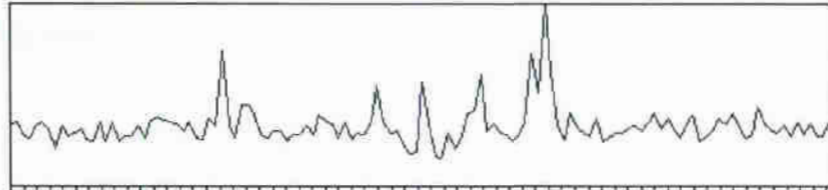
Rys.109. Powłoka CrN, metoda RMS, kulka Al_2O_3 , $L = 40 \text{ N}$, $v = 0,05 \text{ m/s}$



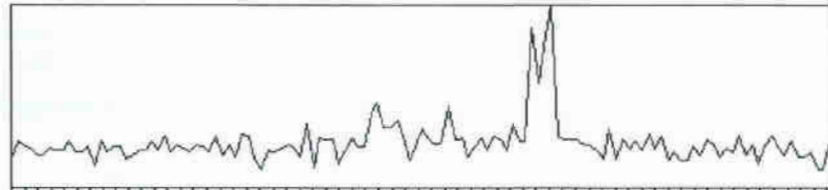
N. 63



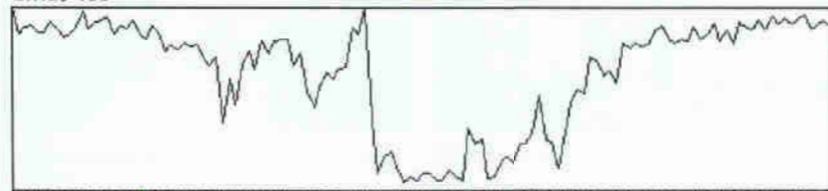
O. 115



SiKa, 87



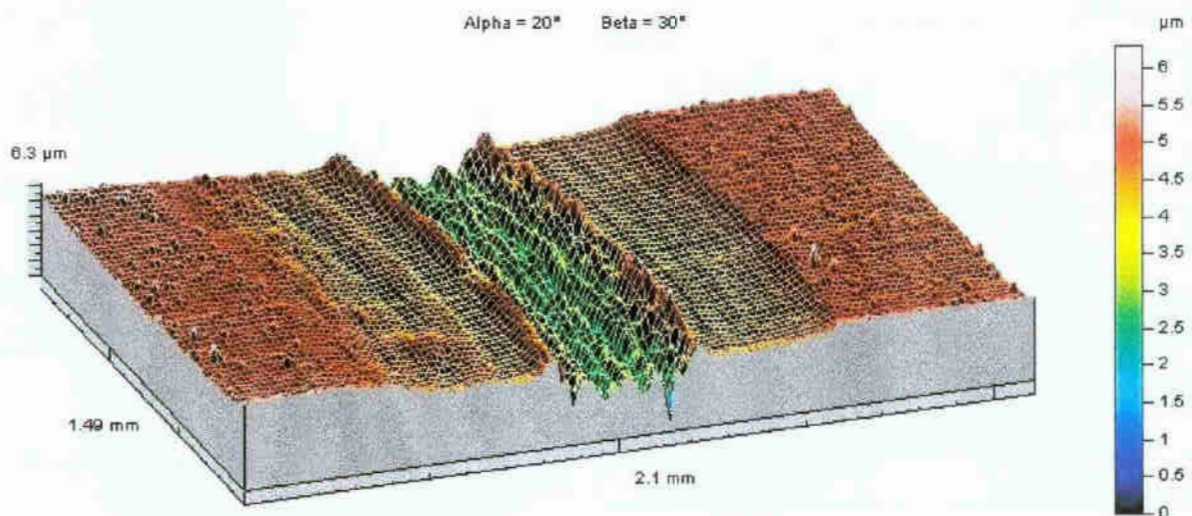
CrKa, 490



FeKa, 451

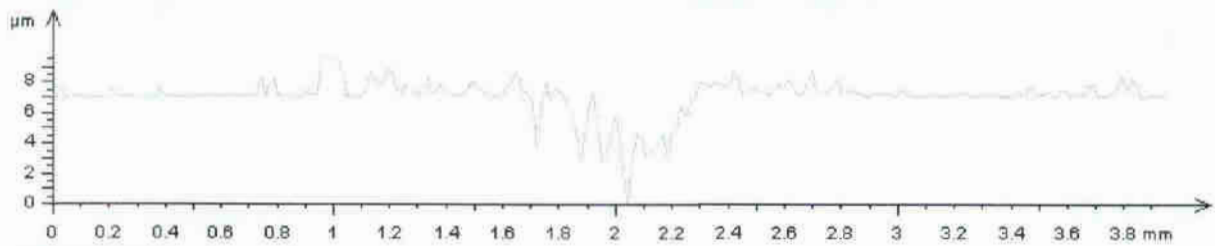


Alpha = 20° Beta = 30°

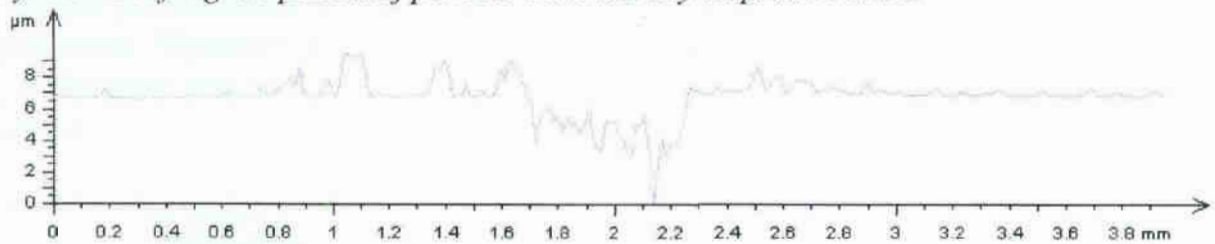


Rys.110. Powłoka CrN, metoda CAPD, kulka Si_3N_4 , $L = 40 \text{ N}$, $v = 0,05 \text{ m/s}$

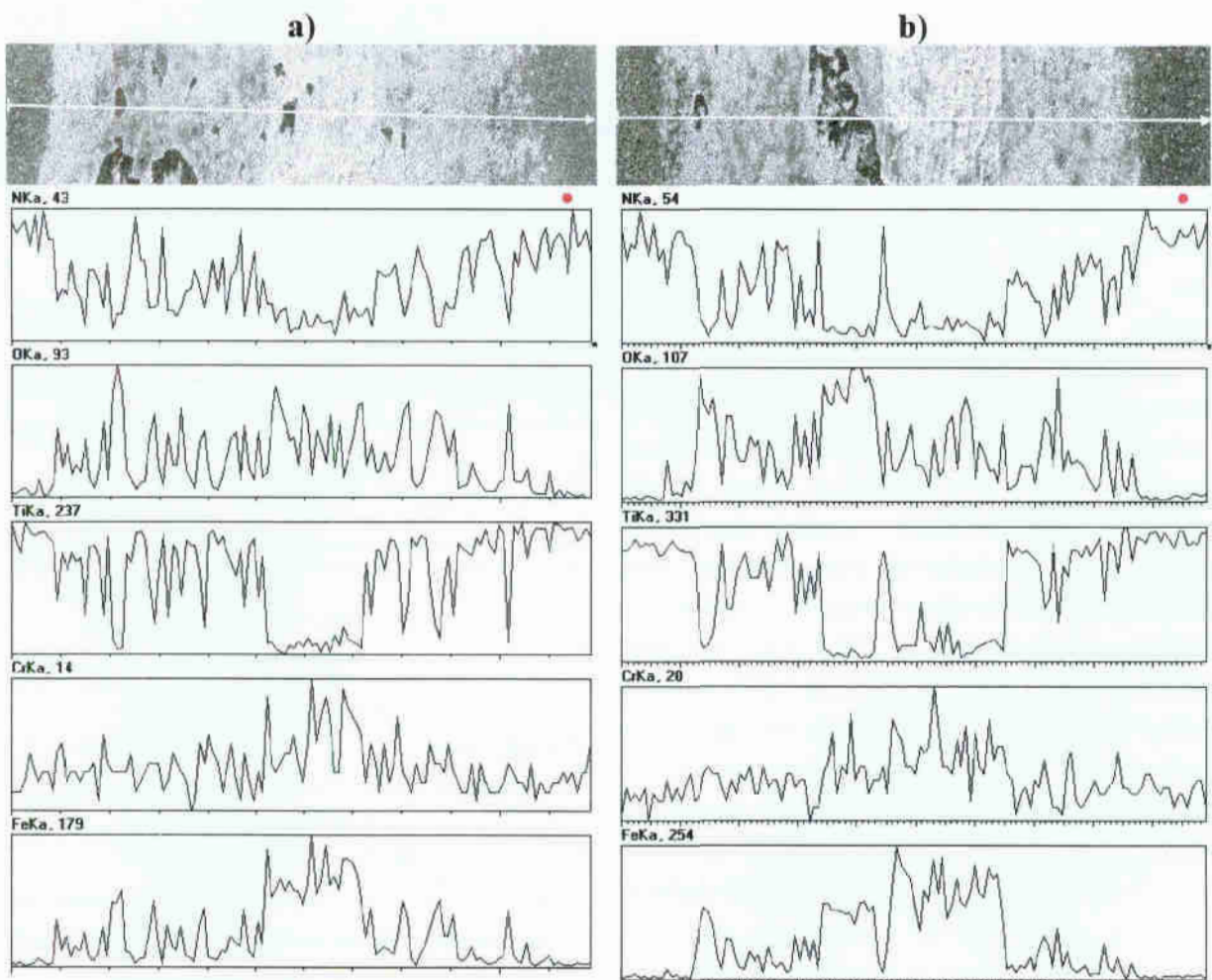
Najmniej trwałą w warunkach tarcia suchego okazała się powłoka azotku tytanu TiN, która uległa przetarciu praktycznie we wszystkich skojarzeniach. W przypadku próbki tina11 i tina12 wystąpiło jednocześnie całkowite przetarcie powłoki i naniesienie materiału przeciwpróbki na powłokę, co zobrazowano na rys.111÷113.

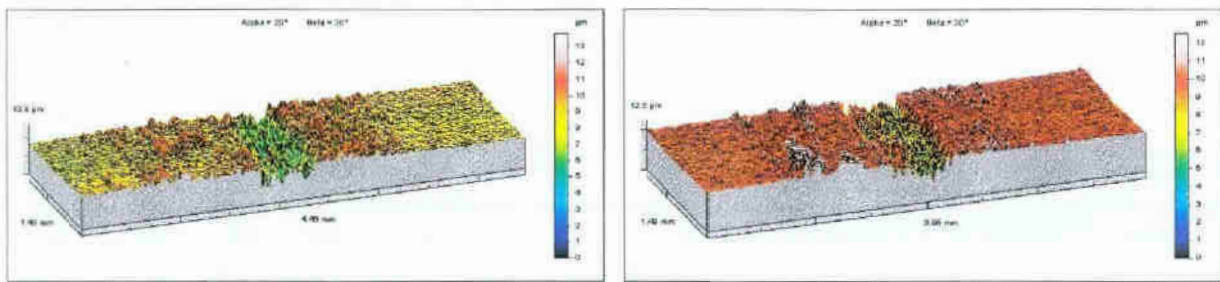


Rys.111. Profilogram przetartej powłoki TiN i narosty na próbce tina11



Rys.112. Profilogram przetartej powłoki TiN i narosty na próbce tina12



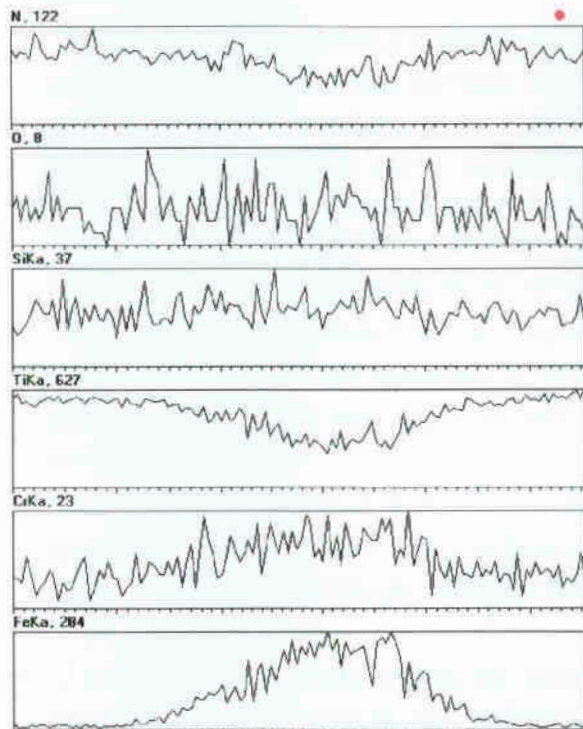


Rys.113. Obrazy SEM, liniowe profile rozkładu stężeń pierwiastków oraz profile 3D obrazujące zużycie próbki tina11 (a) oraz tina12 (b)

W przypadku próbki tina13 nie wystąpiło wprawdzie zużycie powłoki, ale obserwujemy tu katastroficzne wręcz zużycie przeciwpróbki, której wskaźnik zużycia jest nieznacznie tylko mniejszy niż dla kulki współpracującej z niepokrytym podłożem. Wynikiem tego zużycia są bardzo duże narosty materiału przeciwpróbki na powierzchni powłoki (rys.114), co w efekcie również eliminuje próbkę z dalszych analiz.



Rys.114. Narosty na próbce tina13, będące efektem katastroficznego zużycia przeciwpróbki



Rys.115. Linowy rozkład stężeń pierwiastków dla próbki tinm33

Podobnie należy wyeliminować próbkę tinm33, dla której wprawdzie nie nastąpiło jeszcze przetarcie powłoki, ale praktycznie powłoka została już całkowicie usunięta ze strefy tarcia. Świadczy o tym bardzo wysoki wskaźnik zużycia oraz analiza rozkładu liniowego stężeń pierwiastków, która pokazuje wyraźnie obniżoną zawartość tytanu i azotu w strefie tarcia, przy jednocześnie zwiększonej koncentracji żelaza i chromu, wchodzących w skład podłoża (rys.115). Jednocześnie analiza profilu 2D, przedstawionym na rys.116 pokazuje, że głębokość wytarcia jest tylko nieznacznie mniejsza od grubości powłoki, zatem dalsza jej eksploatacja w bardzo krótkim czasie doprowadziłaby do całkowitego zużycia powłoki.



Rys. 116. Profil 2D śladu wytarcia próbki *tinm33*

Na podstawie analiz wyników badań w niniejszym rozdziale sformułowano następujące wnioski:

- Powłoki wytworzone metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego RMS oraz katodowego odparowania łukowego CAPD, wykazują w danych warunkach pracy węzła trącego bardzo zbliżone właściwości tribologiczne. Świadczy to, że zastosowana metoda PVD wytwarzania powłok nie ma istotnego wpływu na właściwości tribologiczne otrzymywanych powłok.
- Wartości wskaźników zużycia powłok w większości przypadków rosną ze wzrostem współczynnika tarcia, przy czym dla różnych powłok i różnych skojarzeń materiałów węzła trącego obserwuje się inną dynamikę wzrostu; podobnie zachowują się wskaźniki zużycia kulek.
- Powłoki węglowe współpracujące z kulką Si_3N_4 w zakresie zastosowanego obciążenia węzła trącego uległy całkowitemu zużyciu praktycznie we wszystkich skojarzeniach, co prawdopodobnie było spowodowane bardzo dużą różnicą twardości powłok i kulki.
- Powłoki azotku chromu współpracujące w warunkach tarcia suchego z przeciwpróbką stalową wykazują ujemną wartość wskaźnika zużycia, wynikającą z tworzących się na powierzchniach powłok narostów materiału przeciwpróbki. Jednocześnie wskaźniki zużycia kulek osiągają wartości o 2-3 rzędy wielkości wyższe niż dla skojarzeń z innym materiałem przeciwpróbki. W związku z powyższym powłoka azotku chromu nie powinna być stosowana jako powłoka antyzużyciowa współpracująca z elementem stalowym w warunkach tarcia suchego.
- Powłoka azotku tytanu TiN, w całym zakresie zastosowanych obciążeń węzła trącego oraz skojarzeń z materiałem przeciwpróbki, nie sprawdziła się jako powłoka przeciwzużyciowa, pracująca w warunkach ograniczających lub uniemożliwiających smarowanie.
- Szczególnie niebezpieczne dla trwałości powłok są przypadki, gdy węzeł trący przenosi duże naciski przy jednoczesnej małej prędkości poślizgu. Większość przypadków całkowitego zużycia powłoki wystąpiła w takich warunkach pracy węzła trącego.
- Zastosowana podczas badań do oceny trwałości powłok analiza rozkładów liniowych stężeń pierwiastków, wykonanych w poprzek śladów wytarcia próbki i przeciwpróbki, jest dobrym wskaźnikiem oceny trwałości oraz zachowań tribologicznych powłok w sensie wzajemnego przenoszenia materiału powłoki i przeciwpróbki.

7. Wnioski

Wielu autorów w swoich pracach podkreśla fakt, że warunki zewnętrzne badań właściwości tribologicznych powłok, takie jak temperatura czy wilgotność powietrza, szczególnie istotne podczas pomiarów tarcia suchego, wpływają bardzo wyraźnie na uzyskiwane wyniki badań, które mogą się różnić nawet o 1–2 rzędy wielkości. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy, opisane szczegółowo w rozdziałach 6.9 oraz 6.10 dowodzą, że również same warunki badań tribologicznych (obciążenie węzła trącego, prędkość poślizgu) oraz skojarzenie z danym materiałem przeciwpróbki w istotny sposób wpływają na wartość współczynnika tarcia oraz wskaźników zużycia powłok i przeciwpróbek. Dlatego też wielkości te powinny być traktowane nie jako cecha materiałowa danej powłoki, lecz jako właściwość całego systemu tribologicznego.

Ponadto, w celu zwiększenia porównywalności wyników eksperymentalnych badań tarcia i zużycia uzyskiwanych w różnych ośrodkach badawczych, powinno się prowadzić kompleksowe badania struktury oraz właściwości tribologicznych powłok. Badania takie powinny obejmować nie tylko różne parametry, czy skojarzenia materiałów, ale także różne metody badań tych samych właściwości danej powłoki w warunkach zarówno laboratoryjnych, jak i eksploatacyjnych.

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy wyników sformułowano następujące ogólne wnioski końcowe:

1. Wyznaczana na drodze badań eksperymentalnych wartość współczynnika tarcia oraz wskaźników zużycia jest nie tylko cechą materiałową, lecz właściwością całego systemu tribologicznego i silnie zależy od warunków pracy węzła trącego oraz od skojarzonych materiałów. Dlatego też warunki badań laboratoryjnych powinny być jak najbardziej zbliżone do warunków pracy danej powłoki. Ma to istotne znaczenie, gdyż w przeciwnym razie wyniki badań laboratoryjnych mogą nie odzwierciedlać rzeczywistego zachowania się powłok podczas pracy w konkretnych zastosowaniach praktycznych. Dopiero spełnienie tego warunku pozwoli na racjonalne wykorzystanie różnego rodzaju powłok oraz pozwoli na prognozowanie ich zużycia w warunkach eksploatacji.
2. Zastosowana podczas badań do oceny trwałości powłok analiza rozkładów liniowych stężeń pierwiastków, wykonanych w poprzek śladów wytarcia próbki i przeciwpróbki, jest dobrym wskaźnikiem oceny trwałości oraz zachowań tribologicznych powłok w sensie wzajemnego przenoszenia materiału powłoki i przeciwpróbki.

3. Powłoki wytworzone metodą CAPD, pomimo dużej chropowatości powierzchni wynikającej ze specyfiki tej metody, wykazały podczas badań bardzo zbliżone właściwości tribologiczne do powłok wytworzonych metodą RMS. W związku z tym w zastosowaniach praktycznych, w których chropowatość powierzchni nie odgrywa istotnej roli, uzasadnione jest wytwarzanie powłok bardziej wydajną metodą łukową, co w efekcie pozwoli na obniżenie kosztów wytwarzania tych powłok.
4. Powłoki węglowe mogą być wykorzystane jako pokrycia przeciwzużyciowe pracujące w warunkach tarcia suchego. W całym zakresie zastosowanego obciążenia węzła trącego wysoką odpornością na zużycie wykazały się powłoki a-C:H, wytworzone metodami RMS i CAPD skojarzone z kulką Al_2O_3 , powłoki CN_x wytworzone metodą RMS i CAPD skojarzone z kulką stalową oraz powłoka CN_x wytworzona metodą CAPD skojarzona z kulką Al_2O_3 .
5. Podobnie wysoką odporność na zużycie wykazały powłoki azotku chromu CrN skojarzone w węzle trącym z kulkami ceramicznymi. W całym zakresie obciążenia węzła trącego powłoki CrN, wytworzone metodą RMS skojarzone z kulką Si_3N_4 oraz wytworzone metodą CAPD skojarzone z kulką Al_2O_3 wykazały małe wartości zużycia.
6. Badania powinny być kontynuowane dla powłok wytworzonych innymi niż zastosowane w pracy metodami PVD. W przypadku podobnego zachowania tribologicznego tych powłok uzasadnionym będzie próba opracowania metod prognozowania zachowań tribologicznych powłok, wytworzonych różnymi metodami PVD, w oparciu o badania laboratoryjne powłok o zbliżonym składzie chemicznym i właściwościach mechanicznych wytworzoną tylko jedną z metod PVD. Pozwoli to na wybór optymalnej pod względem ekonomicznym metody wytwarzania powłok dla konkretnych zastosowań.

Wnioski nr 4 i 5 potwierdzają słuszność przyjętej pierwszej tezy pracy; wniosek nr 3 potwierdza słuszność drugiej tezy pracy, wnioski nr 1, 3 spełniają cel poznawczy pracy, natomiast wnioski nr 2, 4, 5, 6 spełniają cel użyteczny.

8. Literatura

1. [Ajay92] Ajayi O. O., Erdemir A., Fenske G. R., Nichols F. A., Sproul W. D., Graham M., Rudnik P. J., Surf. and Coat. Tech., 54/55 (1992) 496
2. [Alam93] Alam M., Peebles D. E., Ohlhausen J. A., J. Adhesion Sci. technol., vol. 7, no. 12 (1993) 1309
3. [Al-J87] Al-Jaroudi M.Y., Hentzell H.T.G., Valli J., Thin Solid Films, 154 (1987) 425
4. [Alme99] Almer J., Odén M., Hultman L., Håkansson G., J. Vac. Sci. Technol. A, 18 (1) (2000) 121
5. [Ande00] Anders A., MacGill R. A., Surf. and Coat. Tech., 133-134 (2000) 96
6. [Andr91] Andrievski R.A., Anisimova I.A., Anisimov V.P., Thin Solid Films, 205 (1991) 171
7. [Astu93] Asturizaga O., Sanjinés R., Margaritondo G., Lévy F., Surf. and Coat. Tech., 61 (1993) 30
8. [Aune85] Auner G., Padmanabhan K.R., Thin Solid Films, 123 (1985) 315
9. [Baum94] Baumvol I. J. R., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 85 (1994) 230
10. [Beti94] Betiuk M., Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni”, Łódź (1994) 229
11. [Beti98] Betiuk M., Michalski J., Szudrowicz M., Materiały 10 Jubileuszowej Międzynarodowej Szkoły Letniej Mielno'98, wyd. Politechniki Koszalińskiej, Koszalin (1998) 169
12. [Bewi93] Bewilogua K., Dimigen H., Surf. and Coat. Tech., 61 (1993) 144
13. [Bhus94] Bhushan B., Ruan J., Surf. and Coat. Tech., 68/69 (1994) 644
14. [Bien95] Bienk E. J., Reitz H., Mikkelsen N. J., Surf. and Coat. Tech., 76-77 (1995) 475
15. [Bous95] Bousetta A., Lu M., Bensaoula A., J. Vac. Sci. Technol. A, 13 (3) (1995) 1639
16. [Bros99] Broszeit E., Friedrich C., Berg G., Surf. and Coat. Tech., 115 (1999) 9
17. [Bruy93] Bruyn K. D., Celis J.P., Roos J.R., Stals I.M., Van Stappen M., Wear, 166 (1993) 127
18. [Budk99] Budke E., Krempel-Hesse J., Maidhof H., Schüssler H., Surf. and Coat. Tech., 112 (1999) 108
19. [Buja93] Bujak J., Miernik K., Smolik J., Walkowicz J., Trybologia, 4-5 (1993) 77
20. [Buns81] Bunshah F.R., Thin Solid Films, 80 (1981) 541
21. [Buns85] Bunshah R.F., Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1985)
22. [Buns85-1] Bunshah R. F., Deshpandey C. V., J. Vac. Sci. Technol., A3 (3) (1985) 553
23. [Buns88] Bunshah R.F., Deshpandey C.V., Vacuum, vol. 39, no 10 (1988) 955
24. [Bura92] Burakowski T., Mechanik, nr 8-9 (1992) 281
25. [Bura93] Burakowski T., Miernik K., Walkowicz J., Tribologia, 4-5 (1993) 21
26. [Bura95] Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa (1995)
27. [Bura96] Burakowski T., Miernik K., Walkowicz J., Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Obróbka powierzchni”, Częstochowa-Kule (1996) 205
28. [Burn87] Burnet P.J., Rickerby D.S., Thin Solid Films, 154 (1987) 403

29. [Butt94] Butter R., Allen M., Chandra L., Lettington A. H., Rushton N., *Diamond Related Mater.*, 4 (1994) 857
30. [Caba91] Caban W., *Tribologia*, 3 (1991) 51
31. [Came93] Cameron D. C., Karim M. Z., Hashmi M. S. J., *Thin Solid Films*, 236 (1993) 96
32. [Cars91] Carson R.T., Givens J.H., Savage H.S., Lee Y.W., Rigsbee J.M., Croisant W.J., *Thin Solid Films*, 204 (1991) 285
33. [Celi90] Celiński Z., Miernik K., *Trybologia*, 6 (1990) 6
34. [Chan94] Chandra L., Allen M., Butter R., Rushton N., Lettington A. H., Clyne T. W., *Diamond Related Mater.*, 4 (1994) 852
35. [Chen93] Chen Y., Lin X., Dravid V. P., Chung Y. W., Wong M. S., Sproul W. D., *Tribology Transactions*, 36 (1993) 491
36. [Chen93-1] Chen M. Y., Li D., Lin X., Dravid V. P., Chung Y.-W., Wong M.-S., Sproul W. D., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11 (3) (1993) 521
37. [Chen99] Chen G., Zhang X., Wang B., Yan H., *Surf. and Coat. Tech.*, 113 (1999) 25
38. [Chol85] Chollet L., Perry A.J., *Thin Solid Films*, 123 (1985) 223
39. [Cłap00] Cłapa M., Mitura A., Mitura S., Niedzielski P., *Inżynieria materiałowa*, 6 (2000) 252
40. [Comb96] Combadiere L., Machet J., *Surf. and Coat. Tech.*, 88 (1996) 28
41. [COPE97] Low Temperature Physical Vapour Deposition (PVD) of Low Friction Coatings for Machine Elements – sprawozdanie projektu badawczego COPERNICUS, kontrakt nr CIPA-CT 94-0100-TUK, Koszalin (1997)
42. [Coss96] Cosset F., Contoux G., Celerier A., Machet J., *Surf. and Coat. Tech.*, 79 (1996) 25
43. [Cumo79] Cumo J.J., Leary P.A., Yu D., Reuter W., Frisch M., *J. Vac. Sci. Technol.*, 16 (2) (1979) 299
44. [Cunh98] Cunha L., Andritschky M., Rebouta L., Silva R., *Thin Solid Films*, 317 (1998) 351
45. [Cunh99] Cunha L., Andritschky M., *Surf. and Coat. Tech.*, 111 (1999) 158
46. [Czer93] Czerwiec T., Remy M., Michel H., *Surf. and Coat. Tech.*, 59 (1993) 91
47. [Czic87] Czichos H., Becker S., Lexow J., *Wear*, 114 (1987) 109
48. [Czic89] Czichos H., Becker S., Lexow J., *Wear*, 135 (1989) 171
49. [Czyz96] Czyżniewski A., Myśliński P., Pancielejko M., Precht W., Walkowiak W., *Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Obróbka Powierzchniowa”*, Częstochowa-Kule (1996) 406
50. [Czyz97] Czyżniewski A., Precht W., Przybylak K., *Materiały 7 Międzynarodowej Szkoły Letniej Mielno '96*, wyd. Politechniki Koszalińskiej, Koszalin (1997) 133
51. [Czyz98] Czyżniewski A., Precht W., *Elektronika*, 5 (1998) 15
52. [Czyz98-1] Czyżniewski A., Precht W., Pancielejko M., Myśliński P., Walkowiak W., *Thin Solid Films*, 317 (1998) 384
53. [Czyz00] Czyżniewski A., *Inżynieria materiałowa*, 6 (2000) 258
54. [Deen87] Deen M. J., *Thin Solid Films*, 152 (1987) 535
55. [Delp98] Delplancke-Ogletree M. P., Monteiro O. R., *Surf. and Coat. Tech.*, 108-109 (1998) 48
56. [Deng94] Deng J., Braun M., Gudowska I., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (3) (1994) 733
57. [Deng95] Deng J., Braun M., *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 936

58. [DeSc98] De Schepper L., D'Olieslaeger M., Knuyt G., Stals L.M., Van Stappen M., Malliet B., Celis J.P., Roos J.R., *Thin Solid Films*, 173 (1989) 199
59. [Dimi87] Dimigen H., Hübsch H., Memming R., *Appl. Phys. Lett.*, 50 (1987) 1056
60. [Dimi91] Dimigen H., Klages C.-P., *Surf. and Coat. Tech.*, 49 (1991) 542
61. [Dobr96] Dobrzański L.A., *Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach*, WNT, Warszawa (1996)
62. [Donn96] Donnet C., *Surf. and Coat. Tech.*, 80 (1996) 151
63. [Durr95] Durrant S., Rangel E. C., Bica de Moraes M. A., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13 (4) (1995) 1901
64. [Drue86] Druet K., Olszewski O., *Tribologia*, 4-5 (1986) 28
65. [Ecke95] Eckel M., Kampschulte G., Markschläger P., *Surf. and Coat. Tech.*, 74-75 (1995) 827
66. [Efeo93] Efeoglu I., Arnell R. D., Tinston S. F., Teer D. G., *Surf. and Coat. Tech.*, 57 (1993) 61
67. [Efeo93-1] Efeoglu I., Arnell R. D., Tinston S. F., Teer D. G., *Surf. and Coat. Tech.*, 57 (1993) 117
68. [Erde88] Erdemir A., Hochman R. F., *Surf. and Coat. Tech.*, 36 (1988) 755
69. [Fall93] Fallabella S., Boercker D. B., Sanders D. M., *Thin Solid Films*, 236 (1993) 82
70. [Faye94] Fayette L., Marcus B., Mermoux M., Abello L., Lucazeau G., *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 438
71. [Fend98] Fendrych F., Jastrabik L., Pajasova L., Chvostova D., Soukup L., Rusnak K., *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 417
72. [Fran92] Franceschini D. F., Achete C. A., Friere F. L., *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 3229
73. [Frei95] Freire F. L., Mariotto G., Achete C. A., Franceschini D. F., *Surf. and Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 382
74. [Frie97] Friedrich M., Welzel Th., Rochotzki R., Kupfer H., Zahn D. R. T., *Diamond and Related Materials*, 6 (1997) 33
75. [Gabr84] Gabriel H.M., Kloss K.H., *Thin Solid Films*, 118 (1984) 243
76. [Gran92] Grant D. M., Mccoll I. R., Golozar M. A., Wood J. V., Braithwaite N. St. J., *Diamond Related. Mater.*, 1 (1992) 727
77. [Gril92] Grill A., Patel V., *Diamond Films and Technology*, 2 (1992) 2
78. [Gril93] Grill A., Patel V., *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 1519
79. [Gris93] Grischke M., Bewilogua K., Dimigen H., *Materials & Manufacturing Processes*, 8 (4&5) (1993) 407
80. [Gris95] Grischke M., Bewilogua K., Trojan K., Dimigen H., *Surf. and Coat. Tech.*, 74-75 (1995) 739
81. [Grön92] Gröning P., Nowak S., Schlapbach L., Hintermann H. E., *Applied Surface Science* 62 (1992) 209
82. [Guzo93] Guzowski S., *Tribologia*, 4/5 (1993) 139
83. [Günt89] Günther K.G., Freller H., Hintermann H.E., König W., Kammermeier D., *Annals of the CIRP*, vol. 38, no 2 (1989) 645
84. [Habi95] Habig K.-H., *Surf. and Coat. Tech.*, 76-77 (1995) 540
85. [Håka91] Håkanson G., Hultman L., Sundgren J. E., Greene J. E., Münz W. D., *Surf. and Coat. Tech.*, 48 (1991) 51
86. [Hebd80] Hebda M., Wachal A., *Tribologia*, WNT, Warszawa (1980)
87. [Herr93] Herr W., Matthes B., Broszeit E., Kloos K. H., *Surf. and Coat. Tech.*, 57 (1993) 43

88. [Hetm96] Hetmańczyk M., Swadźba L., Mendala B., Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Obróbka powierzchni”, Częstochowa-Kule (1996) 240
89. [Hint93] Hintermann H. E., Fresenius J. Anal. Chem., 346 (1993) 45
90. [Hira95] Hiratsuka K., Tribology International, vol 28, no 5 (1995) 279
91. [Hirv96] Hirvonen J.-P., Koskinen J., Jervis J. R., Nastasi M., Surf. and Coat. Tech., 80 (1996) 139
92. [Hofm95] Hofmann D., Schuessler H., Bewilogua K., Hübsch H., Lemke J., Surf. and Coat. Tech., 73 (1995) 137
93. [Hogm97] Hogmark S., Hedenqvist P., Jacobson S., Surf. and Coat. Tech., 90 (1997) 247
94. [Holl90] Holleck H., Surf. and Coat. Tech., 43/44 (1990) 245
95. [Holl91] Holleck H., Surface Engineering, vol 7, no 2 (1991) 137
96. [Holl95] Holleck H., Schier V., Surf. and Coat. Tech., 76-77 (1995) 328
97. [Hrdi96] Hrdina J., Jastrabik L., Fendrych F., Sobota J., Materiały 6 Szkoły Letniej Mielno'95, wydawnictwo WSInż, Koszalin (1996) 113
98. [Hult95] Hultman L., Sundgren J.-E., Greene J. E., Bergstrom D. B., Petrov I., J. Appl. Phys., 78 (9) (1995) 5395
99. [Hurk99] Hurkmas T., Lewis D.B., Paritong H., Brook J.S., Münz W.D., Surf. and Coat. Tech. 114 (1999) 52
100. [Jaco84] Jacobson B.E., Desphandey C.V., Doerr H.J., Karim A.A., Bunshah R.F., Thin Solid Films, 118 (1984) 285
101. [Jedy97] Jedynek R., Sułek W., Inżynieria powierzchni, 4 (1997) 3
102. [Jian98] Jiang X., Zhang W. J., Klages C.-P., Physical Review B, no 11, vol. 58 (1998) 7064
103. [Jehn00] Jehn H. A., Surf. and Coat. Tech., 131 (2000) 433
104. [Jones00] Jones M. I., McColl I. R., Grant D. M., Surf. and Coat. Tech., 132 (2000) 143
105. [Jost66] Jost H.P., Lubrication (Tribology) Education and Research A Report on the Present Position and Industry's Need, H. M. Stationary Office, London (1966)
106. [Joua93] Jouan P. Y., Lempérière G., Thin Solid Films, 237 (1994) 200
107. [Jöns84] Jönsson B., Hogmark S., Thin Solid Films, 114 (1984) 257
108. [Kang94] Kang G.H., Uchida H., Koh E.S., Surf. and Coat. Tech., 68/69 (1994) 141
109. [Khri96] Khriachtchev L. Yu., Räsänen M., Lappalainen R., J. Appl. Phys., vol. 79, no 11 (1996) 8713
110. [Khri97] Khriachtchev L. Yu., Räsänen M., Lappalainen R., J. Appl. Phys., vol. 82, no 1 (1997) 413
111. [Khri97-1] Khriachtchev L. Yu., Lappalainen R., Hakovirta M., Räsänen M., Diamond and Related Materials, 6 (1997) 694
112. [Klaf95] Klaffke D., Skopp A., Lenke I., Surf. and Coat. Tech., 74-75 (1995) 877
113. [Knot90] Knotek O., Junglut F., Breidenbach R., Vacuum, vol. 41, no 7-9 (1990) 2184
114. [Knot93] Knotek J.C., Löffler F., Krämer G., Surf. and Coat. Tech., 61 (1993) 320
115. [Koba00] Kobayashi A., Surf. and Coat. Tech., 132 (2000) 152
116. [Kola94] Kola P. V., Cameron D.C., Hashmi M. S. J., Surf. and Coat. Technol., 68/69 (1994) 188
117. [Kola95] Kola P. V., Cameron D. C., Meenan B. J., Pischow K. A., Anderson C. A., Brown N. M. D., Hashmi M. S. J., Surf. and Coat. Technol., 74-75 (1995) 696

118. [Kopa85] Kopać U., Jehn H.A., *Thin Solid Films*, 126 (1985) 265
119. [Krag77] Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С., Основы расчетов на трение и износ, издательство „Машиностроение“, Москва (1977)
120. [Krum99] Krumpiegl T., Meerkamm H., Fruth W., Schaufler C., Erkens G., Böhner H., *Surf. and Coat. Tech.*, 120-121 (1999) 555
121. [Kuma95] Kumar S., Tansley T. L., *Thin Solid Films*, 256 (1995) 44
122. [Kuli97] Kulikovskiy V.Y., Fendrych F., Jastrabik L., Chvostova D., *Surf. and Coat. Tech.*, 91 (1997) 122
123. [Kuli98] Kulikovskiy V.Y., Fendrych F., Jastrabik L., Chvostova D., Soukup L., Pridal J., *Surf. and Coat. Tech.* 102 (1998) 81-89
124. [Kupc99] Kupczyk M., *Materiały 11 Międzynarodowej Szkoły Letniej Mieleno'99*, wyd. Politechniki Koszalińskiej, Koszalin (1999) 217
125. [Kuže94] Kužel R., Černý R., Valvoda V., Blomberg M., Merisalo M., *Thin Solid Films*, 247 (1994) 64
126. [Kuže95] Kužel R., Černý R., Valvoda V., Blomberg M., Merisalo M., Kadlec S., *Thin Solid Films*, 268 (1995) 72
127. [Lain99] Laing K., Hampshire J., Teer D., Chester G., *Surf. and Coat. Tech.*, 112 (1999) 177
128. [Lars95] Larsson M., Bromark M., Hedenqvist P., Hogmark S., *Surf. and Coat. Tech.*, 76/77 (1995) 202
129. [Leu00] Leu M.-S., Chen B. F., Chen S. Y., Lee Y. W., Lih W. C., *Surf. and Coat. Tech.*, 133-134 (2000) 319
130. [Lesz81] Leszek W., *Metodologiczne podstawy badań trybologicznych*, PWN, Warszawa-Poznań (1981)
131. [Lewi96] Lewis D.B., Bradbury S.R., Sarwar M., *Wear*, 197 (1996) 82
132. [Li94] Li D., Cutiongco E., Chung Y.-W., Wong M.-S., Sproul W.D., *Surf. and Coat. Tech.*, 68-69 (1994) 611
133. [Li95] Li D., Lopez S., Chung Y. W., Wong M. S., Sproul W. D., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13 (3) (1995) 1063
134. [Lin94] Lin J. F., Horng J. H., *Wear*, 171 (1994) 59
135. [Liu89] Liu A.Y., Cohen M.L., *Science*, 245 (1989) 841
136. [Liu90] Liu A.Y., Cohen M.L., *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 10727
137. [Liu96] Liu Y., Erdemir A., Meletis E. I., *Surf. and Coat. Tech.*, 82 (1996) 48
138. [Luit95] Luithardt W., Benndorf C., *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 346
139. [Luno95] Lunow T., Kocis R., Leonhardt G., Wilberg R., *Surf. and Coat. Tech.*, 76-77 (1995) 420
140. [Łabę90] Łabędź J., *Trybologia*, 4 (1990) 24
141. [Majo00] Major B., Wierzchoń T., Ebner R., Wołczyński W., Bonarski J., Kruzel G., *Inżynieria materiałowa*, 6 (2000) 340
142. [Mats94] Matsumoto O., Kotaki T., Shikano H., Takemra K., Tanka S., *J. electrochem. Soc.*, 14, 2 (1994) L16
143. [Mart87] Martin P.J, Mckenze D.R., Netterfield R.P., Swift P., Filipczuk S.W., Müller K.H., Pacey G., James B., *Thin Solid Films*, 153 (1987) 91
144. [Mart00] Martin P. J., Bendavid A., Kinder T. J., Preston E., *proc. of 12th International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress, Melbourne, Australia, vol. 2 (2000) 53*
145. [Maru96] Marumo Y., Yang Z., Chung Y.-W., *Surf. and Coat. Tech.*, 86-87 (1996) 586
146. [Matt90] Matthes B., Broszeit E., Kloos K. H., *Surf. and Coat. Tech.*, 43/44 (1990) 721

147. [Matt93] Matthes B., Broszeit E., Kloos K. H., Surf. and Coat. Tech., 57 (1993) 97
148. [Matt80] Matthews A., Teer D.G., Thin Solid Films, 72 (1980) 541
149. [Matt85] Matthews A., Lefkov A.R., Thin Solid Films, 126 (1985) 283
150. [Matt85-1] Matthews A., Surface Engineering, vol 1, no 2 (1985) 93
151. [Matt94] Matthews A., Eskildsen S. S., Diamond and Related Materials, 3 (1994) 902
152. [Matt98] Matthews A., Leyland A., Holmberg K., Ronkainen H., Surf. and Coat. Tech., 100-101 (1998) 1
153. [Matt64] Mattox D. M., J. Vac. Sci. Technol., 2 (1964) 283
154. [Meng95] Meng L.-J., dos Santos M. P., Vacuum, vol. 46, no. 8-10 (1995) 1001
155. [Mess84] Messier R., Giri A. P., Roy R.A., J. Vac. Sci. and Technol. A2 (1984) 500
156. [Meun98] Meunier C., Vives S., Bertrand G., Surf. and Coat. Tech., 107 (1998) 149
157. [Mich91] Michalski J., Wierzchoń T., Inżynieria materiałowa, 5 (1991) 110
158. [Mich00] Michalski A. J., Fizykochemiczne podstawy otrzymywania połok z fazy gazowej, wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2000)
159. [Mich00-1] Michalczewski R., Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszyński W., Wulczyński J., Inżynieria materiałowa, 6 (2000) 344
160. [Mier96] Miernik K., Inżynieria powierzchni, 2 (1996) 15
161. [Mier96-1] Miernik K., Inżynieria powierzchni, 3 (1996) 22
162. [Mili88] Milič M., Milosavljevič M., Bibič N., Popovič N., Bogdanov Z., Thin Solid Films, 163 (1988) 309
163. [Mina97] Minato M., Materials Science Forum, vol 246 (1997) 207
164. [Mitu94] Mitura E., Mitura S., Niedzielski P., Haś Z., Wołowicz R., Jakubowski A., Szmidt J., Sokołowska A., Louda P., Marciniak J., Koczy B., Diamond Related Mater., 3 (1994) 896
165. [Mitu95] Mitura S., Mitura E., Mitura A., Diamond Related Mater., 4 (1995) 302
166. [Möb98] Möbner C., Grant P., Tran H., Clarke G., Lockwood D. J., Labbé H. J., Mason B., Sproule I., Thin Solid Films, 317 (1998) 397
167. [Movc69] Movcan B.A., Demcisin A.V., Phys. Met. Metallogr, 28 (1969) 83
168. [Mura93] Murakawa M., Watanabe S., Miyake S., Thin Solid Films, 226 (1993) 82
169. [Musi93] Musil J., Štěpánek I., Musil J. Jr., Kolega M., Bláhová O., Vyskočil J., Kasl J., Materials Science and Engineering, A163 (1993) 211
170. [Musi95] Musil J., Vlček J., Ježek V., Benda M., Weiss Z., Surf. and Coat. Tech., 74-75 (1995) 609
171. [Münz85] Münz W. D., Lecture Notes: Nitric and Carbide Coatings, LSRH, Neuchatel, Switzerland, Sept. 9-13, Leybold Hereaus Special Publication 1-507.2 (1985) 18
172. [Münz87] Münz W. D., Gobel J., Surface Engineering, vol 3, no 1 (1987) 47
173. [Münz91] Münz W. D., Surf. and Coat. Tech., 48 (1991) 81
174. [Münz95] Münz W. D., Lewis D. B., Creasey S., Hurkmans T., Trinh T., v Ijzendorp W., Vacuum, vol. 46, no 4 (1995) 323
175. [Naka77] Nakamura K., Inagawa K., Thin Solid Films, 40 (1977) 155
176. [Nain98] Nainaparampil J. J., Zabinski J. S., Korenyi A., Thin Solid Films, 333 (1998) 88
177. [Navi95] Navinšek B., Panjan P., Cvelbar A., Surf. and Coat. Tech., 74-75 (1995) 155
178. [Navi97] Navinšek B., Panjan P., Milošev I., Surf. and Coat. Tech., 97 (1997) 182
179. [Neym93] Neyman A., Studia nad frettingiem. Wpływ struktury węzła styku na zużycie, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, nr 501 (1993)
180. [Neym98] Neyman A., Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, nr 559 (1993) 89

181. [Niem89] Nieminen I., Andersson P., Holmberg K., *Wear*, 130 (1989) 167
182. [Nowi91] Nowicki B., *Struktura geometryczna, chropowatość i falistość powierzchni*, WNT, Warszawa (1991)
183. [Novi95] Novikov N., Voronkin M. A., Smekhnor A. A., Zaika N. I., Zakharchuk A. P., *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 390
184. [Ogat94] Ogata K., Chubaci J. F. D., Fujimoto F., *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 3791
185. [Olbo94] Olborska A., Świder M., Wołowicz R., Niedzielski P., Rylski A., Mitura S., *Diamond Related Mater.*, 3 (1994) 899
186. [Olle99] Ollendorf H., Schneider D., *Surf. and Coat. Tech.*, 113 (1999) 86
187. [Otañ98] Otaño-Rivera W., Piliore L. J., Zapien J. A., Messier R., *J. Vac. Sci. Technol.*, A 16 (3) 1998 1331
188. [Pang92] Pang Z., Boumerzoug M., Kruzelecky R. V., Mascher P., Simmons J. G., Thompson D. A., *Canadian Journal of Physics*, vol 70, no 10-11 (1992) 1076
189. [Pang94] Pang Z., Boumerzoug M., Kruzelecky R. V., Mascher P., Simmons J. G., Thompson D. A., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (1) (1994) 83
190. [Payl00] Payling R., Aeberhard M., Delfosse D., *proc. of 12th International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress*, Melbourne, Australia, vol. 2 (2000) 97
191. [Pawe88] Pawel J. E., Harque C. J., *J. Adhesion Sci. Technol.*, no 2, vol 5 (1988) 369
192. [Pawe90] Pawel J. E., McHargue C. J., Wert J. J., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B46 (1990) 392
193. [Perr86] Perry A.J., *Thin Solid Films*, 135 (1986) 73
194. [Perr00] Perry A. J., *Surf. and Coat. Tech.*, 132 (2000) 21
195. [PN91] Polska Norma PN-91/M-04301 – *Tribologia. Terminologia podstawowa* (1991)
196. [Prec90] Precht W., Sterma F., *Vacuum*, no 41 (1990) 2223
197. [Prec93] Precht W., *Materiały 3 Szkoły Letniej Mielno'92*, wyd. WSInż. Koszalin (1993) 9
198. [Prec94] Precht W., Kacalak W., Czyżniewski A., *Mat. Sci. Forum*, 163-165 (1994) 539
199. [Prec94-1] Precht W., Czyżniewski A., Rylski A., Pancielejko M., Walkowiak W., *Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni”*, Łódź (1994) 191
200. [Prec96] Precht W., Łunarska E., Czyżniewski A., Pancielejko M., Walkowiak W., *Vacuum*, vol 47, no 6-8 (1996) 867
201. [Prec96-1] Precht W., *Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Obróbka powierzchni”*, Częstochowa-Kule (1996) 391
202. [Prec96-2] Precht W., Czyżniewski A., Czerwosz E., Pancielejko M., Myśliński P., *Journal of CVD*, vol. 3 (1996) 213
203. [Prec97] Precht W., Czyżniewski A., Walkowiak W., Pancielejko M., Myśliński P., *Materiały 7 Międzynarodowej Szkoły Letniej Mielno'96*, wyd. Politechniki Koszalińskiej, Koszalin (1997) 63
204. [Puch94] Puchert M. K., Timbrell P. Y., Lamb R. N., McKenzie D. R., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (3) (1994) 727
205. [Pytk93] Pytko S., Szczerek M., *Tribologia*, no 4/5 (1993) 317
206. [Pytk94] Pytko S., Szczerek M., *Tribologia*, no 6 (1994) 673
207. [Raab97] Raabe J., Bobryk E., *Ceramika funkcjonalna. Metody otrzymywania i właściwości*, oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej (1997)
208. [Rand88] Randhawa H., *Surf. and Coat. Tech.*, 36 (1988) 829

209. [Rebh99] Rebholz C., Ziegele H., Leyland A., Matthews A., Surf. and Coat. Tech., 115 (1999) 222
210. [Rebh99-1] Rbholz C., Schneider J. M., Voevodin A. A., Steinebrunner J., Chartidis C., Logothetidis S., Leyland A., Matthews A., Surf. and Coat. Tech., 113 (1999) 126
211. [Reni95] Reinshow plc Transducer System Division, RTS/AN/052, issue 1.4, June (1995)
212. [Rick88] Rickbery D.S., Burnett P.J., Thin Solid Films, 157 (1988) 195
213. [Ronk96] Ronkainen H., Likonen J., Koskinen J., Varjus S., Surf. and Coat. Tech., 79 (1996) 87
214. [Ruth96] Rutherford K. L., Hatto P. W., Davies C., Hutchings I. M., Surf. and Coat. Tech., 86-87 (1996) 472
215. [Taub95] Taube K., Grischke M., Bewilogua K., Surf. and Coat. Tech., 68/69 (1994) 662
216. [Tay99] Tay B. K., Shi X., Yang H. S., Tan H. S. Chua D., Teo S. Y., Surf. and Coat. Tech., 111 (1999) 229
217. [Thor74] Thornton J. A., J. Vac. Sci. and Technol., 11 (1974) 666
218. [Sado99] Sadowski J., Termodynamiczna interpretacja tarcia i zużycia, wyd. Politechniki Radomskiej, Radom (1999)
219. [Sala96] Salagean E. E., Lewis D. B., Brooks J. S., Münz W.-D., Petrov. I., Greene J. E., Surf. and Coat. Tech., 82 (1996) 57
220. [Sand00] Sanders D. M., Andres A., Surf. and Coat. Tech., 133-134 (2000) 78
221. [Sche95] Scheibe H.-J., Drescher D., Alers P., Fresenius J. Anal. Chem., 353 (1995) 695
222. [Senn97] Senna L. F., Achete C. A., Hirsch T., Freire F. L. Jr., Surf. and Coat. Tech., 94-95 (1997) 390
223. [Scho95] Schouterden K., Blanpain B., Celis J. P., Vingsbo O., Wear, 181-183 (1995) 86
224. [Schu97] Schultz A., Stock H.-R., Mayr P., Staeves J., Schmoeckel D., Surf. and Coat. Tech., 94-95 (1997) 446
225. [Siem00] Siemroth P., Schülke T., Surf. and Coat. Tech., 133-134 (2000) 106
226. [Silv94] Silvestre A. J., Paramês M. L. G. F., Conde O., Thin Solid Films, 241 (1994) 57
227. [Silv94-1] Silvestre A. J., Conde O., Vilar R., Jeandin M., Journal of Materials Science, 29 (1994) 404
228. [Sjös94] Sjöström H., Ivanov I., Johansson M., Hultman L., Sundgren J.-E., Hainswoth S. V., Page T. F., Wallenberg L. R., Thin Solid Films, 246 (1994) 103
229. [Smol95] Smolik J., Walkowicz J., Bujak J., Miernik K., Problemy eksploatacji, no 2 (1995) 23
230. [Spen88] Spencer A. G., Howson R. P., Lewin R. W., Thin Solid Films, 158 (1988) 141
231. [Spro85] Sproul W.D., Rothstein R., Thin Solid Films, 126 (1985) 257
232. [Spro94] Sproul W.D., J. Vac. Sci. Technol. A, 12 (4) (1994) 1595
233. [Stob95] Stobiecki T., Stobiecki F., Conradi T., Kraegermann S., Röhl K., Berg G., Fresenius J. Anal. Chem., 353 (1995) 536
234. [Stoc98] Stock H.-R., Schulz A., Kopnarski M., Gross T., Surf. and Coat. Tech., 98 (1998) 918
235. [Stoc99] Stockemer J., Winand R., Vanden Brande P., Surf. and Coat. Tech., 115 (1999) 230

236. [Su97] Su Y. L., Yao S. H. *Wear*, 205 (1997) 112
237. [Subr93] Subramanian C., Strafford K.N., *Wear*, 165 (1993) 85
238. [Subr93-1] Subramanian C., Strafford K. N., Wilks T.P., Ward L. P., McMillan W., *Surf. and Coat. Tech.*, 62 (1993) 529
239. [Sue90] Sue J. A., Troue H. H., *Surf. and Coat. Tech.*, 43/44 (1990) 709
240. [Sulo86] Sulonen M. S., Korhonen A. S., *Annals of the CIRP*, vol 35, (1) (1986) 133
241. [Sund85] Sundgren J. E., *Thin Solid Films*, 128 (1985) 21
242. [Surm00] Surm H., Kessler O., Hoffmann F., Mayr P., *proc. of 12th International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress, Melbourne, Australia, vol. 2 (2000) 41*
243. [Szcz93] Szczerek M., *Tribologia*, 4-5 (1993) 43
244. [Szcz97] Szczerek M., *Metodologiczne problemy systematyzacji eksperymentalnych badań tribologicznych*, wyd. Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom (1997)
245. [Quin87] Quinto D. T., Wolfe G. J., Jindal P. C., *Thin Solid Films*, 153 (1987) 19
246. [Van95] Van Stappen M., Stals L.M., Kerkhofs M., Quaeykaegens C., *Surf. and Coat. Tech.*, 74/75 (1995) 629
247. [Wall89] Wallén P., Hogmark S., *Wear*, 130 (1989) 123
248. [Walk97] Walkowiak W., Pancielejko M., Precht W., *Materiały 7 Międzynarodowej Szkoły Letniej Mielno'96*, wyd. Politechniki Koszalińskiej, Koszalin (1997) 159
249. [Walk94] Walkowicz J., Bujak J., Miernik K., Smolik J., *Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni”*, Łódź (1994) 219
250. [Walk95] Walkowicz J., Miernik K., Smolik J., Bujak J., *Problemy eksploatacji*, no 2 (1995) 39
251. [Walk96] Walkowicz J., Smolik J., Miernik K., Bujak K., *Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Obróbka powierzchni”*, Częstochowa-Kule (1996) 535
252. [Wang95] Wang X., Martin P.J., Kinder T.J., *Thin Solid Films*, 256 (1995) 148
253. [Wang96] Wang W. N., Fox N. A., May P. W., Knapper M. P., Meaden G., Partridge P. G., Ashfold M. N. R., Steeds J. W., Hayward I. P., Pitt G. D., *Phys. Stat. Sol.*, 154 (1996) 255
254. [Wert87] Wert J.J., Mckehnie N., *Wear*, 116 (1987) 181
255. [Webe95] Weber F.-R., Oechsher H., *Surf. and Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 704
256. [Wëis97] Wëiss Z., Marshall K., *Thin Solid Films*, 308-309 (1997) 382
257. [Wier00] Wierzchoń T., Precht W., Ulbin-Pokorska I., Sikorski K., *Inżynieria materiałowa*, 6 (2000) 473
258. [Vepř95] Vepřek S., Weidmann J., Glatz F., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13 (6) (1995) 2914
259. [Voev95] Voevodin A. A., Rebholz C., Schneider J. M., Stevenson P., Matthews A., *Surf. and Coat. Tech.*, 73 (1995) 185
260. [Yoon97] Yoon E.-S., Kong H., Kwon O.-K., Oh K.-E., *Wear* 203-204 (1997) 341
261. [Zdan00] Zdanowski J., Oleszkiewicz W., *Materiały 12 Międzynarodowej Specjalnej Szkoły Letniej Kołobrzeg'2000*, wyd. Politechniki Koszalińskiej, Koszalin (2000) 75
262. [Zhen00] Zhengyang L., Wubiao Z., Yong Z., Guiying L., Eryan C., *Surf. and Coat. Tech.*, 131 (2000) 158
263. [Zhit00] Zhitomirsky V. N., Grimberg I., Rapoport L., Boxman R. L., Travitzky N. A., Goldsmith S., Weiss B. Z., *Surf. and Coat. Tech.*, 133-134 (2000) 114