

3. Prognozowane kierunki zastosowań wyrobów z proszków spiekanych w przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym

Warunkiem dalszego rozwoju metalurgii proszków zarówno na kontynencie amerykańskim, jak i w Europie, jest szybki rozwój nowych, wysoko wydajnych procesów wytwórczych i technologii, opracowanie nowych i doskonalenie już istniejących surowców, w tym również opracowanie nowoczesnych mieszanek z użyciem specjalnych dodatków i składników. Technika w istotny sposób zależy od rozwoju nowych i lepszych materiałów. Zasoby surowcowe ziemi ulegają wyczerpaniu i fakt ten nie może być ignorowany przez nowoczesną technikę. Dlatego do jednych z większych wyzwań współczesnej inżynierii, nie tylko materiałowej, jest takie dobranie procesu technologicznego, aby w jak największym stopniu zredukować jego negatywny wpływ na środowisko, nie zapominając o wymaganych warunkach technicznych, a także kosztach wytwarzania. Metalurgia proszków daje duże możliwości poprawy funkcjonalności części wykonanych z proszków, ich własności, obniżyć koszty produkcji, co rozszerzy rynki ich zbytu. Przede wszystkim metalurgia proszków upatruje możliwości swojego rozwoju w przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym.

3.1. Elementy konstrukcyjne

Wzrost cen paliwa, a następnie kryzys gospodarczy i załamanie światowego rynku motoryzacyjnego zasygnalizowały konieczność zastanowienia się nad przyszłością tego ważnego sektora gospodarki. Trwający obecnie „wysyp” nowych hybrydowych i elektrycznych modeli pojazdów na rynku świadczy o wadze, jaką główne firmy samochodowe przykładają do kwestii ochrony środowiska. Wprowadzenie „czystych”, hybrydowych pojazdów elektrycznych może zapewnić producentom samochodów szybką poprawę średniego zużycia paliwa i redukcję poziomu emisji spalin w celu spełnienia nowych, rządowych norm emisji spalin.

Eksperti ds. metalurgii proszków próbują wykazać, jak te zmiany wpływają na branżę części PM (wytwarzanych metodami metalurgii proszków). Dotychczas zaprezentowali producentom części PM dziesiątki potencjalnych możliwości drzemących w podzespołach elektrycznych pojazdów hybrydowych – przekładniach, częściach silników elektrycznych, częściach silników i częściach półautomatycznych sprzęgieł podwójnych. Należą do nich różnego rodzaju zębaki, koła zębate, tłoki obrotowe, wirniki i stojany, krzywki, piasty różnych rodzajów,

części synchronizatorów, ramy nośne przekładni planetarnych i zębniaki. Eksperci uważają, że w najbliższej przyszłości benzyna i olej napędowy będą nadal głównym paliwem dla transportu samochodowego, w tym również z silnikami hybrydowymi [25]. Niemniej jednak poszukiwane są technologie, które będą oparte na odnawialnych źródłach energii. Dlatego specjaliści – metalurzy przeanalizowali procesy metalurgii proszków w świetle zagadnień dotyczących ochrony przyrody i środowiska. W przypadku produkcji części samochodowych, oznacza to zmniejszenie zużycia energii i maksymalizację wykorzystania surowców. Pod tym względem, proces metalurgii proszków posiada wiele zalet w porównaniu z konkurencyjnymi procesami odlewania, kucia, tłoczenia, obróbki skrawaniem, itp. Rysunek 15 obrazuje przykłady nagrodzonych części samochodowych wykonanych technologiami metalurgii proszków, które zastąpiły dotychczas wytwarzane elementy z żeliwa sferoidalnego, w procesach kucia precyzyjnego, tłoczenia i obróbki skrawaniem z materiałów litych. GKN Sinter Metals z siedzibą

a)



b)

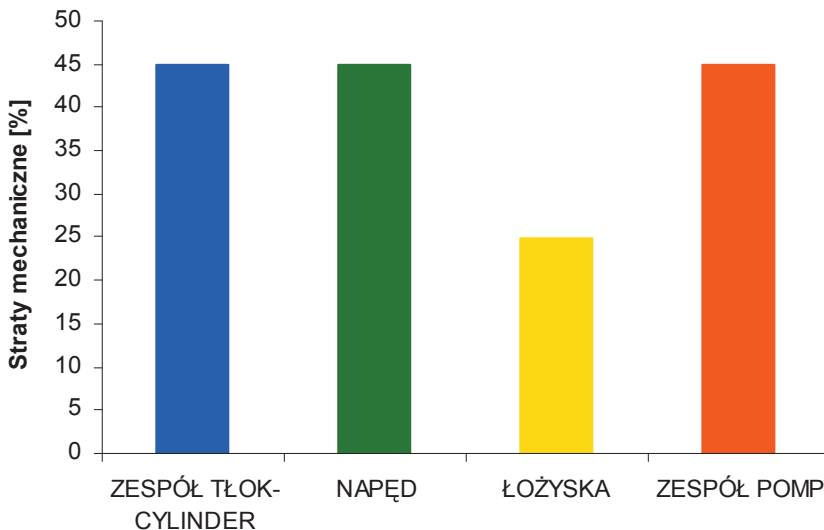


Rysunek 15. Wyroby – Zwycięzcy MPIF w 2011 roku; a) przemysł motoryzacyjny: skrzynia biegów, zespół jarzma z wahaczem firma GKN, b) podwozie: koszyk łożyskowy przekładni różnicowej firma GKN [26]

w Auburn Hills, w stanie Michigan zostało zwycięzcą MPIF (*Metal Powder Industries Federation – Federacja Przemysłu Metalurgii Proszków*) w 2011 roku w kategorii podwozi samochodowych za koszyczek łożyskowy zastosowany w przekładni różnicowej układu napędowego (rys. 15b).

Ukształtowany element do gęstości $6,8 \text{ g/cm}^3$, ma wytrzymałość na poprzeczne zerwanie (TRS) 1070 N/mm^2 , wytrzymałość na rozciąganie (UTS) 545 N/mm^2 , umowną granicę plastyczności (YS) 435 N/mm^2 i twardość pozorną 90 HRB. Do prasowania użyto specjalnej matrycy i podwójnego stempla górnego. Wybór technologii metalurgii proszków pozwolił zaoszczędzić 320.000 dolarów rocznie, zastępując odlew, który wymagał skomplikowanej obróbki skrawaniem [27].

Części odpowiedzialne (wysokoobciążone), takie jak np. koła zębate, można z powodzeniem wytwarzać metodami zaawansowanych technologii metalurgii proszków poprzez zastosowanie prasowania na gorąco, dogęszczania powierzchniowego i spiekania wysokotemperaturowego otrzymując elementy o wysokich gęstościach. Nacisk na zwiększenie gęstości w częściach wytwarzanych metodami metalurgii proszków wynika ze znacznej poprawy właściwości mechanicznych – granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości zmęczeniowej na zginanie i wytrzymałości zmęczeniowej kontaktowej, rosnących wraz z gęstością.



Rysunek 16. Rozkład strat mechanicznych w silniku spalinowym [26]

Obecnie dąży się do wytwarzania części o wysokich gęstościach poprzez pojedyncze prasowanie do gęstości początkowej $7,4 \text{ g/cm}^3$, a następnie spiekanie do gęstości około $7,5 \text{ g/cm}^3$, przy użyciu standardowych pras i pieców do spiekania. Jedną z metod wytwarzania części o gęstości materiału litego jest metoda opracowana i stosowana przez Instytut Obróbki Plastycznej, chroniona europejskim patentem [28], którego Autorka tego opracowania jest współtwórcą.

Zmniejszenie strat wskutek tarcia jest jednym z głównych czynników określających sprawność samochodu (rys. 16). W przypadku tych podzespołów bardzo ważne jest opracowanie stałych powłok smarnych.

3.2. Łożyska samosmarne

Porowate łożyska samosmarne, impregnowane olejem, stosuje się m.in. w przyrządach pomiarowych, urządzeniach gospodarstwa domowego, urządzeniach audiowizualnych, maszynach biurowych, maszynach przemysłowych, samochodach i niedużych silnikach elektrycznych. Stosunkowo niewielki koszt ich wytworzenia sprawia, że są opłacalne pod względem ekonomicznym. Metalurgią proszków wytwarza się różnego typu łożyska samosmarne, takie jak łożyska z brązu impregnowane olejem. Powszechnie stosowany proszek brązu składa się z miedzi i cyny (Cu-Sn). Do mieszaniny proszkowej Cu-Sn dodawany jest często grafit w celu poprawy właściwości tribologicznych tych łożysk. Jedną z głównych zalet technologii metalurgii proszków jest możliwość kontrolowania stopnia porowatości. Ciecz impregnująca przepływa przez porowatą strukturę o wzajemnie połączonych porach i jest dostarczana na metalową powierzchnię, zapewniając w ten sposób stałe smarowanie. W przypadku impregnacji olejem sprawdza się, czy zakres wartości współczynników tarcia wynosi 0,005-0,09. Niezależnie od ograniczeń temperatury ciekłych smarów, wyroby z brązu impregnowane olejem są używane tylko w niskim zakresie obciążeń/wysokim zakresie prędkości. Dla większości zastosowań porowatość łożysk samosmarnych wynosi od 25 do 35% [26]. W literaturze istnieje wiele wyników badań właściwości użytkowych stopowych kompozytów proszku brązu z grafitem, które pracują w warunkach tarcia pod wysokim ciśnieniem (do 20 MPa), przy wysokich prędkościach ślizgania (1-2 m/sek). Badania wielu ośrodków naukowych skupiają się nad poprawą właściwości użytkowych przeciwciernego materiału na bazie proszku brązu z grafitem. Przykładem jest praca [29] dotycząca właściwości tarciovo-żuyciowych kompozytów na bazie proszku brązu z grafitem stopowanych niklem i fosforem. Ogromne znaczenie

ma opracowywanie nowych materiałów proszkowych, które mogą działać w warunkach granicznych, takich jak duże obciążenia i znaczne prędkości ślizgania przy ograniczonej ilości ciekłego smaru w strefie tarcia. Warunki graniczne występują często w elementach ciernych wielu maszyn i mechanizmów w przemyśle: samochodowym, ciągnikowym, rolniczym, tekstylnym, poligraficznym i przyrządów pomiarowych. Ponieważ ilość ciekłego smaru w strefie tarcia jest ograniczona, prędkość ślizgania wzrasta i obciążenia przekraczają 10,0 MPa, warunki tarcia łożyska ślizgowego ulegają pogorszeniu, trwałość łożyska ulega skróceniu, a dopuszczalne parametry użytkowe materiałów ulegają obniżeniu.

Nośność materiału jest opisana [30] iloczynem PV i pokazuje zakres nacisków stykowych P i prędkości ślizgania V , przy których materiał ten działa. Brąz grafitowy i materiały na jego bazie z dodatkami charakteryzują się [31, 32] następującymi właściwościami przeciwiernymi: ich maksymalna nośność przy tarcium mieszanym ze smarowaniem wynosi $PV = 1,5-7,0$ MPa m/sek; współczynnik tarcia dla stali waha się w zakresie $\mu = 0.03-0.07$; maksymalna dopuszczalna temperatura pracy wynosi $T = 80^{\circ}\text{C}$. Wartości P_{\max} i V_{\max} materiałów grafitowo-brązowych przy ograniczonym smarowaniu i tarcium mieszanym, pod warunkiem, że $PV = 1,5-7,0$ MPa m/sek, są następujące: odpowiednio $P_{\max} = 6-8$ MPa i $V_{\max} = 5-10$ m/sek. Wykorzystanie tych materiałów w przemyśle wymaga opracowania materiałów proszkowych, które będą działać przy ograniczonym smarowaniu, prędkości ślizgania 1-2 m/sek, nacisku 20 MPa i temperaturze 150°C .

Dużą zaletą materiałów porowatych uzyskiwanych przy pomocy konwencjonalnych technologii metalurgii proszków jest ich porowatość, która może pełnić funkcję swoistego zbiornika środka smarnego (oleju). Łożyska samosmarne osiągają najwyższą sprawność, gdy stopień porowatości jest na tyle wysoki, że w okresach postoju w porach gromadzi się wystarczająca ilość oleju i olej wycieka, gdy wał zaczyna się obracać w łożysku. Z tego punktu widzenia wprowadzanie nanocząstek smarów stałych do sieci porów uważa się za obiecujący sposób uzyskiwania trwałych właściwości przeciwiernych łożysk. Bardzo ważne jest ustalenie rzeczywistych warunków obciążenia części i sposobu modyfikacji stopu oraz warunków obróbki materiału.

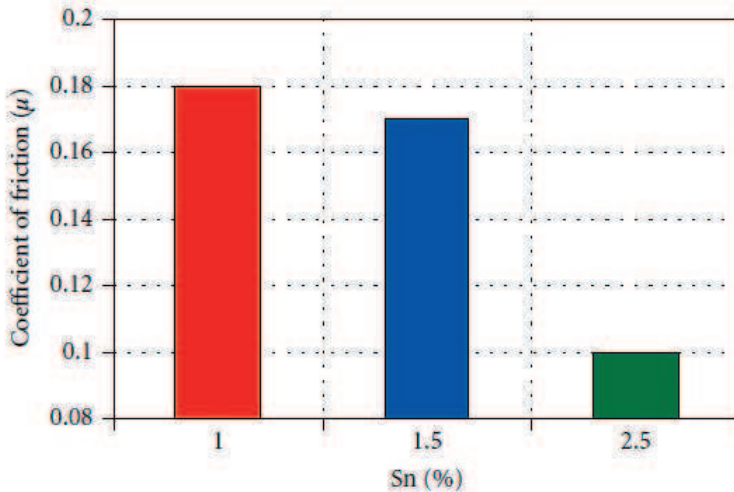
Prace badawcze materiałów na bazie żelaza jako materiału przeciwiernego rozpoczęto dopiero w ostatnim dziesięcioleciu ubiegłego wieku. Przyczyną była ich niska odporność na korozję i niskie właściwości przeciwiernie. Zważywszy na ich niski koszt, podejmowano próby dodawania do żelaza takich dodatków, jak miedź, grafit, mangan, ołów, fosfor, bor i cyna, lecz poprawa jednej właściwości była kompensowana spadkiem innych właściwości [33, 34, 35].

W celu zwiększenia właściwości przeciwiernych, antykorozyjnych i mechanicznych, obecne badania skupiają się na opracowywaniu stopów łożyskowych na bazie stali nierdzewnych modyfikowanych MoS_2 i WS_2 . Ponieważ jakość materiałów proszkowych i procesów produkcyjnych uległa poprawie, części wytwarzane technologią metalurgii proszków zastąpiły wytwarzane dotąd elementy metodą odlewania lub kucia.

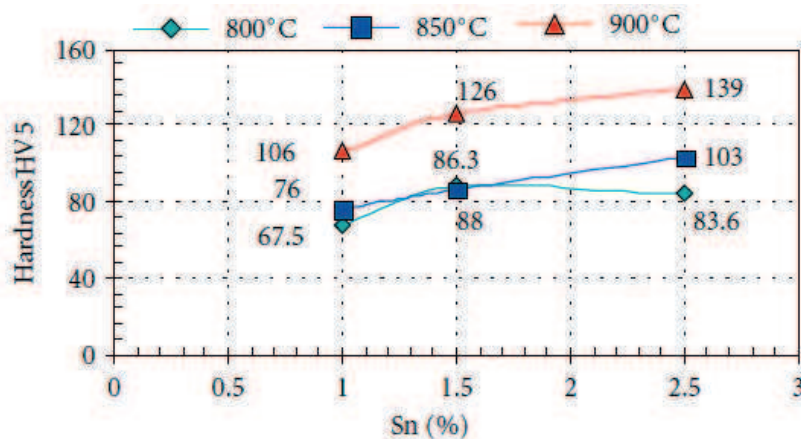
Tak więc wybór i optymalizacja składu materiału proszkowego są głównymi celami rozwoju nowych stopowych mieszanek proszkowych, które to zagadnienia podejmowane są przez światowe organizacje naukowe.

Przykładem jest praca [36] poświęcona opracowywaniu **nowych materiałów** łożysk samosmarnych na bazie żelaza, otrzymywanych metodami metalurgii proszków, poprzez wprowadzanie składnika stopowego w postaci cyny. Właściwości tribologiczne spiekanych próbek badano w warunkach tarcia na sucho metodą „trzcień-tarcza”. Wyniki pokazują, że możliwe jest osiągnięcie współczynnika tarcia na sucho około 0,1 przy wyższej zawartości cyny w stopie miedzi z żelazem (rys. 17). Przy $p \times v = 2,8 \text{ MPa m/s}$ współczynnik tarcia wyniósł około 0,1, intensywność zużycia liniowego miała najniższą wartość $17,6 \times 10^{-5} \text{ mm/m}$, również intensywność zużycia wagowego miała najniższą wartość $9,8 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{m}$. Wyniki te wyraźnie wskazują, że obecność miękkich faz w strukturze, mających niską wytrzymałość podłoża na ścinanie, prowadzi do zmniejszenia współczynnika tarcia. Z jednej strony, dodatek dwusiarczku molibdenu MoS_2 pełni funkcję stałego dodatku smarnego, przyczyniając się do zmniejszenia współczynnika tarcia. Z drugiej strony, wskaźniki zużycia wykazują stosunkowo wysokie wartości ze względu na wzrost zawartości spoiwa przy wyższych obciążeniach normalnych, a także na działanie czynników zewnętrznych i przenoszenie faz miękkich z powierzchni próbki na współpracującą tarczę. Twardość tych materiałów proszkowych nie jest jednak wysoka i zależy również od zawartości cyny (rys. 18).

Wytrzymałość na rozciąganie, twardość i ciągliwość są porównywalne z wartościami występującymi w przypadku materiałów na bazie żelaza [33, 34, 35]. W przypadku stopów spiekanych w temperaturze 900°C przez 50 minut i zawierających 2,5% cyny uzyskano wytrzymałość na rozciąganie 205 MPa, twardość 139 VH5 i ciągliwość $12,5 \text{ J/cm}^2$ dzięki obecności faz wzmacniających, które tworzą się w wyższych temperaturach i wydłużają czas spiekania.



Rysunek 17. Wpływ zawartości cyny na współczynnik tarcia przy wartości $p \times v$ 2,8 MPa m/s [36]



Rysunek 18. Wpływ zawartości cyny na twardość wg Vickersa [36]

3.3. Rozwój technologii smarowania w podwyższonych temperaturach

Nowoczesne elementy cierne (łożyska do: zaworów upustowych stosowanych w lotnictwie i kosmonautyce, urządzeń techniki próżniowej, elementów turbin, części na parę wodną i turbowentylatorów itp.) podlegają nowym i niezwykle rygorystycznym ograniczeniom środowiskowym. Najbardziej skomplikowany problem tribologiczny jest związany z tarciem na sucho

lub smarowaniem brzegowym w warunkach wysokich temperatur (do 1200 stopni K), gdzie nie można zastosować oleju ani smaru. Większość stosowanych powłok antyściernych (w tym wysokotemperaturowych materiałów ceramicznych) nie daje możliwości połączenia wysokotemperaturowej odporności na ścieranie z niskim współczynnikiem tarcia (typowa wartość w przypadku konwencjonalnych materiałów wysokotemperaturowych $\mu > 0,5-0,7$). Dlatego bardzo ważny jest rozwój łożysk samosmarnych odpornych na podwyższone temperatury **na bazie nowych materiałów proszkowych**. Zastosowanie nano- i mikrocząstek dichalkogenidowych smarów stałych o strukturze płytkowej odpornych na podwyższone temperatury jest jednym z najbardziej obiecujących sposobów rozwiązania tego problemu [37, 38].

Płytkowa struktura krystaliczna występuje w wielu substancjach chemicznych, a niektóre z nich mają właściwości smarne, np. naturalnie występujące miki, talk i grafit lub związki syntetyczne. Niektóre z nich uznano za niewystarczające do zastosowań ciernych, natomiast te z nich, których właściwości uznano za zadowalające, nie można stosować bezpośrednio jako smary stałe.

Dichalkogenidki metali przejściowych (TMD) są pod wieloma względami darem natury dla inżynierów mechaników poszukujących sposobów na zmniejszenie tarcia. TMD występują w dwóch formach krystalicznych, heksagonalnej i romboedrycznej. W pracy omówiona będzie tylko struktura heksagonalna, która jest najpopularniejsza i najważniejsza w przypadku zastosowań jako materiał o niskim współczynniku tarcia. Heksagonalna struktura krystaliczna o sześciokrotnej symetrii, dwóch cząsteczkach przypadających na komórkę elementarną, wykazuje strukturę laminarną lub warstwową. Każdy atom chalkogenidku znajduje się w jednakowej odległości od trzech atomów metalu, a każdy atom metalu znajduje się w jednakowej odległości od sześciu atomów dichalkogenidku. Przyciąganie pomiędzy atomami metalu i dichalkogenidku jest wynikiem silnego wiązania kowalencyjnego; natomiast pomiędzy warstwami sieci krystalicznej występuje tylko słabe przyciąganie Van der Waalsa [39]. Rodzina TMD składa się z dwusiarczków i dwuselenków molibdenu, wolframu i niobu [40]. W celu zmniejszenia tarcia, TMD używany jest często jako dodatek do oleju lub jako powłoka. Powłokę można przygotować w postaci grubej warstwy (np. dogniatanej, warstw wytwarzanych przy pomocy procesu elektrochemicznego [40], itp.) lub cienkiej warstwy osadzonej głównie metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) [39]. TMD można formować także podczas procesu tarcia ślizgowego na powierzchniach kontaktowych przy pomocy reakcji tribochemicznych [40].

Ciągły dostęp do powierzchni ślizgowej nanocząstek o lepszych właściwościach smarnych w wysokiej temperaturze jest najbardziej obiecującym sposobem zmniejszenia zużycia. Wykazano, że **nanocząstki MoS₂ i WS₂** stosowane jako dodatki do olejów i smarów znacznie **zmniejszają współczynnik tarcia i intensywność zużycia**. Niestety, przy podwyższonych temperaturach nie można zastosować oleju ani smaru [37, 38]. **Gromadzenie się grafenopodobnych nanocząstek smarów stałych (WS₂, NbSe₂, BN, SiC/BN, BC₂N) w specjalnych mikrokanalikach umożliwia ich powolne uwalnianie** na powierzchni w celu zmniejszenia **współczynnika tarcia** i zużycia elementu. Siły tarcia i reakcje zachodzące na powierzchni są wykorzystywane do wydzielania warstwy smaru przy styku tarciovym, tzn. mikrokanaliki w strukturze powłoki pełnią rolę rezerwuarów dostarczających nanocząstki smarów stałych na powierzchnię styku, gdzie w wyniku tworzenia się warstwy smaru o wymaganym składzie chemicznym i strukturze następuje zmniejszenie tarcia. Taki sposób wprowadzania nanocząstek do twardej, odpornej na wysokie temperatury i utlenianie osnowy, zapewnia ich działanie w wysokich temperaturach.

W niniejszej publikacji zaproponowano sposób smarowania oparty na zastosowaniu suchych materiałów proszkowych, umożliwiający pracę w warunkach ekstremalnych (tzn. temperatura i/lub obciążenie), gdzie konwencjonalne sposoby smarowania nie są wystarczające. Przykładowo, praca silników turbin ze zwiększoną wydajnością skutkuje wystąpieniem temperatur rzędu 800°C, stwarzając poważne problemy dla nowoczesnych technologii chłodzenia. Przy temperaturach większych niż 500°C konwencjonalne ciekłe smary nie są w stanie wytrzymać zadawanych obciążeń, w związku z czym pojawiła się koncepcja smarowania ciałami stałymi/cząstkami [41]. Do użytku weszły też sposoby smarowania ciałami stałymi w skali nano, gdyż nanoproszkowe smary charakteryzują się, co wykazano ostatnio, wspaniałymi właściwościami smarującymi w podwyższonych temperaturach [42-45]. Dodatkowo, zrozumienie sposobu zachowania się suchych cząstek przy tarcu ślizgowym pod obciążeniem w zakresie przetwórstwa farmaceutycznego, ścierania soli granulowanej [46], itd. może przynieść ogromne zyski technologiczne [46, 47]. Koncepcja smarowania suchymi cząstkami zaproponowana została w zakresie innowacyjnych technologii przy produkcji łożysk pracujących w ekstremalnych warunkach. Przykładowo, Kaur i Heshmat skonstruowali bezolejowe łożysko poprzeczne [48], zdolne do przenoszenia znacznych obciążeń wirnika przy temperaturze 815°C i 30000 obr./min, które smarowane było poprzez transfer warstwy proszku metodą „in situ” [31, 32, 49].

Autorzy pracy [50] podjęli próbę skorelowania współczynnika tarcia z grupą bezwymiarowych zmiennych ważnych z tribologicznego punktu widzenia, opierając się na hydrodynamicznej teorii smarowania i zastosowaniu jej do smarowania proszkowego [46]. Liczbę Sommerfelda, znaną z teorii hydrodynamicznej, wykorzystano i zdefiniowano tutaj następująco:

$$S = \left(\mu_0 \frac{U}{W} \right) \left(\frac{R}{h} \right)^2 \quad (1)$$

gdzie:

μ_0 – współczynnik dynamicznej lepkości,

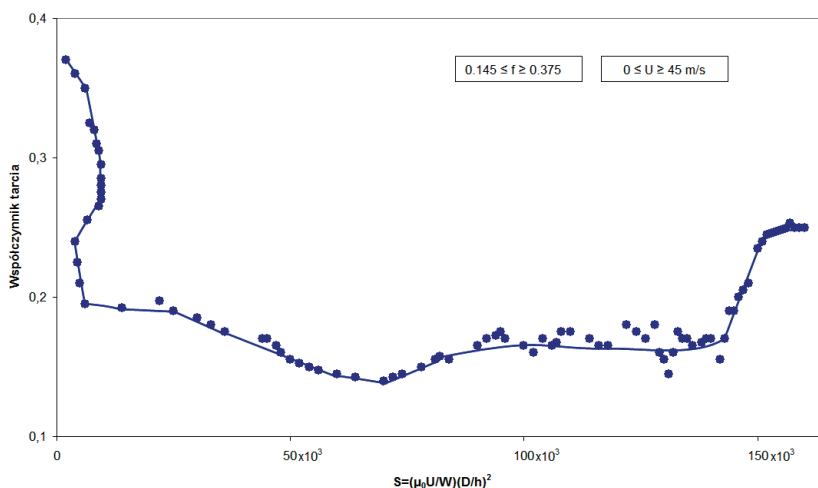
U – prędkość poślizgu, m/s,

$W = P/L$, gdzie: P – obciążenie normalne, L – średnica wewnętrzna pierścienia łożyskowego,

R – promień wałka, cm,

h – luz poprzeczny, cm.

W pracy Heshmat'a [50] stwierdzono, że zdefiniowany współczynnik dynamicznej lepkości μ_0 , został określony dla MoS_2 i podlega on zależności naprężenia od odkształcenia. Wykres S w zależności od f jest pokazany na rysunku 19. Krzywa przedstawiona na rysunku 19 jest jakościowo podobna do krzywej Stribeck'a, która przedstawia podstawową zależność f – współczynnik tarcia, od S – liczba Sommerfelda, występującą w olejach. Parametry doświadczalne użyte do uzyskania tej krzywej były następujące: $\mu_0 = 69$ cP; $W = 319,1$ N/m;



Rysunek 19. Zależność współczynnika tarcia „ f ” od liczby Sommerfelda „ S ” [50]

$D = 0,005$ cm; $h = 0,005$ cm, natomiast prędkość U zmieniała się stopniowo w zakresie od 0 do 45 m/s. Współczynnik tarcia wynosił około 0,37 przy rozruchu i zmniejszał się coraz szybciej; f utrzymywał się na poziomie poniżej 0,2 dla S równego od $50 \cdot 10^3$ do $125 \cdot 10^3$. Przy wyższych prędkościach f gwałtownie wzrastał.

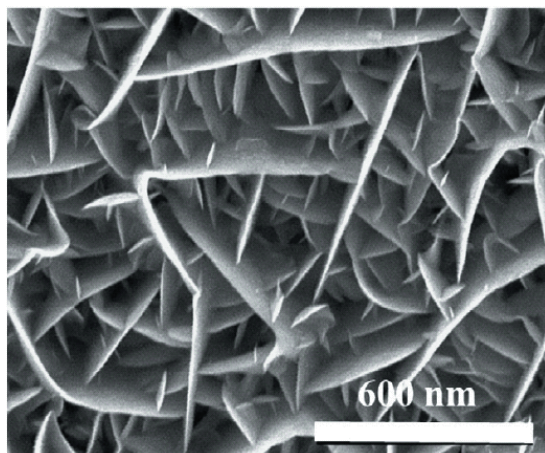
Wyniki pokazują quasi-hydrodynamiczne zachowanie się cząstek smarów stałych na powierzchni ślizgowej, które pozwala osiągać niskie wartości współczynnika tarcia w wysokich temperaturach. **Zatem odpowiedni dobór** konstrukcji łożyska i warunków pracy **nano i mikrocząstek smaru stałego** są bardzo skutecznym sposobem optymalizacji warunków tarcia.

3.4. Powłoki samosmarne

W warunkach pracy łożysk, zwłaszcza tych, które pracują w podwyższonej i wysokiej temperaturze, ważne jest utrzymanie niskiego tarcia. W przypadku powłok odpornych na ścieranie, dodatkowo, oprócz niskiego współczynnika tarcia, wymagana jest odpowiednia twardość i odporność na kruche pęknięcie. Parametry te można osiągnąć w następujący sposób: zamknięcie twardych ziaren krystalicznych o rozmiarach około 10 nm w osnowie powłoki ogranicza aktywność dyslokacji, zmienia kierunek i zapobiega powstawaniu makropęknięć oraz utrzymuje wysoki poziom twardości podobnie jak w przypadku supertwardych konstrukcji powłokowych [51]; duży udział objętościowy granic ziaren zapewnia plastyczność dzięki przesuwaniu się granic ziaren i zjawisku nanopęknięcia wzdłuż warstw granicznych ziaren i osnowy. Przyszłościowy kierunek stanowią także badania nad rozwojem i zastosowaniem powłok samosmarnych w połączeniu z utwardzonymi powłokami.

Autorzy pracy [40] wykazali wyraźnie, że konwencjonalne napylenie magnetronowe prowadzi nieuchronnie do zaburzeń struktury [39].

Warstwy TMD są bardzo wrażliwe na wpływ otoczenia: w powietrzu ulegają utlenianiu i powstają tlenki metali. Obecność tlenków WO_{3-x} i MO_{3-x} powoduje zwiększenie tarcia. Inną kwestią związaną z wpływem otoczenia są warunki przechowywania elementów z takimi warstwami. Udokumentowano, że stan warstw TMD pogarsza się w przypadku przechowywania ich w obecności tlenu, a zwłaszcza pary wodnej. Warstwy TMD są bardzo porowate i wykazują kolumnową budowę ziaren (rys. 20) [40]. Tlen, para wodna i inne substancje reaktywne mogą łatwo przenikać przez warstwę i nasilać jej transformację.



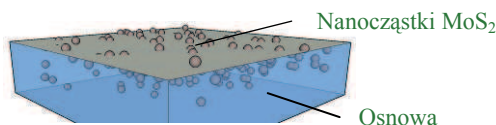
Rysunek 20. Zdjęcie mikroskopowe SEM porowatej i kolumnowo wzrastającej warstwy WS₂ [40]

Twardość TMD jest bardzo niska w porównaniu do innych konkurencyjnych powłok niskotarciowych, takich jak warstwy diamentopodobne (DLC – Diamond Like Carbon). Zazwyczaj mieści się w przedziale od 0,3 do 2 GPa w zależności od warunków stechiometrycznych, morfologicznych i warunków osadzania. Przyczepność do podłoża stalowych można poprawić za pomocą cienkiej metalowej warstwy pośredniej, zwykle Ti lub Cr, jednak w dalszym ciągu jest ona ograniczona. W rezultacie nośność jest bardzo niska i powłoki TMD odwarstwiają się od podłoża przy wysokich naciskach stykowych. Podejmowane wysiłki w celu zniwelowania tego zjawiska na razie nie dały właściwego rezultatu. Główne przyczyny pozostają nadal nierozwiązane i napylenie TMD bez domieszek ogranicza się do zastosowań próżniowych [43].

W celu usunięcia wspomnianych wad do powłok TMD wprowadza się dodatki metali (Ti, Ni, Cr i innych). Największą skutecznością z komercyjnego punktu widzenia [44] cieszy się tytan. Na podstawie wyników badań [44] można stwierdzić, że niedomieszkowane powłoki MoS₂ są amorficzne, powłoki MoS₂ mają złożoną mikrostrukturę składającą się z fazy nanokrystalicznej i fazy amorficznej. Stopień krystalizacji powłok wzrasta wraz ze wzrostem zawartości tytanu. Wprowadzenie Ti do powłok MoS₂ przynosi znaczącą poprawę przyczepności i twardości powłoki. W efekcie uzyskano znaczną poprawę właściwości tribologicznych w powietrzu atmosferycznym o wilgotności 38%.

Sprawdzono możliwość zastosowania wielowarstwowych powłok o budowie nanostrukturanej i starannie dobranych składnikach w postaci metalu i materiału ceramicznego jako powłok

ochronnych chroniących przed zużyciem, korozją i erozją, jak również pod kątem zastosowań tribologicznych. Stworzenie takich wieloskładnikowych powłok opartych na modelu FGM (funkcjonalnych materiałów gradientowych) jest logicznym rozwinięciem koncepcji wielowarstwowej, według której poszczególne warstwy w układzie powłoki można skutecznie zaprojektować w celu zaspokojenia konkretnych, a często przeciwstawnych, wymagań konstrukcyjnych części lub podzespołu. Zasady projektowania takiej gradientowej wielowarstwowej powłoki były początkowo proponowane dla mocno obciążonych par tribologicznych przez Voevodin'a i innych w [45]. Zasady te są nadal rozwijane, aby sprostać wymaganiom stawianym elementom pracującym w wysokich temperaturach, pod wysokim obciążeniem i odpornych na korozję. Dotyczy to super nowoczesnych łożysk i przekładni stosowanych w lotnictwie. Przy pomocy zaawansowanej technologii napyłania magnetronowego wytwarzane są cienkie (do 1 μm) powłoki wielowarstwowe TiCrN/TiCrCN+TiBC TIBC [52]. Jednak przeniesienie tych zasad do produkcji „grubych” powłok wydaje się trudne do zrealizowania, zwłaszcza w przypadkach stosowania nanocząstek. Dlatego wprowadzanie siarczkowych nanocząstek grafenopodobnych do powłoki, otrzymanej technologią CVD/PVD (schemat pokazano na rysunku 21), wydaje się być kierunkiem przyszłościowym.



Rysunek 21. Schemat warstwy kompozytowej cząstek MoS_2 [52]

W ostatnim dziesięcioleciu uwaga różnych zespołów badawczych [40] zwrócona została na nową koncepcję powłok, opartą na wprowadzaniu do stopu dichalkogenidków metali przejściowych (TMDS) z węglem. Pierwotnym pomysłem było połączenie doskonałych właściwości ciernych TMD w próżni i suchym powietrzu z właściwościami tribologicznymi powłok DLC. Ponadto, spodziewano się wzrostu gęstości powłoki w stosunku do TMD oraz poprawy właściwości mechanicznych, zwłaszcza twardości. Na podstawie przeprowadzonej analizy składu, struktury i morfologii powłoki oraz właściwości mechanicznych i tribologicznych powłok napyłanych WS-C, W-Se-C, Mo-S-C i Mo-Se-C, autorzy pracy [40] wyciągnęli następujące ogólne wnioski:

- 1) powłoki wykazują strukturę nanokompozytu składającą się z płytek TMD osadzonych w osnowie amorficznej wzbogaconej węglem;
- 2) powłoki wykazują mniejszą wrażliwość na wilgotność powietrza i doskonałą odporność na ścieranie przy większej nośności w porównaniu z napyłanymi dichalkogenidkami metali przejściowych bez domieszek;
- 3) tarcie i zużycie maleje wraz z naciskiem stykowym;
- 4) zauważono tworzenie się cienkiej warstwy poślizgowej TMD z podpowierzchniową reorientacją płytek TMD wewnątrz osnowy węglowej;
- 5) wykazano, że osnowa węglowa pełni dwie role: (a) przyczynia się do wzrostu twardości i nośności, oraz (b) zapobiega utlenianiu płytek TMD podczas reorientacji, co pozwala uzyskiwać niskie współczynniki tarcia w środowiskach zawierających tlen i środowiskach wilgotnych.

Powyższe wyniki potwierdzają wysoką skuteczność modyfikacji warstw wierzchnich nieorganicznymi grafenopodobnymi nanocząstkami części stosowanych na elementy maszyn pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych (w literaturze opisane przez S. Stankovich et al, [101]) w temperaturze 900°C, osiągając współczynnik tarcia poniżej <0,1 i uzyskując 2-3 krotne zwiększenie trwałości elementów współpracujących jako para tarcia w porównaniu do elementów wykonanych z dotychczas stosowanych stopów i powłok (Ni-podłoże, WC, CoMoCrSi, FeCrNiCuNb, Si₃N₄ itd.).