

Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1128

IRENEUSZ PIWOŃSKI

BADANIA WPŁYWU BUDOWY I MODYFIKACJI
POWIERZCHNI NA WŁAŚCIWOŚCI
TRIBOLOGICZNE POWŁOK DITLENKU TYTANU
OTRZYMANYCH METODĄ ZOL-ŻEL

ŁÓDŹ 2012

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1128

ROZPRAWY NAUKOWE, Z. 433

IRENEUSZ PIWOŃSKI

BADANIA WPŁYWU BUDOWY I MODYFIKACJI
POWIERZCHNI NA WŁAŚCIWOŚCI
TRIBOLOGICZNE POWŁOK DITLENKU TYTANU
OTRZYMANYCH METODĄ ZOL-ŻEL

ŁÓDŹ 2012

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
SCIENTIFIC BULLETIN OF THE LODZ UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY
BULLETIN SCIENTIFIQUE
DE L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE DE LODZ
НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ
ЛОДЗИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
WISSENSCHAFTLICHE HEFTE
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT IN LODZ

Redaktor Działu: **prof. dr hab. inż. Piotr Wodziński**

Recenzenci: **dr hab. inż. Dariusz Ozimina, prof. PŚk**
dr hab. inż. Hieronim Szymanowski, prof. PŁ

©Copyright by Politechnika Łódzka 2012

Adres Redakcji – Адрес Редакции – Editor's Office
Adresse de Redaction – Schriftleitungsadresse:

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223
tel./fax 42-684-07-93
e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl
www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISSN 0137-4834

Nakład 140 egz. Ark. druk. 12,0. Papier offset. 80 g, 70 x 100
Druk ukończono w październiku 2012 r.
Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

*Wszystka wiedza pochodzi z doświadczenia.
Doświadczenie jest produktem rozumu.*

Immanuel Kant

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania Profesorowi Stanisławowi Plazie, wieloletniemu kierownikowi Katedry Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska UŁ, za troskliwą opiekę zarówno na polu nauki jak i w życiu codziennym. Dziękuję za ukierunkowanie moich zainteresowań naukowo-badawczych w stronę tribologii, inżynierii materiałowej, nanotechnologii... Szczególnie dziękuję za zaufanie oraz za swobodę podczas realizacji badań. Wdzięczny jestem zwłaszcza za umożliwienie pracy i rozwoju intelektualnego oraz kulturowego w zagranicznych ośrodkach naukowych we Francji i w Szwajcarii.

Bardzo dziękuję kierownikowi Katedry Technologii i Chemii Materiałów UŁ, Profesorowi Jarosławowi Grobelnemu za życzliwość i współpracę naukową.

Kieruję serdeczne podziękowania do Anety Kisielewskiej, za wspólne prowadzenie badań naukowych, zajęć dydaktycznych, za życzliwość i współpracę oraz za pogodę ducha każdego dnia.

Dziękuję Renacie Staneckiej-Badurze za wsparcie podczas pracy naukowej, wspólne prowadzenie zajęć dydaktycznych, za serdeczność w codziennych kontaktach.

Bardzo dziękuję moim koleżankom i kolegom z Katedry Technologii i Chemii Materiałów i innych zaprzyjaźnionych Katedr za miłą atmosferę i codzienną współpracę na polu naukowym, dydaktycznym i organizacyjnym. Szczególnie zaś kieruję swoje podziękowania do: Barbary Strombek, Grzegorza Celichowskiego, Michała Cichomskiego, Macieja Psarskiego, Tadeusza Błaszczyka. Składam podziękowania młodszym koleżankom i kolegom: Kindze Kądziole, Katarzynie Soliwodzie, Katarzynie Kośli, Emilii Tomaszewskiej, Beacie Tkacz-Szczęsnej, Jackowi Marczakowi, Marcinowi Rosowskiemu.

Słowa szczególnych podziękowań kieruję do Magdaleny Parlińskiej-Wojtan za pomoc w badaniach mikroskopowych i za organizację wspólnych sympozjów na konferencjach naukowych. Dziękuję za cenne uwagi w czasie tworzenia rozprawy habilitacyjnej oraz za motywację do pracy naukowej.

Dziękuję wszystkim współautorom moich publikacji i wystąpień konferencyjnych za cenną współpracę.

Dziękuję wszystkim, którzy w jakikolwiek sposób przyczynili się i pomogli mi w tworzeniu niniejszej rozprawy habilitacyjnej.

Słowa szczególnych podziękowań kieruję do mojej Mamy i najbliższej rodziny za wiarę i udzielone wsparcie każdego dnia.

SPIS TREŚCI

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	9
WSTĘP	12
Literatura	22
ROZDZIAŁ I	
WSPÓŁCZESNY STAN WIEDZY O WŁAŚCIWOŚCIACH TRIBOLOGICZNYCH CIENKICH POWŁÓK CERAMICZNYCH DITLENKU TYTANU	25
I.1. Wpływ temperatury na strukturę powłok ditlenku tytanu.....	25
I.2. Cienkie powłoki ditlenku tytanu i ich charakterystyka tribologiczna	30
I.2.1. Przykłady zastosowań ditlenku tytanu w tribologii	31
I.2.2. Badania tribologiczne powłok ditlenku tytanu otrzymywanych metodą zol-żel	38
I.2.3. Wpływ ditlenku tytanu na właściwości tribologiczne innych powłok	43
I.3. Występowanie porowatości a wytrzymałość materiału	46
I.4. Wzmocnienie wytrzymałości powłok poprzez zastosowanie zdyspergowanej fazy ceramicznej o rozmiarach nanometrowych	58
I.4.1. Stopy	60
I.4.2. Kompozyty wielowarstwowe	61
I.4.3. Twarde powłoki nanokompozytowe	62
I.5. Obniżenie oporów ruchu i swobodnej energii powierzchniowej poprzez modyfikację powierzchni	68
I.5.1. Modyfikacja powierzchni ditlenku tytanu dialkyloditiofosforanami cynku (ZDTP).....	69
I.5.2. Modyfikacja ditlenku tytanu związkami fluoroorganicznymi z fazy gazowej	72
I.5.3. Modyfikacja ditlenku tytanu związkami zawierającymi grupy poli(oksytetylenowe)	76
Literatura	84
BADANIA WŁASNE	
CEL, ZAKRES I TEZA PRACY	96
WKŁAD ROZPRAWY W ROZWÓJ DYSCYPLINY NAUKOWEJ	96
ROZDZIAŁ II	
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA – OBIEKT I METODY BADAŃ	97
II.6. Podłoże	97
II.7. Wytwarzanie powłok zol-żel ditlenku tytanu metodą przez zanurzanie	97
II.8. Porowate i nieporowate powłoki ditlenku tytanu	100
II.9. Wytwarzanie powłok kompozytowych ditlenku tytanu zawierających nanocząstki ceramiczne.....	101
II.10. Modyfikacja chemiczna powłok ditlenku tytanu fluoroalkilosilanami	102
II.11. Modyfikacja chemiczna powłok ditlenku tytanu pochodnymi dialkilo- ditiofosforowymi, pochodnymi poli(oksytetylenowo-) ditiofosforowymi oraz tlenkiem etylenu	103

II.11.1. Modyfikacja powierzchni powłok ditlenku tytanu dialkiloditiofosforanami cynku (ZDTP)	103
II.11.2. Modyfikacja powierzchni powłok ditlenku tytanu kwasami dialkiloditiofosforowymi (HDTP)	104
II.11.3. Modyfikacja powierzchni powłok ditlenku tytanu kwasami poli(oksytetylenowo-) ditiofosforowymi i tlenkiem etylenu	105
II.12. Metoda nanoszenia przez zanurzanie i metoda LB	106
II.13. Aparatura do pomiarów topografii i właściwości tarcowych powłok	108
II.13.1. Mikroskop Sił Atomowych - AFM	108
II.13.2. Mikrotribometr	109
Literatura	111

ROZDZIAŁ III

WYNIKI BADAŃ

III.14. Charakterystyka cienkich powłok ditlenku tytanu	113
III.14.1. Wpływ faz krystalograficznych na współczynnik tarcia i zużycie	116
III.14.2. Stabilność tribologiczna powłok porowatych	119
III.14.2.1. Własności porowatych powłok TiO_2 w nanoskali	120
III.14.2.2. Własności porowatych powłok TiO_2 w mikroskali	125
III.15. Powłoki domieszkowane nanocząstkami ZrO_2 (nanokompozyty)	128
III.15.1. Badania mikroskopowe struktury nanokompozytów	129
III.15.2. Charakterystyka tarcowa nanokompozytów zawierających nanocząstki	131
III.15.3. Wpływ nanocząstek na wytrzymałość powłok na zużycie	134
III.16. Modyfikacja powierzchni a własności tribologiczne powłok ditlenku tytanu	148
III.16.1. Obniżanie oporów ruchu poprzez modyfikację powierzchni ditiofosforowymi związkami przeciwtarciowymi i przeciwzużyciowymi	148
III.16.2. Wpływ zmian swobodnej energii powierzchniowej na współczynnik tarcia	158
III.16.3. Obniżanie swobodnej energii powierzchniowej związkami silanowymi z łańcuchami perfluorowymi	163
III.16.4. Wpływ modyfikacji powierzchni związkami o charakterze biokompatybilnym na właściwości tarcowe	169
III.16.4.1. Badania w mikroskali powłok modyfikowanych poli(oksytetylenowanymi) kwasami dialkiloditiofosforowymi	170
III.16.4.2. Badania powłok modyfikowanych poli(tlenkiem etylenu) w nanoskali	174
III.17. Podsumowanie i wnioski	180
Literatura	185
Streszczenie	189
Summary	192
Charakterystyka zawodowa autora	195

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AFM – Atomic Force Microscopy – mikroskopia sił atomowych

APS – atmospheric plasma spraying – natryskiwanie plazmowe pod ciśnieniem atmosferycznym

APTS – 3-aminopropylotrietoksylan

ASTM F136 – stal medyczna Ti-6Al-4V

ASTM F67 – stal medyczna tytanowa

AW/EP – antiwear/ extreme pressure - dodatki przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe

BET – Brunauer-Emmett-Teller – metoda pomiaru powierzchni właściwej ciał stałych metodą adsorpcji azotu w 77K

CVA – chemical vapor adsorption – adsorpcja chemiczna z fazy gazowej

CVD – chemical vapor deposition – osadzanie chemiczne z fazy gazowej

CVSM – chemical vapor surface modification – chemiczna modyfikacja powierzchni z fazy gazowej

CTAB – bromek cetylotrimetyloamoniowy

DC – dip-coating – nanoszenie przez zanurzanie

DLC – diamond-like carbon – węgiel diamentopodobny

DLS – Dynamic Light Scattering – dynamiczne rozpraszanie światła

DSC – Differential Scanning Calorimetry – skaningowa kalorymetria różnicowa

DTMS – n-dodecylotrimetoksylan

DTP – pochodne związków dialkiloditiofosforowych

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy – mikroanaliza promieniowania rentgenowskiego

FAS – (3,3,3-trifluoropropyl)trimetoksylan $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

FAS-13 – perfluorooktyloetylotrimetoksylan $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

FDTS – 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyloetrichlorosilan $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$

FESEM – Field Emission Scanning Electron Microscopy - skaningowa mikroskopia elektronowa z emisją polową

FIB – Focused Ion Beam – skaningowy mikroskop jonowy

FOETMS – perfluorooktyloetylotrimetoksylan $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

FSD – flame spray deposition – deponowanie metodą natryskiwania płomieniowego

FPTS – (3,3,3-trifluoropropyl)trichlorosilan $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$

FTOS – 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrietoksylan $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

FT-IR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

HDTP – kwas dialkiloditiofosforowy

IC – integrated circuit – obwód scalony

IEP – isoelectric point – punkt izoelektryczny

LB – Langmuir-Blodgett – technika nanoszenia zw. organicznych na podłoże metodą Langmuira-Blodgett

LEED – Low-Energy Electron Diffraction – dyfrakcja elektronów o niskiej energii

LFM – Lateral Force Microscopy – mikroskopia sił poprzecznych (sygnał w mikroskopii AFM)

MCT – Mercury-Cadmium-Telluride – detektor rtęciowo-kadmowo-tellurowy w spektroskopii w podczerwieni

MSDM – Micro-Scale Dynamic Model – dwuwymiarowy model dynamiczny w mikroskali

MTM – Mini Traction Machine (urządzenie tarciove)

n.cz. – nanocząstki

OSG – organo-silicate glass – szkliva organiczno-krzemianowe

OWLS – Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy – światłowodowa spektroskopia optyczna

PACVD – plasma activated vapor phase separation – proces osadzania z fazy gazowej aktywowany plazmą

PEO – poly(ethylene oxide) – poli(tlenek etylenu)

PEG – poly(ethylene glycol) – poli(glikol etylenowy)

PEGMA – methoxy poly(ethylene glycol) monomethacrylate – metakrylan metoksy- poli(glikolu etylenowego)

PEG-PLA – poly(ethylene glycol)-poly(DL-lactic acid)- kopolimer poli(glikolu etylenowego) z poli(DL-kwasem mlekowym)

PLL-g-PEG – poly(L-lysine)-g-poly(ethylene glycol) – poli(L-lizyna) szczepiona z łańcuchami poli(glikolu etylenowego)

PPO – poly(propylene oxide) – poli(tlenek propylenu)

PTFE – poly(tetrafluoroethylene) – poli(tetrafluoro etylen) (Teflon)

RAIRS – Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy – odbiciowo-absorpcyjna spektroskopia w podczerwieni

SA – self-assembled – zjawisko samoorganizacji

SCA – (3-mercapto-propyl)trimethoxysilane, 3-merkaptopropylo-trimetoksylsilan

SEM – Scanning Electron Microscopy – skaningowa mikroskopia elektronowa

SEP – swobodna energia powierzchniowa

SS – stainless steel – stal nierdzewna

STY – poly(styrenecoacrylamide) – kopolimer styrenu z akrylamidem

TEM – Transmission Electron Microscopy - transmisyjna mikroskopia elektronowa

TiNT – TiO₂ nanotubes – nanorurki TiO₂

TG/DSC – Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry - termograwimetria (TG) i skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

TGA – Thermogravimetric Analysis – analiza termograwimetryczna (termograwimetria)

TPD – Temperature Programmed Desorption – desorpcja kontrolowana programowaną temperaturą

ToF-SIMS – Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry – spektrometria mas jonów wtórnych z analizą czasu ich przelotu

TZP – tetragonal zirconia polycrystals – tetragonalne polikrystały ditlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (III)

VHN – vickers hardness – twardość wg skali Vickersa

VPS – vacuum plasma spray – próżniowe natryskiwanie plazmowe

VUV – vacuum ultraviolet – ultrafiolet próżniowy

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy – rentgenowska spektrometria fotoelektronów

XRD – X-ray diffraction – dyfrakcja promieni X

X-1P – tetrakis (3-trifluoromethylphenoxy)-bis(4-fluorophenoxy)-cyclotriphosphazene
(X-1P) – tetrakis(3-trifluorometylofenoksy)-bis(4-fluorofenoksy)-cyklotrifosfazen
Środek smarowy do mikrouządzeń i dysków twardych w komputerach.

YSZ – yttria-stabilized zirconia, tlenek cyrkonu (IV) (ZrO₂) stabilizowany tlenkiem itru (III) (Y₂O₃)

ZDTP – dialkyloditiofosforan cynku

WSTĘP

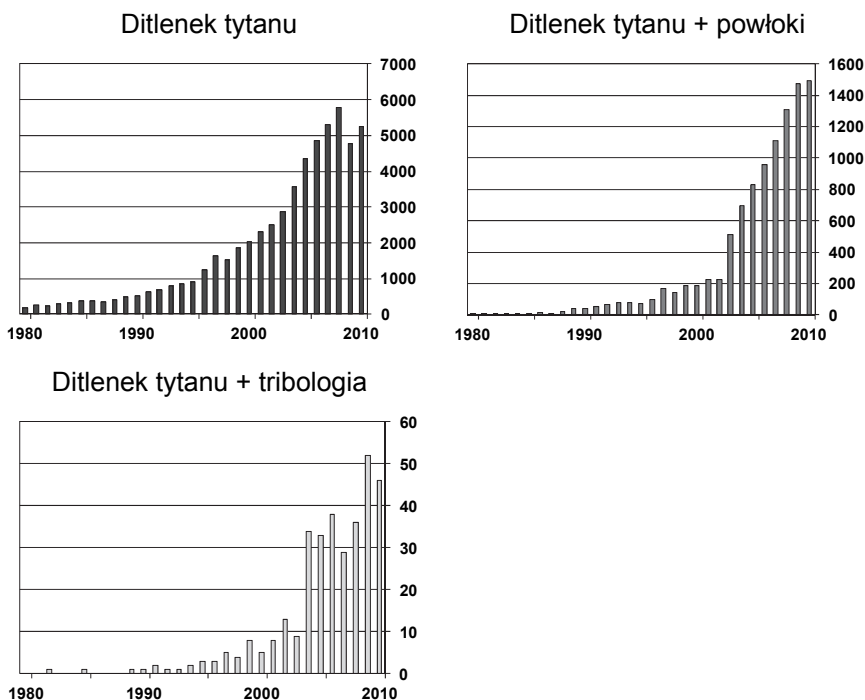
W ostatnich latach obserwujemy intensywny postęp w dziedzinie technologii i inżynierii materiałowej związany z odkrywaniem nowych właściwości materiałów. Zastosowanie innowacyjnych metod ich projektowania i syntezy pozwala na zmniejszenie rozmiarów składników (tj. komponentów, ziaren, struktur itp.), z których są zbudowane, do skali nanometrowej włącznie ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Przykładem takich materiałów mogą być nanoproszki, klastery, nanocząstki, nanorurki, jak również warstwy o grubości nanometrowej. Innym przykładem może być funkcjonalizacja istniejącego materiału poprzez wytworzenie na jego powierzchni cienkiej warstwy mającej na celu zmianę lub ulepszenie jego właściwości, np. hydrofilizacja lub hydrofobizacja powierzchni, zwiększenie twardości i/lub odporności na zużycie tribologiczne, wzrost biokompatybilności materiału. Duże znaczenie ma również fakt, że wiele odkryć w dziedzinie nano-technologii, inżynierii materiałowej czy badań fizykochemii powierzchni nie byłoby możliwych bez intensywnie rozwijających się mikroskopowych i spektroskopowych metod badawczych. Pozwalają one na poznawanie struktury i właściwości materiałów oraz obrazowanie ich powierzchni na poziomie nanometrowym.

Materiałem będącym w centrum zainteresowań wielu grup badawczych oraz będącym jednocześnie motywem przewodnim niniejszej rozprawy jest ditlenek tytanu. Zainteresowanie to jest ściśle związane z wykorzystaniem jego licznych właściwości przydatnych w wielu aplikacjach. Ditlenek tytanu jest szeroko stosowany w katalizie heterogenicznej, np. w reakcjach selektywnego utleniania. Stosowany jest także m.in. jako anoda w ogniwach słonecznych do produkcji wodoru i energii elektrycznej oraz jako sensor do wykrywania gazów (np. tlenu lub zmian wilgotności z uwagi na zmianę jego właściwości półprzewodnikowych lub optycznych po adsorpcji gazów na jego powierzchni). Z uwagi na wysoką wartość stałej dielektrycznej i rezystancji stosowany jest w kondensatorach i warystorach. Jego właściwości fotochemiczne są wykorzystywane do fotolizy wody. Efekt fotochemiczny pozwala na generowanie na jego powierzchni nanostruktur metalicznych, np. nanocząstek srebra. Umożliwia to zwiększenie wydajności fotorozkładu związków organicznych i eliminowanie bakterii będących składnikami zanieczyszczeń. Z tego powodu ditlenek

tytanu wykorzystuje się jako składnik powłok samoczyszczących. Ponadto stosowany jest w fotooptyce, urządzeniach fotowoltaicznych i fotochromowych oraz jako warstwy zapobiegające osadzaniu się pary wodnej, a także jako powłoki antyodblaskowe. Ditlenek tytanu stanowi składnik kosmetyków i niektórych produktów spożywczych. Jest także wykorzystywany w farmacji oraz jako biały pigment w farbách. Oddzielną grupę zastosowań TiO_2 stanowią powłoki na biomateriałach, zwłaszcza na implantach wykonanych z czystego tytanu, np. Ti (ASTM F67) lub jego stopów, np. Ti-6Al-4V (ASTM F136). Na powierzchni tych materiałów występuje „naturalna” warstwa ditlenku tytanu lub też jest generowana sztucznie, co pozwala na kontrolowanie jej grubości, składu i struktury. Jej natura chemiczna i właściwości fizyczne bezpośrednio wpływają na właściwości implantu i odpowiedź immunologiczną organizmu.

Powłoki ditlenku tytanu mogą być syntezowane różnymi metodami takimi jak: rozpylanie magnetronowe (*reactive magnetron sputtering*) [Kaczmarek, 2008; Viseu, 1999; Ting 2002]; rozpylanie z użyciem pirolizy naddźwiękowej (*ultrasonic spray pyrolysis*) [Bleśńić, 2002]; chemiczne i fizyczne osadzanie z fazy gazowej (*chemical and physical vapor deposition*) [Mills, 2002]; utlenianie bezpośrednio (*anodization*) [Iwata, 2003]; metody elektrochemiczne; rozpylanie w plazmie próżniowej (*vacuum plasma spraying*) [Zhu, 1999] lub tlenowej (*oxygen plasma*) [Gao, 1996]; niskociśnieniowe nakładanie warstw atomowych (*low pressure atomic layer deposition*) [Aarik, 1997], pulsacyjne osadzanie laserowe (*pulsed laser deposition*) [Garapon, 1996]; oraz metoda zol-żel z opcją nakładania warstw przez zanurzanie lub metodą odśrodkową (*sol-gel dip- lub spin- coating*) [Mills, 2002; Yun, 2003; Shimizu, 1999; Lin, 1998].

Niniejsza praca prezentuje najważniejsze wyniki badań z zakresu tribologii powłok ditlenku tytanu wytworzonych metodą zol-żel na krzemie. Należy podkreślić, iż mimo częstego stosowania metody zol-żel do wytwarzania powłok tlenków metali, ilość prac dotyczących ich właściwości tribologicznych jest znikoma. Tymczasem poznanie tych właściwości jest niezwykle istotne z uwagi na liczne zastosowania ditlenku tytanu jako powłok, które pośrednio lub bezpośrednio mogą być narażone na działanie tarcia lub zużycia mechanicznego. Poniższe wykresy przedstawiają zmiany liczby publikacji dotyczących ditlenku tytanu, powłok ditlenku tytanu i tribologii powłok ditlenku tytanu w poszczególnych latach (*źródło: Scopus*).



Jak widać z przytoczonych wykresów ilość prac dotyczących ditlenku tytanu gwałtownie rośnie od lat 90. XX wieku. Natomiast liczba prac dotyczących badań właściwości tribologicznych jest znikoma w stosunku do ilości wszystkich prac związanych z ditlenkiem tytanu. Literaturowa baza danych *Scopus* podaje liczbę wszystkich prac zawierających słowo "TiO₂" w tytule, streszczeniu lub jako słowo kluczowe na 57906. Ale już tylko 437 dla kombinacji "TiO₂ + tribology". Stanowi to jedną z przesłanek uzasadniających podjęcie tematu badań tribologicznych powłok ditlenku tytanu. Ostatnio, *Journal of Physical Chemistry Letters* zakwalifikował ditlenek tytanu jako jeden z najbardziej fascynujących materiałów obecnych czasów. W specjalnym numerze tego czasopisma zatytułowanym "*TiO₂ Nanostructures. Recent Physical Chemistry Advances*" jego edytor Prashant V. Kamat, przytacza dane liczbowe ilości prac dotyczących TiO₂: "*Titanium Dioxide, TiO₂ has emerged as one of the most fascinating materials in modern era... TiO₂ has been extensively studied by worldwide research groups, resulting in more than 13,600 publications in 2010-2011 (Source: Thomson Scientific Web of Science). During this same period the Journals of Physical Chemistry A/B/C and Letters published more*

than 740 papers on this topic, thus showing JPC's preeminence in disseminating TiO₂-related scientific advances..."

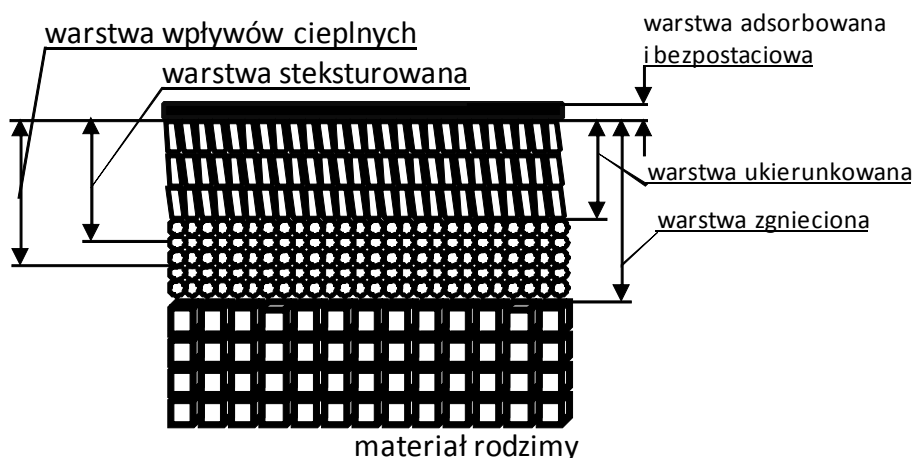
W przypadku powłok ditlenku tytanu szczególnie brak jest analizy wielu zagadnień dotyczących wpływu porowatości, modyfikacji powierzchni czy obecności fazy nanoceramicznej na właściwości tribologiczne tych powłok. Odnosi się to zwłaszcza do powłok ditlenku tytanu otrzymywanych metodą zol-żel. Ditlenek tytanu jest stosunkowo rzadko stosowany jako materiał konstrukcyjny. Jednak z uwagi na szeroki wachlarz zastosowań, warstwy wierzchnie zbudowane lub zawierające ditlenek tytanu bardzo często narażone są na działanie różnych czynników mechanicznych, powodujących jego zużycie tribologiczne. Katalizatory w katalizie heterogenicznej są narażone na erozyjne działanie zawieszin i cząstek stałych, które uderzając z dużą prędkością mogą przyczynić się do zwiększenia zużycia materiału. W powłokach samoczyszczących, czy powłokach antyodblaskowych (np. w budownictwie, motoryzacji, optyce), pojawia się podobny problem związany z erozyjnym działaniem czynników atmosferycznych na warstwę ditlenku tytanu. Inny poważny problem pojawia się w biomateriałach (implanty), na powierzchni których występuje ditlenek tytanu. Poznanie chemicznej i fizycznej natury warstwy wierzchniej zbudowanej z ditlenku tytanu jest niezwykle istotne z uwagi na jej biokompatybilność oraz wytrzymałość na zużycie tribologiczne. Istnieją również wieloskładnikowe materiały ceramiczne wykorzystywane w układach tribologicznych, w których jeden z komponentów stanowi ditlenek tytanu. W powłokach wielowarstwowych może stanowić jedną z cyklicznie powtarzających się cienkich warstw, zaś w kompozytach (lub nanokompozytach) może występować jako faza rozproszona lub osnowa.

Z modeli warstw wierzchnich dostępnych w literaturze wynika, że na właściwości powłoki wpływa zarówno jej budowa wewnętrzna, skład, jak również właściwości fizykochemiczne warstwy zewnętrznej. Według definicji zaproponowanej przez Burakowskiego i Wierzchonia [Burakowski, 1995] powłokę stanowi warstwa materiału wytworzona w sposób naturalny lub sztuczny na powierzchni przedmiotu wykonanego z innego materiału. Pomiedzy powłoką a podłożem istnieje granica międzyfazowa będąca warstwą przejściową. Ogólnie możemy wyróżnić powłoki jednowarstwowe, jedno- i wieloskładnikowe oraz powłoki wielowarstwowe. W tej pracy ditlenek tytanu był wytwarzany (z nielicznymi wyjątkami) jako powłoka jednowarstwowa.

Z kolei w pracy Kuli [Kula, 2000] znajdziemy inną definicję i klasyfikację technologicznej warstwy wierzchniej uwzględniającą jej grubość, strukturę, skład chemiczny i metodę wytwarzania. Przyjmując ogólny podział, technologiczne warstwy wierzchnie dzielimy na:

- utwardzone warstwy wierzchnie wytworzone w stanie stałym,
- warstwy wierzchnie i powłoki wytwarzane z częściowym nadtopieniem strefy przypowierzchniowej,
- powłoki adhezyjne,
- warstwy i powłoki kompozytowe.

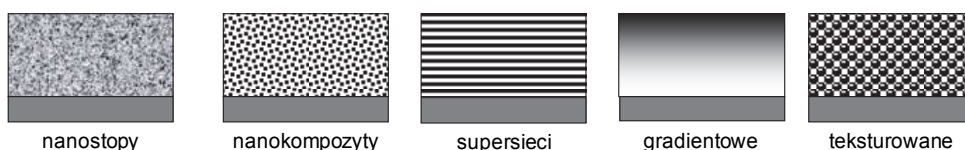
Uwzględniając powyższą systematykę, wytworzone i badane w pracy powłoki ditlenku tytanu należą do powłok adhezyjnych i częściowo do kompozytowych.



Rys. 1. Model powłoki wg Hebda i Wachala [Hebda, 1980]

W przypadku warstwy wierzchniej wyróżnia się dwa pojęcia. Pierwsze to „technologiczna warstwa wierzchnia” (TWW). Jest ona skutkiem zastosowanych procesów technologicznych wykonania przedmiotu: skrawania, odlewania, obróbek i modyfikacji powierzchniowych. W czasie eksploatacji, pod wpływem wymuszeń tribologicznych podczas działania tarcia, nacisku, prędkości, temperatury, oddziaływań otaczającej atmosfery i środków smarowych, TWW ulega przekształceniu w „eksploatacyjną warstwę wierzchnią” (EWW) [Burakowski 2, 1995].

Obecnie istnieje kilka metod projektowania i wytwarzania powłok nanokompozytowych posiadających zadane właściwości mechaniczne [Erdemir, 2005]. Najpopularniejsze rozwiązania w konstruowaniu takich powłok to wieloskładnikowe fazy nanokompozytowe (*multi-component nanocomposite phases*) oraz supersieci lub powłoki wielowarstwowe (*superlattice or multilayer films*). Rys. 2 schematycznie ilustruje niektóre typy tych powłok kompozytowych zbudowanych z nanostruktur.



Rys. 2. Możliwości projektowania nanostruktur twardych powłok kompozytowych [Erdemir, 2005]

W tabeli 1 zawarto typy obszarów badawczych właściwości tribologicznych ditlenku tytanu. Zestawiono także zastosowania i badania istniejące z lukami w tych badaniach.

Tabela 1. Zestawienie głównych zastosowań i właściwości tribologicznych powłok ditlenku tytanu wraz ze wskazaniem na obecnie istniejące luki w obszarach badawczych

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE				
POWŁOK POROWATYCH	POWIERZCHNI MODYFIKOWANYCH			NANOKOMPOZYTÓW
	fluoroalkilosilanami	zw. dialkiloditio- fosforowymi	zw. polioksy- etylenowymi	
ZASTOSOWANIA ISTNIEJĄCE				
- Biomateriały - Materiały o niskiej stałej dielektrycznej - Kryształy fotoniczne - Katalizatory	- Zmiana energii powierzchniowej (hydrofobizacja) - Obniżenie tarcia i zużycia	Dodatki AW/EP w bazach olejowych	Warstwy podnoszące biogodność elementów wszczepianych sprzyjające osteointegracji	Układy odporne na zużycie Układy wielofunkcyjne
LUKI W OBSZARACH BADAWCZYCH				
Określenie wpływu porowatości na wł. tribologiczne TiO ₂	Określenie wpływu modyfikacji na wł. fizykochemiczne i tribologiczne TiO ₂	Badania wł. tribologicznych warstw fizysorbowanych i reakcyjnych na powierzchniach ceramicznych	Określenie wpływu warstw polioksyetylenowych na wł. tribologiczne TiO ₂	Zbadanie wpływu nanocząstek na wł. tribologiczne warstw TiO ₂

Celem niniejszej rozprawy jest wytworzenie, z wykorzystaniem metody zol-żel, powłok ditlenku tytanu o określonych parametrach oraz poznanie zachowania się tego materiału w warunkach tarcia – wyznaczenie współczynników tarcia i zużycia. Badania te będą stanowić wkład do rozszerzenia wiedzy z zakresu inżynierii powłok ceramicznych otrzymywanych metodą zol-żel. Przedstawione w pracy wyniki odnoszą się do bardzo cienkich powłok, których grubość nie przekracza 100 nm. Poznanie właściwości tribologicznych tak cienkich powłok ceramicznych zol-żel, w tym powłok funkcjonalnych, nie jest w chwili obecnej dostateczne. Dzieje się tak mimo ciągłego postępu w dziedzinie udoskonalania oraz miniaturyzacji (do skali nanometrowej włącznie) aparatów i urządzeń badawczych.

Funkcjonalizacja powłok ditlenku tytanu jest możliwa poprzez ich modyfikacje przy zastosowaniu różnych metod.

Pierwsza z nich to wytworzenie materiału w formie porowatej, co powoduje pojawienie się interesujących technologicznie właściwości, takich jak np. wzrost aktywności w katalizie heterogenicznej, zmiana właściwości optycznych czy obniżenie stałej dielektrycznej. Niestety, nawet niewielki stopień porowatości w materiale wpływa negatywnie na jego wytrzymałość (np. twardość). Spadek ten jest na tyle duży, że nie jest możliwe jego skompensowanie poprzez zmniejszenie rozmiaru ziaren budujących dany materiał, prowadzące zwykle do podwyższenia jego twardości.

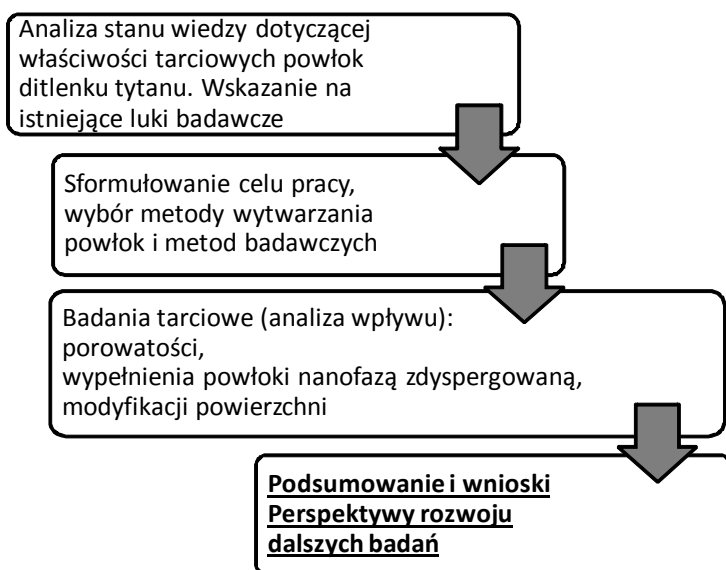
Druga metoda polega na wprowadzeniu do powłoki ditlenku tytanu zdyspergowanej lub ułożonej warstwowo fazy ceramicznej w postaci nanocząstek. Zabieg ten powinien zwiększyć wytrzymałość materiału na zużycie poprzez podwyższenie jego twardości, ze względu na samą obecność dodatkowej twardej fazy ceramicznej.

Ostatnią metodą funkcjonalizacji jest modyfikacja poprzez naniesienie na powierzchnię powłok ditlenku tytanu cząsteczek organicznych. W literaturze brakuje doniesień o zastosowaniu dialkyloditiofosforanów cynku (ZDTP) w roli środka smarowego do powłok ditlenku tytanu, nawet w obecności ciekłej bazy olejowej.

Z wyżej wymienionych powodów, podjęcie tematu badań tribologicznych cienkich powłok ditlenku tytanu z uwzględnieniem takich cech jak porowatość, domieszkowanie nanocząstkami czy funkcjonalizacja powierzchni, należy rozpatrywać jako innowacyjne.

Warunki tarciove istniejące podczas badań powłok odnoszą się do warunków tarcia technicznie suchego. W wielu przypadkach takie scharakteryzowanie węzła tarcia może być niewystarczające i niepełne. Dlatego autor rozprawy uważa, że w przypadku tarcia dwóch stykających się ciał stałych należy używać terminu tarcie suche. Jeżeli jeden z elementów pary tarciovej jest poddany modyfikacji podczas jego wytwarzania, względnie jeśli następuje jego modyfikacja produktami zużycia w czasie tarcia, to takie warunki odnoszą się do tarcia mieszanego. W przypadku kiedy obie powierzchnie pary tarciovej są zmodyfikowane, to takie warunki należy kwalifikować jako tarcie graniczne.

Autor realizował zamierzone cele i zadania badawcze wg. poniższego schematu:



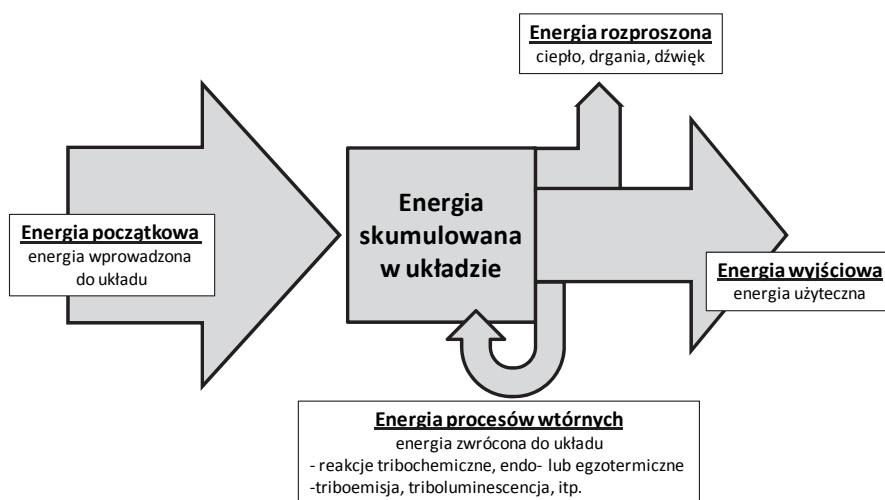
Rys. 3. Schemat programu prac badawczych

Procesy tarciove a przepływ energii

Przedmiotu rozprawy nie stanowiły badania zjawisk energetycznych towarzyszących procesom tarciowym. Wiadomo jednak, że zjawiska te mają miejsce wszędzie tam, gdzie zachodzą procesy tribologiczne. Z tego powodu stosowne jest zasygnalizowanie tego aspektu.

Procesom tarcia nieodłącznie towarzyszy przepływ energii przez układ tribologiczny. Energia musi być dostarczona do układu w celu pokonania oporów wywołanych przez tarcie. W czasie tego procesu energia ulega podziałowi, przemianie, kumulacji oraz dyssypacji [Ozimina, 2002].

Na rys. 4 przedstawiono przepływ energii w układzie tribologicznym. Pierwsza faza obejmuje przepływ energii z elementu przemieszczającego się do układu poprzez mikroobszary styku. Powoduje to wzrost energii wewnętrznej (faza aktywacji), zamianę otrzymanej energii w energię ruchu mechanicznego oraz dyssypację energii.



Rys. 4. Schemat przepływu energii w układzie tribologicznym

W wyniku tarcia część energii zostaje również utracona. Dzieje się to na trzy sposoby poprzez:

1. Przepływ energii mechanicznej, cieplnej i elektrycznej przez powierzchnie styku na drodze bezpośredniego kontaktu ciał trących, poprzez warstwę substancji smarowych oraz poprzez warstwy adsorpcyjne/reakcyjne.
2. Przekształcenie części energii w styku tarciovym na ścinanie warstw smaru, odkształcenia sprężyste i plastyczne, oddziaływania adhezyjne, tworzenie warstw adsorpcyjnych i reakcyjnych oraz przemiany fazowe i strukturalne w materiałach trących.
3. Dyssypację energii poprzez tworzenie defektów punktowych, liniowych i powierzchniowych, gromadzenie naprężeń własnych w warstwie wierzchniej, emisję fotonów, drgań i fal akustycznych, generowanie mikroprądów

tarcia i gromadzenie ładunku elektrycznego na powierzchni oraz wzrost temperatury układu w wyniku tarcia wewnętrznego.

Ogólnie bilans energetyczny procesu można opisać równaniem:

$$\Sigma E_x = \Sigma E_y + \Sigma E_s + \Sigma E_z + \Sigma E_T$$

gdzie: E_x – energia wejściowa,

E_y – energia wyjściowa,

E_s – energia utracona,

E_z – energia zmagazynowana,

E_T – energia zamieniona w ciepło.

Jest to równanie opisujące stan energetyczny układu tribologicznego.

Koncepcję współczynnika tarcia w kontekście przepływu energii rozwija również Rymuza [Rymuza, 1996]. Wskazuje on, że funkcjonowanie układu tribologicznego musi pozostawać w zgodzie z I i II zasadą termodynamiki. W układach tych następuje wymiana ciepła i masy. Autor reprezentuje pogląd, że energia (praca) tarcia E_f jest zamieniana na energię cieplną Q oraz na energię zakumulowaną w trących materiałach E_s . Wiedząc, że energia tarcia zależy od warunków tarcia, to należy przyjąć, że również stosunek E_s/Q jest zmienną zależną od warunków panujących w styku tarciovym. Zmienne te obejmują takie parametry jak obciążenie P , prędkość ślizgania (v), właściwości trących materiałów, warunki eksperymentalne (C) itp. Jest niezwykle trudno przewidzieć wartość tego stosunku. Pewne informacje o przepływie energii tarcia na drodze dyssypacji mogą być otrzymane pośrednio poprzez pomiar temperatury, sił tarcia i dynamiki zużycia układu tribologicznego.

Jak widać procesom tarcia towarzyszy przepływ energii. Jest to proces bardzo skomplikowany, przebiegający w obecności wielu współzależnych zjawisk zachodzących zazwyczaj jednocześnie. Siła tarcia jest jedną z możliwych odpowiedzi układu poddanemu zewnętrznemu wzbudzeniu. Należy również pamiętać, że układ tribologiczny jest układem otwartym, w którym proces tarcia zamienia zewnętrzną energię mechaniczną na energię procesów wewnętrznych. A także, że nieodwracalne procesy energetyczne zachodzące podczas tarcia prowadzą do oddalenia układu od stanu równowagi [Rymuza, 1996].

Literatura

[Aarik, 1997]

J. Aarik, A. Aidla, V. Sammelselg, T. Uustare
"Effect of growth conditions on formation of TiO₂-II thin films in atomic layer deposition process"
Journal of Crystal Growth 181 (1997) 259-264

[Blešić, 2002]

M.D. Blešić, Z.V. Šaponjić, J.M. Nedeljković, D.P. Uskoković
"TiO₂ films prepared by ultrasonicspray pyrolysis of nanosize precursor"
Materials Letters 54 (2002) 298-302

[Burakowski, 1995]

T. Burakowski, T. Wierzchoń
"Inżynieria powierzchni metali"
WNT, Warszawa 1995

[Burakowski 2, 1995]

T. Burakowski, R. Marczak
"Eksplatacyjna warstwa wierzchnia i jej badania"
Zagadnienia Eksploatacji Maszyn 30 (1995) 327-337

[Erdemir, 2005]

A. Erdemir
"A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings"
Surface & Coatings Technology 200 (2005) 1792-1796

[Gao, 1996]

Y. Gao, Y. Liang, S.A. Chambers
"Thermal stability and the role of oxygen vacancy defects in strong metal support interaction - Pt on Nb-doped TiO₂(100)"
Surface Science 365 (1996) 638-648

[Garapon, 1996]

C. Garapon, J. Mugnier, G. Panczer, B. Jacquier, C. Champeaux, P. Marchet, A. Catherinot
"Preparation of TiO₂ thin films by pulsed laser deposition for waveguiding applications"
Applied Surface Science 96-98 (1996) 836-84

[Hebda, 1980]

M. Hebda, A. Wachal,
"Trybologia", WNT, Warszawa 1980,
ISBN 83-204-0043-0
Edycja internetowa w ramach Biuletynu: PTT ISSN 1732-422X

[Iwata, 2003]

T. Iwata, M. Ishikawa, R. Ichino, M. Okido

"Photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO₂ film formed by anodizing"
Surface and Coatings Technology 169-170 (2003) 703-706

[Kaczmarek, 2008]

D. Kaczmarek

"Modyfikacja wybranych właściwości cienkich warstw TiO₂"
Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008

[Kula, 2000]

P. Kula,

"Inżynieria warstwy wierzchniej"
Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000

[Lin, 1998]

H. Lin, H. Kozuka, T. Yoko

"Preparation of TiO₂ films on self-assembled monolayers by sol-gel method"
Thin Solid Films 315 (1998) 111-117

[Mills, 2002]

A. Mills, N. Elliott, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, R.J. Clark

"Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis"
Journal of Photochemistry and Photobiology A: 151 (2002) 171-179

[Miyazawa, 2003]

H. Yun, K. Miyazawa, I. Honma, H. Zhou, M. Kuwabara

"Synthesis of semicrystallized mesoporous TiO₂ thin films using triblock copolymer templates"
Materials Science and Engineering C 23 (2003) 487-494

[Ozimina, 2002]

D. Ozimina

"Przeciwzużyciowe warstwy wierzchnie w układach tribologicznych"
Monografie, studia, rozprawy 33, Kielce 2002
Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach

[Rymuza, 1996]

Z. Rymuza

"Energy concept of the coefficient of friction"
Wear 199 (1996) 187-196

[Shimizu, 1999]

K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma

"Low-temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solutions"
Thin Solid Films 351 (1999) 220-224

[Ting, 2002]

C.-C. Ting, S.-Y. Chen, D.-M. Liu

"Preferential growth of thin rutile TiO₂ films upon thermal oxidation of sputtered Ti films"

Thin Solid Films 402 (2002) 290-295

[Viseu, 1999]

T.M.R. Viseu, M.I.C. Ferreira

"Morphological characterization of TiO₂ thin films"

Vacuum 52 (1999) 115-120

[Zhu, 1999]

Y. C. Zhu, C. X. Ding

"Plasma spraying of porous nanostructured TiO₂ film"

NanoStructured Materials 11 (1999) 319-323

ROZDZIAŁ I

WSPÓŁCZESNY STAN WIEDZY O WŁAŚCIWOŚCIACH TRIBOLOGICZNYCH CIENKICH POWŁOK CERAMICZNYCH DITLENKU TYTANU

Proces wytwarzania powłok ditlenku tytanu prowadzono w taki sposób oraz poddawano je takim modyfikacjom, aby osiągnąć zaplanowane właściwości tribologiczne powłoki (zminimalizować współczynnik tarcia i zużycie). Zweryfikowano także, jak zmiany struktury materiału, takie jak porowatość, obecność fazy nanoceramicznej czy zmiany właściwości fizykochemicznych powierzchni TiO_2 wpływają na te właściwości. W tym celu przeprowadzono analizę dostępnego na ten temat piśmiennictwa.

Rozdział ten jest przeglądem literatury światowej dotyczącej zagadnienia tribologii ceramicznych powłok ditlenku tytanu. Otwiera go, ważna z punktu widzenia niniejszej pracy, analiza wpływu temperatury wygrzewania powłok na strukturę ditlenku tytanu. Kolejna część zawiera opis właściwości tribologicznych cienkich powłok ditlenku tytanu wytwarzanych głównie metodą zol-żel. Następnie przedstawiony jest wpływ porowatości powłok na ich właściwości tribologiczne i związaną z nią wytrzymałość materiału ceramicznego na ścieranie. W dalszej części zaprezentowane są kompozyty składające się z ditlenku tytanu i rozproszonych w nim homogenicznie nanocząstek ceramicznych. Ostatnia część rozdziału opisuje metody wytwarzania warstw organicznych, modyfikujących powierzchnię ditlenku tytanu, pozwalających na obniżenie tarcia i zużycia.

Ogólne informacje dotyczące właściwości fizykochemicznych, metod syntezy, modyfikacji i zastosowań ditlenku tytanu znajdują się w pracach [Diebold, 2003; Chen, 2007].

I.1. Wpływ temperatury na strukturę powłok ditlenku tytanu

Ditlenek tytanu występuje w trzech odmianach polimorficznych (alotropowych): anataz, rutyl (odmiany tetragonalne) i brukit (odmiana romboedryczna). Anataz krystalizuje w układzie tetragonalnym ($a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$). Rutyl, podobnie jak anataz, krystalizuje w układzie tetragonalnym o innych parametrach sieciowych ($a = b = 4,584 \text{ \AA}$; $c = 2,953 \text{ \AA}$). Brukit krystalizuje w układzie romboedrycznym ($a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$).

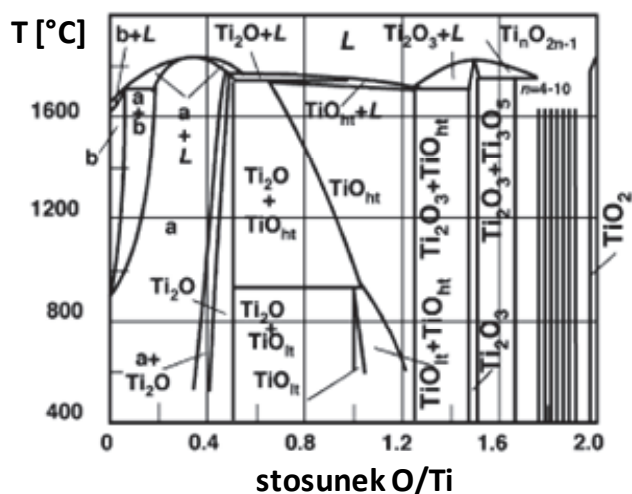
Istnieje również odmiana zsyntezowana sztucznie przy zastosowaniu wysokich ciśnień będąca jednym z najtwardszych materiałów polikrystalicznych o nazwie kotunit (*ang. cotunnite*). Przedmiotem badań i zastosowań opisanych w niniejszej pracy jest ditlenek tytanu występujący jako anataz lub rutyl, rzadziej zaś brukit.

W zależności od odmiany krystalograficznej, ditlenek tytanu wykazuje różne właściwości mechaniczne – te zaś wpływają na właściwości tribologiczne. Ditlenek tytanu charakteryzuje się modułem sprężystości sięgającym 290 GPa (dla rutylu), twardością w skali Mohsa 5-6,5 oraz mikrotwardością rzędu ~6000 MPa (przy obciążeniu 0,9807 N). W skali Vickersa twardości anatazu i rutylu wahają się odpowiednio w granicach: VHN = 616- 698 i VHN = 894-974.

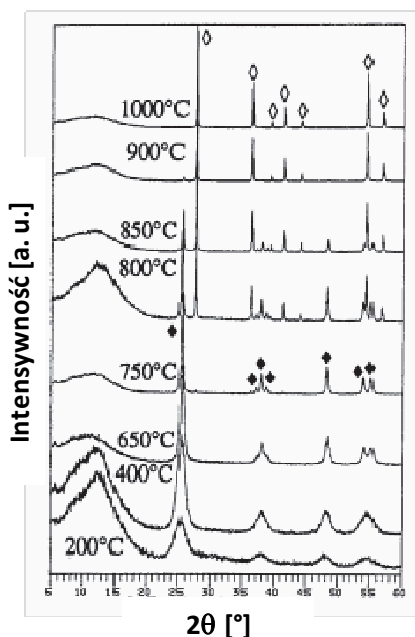
Wartości swobodnej energii powierzchniowej zmieniają się w zależności od typu powierzchni ditlenku tytanu. Na podstawie obliczeń teoretycznych wartości te wynoszą dla rutylu (011), (110), (100) i (221) odpowiednio: 1,85; 1,78; 2,08 i 2,02 J m⁻². Dla anatazu (011) i (001) odpowiednio: 1,40 i 1,28 J m⁻² [Zhang, 1998].

Istnieją tlenki tytanu o wzorach Ti₂O, TiO, TiO₂. Diagram fazowy tytan-tlen wskazuje na istnienie wielu stabilnych faz o różnych strukturach krystalograficznych. Pociąga to za sobą istnienie szeregu możliwych kombinacji stechiometrycznych, takich jak Ti₂O₃, Ti₃O₅ itd. należących do faz Magnelliego serii homologicznej Ti_nO_{2n-1} (*ang. Magnelli phase*). Jak widać stopień utleniania tytanu w jego tlenkach jest różny. Może on występować w formie zredukowanej. W przypadku monokryształów redukcję tę można zauważyć po zmianie barwy z przezroczystej do białej i ciemnoniebieskiej. Ponadto w wyniku redukcji ulegają zmianie inne parametry, takie np. jak przewodnictwo właściwe. Diagram fazowy układu tytan-tlen przedstawia rys. 5.

W badaniach prowadzonych przez Traversę [Traversa, 1996] określono temperatury przejść fazowych ditlenku tytanu. Badano czyste powłoki oraz powłoki domieszkowane potasem. Powłoki wytworzono metodą zol-żel i nanoszono przez zanurzanie na tlenek glinu jako podłoże. Grubość powłoki wynosiła 400-600 nm. Wyniki pomiarów dyfrakcji promieni X wykazały, że faza anatazu występuje w temperaturze około 350°C, natomiast czysty rutyl tworzy się powyżej 900°C – rys. 6.



Rys. 5. Diagram fazowy Ti-O [Samsonov, 1982]

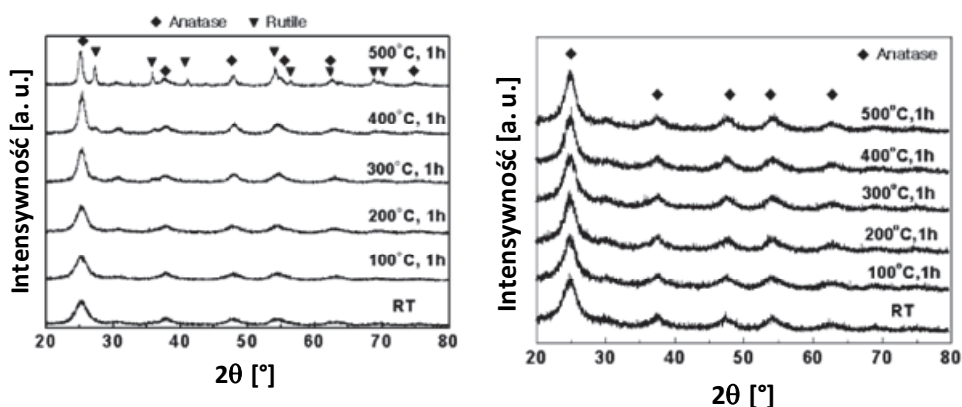


Rys. 6. Dyfraktogramy powłok ditlenku tytanu otrzymanych przez Traversę (♦anatyz, ◊rutyl) [Traversa, 1996]

Analiza dyfraktogramów wskazuje na amorficzność powłok wygrzewanych do 200°C. Powyżej tej temperatury pojawiają się piki fazy anatazu, które stają się coraz węższe, wskazując na wzrost stopnia krystalizacji

powłoki. Faza anatazu występuje do 750°C. W wyższych temperaturach obserwowano przejście anataz-rutyl, który występuje tylko powyżej 900°C. Prowadzono także badania termogravimetryczne (TGA), które wskazały, że przejście fazy amorficznej w fazę anatazu ma miejsce w 370°C. Sygnały zarejestrowane przy niższych temperaturach odpowiadały odparowaniu wody i rozpuszczalnika, a także rozkładowi związków organicznych w 280°C, co jest zbieżne z obserwacjami autora niniejszej rozprawy. W badaniach TGA nie zaobserwowano przejścia fazowego anataz-rutyl.

Badania Shina [Shin, 2003] wskazują natomiast, że temperatura przejścia fazowego anataz-rutyl ma miejsce w 300°C. Badano powłoki jednoskładnikowe TiO_2 , jak i układy podwójne $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ wytworzone przez zanurzanie metodą zol-żel na podłożu szklanym. Grubość powłoki wynosiła 100 nm. Powłoki wygrzewano w zakresie temperatur 100-500°C co 100°C przez 1 h. Analizując dyfraktogramy uzyskane przez Shina można zauważyć, że pojawiający się pik w temp. ponad 300°C przy około 27deg/2 θ pochodzi od fazy rutylu. Szerokość pików maleje wraz ze wzrostem temperatury. Fazę brukitu obserwowano przy 31 deg/2 θ w zakresie 300-500°C. W przypadku kompozytu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ przejście fazowe anataz-rutyl nie jest obserwowane do 500°C i jest widoczna jedynie faza anatazu. Dyfraktogramy powłok TiO_2 i $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ przedstawia rys. 7.



Rys. 7. Dyfraktogramy powłok TiO_2 (a) oraz $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (b) wygrzewanych w zakresie temperatur 100°C-500°C przez 1 h [Shin, 2003]

Jak wykazały prace Kumara [Kumar, 1999] na temperaturę przejść fazowych ma wpływ skład powłoki kompozytowej, np. dodatek SiO_2 . Wg badań Kumara TiO_2 występuje w fazie rutylu, gdy temperatura wzrośnie do 1000°C bez obecności SiO_2 . Przejście fazowe można zahamować, dodając ditlenek krzemu – np. przy 5% dodatku ditlenku krzemu obserwowano obie fazy, natomiast przy 10% zawartości dodatku otrzymano tylko anataz.

Wpływ wygrzewania na strukturę monolitycznych, porowatych i domieszkowanych innymi pierwiastkami powłok ditlenku tytanu jest również przedmiotem badań innych uczonych.

Ozin [Ozin, 2005] wyznaczył temperaturę początku tworzenia się anatazu na 350°C w powłokach ditlenku tytanu otrzymanych metodą zol-żel, nanoszonych przez zanurzanie na płytki krzemowe. Jako prekursor zastosowano $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ z dodatkiem niejonowych środków powierzchniowo czynnych. Po wygrzaniu w 600°C stwierdzono 100% anatazu.

Hirashima [Hirashima, 2001] natomiast nie zaobserwował występowania anatazu po wygrzaniu w 300°C . Pojawiał się on dopiero po wygrzaniu powłoki w 500°C przez 1 h.

Wpływ temperatury na strukturę powłok porowatych badał Zhao [Zhao, 2005]. Cienkie powłoki zol-żel ditlenku tytanu (nanoszone metodą przez zanurzanie) na podłożach szklanych i krzemowych poddano ekstrakcji i wygrzewaniu od 350°C do 500°C przez 4 h. Niskokątowa analiza XRD wykazała zachowanie struktury porowatej do 400°C . Powyżej tej temperatury następuje jej częściowe załamanie (degradacja). Pojawienie się anatazu zaobserwowano techniką termograwimetrii ze skaningową kalorymetrią różnicową (TG/DSC) w 317°C . Z kolei spektroskopia Ramana potwierdza istnienie fazy anatazu w 400°C .

Na temperaturę przejść fazowych można wpływać, dodając do ditlenku tytanu inne pierwiastki. Wpływ tlenków miedzi i cyny na temperaturę przejścia anataz-rutyl w ditlenku tytanu badał Nair [Nair, 1998]. Obecność czystego rutylu stwierdzono w 999°C , przy czym zaczyna tworzyć się on już od 800°C . Tlenki miedzi i cyny obniżają temperaturę przejścia fazowego do 742°C i 896°C odpowiednio dla 2mol% CuO i 2,4mol% SnO_2 (tzn. 2% i 2,4% moli CuO i SnO_2 w mieszaninie molowej tych tlenków z ditlenkiem tytanu).

I.2. Cienkie powłoki ditlenku tytanu i ich charakterystyka tribologiczna

Cienkie powłoki ditlenku tytanu, o grubości od kilku do kilkuset nanometrów, nanoszone różnymi metodami, są przedmiotem wielu badań tribologicznych. Należy podkreślić, że w niniejszej pracy skoncentrowano się na metodzie zol-żel. Pozwala ona, w połączeniu z techniką nanoszenia przez zanurzenie, na uzyskanie materiałów tlenkowych (w tym ditlenku tytanu) w postaci powłok. Umożliwia ona wytwarzanie ditlenku tytanu na podłożach, takich jak szkło, krzem, tytan lub inne metale z zastosowaniem nieorganicznych i metaloorganicznych prekursorów tytanu (np. TiCl_4 , TiF_4 , $\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$ itp.).

Wykorzystanie metody zol-żel niesie ze sobą wiele korzyści. Jest to metoda tania i nie wymaga skomplikowanej aparatury (niskie koszty aparaturowe). Pozwala na uzyskanie szerokiej gamy tlenków metali o wysokiej czystości i wysokim stopniu homogeniczności. Umożliwia wytwarzanie materiałów hybrydowych zawierających kilka składników zarówno nieorganicznych (domieszkowanie), jak i organicznych (np. ORMOCERy – *ang. organically modified carmics*). Pozwala na uzyskanie materiałów o wysokim stopniu porowatości, jak i układów nanokompozytowych. Materiały wytwarzane metodą zol-żel mogą mieć postać proszków, rurek, prętów, powłok itp. Ponadto metoda zol-żel, poprzez zmianę parametrów syntezy, takich jak typ prekursora, pH, rodzaj rozpuszczalnika, stosunek molowy wody do prekursora, temperatura, obecność dodatkowych substancji organicznych itp., pozwala na uzyskanie materiału o właściwościach odmiennych lub podobnych do właściwości materiałów otrzymywanych innymi metodami.

Możliwość zmiany wielu parametrów w metodzie zol-żel pozwala na zaprojektowanie i wytworzenie powłoki o zdefiniowanych cechach fizykochemicznych z właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi łącznie. Właśnie te ostatnie stanowią istotne zagadnienie badawcze, ze względu na zastosowanie ditlenku tytanu jako powłok samoczyszczących, powłok o zmiennej zwilżalności, biomateriałów, powłok fotokatalitycznych, składników ogniw fotowoltaicznych, urządzeń optoelektronicznych itp. Jako przykład wykorzystania zaawansowanych materiałów zol-żel opartych na ditlenku tytanu niech posłuży szkło typu IROX[®] (TiO_2/Pd) wykorzystywane w architekturze. Budynki pokryte szkłem tego typu jednorodnie odbijają

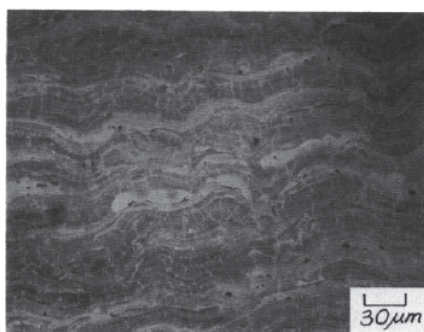
światło, co zapewnia obecna na szkłe powłoka TiO_2 , a jednocześnie ilość przechodzącego do wnętrza światła słonecznego jest kontrolowana dzięki absorpcyjnym właściwościom obecnego w szkłe palladu Pd, co minimalizuje koszty chłodzenia budynku w okresie letnim.

Należy wskazać na małą ilość opublikowanych studiów o ditlenku tytanu generowanym różnymi metodami z przeznaczeniem do badań tribologicznych. Uzasadnia to podjęcie badań w tej dziedzinie inżynierii materiałowej. Na tym tle można wyróżnić prace o właściwościach tribologicznych ditlenku tytanu wytwarzanego metodą zol-żel.

1.2.1. Przykłady zastosowań ditlenku tytanu w tribologii

Jedną z pierwszych opublikowanych prac dotyczących badań tribologicznych powłok ditlenku tytanu jest praca Mendelсона [Mendelson, 1978]. Wyjaśnia ona mechanizmy zużycia powłok TiO_2 wytwarzanych na stali metodą natryskiwania plazmowego w tarcu z przeciwpróbką żeliwną. Powłoka zbudowana była głównie z rutylu, przy czym część powłoki stanowił rutyl o obniżonej zawartości tlenu (niestechiometryczny tlenek tytanu). Układ tarcowy smarowany był naftą (kerozyną) i pracował z prędkością liniową $0,36 \text{ ms}^{-1}$ przy obciążeniach maksymalnych z zakresu 130-800 N ze skokiem wzrostu obciążenia co 45-90 N.

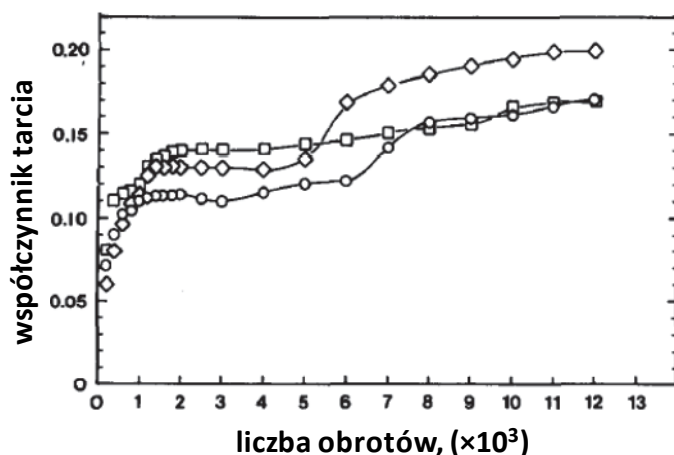
Otrzymana powłoka miała strukturę warstwową z licznymi mikropęknięciami. Rys. 8 przedstawia widok płaszczyzny powłoki w rzucie prostopadłym do kierunku natryskiwania.



Rys. 8. Obraz z mikroskopu optycznego płaszczyzny przekroju powłoki ditlenku tytanu wytwarzanego metodą natryskiwania plazmowego [Mendelson, 1978]

Krzywe przebiegu wartości współczynnika tarcia dla żeliwa względem TiO_2 wykazują początkowo wzrost sił tarcia spowodowany docieraniem

lub nieprawidłowym ułożeniem próbki i przeciwpróbki w urządzeniu tarcio-
wym w początkowej fazie testu. Po dwudziestu testach prowadzonych przy
różnych obciążeniach średni współczynnik tarcia wynosił $\mu = 0,135 \pm 0,015$ –
rys. 9.

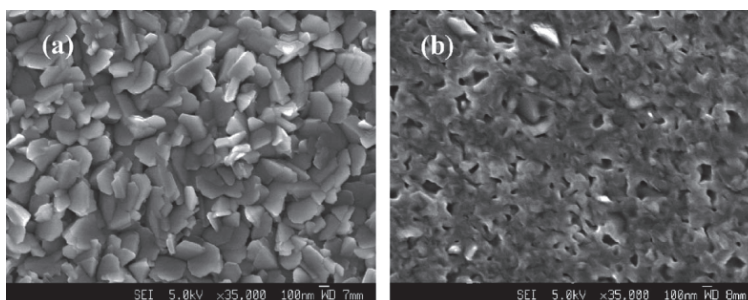


Rys. 9. Współczynnik tarcia w funkcji ilości obrotów pierścienia
dla obciążeń: 133 N (□), 445 N (◇) i 801 N (○) [Mendelson, 1978]

Zużycie powłoki ditlenku tytanu zależne jest od zastosowanego obciążenia i ilości cykli. Niskie zużycie obserwowane było dla obciążeń mniejszych niż 300 N dla 12 tys. cykli oraz dla obciążeń 300 N-800 N do 5 tys. cykli. Zużycie ditlenku tytanu przebiegało liniowo w funkcji obciążenia. Mechanizm zużycia zależał natomiast od zakresu stosowanych obciążeń. Dla obciążeń poniżej 300 N zużycie następowało w wyniku pęknięć podpowierzchniowych oraz propagacji pęknięć między ziarnami. Przy wyższych obciążeniach tempo wzrostu zużycia było natomiast hamowane przez pojawienie się na nierównościach powierzchni ditlenku tytanu tlenków żelaza (Fe_2O_3 - Fe_3O_4) będących produktami zużycia przeciwpróbki żeliwnej.

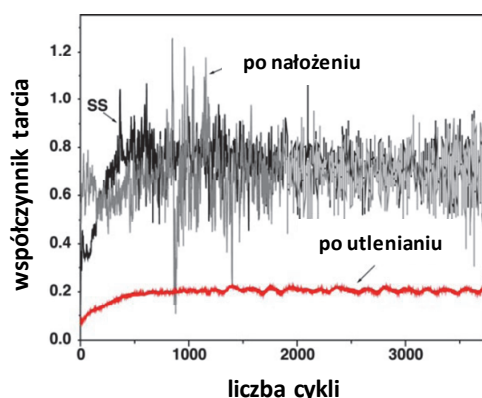
Wyniki badań właściwości tarcio-
wych oraz korozyjnych powłok TiO_2 (forma rutylu) przedstawione zostały w pracy Krishny [Krishna, 2005]. Powłoki wytworzono na stali AISI 316L. Pierwszy etap polegał na wytworzeniu powłoki tytanowej metodą rozpylania magnetronowego, a następnie na częściowej jej konwersji do ditlenku tytanu na drodze utleniania termicznego. Powstała w ten sposób powłoka posiadała budowę warstwową, której warstwę zewnętrzną stanowił rutyl, warstwę środkową α -Ti zawierającą "rozpuszczone" tlen i azot oraz dyfuzyjną warstwę między-

fazową. Powłoka hybrydowa tego typu wykazywała dobrą adhezję do podłoża, podwyższoną odporność na korozję, zwiększoną twardość, a także niższy współczynnik tarcia i zwiększoną odporność na zużycie w stosunku do podłoża stalowego. Obraz powłoki tytanowej po nałożeniu oraz po utlenieniu pokazuje rys. 10.



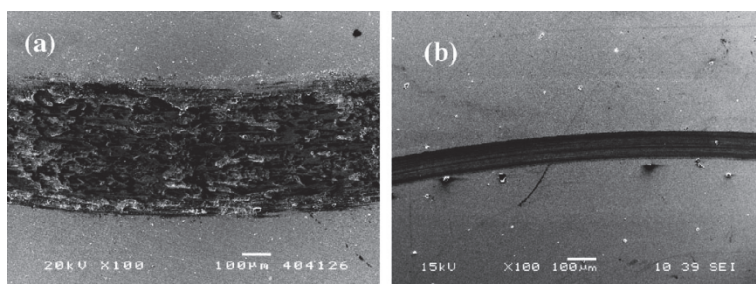
Rys. 10. Obraz FESEM morfologii powłoki tytanowej po nałożeniu (a) oraz po utlenieniu (b) [Krishna, 2005]

Testy tarciove przeprowadzono na aparacie firmy CSEM w konfiguracji kula-tarcza w atmosferze normalnej. Przeciwpóbkę stanowiła kulka z tlenku glinu o średnicy 6 mm. Przyłożone obciążenia wynosiły 1 i 3 N, zaś prędkość przesuwu próbki wynosiła 5 cm s^{-1} . Ilość cykli ślizgania wynosiła 3744, co odpowiada dystansowi tarcioowemu równemu 200 m. Po utlenianiu siła adhezji powłoki do podłoża znacznie wzrasta i nie wykazuje żadnych defektów adhezyjnych przy obciążeniach sięgających 3 N. Wzmocnienie właściwości adhezyjnych spowodowane jest hybrydową strukturą otrzymanej powłoki, gdzie skład pierwiastkowy zmienia się gradientowo od podłoża do zewnętrznej części powłoki oraz budową granicy międzyfazowej o charakterze dyfuzyjnym pomiędzy powłoką tytanową a podłożem stalowym. Współczynniki tarcia, rejestrowane przy obciążeniu 1 N na dystansie 200 m dla wyjściowej (tj. przed utlenieniem) powłoki tytanowej zawierały się w przedziale $\mu = 0,6\text{--}0,8$, co jest typową wartością dla tarcia układów typu metal-ceramika. Po utlenieniu powłoki, wartości współczynników tarcia zmalały do około $\mu = 0,2$. Ponadto, wartości współczynnika tarcia dla czystej stali i wyjściowej powłoki tytanowej wykazywały znaczne wahania typowe dla układów charakteryzujących się zużyciem adhezijnym i zjawiskami typu stick-slip. Różnice we współczynnikach tarcia dla wyjściowej powłoki tytanowej oraz powłoki po utlenianiu pokazuje rys. 11.



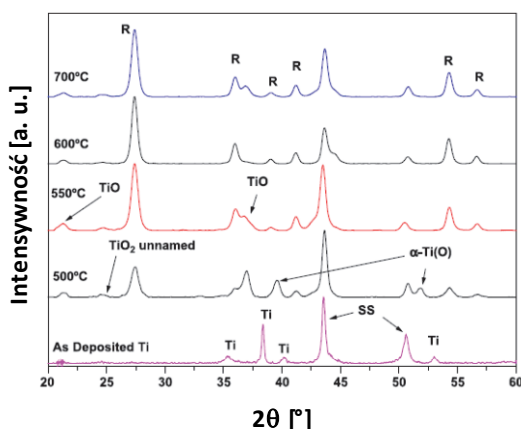
Rys. 11. Krzywe współczynnika tarcia dla powłoki tytanowej i dla powłoki tytanowej po utlenianiu [Krishna, 2005]

Analiza mikroskopowa śladów zużycia wykazała, że wyjściowa powłoka tytanowa uległa znacznemu zużyciu mającemu charakter adhezyjny oraz w wyniku podpowierzchniowych odkształceń plastycznych. Natomiast ślad po teście tarcowym powłoki po utlenianiu jest mniejszy, gładszy z minimalną ilością wytartego materiału. Porównanie śladów zużycia przedstawiają fotografie na rys. 12.



Rys. 12. Obrazy SEM śladów zużycia powstałych na powierzchni powłoki Ti (a) oraz utlenionej powłoki Ti (b) przy obciążeniu 1 N [Krishna, 2005]

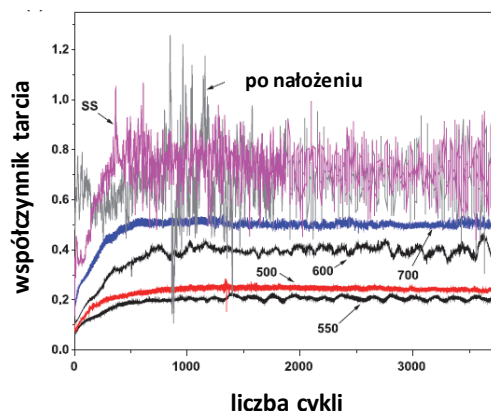
W innej pracy, Krishna wraz z współpracownikami [Krishna 2, 2005] przeprowadzili badania wpływu temperatury utleniania powłoki tytanowej na jej właściwości w zakresie temperatur 500°C-700°C. Badano stechiometrię powstającego tlenku tytanu w wytwarzanych powłokach, adhezję otrzymanych powłok do podłoża stalowego oraz ich właściwości tribologiczne. Dyfraktogramy powłoki wyjściowej oraz powłok po utlenianiu przedstawia rys. 13.



Rys. 13. Dyfraktogramy powłok TiO_2 po nałożeniu, powłok dyfuzyjnych z tlenem ($\alpha\text{-Ti(O)}$) i powłok podtlenkowych powstałych w wyniku wygrzewania w różnych temperaturach [Krishna 2, 2005]

Powłoka wyjściowa, początkowo bez uprzywilejowanej orientacji przestrzennej, po utlenianiu staje się bogatsza w fazę rutylu. Wraz ze wzrostem temperatury piki pochodzące od $\alpha\text{-Ti}$ ($\alpha\text{-Ti(O)}$) stają się mniej intensywne oraz przesunięte są do niższych kątów odbicia. Przesunięcie to jest spowodowane wprowadzeniem do tytanu tlenu oraz azotu prowadzącym do rozszerzenia sieci $\alpha\text{-Ti}$. Obserwowane są też sygnały o niskiej intensywności od struktur typu TiO i innych form TiO_2 . Nie znaleziono dowodów na tworzenie się warstwy dyfuzyjnej ani na reakcje chemiczne między podłożem stalowym a powłoką tytanową. Zjawisko tego typu jest obserwowane, ale w znacznie wyższych temperaturach, tj. od 950°C . Okazało się również, że tworzenie się rutylu jest faworyzowane raczej przez działanie temperatury. Działanie czynnika czasowego jest drugorzędne, gdyż nawet krótki czas wygrzewania w wyższej temperaturze sprzyja powstawaniu rutylu. Zakres wygrzewania prowadzonego w temperaturach 500°C - 700°C podyktowany był tym, że poniżej 500°C ilość wprowadzonego tlenu jest niedostateczna do konwersji tytanu do ditlenku tytanu. Z kolei utlenianie prowadzone w temperaturach powyżej 700°C prowadzi do utlenienia tytanu do ditlenku tytanu prowadzące do całkowitego złuszczenia się powłoki. Jest to spowodowane niedopasowaniem sieci krystalicznych ditlenku tytanu i stali powodującym powstawanie naprężeń i w konsekwencji łuszczenie się powłoki. Dobrą adhezję do podłoża można uzyskać tylko w przypadku częściowej konwersji tytanu do rutylu.

Temperatura utleniania silnie wpływa na właściwości tarciove i zużycie powłok. Testy tarciove prowadzone przy obciążeniach 1 N i 2 N na drodze 200 m z przeciwpróbką z tlenku glinu wykazały niskie zużycie powłok po utlenianiu, zaś znaczne w przypadku powłoki wyjściowej i podłoża stalowego. Podobnie, wartości współczynnika tarcia są wysokie w granicach $\mu = 0,6-0,8$ dla powłoki wyjściowej i podłoża stalowego oraz wykazują dodatkowo silne fluktuacje. Po utlenianiu powłoki, rejestrowane współczynniki tarcia są niższe, a ich przebieg gładniejszy, tj. bez fluktuacji. Najniższy współczynnik tarcia $\mu = 0,19$ zarejestrowano dla powłoki wygrzewanej w 550°C przez 5 h. Autorzy tłumaczą obniżenie współczynnika tarcia obecnością w powłoce fazy Magneliowej powstającej w przypadku niewystarczającej ilości atomów tlenu w sieci, co prowadzi do powstania tlenku tytanu o stechiometrii $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Faza ta, której powstanie faworyzuje dodatkowo działanie nacisku na utlenioną powłokę, posiada inne właściwości mechaniczne od fazy rutylu, co wpływa na obniżenie współczynnika tarcia. Najwyższy współczynnik tarcia zarejestrowano dla powłoki poddanej utlenianiu w 700°C . Powłoka ta wykazywała też najgorsze właściwości przeciwozużyciove spośród wszystkich badanych powłok po utlenianiu. Przebieg zmian współczynników tarcia dla podłoża, powłoki wyjściowej oraz dla powłok po utlenianiu w różnych temperaturach ilustruje rys. 14.



Rys. 14. Krzywe współczynników tarcia zarejestrowanych dla powłok wygrzewanych w różnych temperaturach dla testów prowadzonych przy obciążeniu 1 N [Krishna 2, 2005]

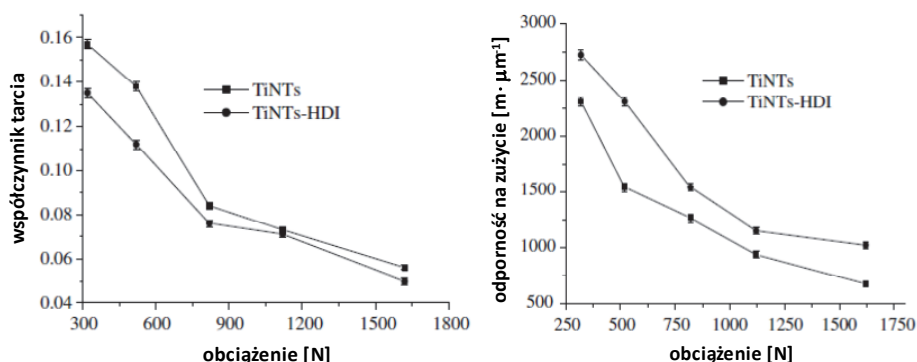
Ditlenek tytanu jako materiał stosowany w tribologii jest używany także w postaci nanorurek jako wypełnienie materiałów polimerowych poprawiających ich odporność na zużycie i obniżający tarcie. Zhang wraz

z współpracownikami [Zhang, 2008] przeprowadził badania tribologiczne powłoki poliuretanowej zbrojonej nanorurkami ditlenku tytanu modyfikowanego diizocyjanianem heksametylowym. W porównaniu do polimeru wypełnionego nanorurkami TiO_2 , polimer wypełniony nanorurkami TiO_2 modyfikowanymi diizocyjanianem wykazywał niższy współczynnik tarcia i lepszą odporność na zużycie. Polepszenie właściwości tribologicznych powłoki poliuretanowej ze zmodyfikowanymi nanorurkami wynika ze zwiększenia sił adhezji między wypełnieniem a osnową po procesie modyfikacji wypełnienia – tj. nanorurek TiO_2 . Silne wiązania powstające na granicy faz znacznie utrudniają odseparowanie zmodyfikowanych nanorurek TiO_2 od matrycy poliuretanowej, zapobiegając jednocześnie jej zużywaniu się. Wiazania te powstają na skutek reakcji ruchliwego atomu wodoru grupy amidowej ($-\text{NH}-\text{CO}-$) w poliuretanie z grupami izocyjanianowymi ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) modyfikatora, tworząc trójwymiarową sieć w całej objętości powłoki kompozytowej. Dzięki temu nanorurki są związane kowalencyjnie z osnową poliuretanową.

Testy tarciove i zużyciowe przeprowadzono na aparacie typu Timken w konfiguracji pierścień stalowy – kompozytowa powłoka poliuretanowa. Zakres prędkości liniowych obracającego się pierścienia wynosił od 1,28 do 3,84 ms^{-1} , zaś zakres obciążeń od 320 N do 1620 N. Czas trwania eksperymentu ustalono na 60 min. Współczynniki tarcia μ zmniejszały się w kolejności 0,175; 0,158; 0,137, odpowiednio dla powłoki poliuretanowej, powłoki poliuretanowej z nanorurkami TiO_2 i dla powłoki poliuretanowej ze zmodyfikowanymi nanorurkami TiO_2 . Odporność na zużycie powłoki zawierającej 1% nanorurek TiO_2 wzrosła o 200% w stosunku do powłoki niewypełnionej rurkami, zaś powłoki wypełnionej zmodyfikowanymi nanorurkami o 250%. Współczynniki tarcia i zużycie malały natomiast wraz ze wzrostem przyłożonego obciążenia – rys. 15.

Powłoki zawierające zmodyfikowane nanorurki TiO_2 wykazywały mniejsze współczynniki tarcia i lepszą odporność na zużycie. Z uwagi na fakt, że badany materiał jest polimerem, na parametry tarciove silnie wpływają jego właściwości sprężystolepkie (*ang. viscoelastic*). Dla tego typu materiałów współczynnik tarcia związany jest z obciążeniem zależnością $\mu = kN^{n-1}$, gdzie: μ – współczynnik tarcia, N – obciążenie, k – stała, n – stała ($2/3 < n < 1$). Dla tego typu zależności współczynnik tarcia maleje ze wzrostem obciążenia. Jak widać z przytoczonych przykładów, wprowadzanie do materiału polimerowego nanorurek ditlenku tytanu

korzystnie wpływa na właściwości tarciove i zużyciowe powłoki. Szczegółowe informacje dotyczące mechanizmów prowadzących do obniżenia tarcia i zużycia znajdują się w pracy Zhanga [Zhang, 2008].

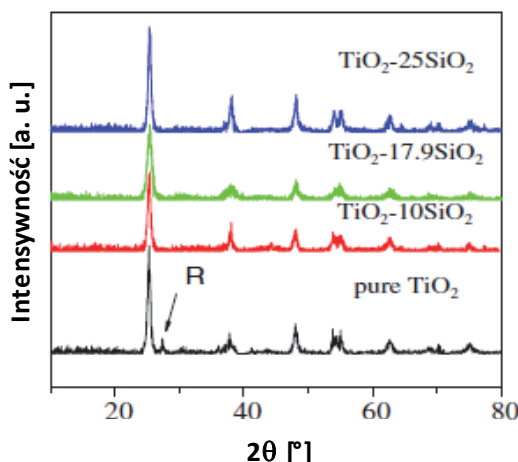


Rys. 15. Wpływ obciążenia na współczynnik tarcia i zużycie powłoki poliuretanowej wypełnionej 1% wag. nanorurkami (TiNTs) i 1% wag. nanorurkami zmodyfikowanymi diizocyjanianem heksametylowym (TiNTs-HDI) przy prędkości 2,56 m/s [Zhang, 2008]

I.2.2. Badania tribologiczne powłok ditlenku tytanu otrzymywanych metodą zol-żel

Badania właściwości tribologicznych powłok ditlenku tytanu oraz wpływu dodatku krzemionki na rozmiar ziaren uzyskanej mikrostruktury przeprowadzili Jia i inni [Jia, 2007]. Powłoki wytworzono na szkle metodą przez zanurzenie i wygrzewano przez 4 h w temperaturze 500°C. Oznaczono je jako TiO_2 i $\text{TiO}_2\text{-xSiO}_2$, gdzie x ozn. zawartość procentową ilości moli SiO_2 w mieszaninie obu tlenków. Badania wykonane techniką XRD wykazały, że rozmiary krystalitów TiO_2 mierzone z równania Scherrera z wykorzystaniem dyfraktogramów XRD, zmieniają się dla powłok o składzie: TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-10SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-17,9SiO}_2$ i $\text{TiO}_2\text{-25SiO}_2$ odpowiednio w kolejności: 21, 16, 7 i 25 nm. Badania wskazały, że stosunkowo małe ilości wprowadzanego SiO_2 są homogenicznie rozproszone w sieci TiO_2 . Dodatek SiO_2 powoduje także zahamowanie krystalizacji TiO_2 oraz utrudnia przemianę fazową anatazu w rutyl. Efekty te związane są z wysoką homogenicznością chemiczną żelu w początkowej fazie jego powstawania, zwłaszcza zaś z tworzeniem się wiązań Si-O-Ti. Ciągły wzrost zawartości SiO_2 nie jest jednak korzystny. W wyniku dalszego zwiększenia zawartości SiO_2 obserwujemy wzrost wielkości ziaren TiO_2 , wynikający z odseparowania dwóch faz TiO_2 i SiO_2 oraz tworzenia

większych aglomeratów SiO_2 . Dyfraktogramy powłok TiO_2 zawierających różne ilości SiO_2 wygrzewane w temp. 500°C przedstawia rys. 16.



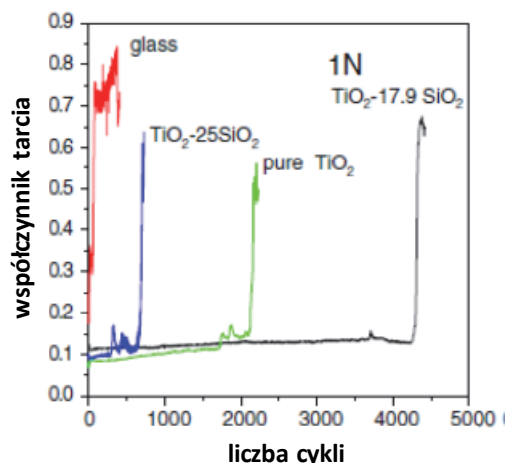
Rys. 16. Dyfraktogramy powłok TiO_2 z różną zawartością SiO_2 wygrzewane w temp. 500°C przez 4 h [Jia, 2007]

Wyniki XPS potwierdziły również, że chemiczne otoczenie atomów tytanu ulega zmianie wraz z dodatkiem krzemionki. W czystym TiO_2 obserwowane są sygnały pochodzące tylko od układów typu Ti-O-Ti. Wraz ze wzrostem zawartości krzemionki, uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie na tworzenie się wiązań Si-O-Ti, co potwierdza hipotezę postawioną przy interpretacji danych uzyskanych w pomiarach XRD. Oznacza to, że powyżej pewnego poziomu zawartości krzemionki nie ma ona wpływu na hamowanie wzrostu wielkości ziaren TiO_2 , gdyż faworyzowane jest tworzenie się dwóch niezależnych faz.

Właściwości tribologiczne mierzono w układzie: powłoka TiO_2 lub $(\text{TiO}_2\text{-}x\text{SiO}_2)$ – kulka Si_3N_4 o średnicy 4 mm. Do badań wykorzystano aparat typu UMT-2MT, pracujący z szybkością 120 mm min^{-1} w ruchu posuwisto-zwrotnym. Długość drogi tarcia (jednego przesuwu) i obciążenie wynosiły odpowiednio 6 mm i 1 N. Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej i wilgotności względnej 50%. Rys. 17 pokazuje przebieg zmian współczynnika tarcia w funkcji ilości cykli tarciovych.

Nagły wzrost współczynnika tarcia jest związany z całkowitym zużyciem się powłoki. Dla podłoża szklanego obserwowany jest szybki wzrost współczynnika tarcia już po kilku cyklach, wskazując na jego słabą odporność na zużycie. W porównaniu z podłożem, powłoki TiO_2 oraz powłoki

$\text{TiO}_2\text{-xSiO}_2$ wykazują znacznie niższe współczynniki tarcia (obniżenie o ponad 80%) oraz większą odporność na zużycie. Odporność tę należy interpretować jako większą ilość cykli tarciovych, podczas których powłoka zachowuje swoje właściwości i nie ulega całkowitemu zużyciu.



Rys. 17. Przebieg zmian współczynnika tarcia w funkcji ilości cykli przy obciążeniu 1N [Jia, 2007]

Ponadto powłoka $\text{TiO}_2\text{-17,9SiO}_2$ wykazuje dłuższy czas odporności na ścieranie w porównaniu z czystym TiO_2 z uwagi na inną strukturę (mniejsza wielkość ziaren) oraz gładszą powierzchnię – co wykazał pomiar techniką AFM. Zawarty w TiO_2 ditlenek krzemu zwiększa też adhezję całej powłoki do szkła i poprawia jej stabilność mechaniczną. Powłoki o dużej zawartości krzemionki, tj. $\text{TiO}_2\text{-25SiO}_2$ wykazują gorsze właściwości tribologiczne. Porównując właściwości powłoki $\text{TiO}_2\text{-17,9SiO}_2$ z powłoką $\text{TiO}_2\text{-25SiO}_2$ stwierdzono, że nadmiar krzemionki, poważnie obniża odporność powłoki na zużycie. Wskazują na to ślady kruchego pęknięcia oraz obecność w strefie tarcia cząstek będących produktami zużycia powłoki obserwowane skaningową mikroskopią elektronową. Powodują one wczesne zużycie powłoki – już po 200 cyklach. Jak wykazano na podstawie badań tarciovych popartych pomiarami XRD, XPS i AFM siły oddziaływań pomiędzy dwiema odseparowanymi fazami są znacznie mniejsze w przypadku, gdy zawartość krzemionki jest mniejsza, tj. gdy sieci obu faz tworzą wiązania typu Ti-O-Si. Dlatego wzrost zawartości krzemionki prowadzi do większej ilości defektów powierzchniowych i do zmniejszenia odporności na zużycie.

Właściwości tribologiczne powłok zol-żel ditlenku tytanu nanoszonego na szkło metodą przez zanurzanie badane były w pracy Zhanga [Zhang, 2002]. Wytworzono powłoki ditlenku tytanu o strukturze anatazu i zbadano ich właściwości tribologiczne za pomocą aparatu tarcowego wykorzystującego ruch posuwisto-zwrotny przy obciążeniu 3 N. Jako przeciwpróbki stosowano kulki: ceramiczną z azotku krzemu (Si_3N_4) lub stalową o średnicy 3 mm. W pracy porównano wytrzymałość na zużycie powłok otrzymanych poprzez jedno- i dwukrotne zanurzenie podłoża w zolu. Następnie mierzono liczbę przebiegów tarcowych, czyli ilość cykli, po których wartość współczynnika tarcia ulegała gwałtownemu zwiększeniu, osiągała maksimum i pozostawała stabilna. Wytworzone powłoki okazały się dobrym zabezpieczeniem przeciwzużyciowym podłoża szklanego. Największą ilość przebiegów tarcowych uzyskano dla pary trącej: ditlenek tytanu (nakładanego jako warstwa podwójna) z azotkiem krzemu, tj.: TiO_2 (dwie warstwy)/ Si_3N_4 – 2343 cykle. Najmniejszą ilość cykli zarejestrowano dla pary trącej ditlenek tytanu (jedna warstwa) ze stalą: TiO_2 (jedna warstwa)/stal – 376 cykli. Średnie wartości wsp. tarcia dla badanych próbek wahają się na poziomie 0,2. Natomiast wartości maksymalne sięgają od 0,45 do 0,9 w zależności od próbki i pary trącej. Autorzy zwracają uwagę na większe zużycie powłok ditlenku tytanu w przypadku zastosowania przeciwpróbki stalowej, niż w przypadku kulki z Si_3N_4 . Sugerują, że wiąże się to z mniejszą twardością i większą aktywnością chemiczną stali w porównaniu z azotkiem krzemu [Zhang, 2002].

Wyniki badań właściwości tribologicznych powłok ditlenku tytanu otrzymywanych metodą zol-żel były przedstawione również w innej pracy Zhanga i współpracowników [Zhang 2, 2002]. Ustalili oni również wpływ domieszkowania powłok TiO_2 takimi pierwiastkami jak uran, miedź i lantan na ich właściwości tribologiczne. Grubość powłok oszacowano na 160-200 nm za pomocą techniki SEM-EDS. Testy tribologiczne przeprowadzono na aparacie wykorzystującym ruch posuwisto-zwrotny na drodze o długości 7 mm, stosując jako przeciwpróbkę kulkę z azotku krzemu (Si_3N_4) o średnicy 3 mm i obciążeniu 3 N. Testy te wykazały, że mimo występowania mikropęknięć prowadzących w konsekwencji do złuszczenia się powłok, największą odpornością na zużycie wśród domieszkowanych powłok charakteryzują się układy zawierające uran. Powłoki ditlenku tytanu z miedzią i lantanem cechują się znacznie gorszą odpornością na zużycie. Mechanizm zużycia powłoki zawierającej miedź, w której również

zaobserwowano mikropęknięcia i łuszczenie, określono jako abrazyjny. Ponadto powłoki zawierające lantan okazały się porowate, co zdecydowanie obniżyło wytrzymałość tych warstw na zużycie z uwagi na pękanie. Na tym tle największą odpornością na zużycie cechują się powłoki z czystego ditlenku tytanu z uwagi na ich gładkość, silną adhezję z podłożem i znaczną plastyczność, co powoduje brak poważnych pęknięć i złuszczenia się powłoki. Ilość cykli tarcia, po których powłoka ditlenku tytanu i ditlenku tytanu zawierającego uran ulegały zużyciu w stopniu, w którym współczynnik tarcia wyraźnie wzrastał, sięgały odpowiednio ponad 2250 i 1500 cykli przy obciążeniu 3 N. Ilość cykli dla pozostałych próbek oscylowała na poziomie od kilkudziesięciu do kilkuset cykli – maksymalnie zaś ok. 550 dla próbki z lantanem dla obciążenia 1 N.

W podobnej pracy Liu i współpracownicy [Liu, 2003] scharakteryzowali właściwości tribologiczne i mechaniczne powłok zol-żel ditlenku tytanu zawierających nanocząstki złota o średnicy 14-22 nm. Powłoki wytworzono na płytkach krzemowych Si (100) oraz na szkle. Grubość powłok wynosiła od 50 nm do 400 nm w zależności od ilości nałożeń powłok metodą zanurzeniową. Twardość powłoki zmierzona diamentowym wgłębnikiem Berkovicha wynosiła ok. 6,5 GPa dla próbki zawierającej 5 mol% nanocząstek złota (5% moli złota w mieszaninie molowej złota z ditlenkiem tytanu) wygrzanej w 500°C. Współczynnik tarcia wynosił $\mu = 0,1$ i mniej, natomiast wytrzymałość na zużycie wynosiła ponad 2000 cykli dla tej samej próbki i przewyższała właściwości powłoki z czystego ditlenku tytanu. Współczynnik tarcia i zużycie dla powłoki bez nanocząstek złota kształtowały się odpowiednio na poziomie $\mu = 0,17$ i 700 cykli tarciovych.

Zhang [Zhang, 2006] i współpracownicy przeprowadzili porównawcze badania tribologiczne powłok ceramicznych SiO_2 , TiO_2 i hydroksyapatytu otrzymanych metodą zol-żel wytworzonych przez zanurzanie na stali medycznej Ti-6Al-4V. Skład chemiczny powłok, topografię oraz ich morfologię scharakteryzowano za pomocą technik XPS, SEM i AFM. Właściwości tribologiczne określono za pomocą tribometru z kulką stalową (AISI52100) jako przeciwpróbką, poruszającą się ruchem posuwisto-zwrotnym przy obciążeniach 1 N i 3 N. Współczynnik tarcia technicznie suchego dla wszystkich powłok oscylował w granicach $\mu = 0,2-0,8$ w zależności od badanej powłoki i obciążenia. Największą odporność na zużycie przy obciążeniu 3 N (mierzoną jako ilość cykli, po której współczynnik tarcia

gwałtownie rośnie w wyniku zużycia powłoki) wykazuje powłoka hydroksyapatytu (210 cykli), podczas gdy wartość ta dla powłok SiO_2 i TiO_2 wynosi odpowiednio 41 i 32 cykle. Podobnie, przy mniejszym obciążeniu (1N), powłoki hydroksyapatytu wykazują również dużą odporność na zużycie (ponad 2000 cykli), aczkolwiek dla obciążenia 1 N zdecydowanie większa jest wytrzymałość powłok TiO_2 (ponad 1000 cykli) w stosunku do powłok SiO_2 (tylko 97 cykli). Autorzy sugerują, że powłoki te zbudowane są z nanocząstek o wielkości rzędu 30-100 nm, co powoduje, zwłaszcza w przypadku powłok hydroksyapatytu, w których nanocząstki przyjmują specyficzną orientację, polepszenie właściwości tribologicznych badanego układu w stosunku do podłoża stalowego. Praca ta ukazuje, że powłoki zol-żel, w tym powłoki ditlenku tytanu, stanowią efektywne rozwiązanie w poprawie biokompatybilności, a zwłaszcza zmniejszenia zużycia w materiałach stosowanych jako implanty medyczne.

Wskazuje to na jedno z potencjalnych zastosowań powłok ditlenku tytanu.

Z powyższego opisu literatury wynika, iż ilość publikacji o właściwościach tarciovych ditlenku tytanu otrzymanych metodą zol-żel jest dość niewielka. Przytoczone przykłady to nieliczne wyjątki badań nad ditlenkiem tytanu otrzymanym techniką zol-żel. Należy również nadmienić, iż istnieje znaczna ilość badań tribologicznych powłok ditlenku tytanu otrzymywanego innymi metodami. Zacytowanie ich jest celowe z punktu widzenia rozszerzenia wiedzy dostępnej o ditlenku tytanu w zastosowaniach tribologicznych. Przykłady te mogą być także pomocne w analizie wyników badań własnych zawartych w niniejszej pracy.

1.2.3. Wpływ ditlenku tytanu na właściwości tribologiczne innych powłok

Wśród prac tych zasługują na uwagę badania, gdzie zastosowanie tlenków metali, w tym ditlenku tytanu, rozwiązuje problem zapewnienia odpowiedniego smarowania w specyficznych warunkach pracy – np. w turbinach gazowych [Taylor, 1999]. Właściwa praca tych urządzeń w szerokim zakresie temperatur, od pokojowej do kilkuset stopni Celsjusza, może być zapewniona tylko przy odpowiednim smarowaniu i przy znacznej redukcji zużycia. Cele te można osiągnąć właśnie poprzez zastosowanie powłok ceramicznych zbudowanych z tlenków metali. Okazuje się, że obecna w węźle tarcia woda, która ulega następnie

adsorpcji na powierzchni tlenku metalu może powodować lokalne zmiany plastyczności materiału ceramicznego, przyczyniając się do powstania warstwy smarującej polepszającej jego właściwości tribologiczne w wysokich temperaturach. Taki efekt zaobserwowano dla węglików niektórych półmetali i metali przejściowych, takich jak SiC, TiC i WC. Przykładem badań nad układami tego typu jest praca Taylora i współpracowników [Taylor, 1999]. Badali oni właściwości tarciove mieszanin tlenków, takich jak: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}$, $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ oraz układu zawierającego wszystkie trzy tlenki, tj. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$. Materiały te wytworzono metodą zol-żel i nanoszono techniką przez zanurzenie. Dalsze badania fizykochemiczne prowadzone były z wykorzystaniem technik XRD, FT-IR, DSC, SEM i EDS. Pomiar tarcia odbył się na aparacie z przeciwpróbką z węgliku tytanu (TiC) poruszającą się ruchem posuwisto-zwrotnym, przy obciążeniu 1 N w dwóch temperaturach: pokojowej oraz w 500°C. Najniższy współczynnik tarcia zmierzono dla próbki $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ dla obydwu temperatur. Ponadto warstwy $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ oraz układ potrójny $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ wykazały doskonałą odporność na zużycie objawiające się brakiem śladów po tarcu nawet po jednej godzinie testu (3600 cykli). W tych samych warunkach warstwy kompozytowe $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ i $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ wykazały wysoki stopień zużycia. Taylor, opierając się na swoich wynikach otrzymanych innymi technikami oraz na innych doniesieniach literaturowych stwierdził, że za doskonałe właściwości tarciove odpowiedzialny jest NiTiO_3 . Powstaje on w układach tlenek niklu – ditlenek tytanu i posiada strukturę ilmenitu (FeTiO_3), w którym atomy żelaza zostały zastąpione atomami niklu. Okazuje się również, że w układach, w których tworzy się NiTiO_3 zapobiega on wzrostowi rozmiarów powstających nanokrystalitów, co jak wiadomo przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości materiału.

Obecnie istniejące, a zwłaszcza przyszłe wymagania dotyczące ochrony środowiska oraz rosnące wymagania ekonomiczne i techniczne powodują, że zapewnienie odpowiedniego smarowania i warunków eksploatacji obecnie stosowanych układów tribologicznych (rozumianych tutaj jako medium smarujące i smarowana powierzchnia, np. w silnikach spalinowych) stanowić będzie poważny problem. Dlatego trwają intensywne prace rozwojowo-badawcze nad ograniczeniem działających niekorzystnie na środowisko dodatków uszlachetniających do olejów silnikowych lub zastosowaniem nowych typów dodatków. Stosuje się także efektywne tribologicznie pokrycia ceramiczne w celu sprostania stawianym wymaga-

niom środowiskowym, ekonomicznym i technicznym [Piekoszewski, 2011]. Bardzo obiecującym materiałem okazują się podtlenki tytanu o wzorze ogólnym TiO_x .

Szczegółowe badania dotyczące tego zagadnienia przedstawił Berger i współpracownicy [Berger, 2007]. Wytworzono dwa typy powłok o zmiennej stechiometrii. Powłoki typu Ti_nO_{2n-1} metodą natryskiwania plazmowego pod ciśnieniem atmosferycznym (APS), stosując zaglomerowane spieki proszkowe typu Magneliego oraz powłoki typu $TiO_{1,95-x}$ metodą próżniowego natryskiwania plazmowego (VPS), stosując proszek $TiO_{1,95}$. Powłoki te zaprojektowano i nałożono jako nowy typ pokryć na wewnętrzne ścianki cylindra silnika spalinowego wykonanego ze stopów żelaza. Powłoki badano w warunkach tarcia granicznego w obecności środka smarowego oraz w warunkach tarcia technicznie suchego w temp. 22°C i 400°C. Zainteresowanie tego typu rozwiązaniem wynika z faktu, że w materiałach wykazujących wysoką odporność na zużycie zawierających tytan, np. TiN lub TiC, w warunkach tarcia w wyniku reakcji tribochemicznych indukowanych wysokimi obciążeniami w obecności powietrza tworzą się różne tlenki TiO_x , gdzie $1,66 < x < 2,0$. Tlenki tego typu charakteryzują się uporządkowaną strukturą krystalograficznych płaszczyzn ścinania (*ang. crystallographic shear planes*) i nazywane są fazami Magneliego opisywanymi wzorem ogólnym Ti_nO_{2n-1} . Badania wykazały, iż warstwy te posiadają bardzo wysoką odporność na zużycie, zarówno w warunkach tarcia granicznego w obecności środka smarowego, jak również w tarcu technicznie suchym.

W tym kontekście na szczególną uwagę zasługują prace Woydta [Woydt, 2000] i Gardosa [Gardos, 2000] prezentujące szersze studia na temat warstw tlenków tytanu typu Magneliego. Praca Woydta opisuje wpływ temperatury, prędkości ślizgania i względnej wilgotności na właściwości smarujące i przeciwzużyciowe faz tlenków tytanu typu Ti_4O_7/Ti_5O_9 i Ti_6O_{11} . Współczynnik tarcia technicznie suchego mierzonego dla przeciwopróbki z Al_2O_3 na tribometrze w konfiguracji kula-tarcza maleje wraz ze wzrostem temperatury i wzrostem prędkości ślizgania. Z kolei praca Gardosa prezentuje eksperymenty przeprowadzane w próżni oraz przy różnych cząstkowych ciśnieniach tlenu w celu korelacji właściwości tribologicznych tlenku tytanu z jego stechiometrią, tj. fazami Magneliego typu Ti_nO_{2n-1} w postaci polimorficznego rutylu. Jako przeciwpróbkę użyto SiC. Zostało potwierdzone, że skład stechiometryczny

rutylu zmienia się w funkcji temperatury i ciśnienia cząstkowego tlenu, co ma bezpośredni wpływ na jego właściwości tribologiczne. Jest to związane z generowaniem defektów w sieci krystalicznej w wyniku powstawania dziur w miejscu brakujących atomów tlenu. Powoduje to zmianę ładunku na powierzchni i zmienia siły oraz energię z jaką oddziałują ze sobą płaszczyzny w kryształach.

W kontekście prezentowanej pracy należy również zasignalizować zastosowania tribologiczne ditlenku tytanu, w których występuje on w postaci nanocząstek.

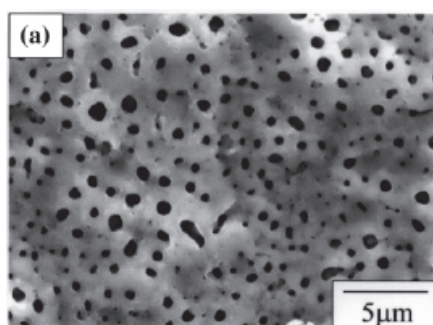
Jednym z przykładów badań nad wykorzystaniem ditlenku tytanu w kompozytach pracujących jako protezy stawu biodrowego jest praca Lee [Lee, 2003]. Zastosowano nanocząstki ditlenku tytanu w tlenku glinu celem poprawienia wytrzymałości tlenku glinu na pękanie. Przeprowadzono test tarcowy imitujący pracę stawu biodrowego na aparacie kula-tarcza z przeciwpróbką z Si_3N_4 w temperaturze 37°C w wodzie przez 100 h. Przeprowadzone pomiary wykazały zwiększenie wytrzymałości materiału na pękanie oraz obniżenie zużycia wraz ze wzrostem ilości nanocząstek TiO_2 w Al_2O_3 .

Z przedstawionego opisu literatury wynika, że w ostatnich latach przeprowadzone prace naukowe wniosły niemały wkład do określenia właściwości tribologicznych cienkich powłok ceramicznych TiO_2 , wskazując jednocześnie na rosnące zainteresowanie tym materiałem. Jakkolwiek, w dalszym ciągu w zakresie zainteresowań naukowców leży poznawanie wpływu różnych parametrów pozwalających na kontrolowanie właściwości i wytwarzanie warstw ditlenku tytanu o żądanych parametrach. Niniejsza rozprawa wpisuje się w przedstawiony nurt badań, uwzględniając zależność właściwości tribologicznych powłok ditlenku tytanu od metody jej syntezy i dalszego ich przetwarzania: wpływu porowatości, wpływu modyfikacji fizykochemicznej powierzchni oraz obecności w materiale innej fazy ceramicznej o rozmiarze nanometrowym.

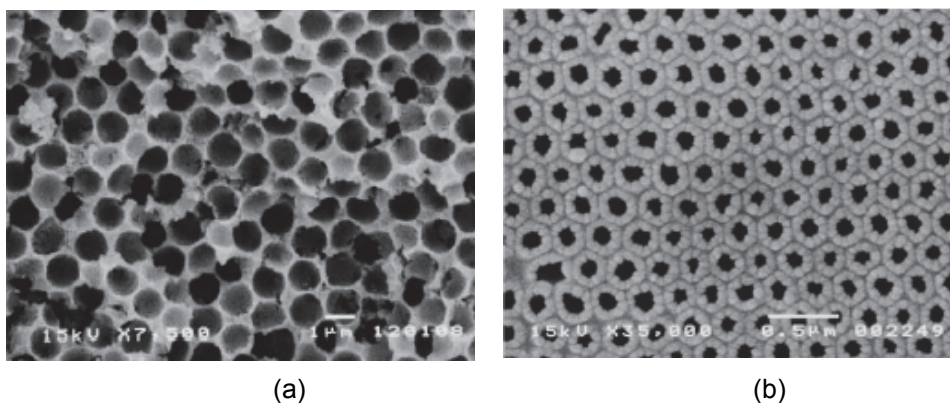
1.3. Występowanie porowatości a wytrzymałość materiału

Materiały porowate stanowią przedmiot szeregu badań. Są one prowadzone zarówno na polu projektowania i syntezy materiałów porowatych, jak również w dziedzinie charakteryzowania rodzajów struktury i właściwości fizykochemicznych ich powierzchni. Przykładowe struktury powłok porowatych ditlenku tytanu przedstawiają rys. 18 i 19. Rozmiar i ułożenie porów

jest również istotne przy projektowaniu właściwości i uzyskiwaniu odpowiednich parametrów w urządzeniach optoelektronicznych, np. w kryształach fotonicznych. Dytlenek tytanu jest znanym katalizatorem, a także nośnikiem katalizatorów w postaci tlenków takich metali, jak Al, V, Mo itp. Dytlenek tytanu jest także doskonałym fotokatalizatorem. Odpowiednia struktura, tj. rozwinięcie powierzchni, rozmiar i rozmieszczenie porów, są niezwykle istotne np. w katalizie heterogenicznej, gdzie dostępność i łatwa dyfuzja reagentów do wnętrza materiału są kluczowymi parametrami decydującymi o wydajności i selektywności katalitycznej. Niestety istnienie porowatości pociąga za sobą zwykle obniżenie właściwości mechanicznych i tribologicznych powłoki. Wyjątkiem może być pojawienie się fazy budującej materiał porowaty o większej twardości.

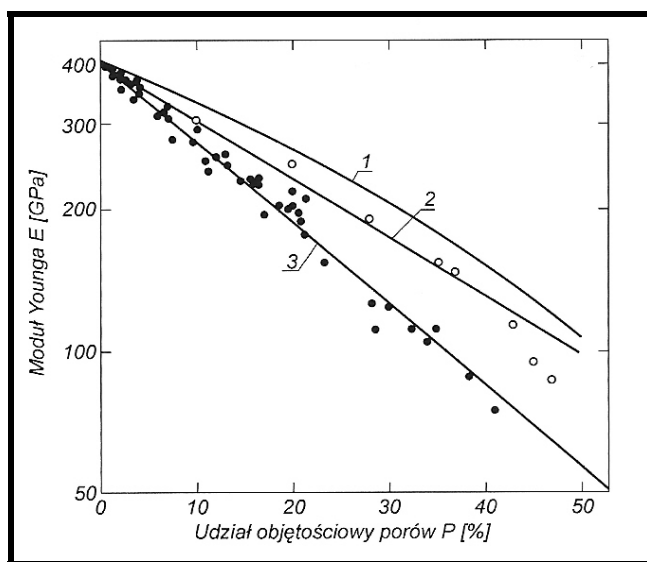


Rys. 18. Obraz SEM powierzchni nanokrystalicznego ditlenku tytanu otrzymanego przez utlenianie plazmowo-elektrolityczne stopu tytanowego Ti-6Al-4V [Hong, 2002]



Rys. 19. (a) Obraz SEM typowej struktury powierzchni makroporowatego TiO_2 [Sakka, 2005], (b) Obraz SEM makroporowatej powierzchni TiO_2 o heksagonalnym ułożeniu porów [Sakka, 2006]. Materiały syntezowane z zastosowaniem matryc polimerowych

Problem porowatości w materiałach ceramicznych porusza Olszyna [Olszyna, 2004] na podstawie prac McKenziego, Hashiny i Spriggsa. Ustalono korelację pomiędzy modułem Younga E polikrystalicznych materiałów ceramicznych a ich porowatością – rys. 20. Moduł Younga zmniejsza się wraz ze wzrostem objętościowego udziału porów w materiale.



Rys. 20. Wpływ porowatości na moduł Younga E ceramiki Al_2O_3 (w temperaturze pokojowej): 1 – wg McKenziego, 2 – wg Hashiny, 3 – wg Spriggsa [Olszyna, 2004]

Empiryczna zależność podana przez Spriggsa dla polikrystalicznej ceramiki ma postać:

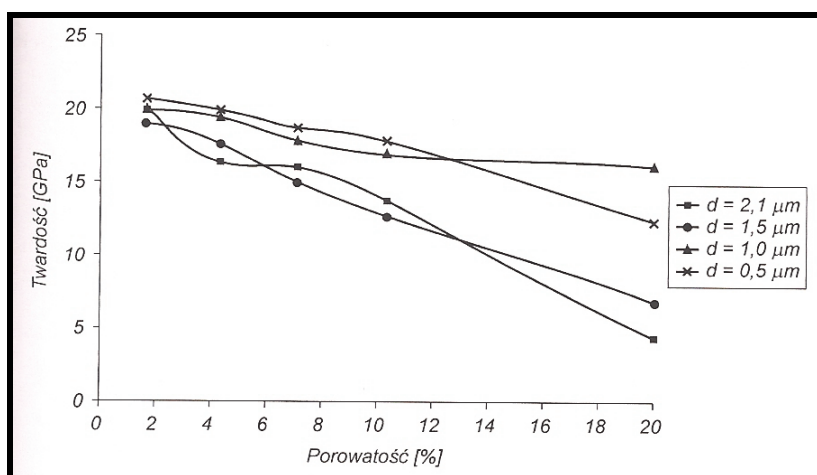
$$E/E_0 = \exp(-bP)$$

gdzie: b – współczynnik wyznaczany doświadczalnie ($b = 3,5 \div 4,2$),

P – udział objętościowy porów,

E_0 – moduł Younga tworzywa bezporowatego.

Problem porowatości pojawia się również przy pomiarach twardości materiałów zbudowanych z ziaren o różnej wielkości [Olszyna, 2001]. Porównując wpływ wielkości ziarna w spieku na twardość tego materiału w próbkach o różnej gęstości względnej 96% i 99%, okazuje się, że uzyskane wyniki mogą być bardzo różne. Rys. 21 pokazuje, że obecność porowatości może zniwelować pozytywny wpływ zmniejszenia wielkości ziarna na twardość.



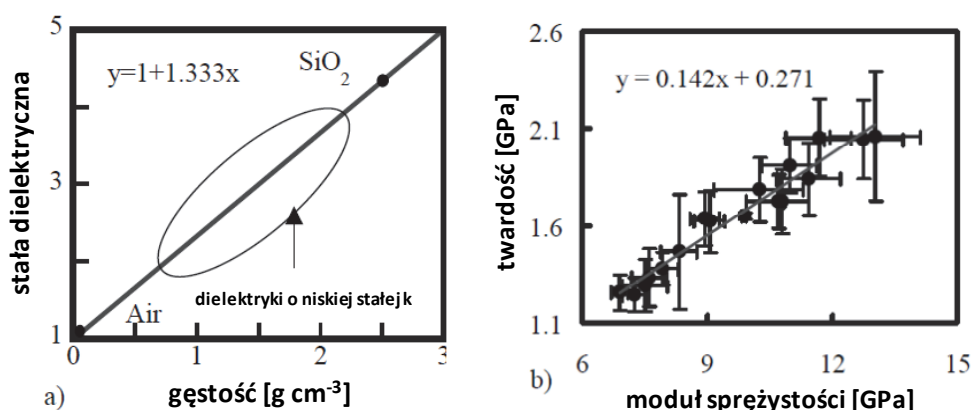
Rys. 21. Wpływ porowatości i średniej wielkości ziaren d ceramiki $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na twardość Vickersa (obciążenie 9,81 N) [Olszyna, 2001]

Okazuje się, że obecność nawet tak niewielkiej porowatości jak 1-2% ma duży wpływ na obniżenie twardości materiału, zmniejszając tę ostatnią nawet o 2-3 GPa (dla korundu). Równocześnie zmniejszenie, w wyżej opisanym materiale, rozmiaru ziaren z 5 do $0,5 \mu m$, mające na celu podwyższenie jego twardości nie jest wystarczające, aby zrekompensować negatywny wpływ porowatości. Oczywiście jest, że chcąc uzyskać wyniki pozbawione wpływu porowatości należy badać materiały o gęstości względnej nie mniejszej niż 99%. Nawet pojedyncze pory, a tym bardziej ich zgrupowania oraz inne defekty mikrostruktury, umiejscowione w obszarze działania wgłębnika, wpływają na sposób w jaki wgłębnik penetruje dany materiał. Już niewielka ilość porów wpływa na powstawanie odkształceń niesprężystych w okolicach działania wgłębnika twardościomierza. Powoduje to odchylenie wartości twardości od wartości rzeczywistej.

Porowatość może celowo zostać wprowadzona do materiału na etapie jego technologicznego projektowania. Ma to miejsce w przypadku wytwarzania w przemyśle elektronicznym niektórych elementów obwodów scalonych (IC), gdzie porowatość wprowadza się w celu obniżenia stałej dielektrycznej k . Niestety przy produkcji tych elementów pojawia się problem wytrzymałości materiału porowatego na ścieranie podczas jego miniaturyzacji.

W obwodach cyfrowych, dielektryki oddzielają części przewodzące od innych elementów układu. Wraz z postępującą miniaturyzacją, warstwy dielektryków stają się coraz cieńsze, co powoduje pojawianie się dodatkowych ładunków obniżających wydajność urządzeń. Zastąpienie stosowanych zwykle warstw SiO_2 dielektrykiem o tej samej grubości, ale o niższej stałej k , znacznie redukuje powstawanie pojemności „pasożytniczych”, umożliwiając jednocześnie szybsze przełączanie układów elektronicznych i lepsze odprowadzanie ciepła. Jedną z metod obniżenia stałej k materiałów dielektrycznych jest wprowadzenie do nich porów wypełnionych powietrzem. Stała dielektryczna SiO_2 wynosi 3,9; natomiast stała dielektryczna powietrza nieco ponad 1. W materiałach porowatych udało się uzyskać stałą dielektryczną niższą od 2,0. Inne metody polegają na domieszkowaniu SiO_2 fluorem, węglem, a także polimerami o właściwościach dielektryków (poliimidy, PTFE, silikony).

O wytrzymałości mechanicznej materiałów decydują cztery wzajemnie od siebie zależne czynniki: wytrzymałość na pękanie, moduł sprężystości, twardość oraz adhezja międzypowierzchniowa na granicy warstw [Volinsky, 2003]. W przypadku materiałów porowatych zauważono, że istnieje liniowa korelacja między modułem sprężystości a twardością. Ponadto stwierdzono, że pomiary modułu sprężystości metodą wgłębnikową w skali nanometrowej mogą być użyte do oszacowania stopnia porowatości powłoki.



Rys. 22. a) Stała dielektryczna w funkcji gęstości dielektryka, b) Moduł sprężystości i twardość dla warstw dielektryków o niskiej stałej k [Volinsky, 2003]

Szczegółowa analiza wpływu porowatości na właściwości mechaniczne materiałów o niskiej stałej dielektrycznej, obejmująca pomiary modułu sprężystości, twardości i odporności na pękanie jest tematem szeregu prac naukowych [Volinsky, Vella, 2003]. Celem tych prac jest ustalenie, na ile porowatość układu wpływa na niszczenie materiału z uwagi na jego obniżoną odporność mechaniczną. Porowatość ta powstaje przez wprowadzenie grup Si-CH_3 w miejsce wiązań Si-O-Si . Powoduje to tworzenie nanoporów o objętości odpowiadającej rozmiarom grupy $-\text{CH}_3$. Jest to o tyle istotne, że materiały te przechodzą szereg procesów polerowania chemicznego i mechanicznego, w czasie których nie mogą ulec zniszczeniu. Istotna jest zatem wytrzymałość tych materiałów na tarcie, które jest zależne od porowatości materiału. Korelacji porowatości z właściwościami mechanicznymi dielektryków można dokonać na podstawie pomiarów twardości i modułu sprężystości techniką wgłębnikową oraz technikami SEM i FIB. Zależności stałej dielektrycznej od gęstości (porowatości) oraz twardości od modułu sprężystości przedstawia rys. 22.

Techniki wgłębnikowe były również stosowane do charakteryzowania właściwości mechanicznych szkliv organiczno-krzemianowych (OSG) będących dielektrykami do zastosowań mikroelektonicznych [Vella 2002; Vella 2003]. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że porowatość w materiale może być mierzona ilościowo, poprzez pomiar właściwości mechanicznych z wykorzystaniem teorii perkolacji, która zakłada następującą zależność empiryczną:

$$E^*/E_0 = (1 - p^*/p_c)^f$$

gdzie: E^* – moduł sprężystości materiału badanego,

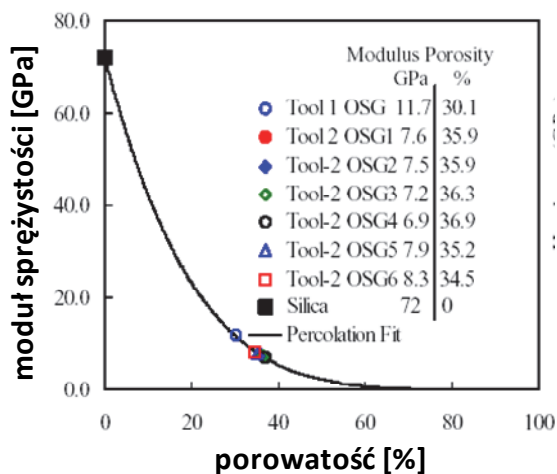
E_0 – moduł sprężystości idealnego tj. w pełni wypełnionego materiału,

p^* – porowatość materiału badanego,

p_c – próg perkolacji, w którym moduł sprężystości dąży do zera,

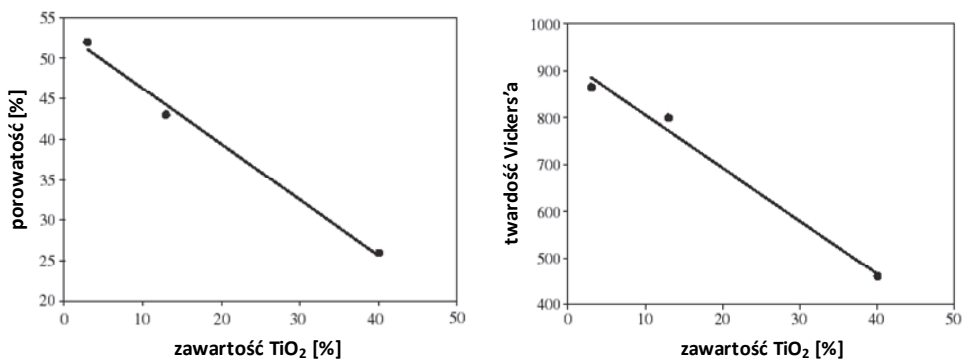
f – zmienna (dla przedstawionego eksperymentu wynosi 5,1).

Graficzną ilustracją przytoczonej teorii jest wykres, gdzie dla nieporowatej krzemionki spiekanej przyjęto $E_0 = 72$ GPa oraz odłożono wartości modułów szkliv organiczno-krzemianowych o różnej porowatości – rys. 23. W tym przypadku eksponent f wynosi 5,1.



Rys. 23. Moduł sprężystości w funkcji porowatości [Vella, 2002]

Wpływ porowatości na właściwości mechaniczne powłok dwufazowych tlenek glinu - ditlenek tytanu ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) na stali nierdzewnej AVESTA 253 MA był przedmiotem badań naukowych Habiba i współpracowników [Habib, 2006]. Powłoki wytworzone były metodą natryskiwania płomieniowego (FSD) w celu ochrony powierzchni metalu przed korozją galwaniczną. Wytworzono powłoki zawierające tlenek glinu i ditlenek tytanu o składzie procentowym odpowiednio: 97/3, 87/13, 60/40. Mierzono twardość oraz odporność na zużycie abrazyjne. Okazało się, że stosując metodę natryskiwania płomieniowego stopień porowatości w materiale zmniejsza się liniowo wraz ze wzrostem zawartości ditlenku tytanu – rys. 24.



Rys. 24. Porowatość i twardość powłoki kompozytowej tlenek glinu – ditlenek tytanu w funkcji zawartości procentowej ditlenku tytanu w powłoce [Habib, 2006]

Dzieje się tak, ponieważ wzrost zawartości ditlenku tytanu w nakładanym materiale powoduje obniżenie temperatury topnienia układu tlenek glinu – tlenek tytanu. Ułatwia to ruchy gazów w nakładanej powłoce ceramicznej, powodując obniżenie porowatości.

Również inne parametry, takie jak twardość i zużycie abrazyjne zależą od składu materiału i co za tym idzie od porowatości. Autorzy porównali odporność na zużycie wytworzonych powłok, zmierzoną eksperymentalnie, z wyrażeniem empirycznym:

$$WR_{abr} = C[(H^{1/2} K^{2/3})/(1+nP)]$$

gdzie: WR_{abr} – odporność na zużycie abrazyjne,

H – twardość,

K – odporność na pękanie,

P – porowatość,

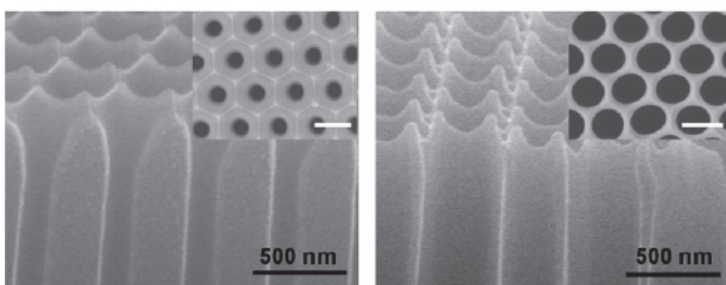
n – parametr określany eksperymentalnie,

C – stała.

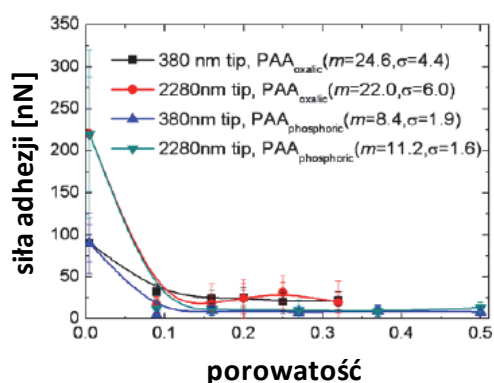
Nie znaleziono dobrej korelacji pomiędzy danymi eksperymentalnymi a wyrażeniem podanym powyżej. Znaleziono natomiast liniową zależność między odpornością na zużycie powłoki od jej twardości. Sugeruje to, że odporność na pękanie i porowatość praktycznie nie mają wpływu na odporność na zużycie abrazyjne powłok ceramicznych wytwarzanych i badanych w cytowanej pracy.

Badania zależności adhezji i tarcia w zależności od porowatości w tlenku glinu były przedmiotem badań Hwanga i współpracowników [Hwang, 2008]. Badania te odnoszą się do porowatego tlenku glinu otrzymywanego przez utlenianie anodowe. Jednak modele i wyniki prac można odnieść także do ditlenku tytanu. Oba tlenki mają nie tylko zbliżoną naturę fizykochemiczną, ale również podobną geometrię struktury porowatej. Obraz porowatej powłoki tlenku glinu będącej przedmiotem badań Hwanga przedstawia rys. 25.

Pomiar sił adhezji oraz tarcia wykonywany był za pomocą mikroskopu AFM z beleczką pomiarową o stałej sztywności $k = 0,6 \text{ Nm}^{-1}$, do której przymocowane były kulki SiO_2 o promieniu 380 nm i 2280 nm. Na rys. 26 można zaobserwować, że siły adhezji na powłoce porowatej są ok. 30 razy mniejsze od sił adhezji mierzonych na powłoce pozbawionej porów (w zależności od promienia sondy skanującej). Dalszy wzrost porowatości w niewielkim stopniu wpływa na zmiany siły adhezji.



Rys. 25. Obraz SEM powłok tlenku glinu otrzymywanego przez utlenianie anodowe o średnicy porów 159 nm (po lewo) i 372 nm (po prawo); odległość między porami 500 nm [Hwang, 2008]



Rys. 26. Zależność sił adhezji od porowatości tlenku glinu.
m – wartość siły adhezji dla poszczególnych próbek,
(σ) sigma – odchylenie standartowe [Hwang, 2008]

Aby wytłumaczyć obserwowane zjawisko, posłużono się teorią styku Hertza oraz teorią pomiaru twardości metodą wgłębnikową. Przyjmując do obliczeń powierzchni styku model kuli na powierzchni płaskiej, wyrażenie na promień styku "a" przyjmuje postać:

$$a^3 = 3PR/4K$$

gdzie: P – obciążenie,

R – promień kuli,

K – zredukowany wsp. sztywności zawierający moduły Younga i wsp. Poissona obu stykających się ciał.

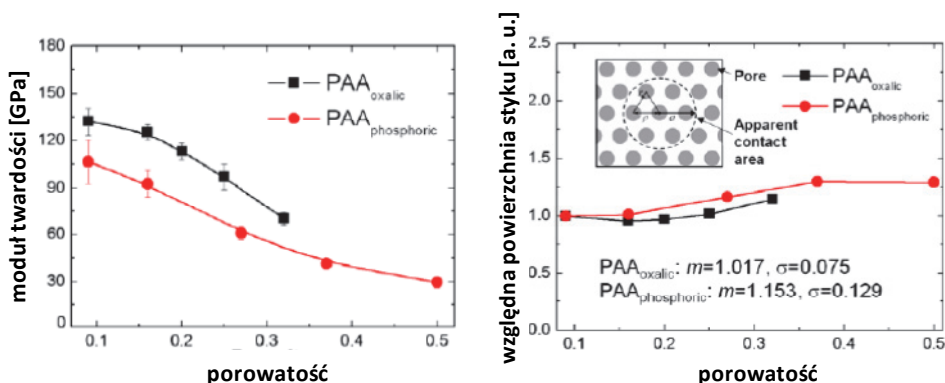
Po kolejnych przekształceniach uwzględniających parametry i współczynniki we wzorach na wgłębianie oraz łącząc teorię styku Hertza z teorią pomiaru twardości metodą wgłębnikową (szczegóły w cytowanej publikacji), autorzy otrzymali następujące wyrażenie:

$$A_r = \pi \hat{a}^2 - \left[\frac{\pi \hat{a}^2}{\sqrt{3}/4\rho^2} \right] \cdot \left[\frac{1}{2} \pi r^2 \right]$$

$$= \pi \hat{a}^2 \left[1 - \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{\rho} \right)^2 \right] = \pi \hat{a}^2 (1 - P)$$

gdzie: A_r – względna powierzchnia styku (*ang. relative contact area*),
 $\hat{a}$ – względny promień styku,
 P – porowatość.

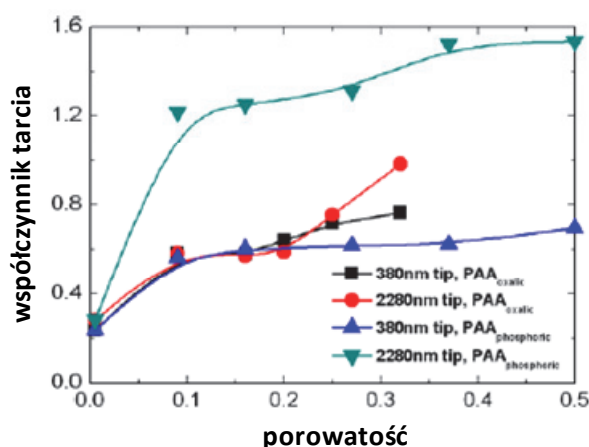
Jak widać, powierzchnia styku dla porowatego tlenku glinu otrzymywanego przez utlenianie anodowe silnie zależy od porowatości. Na rys. 27 przedstawiono moduł twardości i przybliżoną względną powierzchnię styku w funkcji porowatości. Moduł twardości dla porowatych powłok tlenku glinu otrzymywanych przez utlenianie anodowe silnie maleje wraz ze wzrostem porowatości. Względna powierzchnia styku natomiast wykazuje niewielkie oscylacje w funkcji porowatości, co odpowiada małym fluktuacjom obserwowanym dla sił adhezji mierzonych również w funkcji porowatości.



Rys. 27. Moduł twardości – (rys. lewy) oraz względna powierzchnia styku (rys. prawy) przybliżona przez teorie Hertza i wgłębiania w funkcji porowatości [Hwang, 2008]
PAA_{oxalic} or PAA_{phosphoric} – porous anodic alumina – tlenek glinu wytwarzany na drodze utleniania anodowego w obecności kwasów szczawiowego lub fosforowego

Na rys. 28 przedstawiono zmiany współczynnika tarcia w funkcji porowatości. Współczynnik tarcia rośnie nieliniowo wraz z porowatością z uwagi na chropowatość powierzchni i stykające się nierówności powierzchni. Wraz z rosnącą porowatością rośnie chropowatość powierzchni,

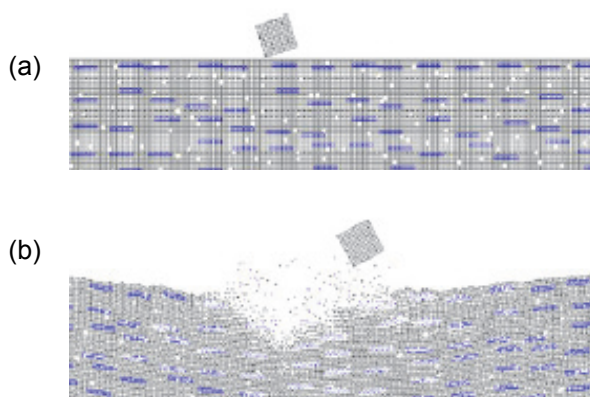
jak również zwiększa się powierzchnia styku pomiędzy dwoma oddziałującymi ciałami. Dzieje się tak ponieważ twardość materiału porowatego jest mniejsza od twardości powłoki litej. Zachowanie tarciove stykających się ciał zależy także od całości zjawisk mających miejsce w strefie styku, silnie wpływając na nieliniowy charakter przebiegu zmian wsp. tarcia. W przeprowadzonym eksperymencie skonfigurowany mikroskop AFM można porównać do urządzenia kula-tarcza, w którym na mierzone przebiegi tarciove silnie wpływała morfologia powierzchni, głównie poprzez obserwowany mechanizm stick-slip pomiędzy sondą mikroskopu AFM a powierzchnią porowatego tlenku glinu. Jak widać na rys. 28 dla różnej średnicy sondy mikroskopu AFM otrzymano podobne przebiegi, natomiast wartość wsp. tarcia zmienia się z uwagi na zmieniającą się powierzchnię styku.



Rys. 28. Zależność wsp. tarcia od porowatości dla różnych promieni sond skanujących [Hwang, 2008]

W literaturze dotyczącej wpływu porowatości na właściwości mechaniczne materiałów, w tym na tarcie i zużycie, znajdują się również prace o charakterze teoretycznym. Porowatość występuje często w wielu materiałach i jest zwykle generowana podczas ich wytwarzania, np. podczas wytopu metali i spiekania ceramiki czy kompozytów. Jej obecność wpływa szkodliwie na parametry materiału, co ilustruje wiele przykładów badań potwierdzających negatywny wpływ porowatości na właściwości materiału. Przykłady te można znaleźć w pracy Li i współautorów [Li, 2009]. W pracy tej autorzy cytują jednak również liczne wyniki innych

badań, w których pojawienie się porowatości przyczyniało się do poprawy właściwości materiałów, w tym do zwiększenia odporności na zużycie, co tłumaczy się zmniejszeniem ciśnienia w styku tarciovym i/lub zmniejszeniem odkształcenia plastycznego materiału w pobliżu porów. Ponadto pory mogą pełnić funkcję pułapki, do której dostają się produkty zużycia, redukując w ten sposób zużycie abrazyjne. W pracy Li i współautorów [Li, 2009], w celu wyjaśnienia przytoczonych sprzecznych danych eksperymentalnych dot. wpływu porowatości, przeprowadzono modelowanie obliczeniowe „*in silico*” wpływu porowatości na zużycie kompozytu, wykorzystując dwuwymiarowy model dynamiczny w mikroskali (*ang.* MSDM). Jako model zużycia wybrano zużycie erozyjne, w którym cząstki stałe węgla krzemu (SiC) uderzają o powierzchnię płaską i usuwają z niej część materiału. Do badań wybrano kompozyt składający się z miedzi (Cu) jako osnowy i węgla tytanu (TiC) jako wypełniacza w ilości 20% – rys. 29. Założono, że poziom porowatości wynosić będzie: 1%, 2%, 3%, 5% i 7%.



Rys. 29. (a) Schemat układu modelowego, dwuwymiarowego kompozytu TiC/Cu o poziomie porowatości 1% z cząstką powodującą erozję materiału zbudowaną z SiC, (b) Przekrój tego samego kompozytu po modelowaniu uderzeń 740 cząstek SiC pod kątem 20 stopni [Li, 2009]

W wyniku przeprowadzonych symulacji numerycznych okazało się, że porowatość nie zawsze wpływa szkodliwie na własności mechaniczne powłok. Mała ilość porów działa korzystnie na odporność erozyjną kompozytu Cu/TiC, gdyż absorbuje część energii uderzających cząstek i powoduje lepsze jej rozpraszanie. Początkowo, pojawienie się porowatości okazuje się zatem działać pozytywnie, lecz dalszy wzrost stopnia porowatości obniża odporność erozyjną materiału.

Korzystny wpływ porowatości nie jest obserwowany, kiedy frakcja objętościowa wypełniacza (TiC) zwiększa się np. z 20% obj. do 40% obj. Materiał taki wykazuje większą twardość, ale jest mniej wytrzymały, na co wpływa ciągliwość osnowy i słabsza siła wiązań międzyfazowych pomiędzy osnową a wypełniaczem. Materiał twardy jest również bardziej podatny na przenoszenie pęknięć z uwagi na słabą zdolność rozpraszania energii, co czyni go bardziej wrażliwym na defekty. W przypadku kompozytów zawierających 40% obj. TiC wzrost porowatości działa negatywnie na odporność erozyjną.

W badaniach okazało się również, że orientacja fazy rozproszonej (wzmacniającej) w materiale porowatym wpływa na jego odporność erozyjną. Równoległe ułożenie do płaszczyzny powierzchni kompozytu fazy wzmacniającej powoduje wyższą odporność erozyjną, podczas gdy prostopadłe ułożenie wykazuje niską odporność. Dzieje się tak dlatego, że faza wzmacniająca ułożona równoległe do płaszczyzny powierzchni może redukować bezpośrednie naprężenie osnowy spowodowane przez uderzającą cząstkę erozyjną. Pory leżące bezpośrednio pod fazą rozproszoną mogą w tym wypadku pomóc zaadsorbować energię uderzenia i zmniejszyć tym samym uszkodzenia fazy rozproszonej przez uderzenie, gdyż staje się ona mniej krucha. Natomiast w przypadku ułożenia prostopadłego fazy wzmacniającej do płaszczyzny powierzchni, prawdopodobieństwo styku cząsteczek powodujących erozję z osnową jest większe i w konsekwencji do osnowy mogą być wprowadzane większe naprężenia. W tym wypadku obecność porów pociąga za sobą dodatkowe naprężenia osnowy i co za tym idzie zwiększoną erozję w porównaniu z prostopadłym ułożeniem fazy wzmacniającej.

Negatywny wpływ porowatości ma miejsce również wtedy, kiedy siła oddziaływań pomiędzy osnową a wypełnieniem jest słaba. Odporność erozyjna jest wtedy niska i obecność porowatości wpływa wówczas na nią zawsze niekorzystnie.

I.4. Wzmocnienie wytrzymałości powłok poprzez zastosowanie zdyspergowanej fazy ceramicznej o rozmiarach nanometrowych

Materiały kompozytowe, zbudowane z co najmniej dwóch komponentów, odznaczają się zwykle lepszymi lub/i nowymi właściwościami

w porównaniu z materiałami, z których są zbudowane. Z tego powodu są one w centrum zainteresowań wielu grup badawczych. Dodatkowym atutem materiałów kompozytowych jest możliwość sterowania właściwościami zaprojektowanego i wytworzonego materiału. Zwłaszcza chętnie badane są tzw. nanokompozyty. Ich właściwości mechaniczne ulegają znacznej poprawie, jeśli rozmiary składników je budujących osiągają wymiary rzędu kilokudzieściu lub kilku nanometrów. Obecność zdyspergowanej fazy nanometrowej znacznie poprawia również właściwości tribologiczne materiału. Niestety, podobnie jak w przypadku porowatych powłok tlenku tytanu, istnieje niewiele prac dotyczących wpływu zdyspergowanej fazy o rozmiarze nanometrowym na właściwości tribologiczne powłok tlenku tytanu. Istnieją jednak prace o materiałach należących do grupy ceramicznych materiałów nanokompozytowych, które bardzo dobrze zilustrują wpływ fazy ceramicznej o rozmiarze nanometrowym na parametry mechaniczne i tribologiczne materiału. Będą także pomocne w interpretacji wyników uzyskanych w ramach prezentowanej rozprawy.

Typowym przykładem jest praca dot. powłok stopowych i nanokompozytowych zbudowanych z TiN, TiC, TiCN, TiAlN, CrN, Al₂O₃ i kombinacji tych materiałów, jak również powłok o właściwościach smarujących, takich jak DLC, WC/C i MoS₂ [Hauert i Patscheider, 2000].

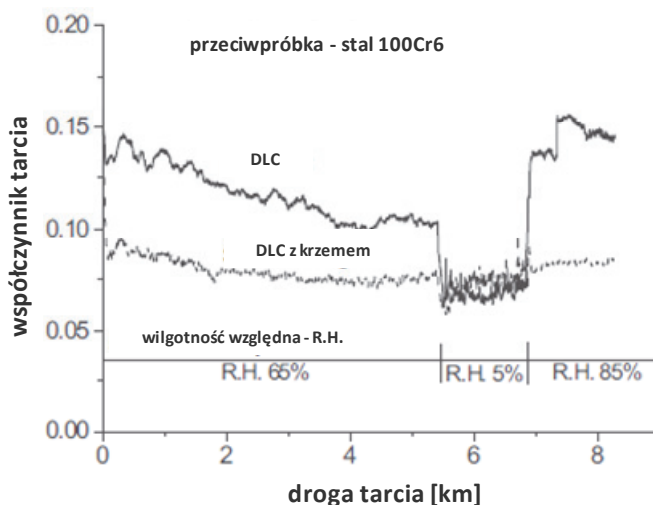
Możliwość zmiany takich właściwości powłok jak twardość, odporność na utlenianie w wysokich temperaturach czy własności chemiczne powierzchni daje wykorzystanie jednej z trzech metod łączenia składników w jednym materiale. Chodzi o wytworzenie powłoki w postaci: stopu, powłoki wielowarstwowej lub nanokompozytowej. Pociąga to za sobą zmianę energii powierzchniowej powłoki, jej właściwości katalitycznych, podatności na bioreakcje oraz szczególnie wpływa na procesy tarcia i zużycie powłoki. Schematycznie metody te przedstawia rys. 30.



Rys. 30. Schematyczna ilustracja struktur różnych typów powłok nanokompozytowych [Hauert i Patscheider, 2000]

I.4.1. Stopy

W układach będących stopami pojawienie się nowego składnika zawsze wpływa na ich właściwości tribologiczne. Dokładne oszacowanie tego wpływu nie zawsze jest możliwe. Dzieje się tak dlatego, że rzeczywista charakterystyka powłoki musi być przebadana w realnych warunkach tarcia. W układach tribologicznych wiele parametrów i właściwości, takich jak różne właściwości tarcia materiału przeciwpróbki, środowisko czy warunki testu, oddziałują między sobą w sposób nieliniowy i lokalnie różny. Uniemożliwia to teoretyczne określenie ostatecznego zachowania tribologicznego materiału. Ponadto, kiedy parametry powłoki ulegają polepszeniu poprzez zastosowanie stopu w określonych warunkach tribologicznych, to okazuje się, że w innych warunkach mogą wykazywać gorsze właściwości tribologiczne. Przykładem mogą być obserwacje zużycia powłok TiN, TiAlN, TiCN w procesie frezowania w testach prowadzonych w funkcji różnych prędkości. Rys. 31 ilustruje różne zachowanie tarcia powłok DLC w skojarzeniu tarcowym z przeciwpróbką ze stali 100Cr6 w zależności od warunków pomiaru i składu powłoki. Jak widać, współczynnik tarcia w normalnych warunkach wilgotności (R.H. 65%) może być zmniejszony przez dodanie krzemu do powłoki DLC.



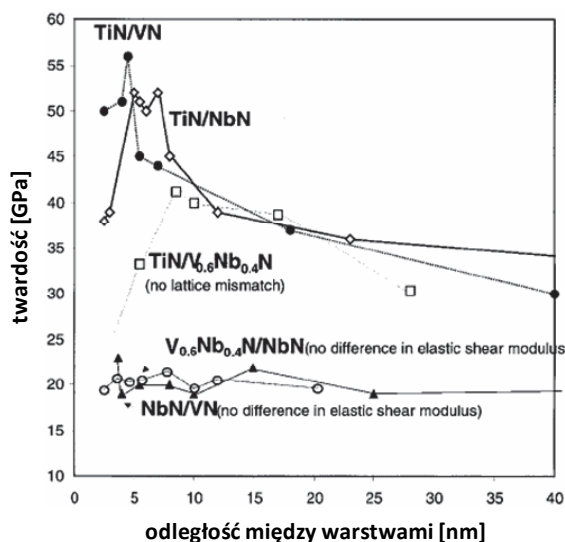
Rys. 31. Przebieg zmian współczynnika tarcia mierzony dla różnych wilgotności względnych w funkcji przebytej drogi na urządzeniu typu trzpień-tarcza. Pomiar wykonano dla pary tarcowej: powłoka DLC lub Si-DLC (zaw. Si = 5%) – stal 100Cr6 [Hauert i Patscheider, 2000]

I.4.2. Kompozyty wielowarstwowe

Kolejnym przykładem nanokompozytów są powłoki wielowarstwowe. Ich skład oraz budowę można łatwo kontrolować, zmieniając skład gazu zasilającego podczas nakładania powłoki techniką CVD lub używając różnych źródeł materiałów (*ang. targets*) w technice PVD. Pierwsze powłoki wielowarstwowe dostępne były komercyjnie od wczesnych lat 70. Całkowita grubość tych powłok wynosiła od 1 do 8 μm , zaś ilość warstw w powłoce wahała się w granicach od 3 do 20. W skład tych powłok wchodziło zwykle kilka warstw Al_2O_3 lub TiAlN ułożonych pomiędzy warstwami TiN , TiC i TiCN .

Wprowadzenie Al_2O_3 lub TiAlN powoduje polepszenie odporności powłoki na utlenianie w wysokich temperaturach poprzez wytworzenie na powłoce TiC lub TiN stabilnej powierzchniowej warstwy tlenkowej Al_2O_3 . Powłoki wielowarstwowe są również trwalsze mechanicznie. Propagacja pęknięć może być w takich powłokach zatrzymana lub odchylona na granicy faz lub w materiale bardziej miękkim. Również właściwości tribologiczne powłok jednowarstwowych i jednoskładnikowych typu TiC i TiN mogą być polepszone poprzez budowanie struktur wielowarstwowych. Powłoki wielowarstwowe, takie jak: TiN/TiC , TiN/TiC/BN , $\text{TiN/TiC/B}_4\text{C}$, TiN/TiVC/AlN i TiN/TiC/SiC zbudowane z 3-150 warstw wykazują niższy współczynnik tarcia i większą odporność na zużycie w zastosowaniach jako powłoki na narzędzia skrawające.

Twardość i inne właściwości powłok wielowarstwowych mogą być dodatkowo polepszone, gdy grubość każdej pojedynczej powłoki znajduje się w zakresie nanometrowym, dzięki pojawieniu się efektu supersieci. Wykazano, że jeżeli okres supersieci, tj. jeśli grubość pakietu biwarstwy wynosi ok. 5 nm, to twardość epitaksjalnych powłok typu TiN/VN i TiN/NbN wzrasta ponad dwukrotnie w porównaniu z materiałem bazowym. Przyczyną wzrostu twardości jest utrudniona migracja dyslokacji przez niekoherentną granicę międzyfazową, kiedy dwa materiały wykazują znaczne różnice w swych liniowych energiach dyslokacji. Ponieważ liniowa energia dyslokacji jest proporcjonalna do modułu ścinającego, głównym wymogiem zwiększenia twardości w tych powłokach jest zaistnienie różnicy w modułach sprężystości pomiędzy dwiema warstwami materiału. Rys. 32 przedstawia przebieg zmian twardości dla różnych kompozytów wielowarstwowych, w których poszczególne warstwy mają zbliżone lub różne moduły sprężystości. Dla warstw o zbliżonych modułach sprężystości zwiększenie twardości materiału nie jest obserwowane.

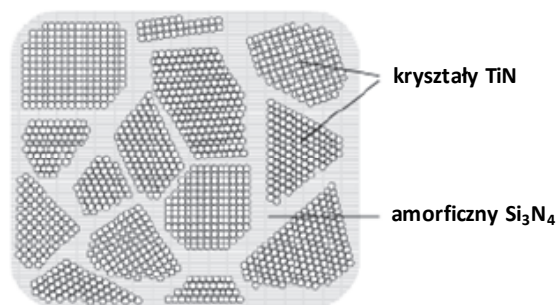


Rys. 32. Twardość w funkcji odległości między warstwami (*lattice period*) dla wielowarstwów: TiN/VN, TiN/NbN, TiN/V_{0.6}Nb_{0.4}N (brak niedopasowania sieci – *no lattice mismatch*) i dla Nb/VN (brak różnicy w sprężystym module ścinającym – *elastic shear modulus*) [Hauert i Patscheider, 2000]

I.4.3. Twarde powłoki nanokompozytowe

Podobnie jak w przypadku kompozytów wielowarstwowych, istnieje również możliwość wytwarzania izotropowych powłok nanokompozytowych. Składają się one z krystalicznego wypełniacza, o rozmiarze ziaren rzędu kilku nanometrów, rozmieszczonego w amorficznej matrycy. Dwa budujące nanokompozyt materiały, tj. faza krystaliczna i amorficzna są nakładane jednocześnie, przy czym warunkiem koniecznym separacji faz jest ich wzajemny brak rozpuszczalności. Jako przykład takiego kompozytu rozważmy układ TiN/Si₃N₄. Diagram fazowy Ti-Si-N nie wykazuje żadnej stabilnej fazy potrójnej w warunkach równowagi. Z tego powodu podczas dodawania krzemu w czasie deponowania powłoki TiN tworzy się układ dwufazowy TiN/Si₃N₄. Powłoki tego typu wytwarza się metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmowo (*PACVD*) stosując TiCl₄, SiCl₄ (lub SiH₄) i H₂ jako prekursory reakcji. Powłoki takie wykazują twardość na poziomie 60 GPa przy zawartości krzemu 15% (atomowo), przy czym sygnały mierzone techniką XRD pochodziły wyłącznie od TiN. Na tej podstawie oraz wykorzystując wyniki innych eksperymentów stwierdzono, że nanokompozyt składał się z krystalitów TiN o rozmiarze

4-7 nm (nc-TiN) otoczonych przez amorficzną matrycę Si_3N_4 (a- Si_3N_4). Model takiego nanokopozytu jest schematycznie ukazany na rys. 33.



Rys. 33. Model nanokompozytu składającego się z fazy nanokrystalicznej TiN osadzonej w amorficznej osnowie Si_3N_4 [Hauert i Patscheider, 2000]

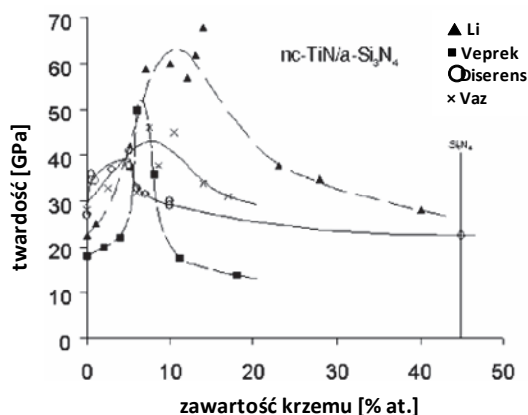
Hauert i Patscheider, powołując się na wyniki cytowanej pracy Vepřeka przytaczają wyniki pomiarów twardości powłoki nanokompozytowej nc-TiN/a- Si_3N_4 wynoszącej ponad 50 GPa przy zawartości krzemu 8% (atomowo), co odpowiada zawartości około 19% (atomowo) Si_3N_4 , minimalnej wielkości ziaren TiN i maksymalnej twardości 50 GPa. Wyniki te sugerują, że decydującą rolę w zmianach twardości materiału odgrywa powierzchnia międzyczazowa pomiędzy ziarnami krystalicznymi a fazą amorficzną. Największa twardość jest obserwowana dla powierzchni, dla której przypada największa frakcja krystalitów na jednostkę objętości. Twardość i rozmiar ziaren stanowią zatem wyraźną funkcję stężenia krzemu. Zjawisko to przedstawia rys. 34 porównujący wyniki różnych grup badawczych.

Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy publikacji ustalili następujące zasady, którymi należy się kierować przy projektowaniu nanokompozytów o ulepszonych właściwościach mechanicznych:

a/ jedna z faz musi być wystarczająco twarda, aby mogła przenosić obciążenie. Warunek ten spełniają azotki i węgliki metali przejściowych, a także tlenki pierwiastków niektórych grup głównych.

b/ druga z faz powinna wykazywać sprężystość strukturalną i zachowywać się jako faza łącząca nanokrystality. Do takich faz należą np. a- Si_3N_4 , a-C, a-C:H i inne.

c/ brak wzajemnej mieszalności obu faz jest warunkiem przedwstępnym zapewnienia ostrego przejścia właściwości sprężystych różniących jedną fazę od drugiej.



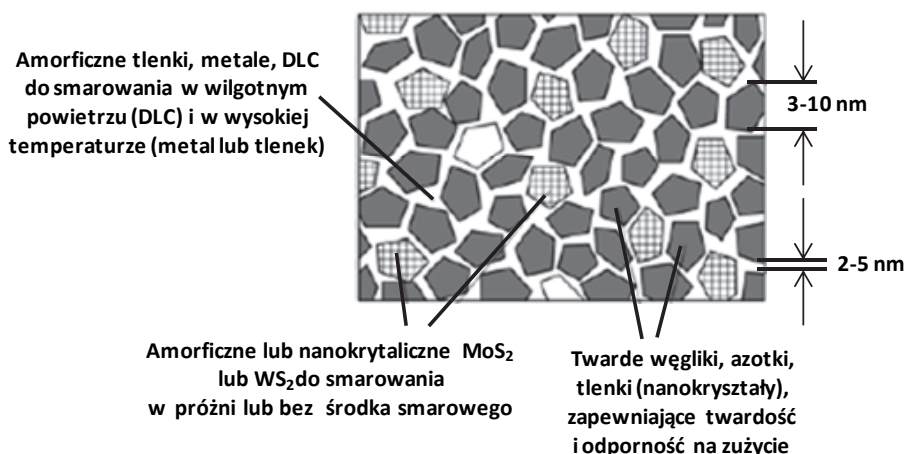
Rys. 34. Twardość nanokompozytu nc-TiN/a-Si₃N₄ w funkcji zawartości krzemu. Ciągłe linie odpowiadają eksperymentom przeprowadzonym z zastosowaniem metody PVD, linie przerywane odpowiadają powłokom wytwarzanym metodą PACVD. Maksymalna twardość obserwowane są dla zawartości Si od 5 do 12 % (atomowo) [Hauert i Patscheider, 2000]

Wnioski te można uzupełnić o rozważania dotyczące nanokompozytów zawartych w pracach Olszyny [Olszyna, 2001, 2004]. Wynika z nich, że wytrzymałość mechaniczną można zwiększyć na drodze modyfikacji struktury poprzez utrudnianie powstawania i ograniczania ruchliwości dyslokacji, a także hamowanie rozprzestrzeniania się istniejących w materiale mikropęknięć. Jednym ze sposobów jest zmniejszenie rozmiarów ziaren w materiale polikrystalicznym. Należy pamiętać również o tym, że w materiałach nanokrystalicznych o rozmiarze ziaren poniżej 10÷20 nm znaczenia zaczyna nabierać poślizg na granicach ziaren, co powoduje obniżenie twardości materiału. Olszyna opiera koncepcję supertwardych polikrystalicznych materiałów nanokrystalicznych na następujących założeniach:

- a/ wielkość możliwych wad strukturalnych generowanych podczas syntezy materiału zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem się wielkości ziaren,
- b/ amorfizacja struktury granic ziaren silnie osłabia aktywność dyslokacji w tym obszarze, utrudniając w ten sposób odkształcenie plastyczne.

Jako ilustrację rzeczywistego kompozytu spełniającego powyższe założenia autor przytacza przykład nanokrystalicznych azotków Me_nN z amorficzną granicą ziaren typu a-Si₃N₄ omawianą we wcześniejszych paragrafach.

Koncepcję materiałów nanokompozytowych rozszerzoną o kompozyty pozwalające na osiągnięcie niskiego tarcia i zużycia niezależnie od warunków środowiska pracy przedstawiono w opracowaniu Voevodina i Zabinskiego. [Voevodin, 2005]. Chodzi tu głównie o kompozyty nazywane „kameleonami”, gdyż ze względu na swoją budowę i skład zachowują odpowiednio niski współczynnik tarcia oraz wysoką odporność na zużycie bez względu na warunki środowiska pracy, tj. wysoka lub niska temperatura, suche lub wilgotne warunki pracy czy próżnia. Zmniejszenie rozmiarów poszczególnych faz w powłoce kompozytowej do kilku nanometrów, oferuje możliwość projektowania materiałów, które w literaturze opisuje się terminem „kameleon”. Termin ten należy rozumieć jako właściwość adaptowania zdolności powłoki do ochrony przed tarcieniem i zużyciem, poprzez zmianę właściwości chemicznych powierzchni oraz mikrostruktury kompozytu w odpowiedzi na zmieniające się środowisko pracy czy obciążenie, podobnie jak kameleon zmienia kolor skóry. Rys. 35 prezentuje schemat kompozytu typu „kameleon”. Jest to typ powłoki YSZ/Au/DLC/MoS₂ lub WC/DLC/WS₂, w których fazy amorficzną i twardą fazę nanokrystaliczną YSZ (tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru) lub WC zastosowano w celu zapewnienia optimum wytrzymałości mechanicznej. Natomiast nanokrystaliczne i amorficzne Au, MoS₂ i DLC dodano w celu dostosowania powstałej w czasie tarcia warstewki smarnej w styku tarciovym do pracy cyklicznej w warunkach środowiska suchego/wilgotnego i niska/wysoka temperatura.



Rys. 35. Schemat koncepcji powłoki nanokompozytowej wykazującej adaptacyjne właściwości tribologiczne typu kameleon [Voevodin, 2005]

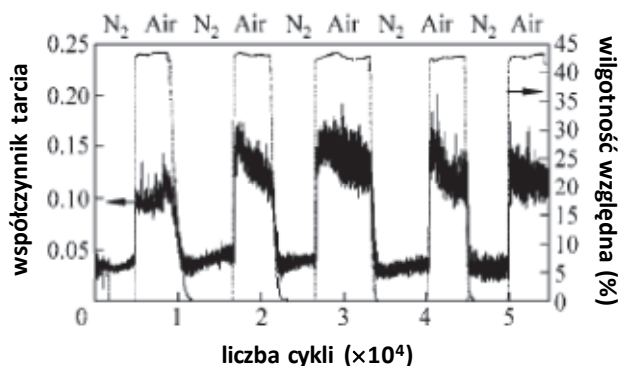
Zachowanie powłoki typu „kameleon” w warunkach tarcia można opisać następująco. Początkowo (tj. po wytworzeniu powłoki) wszystkie fazy smarujące (WS_2 lub MoS_2 , DLC, miękkie metale, tlenki), mające postać amorficzną bądź krystaliczną, są zamknięte w powłoce i odizolowane od środowiska. W momencie rozpoczęcia ruchu przeciwpróbki po powierzchni kompozytu, procesy zużycia powodują odsłanianie składników kompozytu na jego powierzchni. Jednocześnie siły nacisku i wyzwajające się w czasie tarcia ciepło wpływają na zmiany chemiczne i strukturalne w kompozycie.

W niskich temperaturach w środowisku wilgotnym tworzy się grafitopodobna warstewka przejściowa poprzez przemianę fazową $sp^3 \rightarrow sp^2$ w DLC. W efekcie prowadzi to do powstania krystalicznego grafitu, który zapewnia niski współczynnik tarcia μ (ok. $0,10 \div 0,15$) i znacznie obniża dalsze zużycie. W środowisku wilgotnym tworzenie warstewek przejściowych WS_2 i MoS_2 nie jest pożądane, gdyż wykazują stosunkowo wysoki współczynnik tarcia. Fazy te charakteryzują się również wysokim stopniem zużycia i wykazują tendencję do zbierania się w produktach zużycia w czasie tworzenia się przejściowej powłoki grafitopodobnej.

W środowisku suchym lub w próżni (w niskiej temperaturze) tworzy się przejściowa warstewka WS_2 lub MoS_2 na drodze przemieszczenia inkluzji tych materiałów z fazy amorficznej do fazy krystalicznej. Tarcie powoduje ułożenie materiału krystalicznego w taki sposób, że powierzchnie planarne wykazujące niskie tarcie układają się równolegle do powierzchni. Powoduje to osiągnięcie współczynnika tarcia na poziomie $\mu = 0,01$ i znacznej redukcji zużycia powłoki. W warunkach suchych występuje wysokie tarcie i zużycie z uwagi na brak, wnikaających między płaszczyzny grafitu, cząsteczek wody. W konsekwencji grafit, z poprzedniego cyklu tarcia prowadzonego w warunkach wilgotnych, jest usuwany w warunkach suchych albo pokrywany innym materiałem w czasie trwania pierwszych kilkuset cykli pracy układu. Rys. 36 przedstawia powtarzający się kilkakrotnie opisany powyżej proces dla powłoki YSZ/Au/DLC/ MoS_2 . W czasie tego procesu obserwowane jest przełączanie właściwości chemicznych tribowarstwy i odpowiedź we właściwościach tarciovych pomiędzy DLC w wilgotnych i MoS_2 w suchych warunkach pracy.

W podobny sposób powłoki typu YSZ/Au/DLC/ MoS_2 zachowują się w wysokich temperaturach, przy czym mechanizm ich działania jest nieco inny. W temperaturze powyżej $500^\circ C$ następuje dyfuzja miękkiego metalu z objętości powłoki kompozytu na jego powierzchnię i następnie

jego krystalizacja. W przypadku powłoki YSZ/Au/DLC/MoS₂ polega to na powstaniu w wysokich temperaturach łatwej do zdercia przejściowej powłoki ze złota i w konsekwencji smarowania ze współczynnikiem tarcia na poziomie 0,2. Kiedy temperatura w testach tarciovych spada do 25°C współczynnik tarcia pozostaje na tym samym poziomie [Voevodin, 2005].



Rys. 36. Zmiany współczynnika tarcia dla powłoki typu „kameleon” YSZ/Au/MoS₂/DLC w testach ze zmieniającą się cyklicznie wilgotnością. Odpowiedź tarciowa układu zmienia się w zależności od tego, czy składnikiem aktywnym w smarowaniu jest MoS₂ w suchym środowisku, czy też DLC w wilgotnym środowisku [Voevodin, 2005]

Wyniki prac na temat kompozytów typu kameleon przedstawione są w cytowanych pracach [Voevodin, 2005; Voevodin, 1999; Voevodin, 2000; Voevodin, Zabinski, 2005].

W kontekście przytoczonych rozważań nt. nanokompozytów można wnioskować, że w badaniach opisanych w niniejszej rozprawie, wprowadzenie dodatkowej fazy krystalicznej o rozmiarach nanometrowych do powłok TiO₂ powinno zwiększyć wytrzymałość materiału na zużycie poprzez zwiększenie jego twardości. Z przeglądu literatury wynika, że tego typu eksperymenty nie były prowadzone dla powłok ditlenku tytanu. Należy spodziewać się, że obniżenie zużycia w powłokach ditlenku tytanu będzie następowało raczej ze względu na samą obecność dodatkowej twardej fazy ceramicznej. Nie będzie natomiast obserwowane polepszenie właściwości tribologicznych powłoki spowodowane różnicami w modułach Younga obydwu faz. Różnice wynikające ze stopnia krystaliczności fazy rozproszonej i osnowy nie będą tu dominujące, gdyż ditlenek tytanu wygrzewany w 500°C i 1000°C występuje w formie krystalicznej – podobnie jak faza rozproszona.

I.5. Obniżenie oporów ruchu i swobodnej energii powierzchniowej poprzez modyfikację powierzchni

Powszechnie wiadomo, że jednym z efektywnych sposobów zmniejszenia oporów tarcia ślizgowego jest zastosowanie smarowania cieczą lub gazem, w których tarcie zewnętrzne ciał stałych zastąpione zostaje tarcie wewnętrzne (siły lepkości) substancji smarującej [Kula, 2000]. Przy tarcu granicznym opory tarcia i mechanizmy zużycia zależą od właściwości współpracujących warstw wierzchnich oraz zdolności cząsteczek medium smarującego do wytworzenia silnego połączenia sorpcyjnego z powierzchnią ciała stałego. Trwała i wytrzymała warstwa graniczna zabezpiecza pracujące powierzchnie przed bezpośrednim oddziaływaniem mechanicznym bądź adhezyjnym. Kluczowym zjawiskiem jest występowanie mechanizmu sorpcji molekuł organicznych na powierzchni ciała stałego. Przyjmuje się, że w przypadku molekuł środka smarowego baz olejowych w wyniku występowania indukowanych przez centra aktywne na powierzchni ciała stałego momentów dipolowych, powstaje obszar silnego uporządkowania cząsteczek cieczy. Właściwości zaadsorbowanej warstwy granicznej silnie wpływają na współczynnik tarcia i zużycie. Zwykle wykorzystuje się jednak dodatki smarne, których cząsteczki wykazują silne i trwałe momenty dipolowe pozwalające na tworzenie się na powierzchni ciała stałego trwałej warstwy ochronnej.

W badaniach tribologicznych prowadzonych w nanoskali, stosowanie ciekłych baz olejowych jako środka smarowego jest silnie ograniczone lub nawet niemożliwe ze względu na duży udział sił kapilarnych. Powodują one znaczny wzrost oporów ruchu. Czasami celowo dąży się do eliminowania ciekłych środków smarowych np. ze względu na ochronę środowiska. Problem ten można jednak rozwiązać poprzez stosowanie smarów stałych lub cienkich powłok samosmarujących, np. takich jak powłoki fluorowanych polietarów i związków innych typów wykorzystywanych np. do smarowania dysków twardych w komputerach (X-1P i jego pochodne). Można też zastosować takie materiały samosmarujące jak grafit, powłoki diamentopodobne, MoS_2 , WS_2 i wiele innych. Ideą niniejszej pracy było m.in. wytworzenie powłok składających się z cząsteczek organicznych naniesionych na ditlenek tytanu takimi metodami jak: metoda nakładania przez zanurzenie (DC), metoda samoorganizacji (SA),

metoda Langmuira-Blodgett (LB) oraz metoda nanoszenia z fazy gazowej. Metody te opisane są w części eksperymentalnej.

Powyższe procesy modyfikacji posłużyły wielu autorom do przeprowadzenia badań mających na celu zmianę właściwości fizykochemicznych materiałów ceramicznych, w tym ditlenku tytanu. Rozważając wpływ poszczególnych klas związków chemicznych na tarcie i swobodną energię powierzchniową można stwierdzić, że jednymi z najczęściej stosowanych są pochodne soli i kwasów dialkilo- (arylo-) ditiofosforowych. Są one znane jako związki obniżające siły tarcia. Zabezpieczają także przed zużyciem powierzchni współpracujących elementów. Z kolei pochodne silanowe zawierające perfluorowane łańcuchy węglowodorowe wpływają na zmianę swobodnej energii powierzchniowej, a w konsekwencji obniżają siły tarcia i powodują wzrost hydrofobowości powierzchni.

Wybór pochodnych O,O-diestrów kwasu dialkilditiofosforowego, w tym zwłaszcza jego soli z cynkiem, podyktowany był tym, że jest to znany dodatek wielofunkcyjny o działaniu przeciwtarciowym i przeciwzużyciowym. Do tej pory nie został on jednak użyty jako potencjalny środek smarujący w warunkach tarcia technicznie suchego w mikro- i nanoskali w postaci cienkich warstw organicznych. Wiele badań prowadzonych jest w makroskali w obecności baz olejowych i w większości przypadków na powierzchniach stalowych. Jednak to skład i struktura wytworzonej warstwy na poziomie nanometrowym wpływa na charakter i rodzaj przebiegów tarciovych. Jest to ważne ze względu na potencjalne zastosowanie tych środków do smarowania w układach nanometrowych, zwłaszcza w kontekście odpowiedzi na pytanie: czy kilkunanometrowej grubości warstwa dodatku zachowuje swoje właściwości tarciove na powłokach ceramicznych np. na ditlenku tytanu w badanym zakresie obciążeń, tj. kilkadziesiąt mN?

I.5.1. Modyfikacja powierzchni ditlenku tytanu dialkilditiofosforanami cynku (ZDTP)

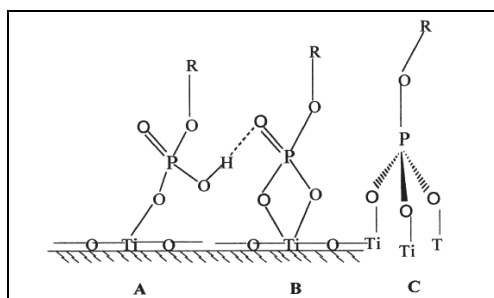
W literaturze występuje brak doniesień o zastosowaniu ZDTP do smarowania powierzchni ditlenku tytanu, nawet w obecności ciekłej bazy olejowej. Dlatego podjęcie tego tematu należy rozpatrywać jako innowacyjne.

Obecnie publikowane prace są źródłem informacji o mechanizmach powstawania i właściwościach tribowarstw, ale będących wynikiem

rozkładu i przemian tribochemicznych ZDTP w wyniku działania tarcia, głównie na powierzchniach stalowych.

Przykładem takiej pracy są badania topografii oraz właściwości nano-mechanicznych i tribologicznych warstw dialkilo- i diaryloditiofosforanów powstałych po testach tarciovych w oleju parafinowym [Graham, 1999]. Inne prace uwzględniają także wpływ działania wysokiej temperatury i ciśnienia w styku tarciovym oraz obecność innych substancji w bazie olejowej, takich jak dyspergatory i detergenty, na właściwości powstałej tribowarstwy [Smith, 1999]. Przedstawiany jest również wpływ materiału podłoża i parametrów testu tarciovego na strukturę i skład chemiczny tribowarstwy [Equey, 2008; Hsu, 2004; Ito, 2006; Li, 2007; Neville, 2007].

Na tym tle wyróżnia się praca, w której przedstawiono wyniki modyfikacji powierzchni ditlenku tytanu, otrzymanego metodą zol-żel, alkilofosforanami o różnej długości łańcucha węglowodorowego w cząsteczce [Chen, 2001]. Jako modyfikatory użyto di-(2-etyloheksylo)fosforan (DEHP), ester kwasu *n*-dodecylofosforowego (DPAE), ester kwasu *n*-heksadecylofosforowego (HPAE) oraz kwas *n*-oktadecylofosforowy (OPAE) – rys. 37. Cząsteczki te wykazywały zdolność samoorganizacji na powierzchni ditlenku tytanu. Wytworzenie warstw samoorganizujących tych związków spowodowało znaczne zwiększenie hydrofobowości powierzchni – większe wartości kątów zwilżania powierzchni przez wodę dochodzące do 104° – rys. 38.

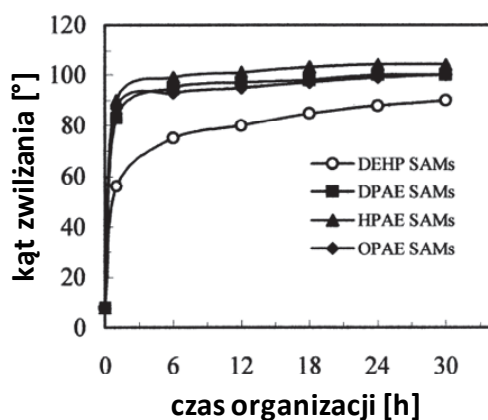


Rys. 37. Schemat budowy monowarstwy monoalkilofosforanów na powłoce ditlenku tytanu [Chen, 2001]

Badania XPS wykazały natomiast, że monoalkilofosforany są chelatowane za pomocą jednego, dwóch lub trzech wiązań koordynacyjnych z atomem Ti z powierzchni ditlenku tytanu. Ponadto wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego cząsteczek monoalkilofosforanów zmniejsza

się udział jednego wiązania koordynacyjnego (międzycząsteczkowego) na korzyść dwóch pozostałych wiązań (wiązania cząsteczki z powierzchnią). Skutkuje to lepszą stabilnością i większym stopniem uporządkowania warstw wytworzonych z cząsteczek o dłuższych łańcuchach alkilowych.

Współczynniki tarcia zmierzone w makroskali przy obciążeniu 0,5 N dla przeciwpróbki Si_3N_4 zależą od długości łańcucha i zmniejszają się wraz z jego długością, odpowiednio od $\mu = 0,16$ dla „czystego” TiO_2 , do $\mu = 0,10$ dla alkilofosforanu o 18 atomach węgla w cząsteczce.



Rys. 38. Kąty zwilżania przez wodę monowarstw alkilofosforanów na powłoce ditlenku tytanu w zależności od czasu organizacji cząsteczek [Chen, 2001]

Podobne badania warstw dodecylofosforanu (DDPO_4) i 12-hydroksy-dodecylofosforanu (HO-DDPO_4) prowadzono na powłokach tlenkowych, takich jak Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 oraz TiO_2 wytworzonych na szkło [Hofer, 2001]. Proces samoorganizacji prowadzono przez 48 h. Uzyskane monowarstwy charakteryzowały się dużą hydrofobowością, o czym świadczą duże kąty zwilżania powierzchni przez wodę wahające się w granicach 110° - 115° . W przeciwieństwie do wymienionych tlenków, kąty zwilżania mierzone na modyfikowanej w tych samych warunkach powłoce SiO_2 wynosiły zaledwie 10° . Wskazuje to na brak stabilnej warstwy alkilofosforanów na powierzchni krzemionki, spowodowany dużo mniejszym powinowactwem fosforanów do Si(IV) w przeciwieństwie do Al(III) , Ti(IV) , Nb(V) i Ta(V) , które wykazują skłonność do tworzenia silnych kompleksów z fosforanami. Powyższe przykłady odnoszą się do warstw wytwarzanych z wykorzystaniem zjawiska smoorganizacji.

Alternatywną metodą jest zastosowanie techniki Langmuira-Blodgett, w której kwas eikozylkarboksylowy (RC) i eikozylfosfonowy (RP) deponowano na podłoża ze srebra i złota, przewodzącego fluorowanego szkła domieszkowanego tlenkiem cyny oraz na podłożę z ditlenku tytanu [Marguerettaz, 1997]. Na podstawie kształtu izoterm, tj. zależności ciśnienia powierzchniowego od pola powierzchni przypadającej na jedną cząsteczkę zmierzono, że cząsteczka RP zajmuje na podłożu z ditlenku tytanu pole powierzchni od 2,0 do 2,3 nm² w zależności od pH i dodatku jonów Cd²⁺. Badania pochodnych kwasu RP na powierzchni ditlenku tytanu prowadzone były w celu optymalizacji nanokrystalicznych ogniw słonecznych i efektów elektrochromowych opartych na nanostrukturalnych powłokach TiO₂ modyfikowanych cząsteczkami pochodnych kwasu fosfonowego pełniących funkcję łączników.

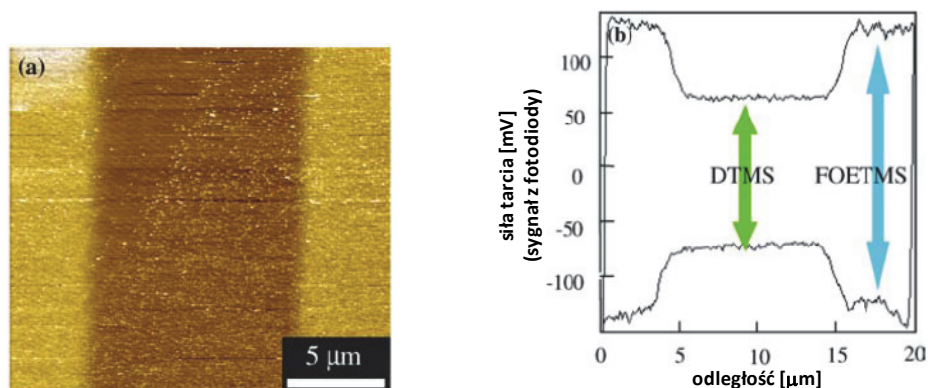
1.5.2. Modyfikacja ditlenku tytanu związkami fluoroorganicznymi z fazy gazowej

Analiza literatury wskazuje na możliwość modyfikacji w fazie gazowej powierzchni powłok różnych materiałów. Największe znaczenie mają modyfikacje przeprowadzone w celu obniżenia swobodnej energii powierzchniowej, zmniejszenia współczynnika tarcia, a także zmiany zwilżalności powierzchni. Modyfikatorami powierzchni, za pomocą których można uzyskać powyższe efekty są związki z grupy fluoroalkilosilanów. Można je deponować na podłożę bezpośrednio z fazy gazowej.

Typowym przykładem tego typu badań jest praca Ishidy [Ishida, 2005]. Mierzono siły tarcia monowarstw alkilosilanów i fluoroalkilosilanów mających różne długości łańcucha, wytworzonych na podłożu krzemowym w procesie chemicznej adsorpcji z fazy gazowej (CVA). Uzyskano mniejsze siły tarcia na podłożach zmodyfikowanych monowarstwami organosiloksanowymi niż na podłożu krzemowym. Ustalono także, że bardziej odporne na zużycie są powłoki modyfikowane organosiloksanami o dłuższych łańcuchach w cząsteczce, w przeciwieństwie do tych mających krótsze łańcuchy. Na rys. 39 przedstawiono przykładową mapę sił tarcia oraz odpowiadającą jej pętlę tarciovą dla monowarstw:*n*-dodecylotrimetoksylan/perfluoro-oktyloetyltrimetoksylan (odpowiednio: DTMS/FOETMS).

Wychylenia boczne beleczki pomiarowej AFM rejestrowane jako większa wartość napięcia na fotodiodzie odpowiadają obszarom o większych siłach tarcia (większa odległość między gałęziami w pętli

tarciowej – jaśniejszy obraz na obrazie LFM). Na rys. 39 ciemniejszy obraz odpowiada monowarstwie DTMS wykazującej mniejsze siły tarcia niż to ma miejsce w przypadku monowarstwy FOETMS – jasny obszar na obrazie.



Rys. 39. Mapa sił tarcia LFM (a) oraz pętla tarcia (b) dla powierzchni krzemu zmodyfikowanej DTMS i FOETMS [Ishida, 2005]

Podobnym przykładem badań zmierzających do zwiększenia hydrofobowości powierzchni metodą modyfikacji z fazy gazowej jest praca Tady i Nagayamy [Tada, 1994]. Metodę tę użyto w celu zmniejszenia swobodnej energii powierzchniowej porowatych podłoży szklanych po zastosowaniu jako modyfikatora (heptadekafluorodecylo-) trichlorosilanu. Wykazano, że szkło porowate, wykorzystywane w optyce ze względu na niski współczynnik załamania światła, po modyfikacji wykazuje obniżenie swobodnej energii powierzchniowej, co pociąga za sobą zmniejszenie sił adhezji. Modyfikacja miała na celu uodpornienie szkła na zabrudzenia i zwiększenie właściwości antyodbiciowych powierzchni szklanych stosowanych w kolektorach, ogniwach słonecznych, ekranach komputerów itp. Wykazano również, na podstawie badań FT-IR, że cząsteczki fluorochlorosilanu zakotwiczą się końcowymi grupami funkcyjnymi do powierzchni szkła, wykorzystując istniejące na jego powierzchni izolowane grupy -OH.

W literaturze dostępne są również wyniki badań warstw alkilosilanów i fluoroalkilosilanów, które deponowano lub modyfikowano z użyciem promieniowania UV. Takahara i współpracownicy [Takahara, 2003] wytworzyli na drodze chemisorpcji monowarstwę składającą się z kilku różnych klas alkilosilanów i fluoroalkilosilanów na podłożu z krzemu z zastosowaniem ultrafioletowego promieniowania próżniowego (VUV)

o długości fali $\lambda = 172$ nm. Monowarstwy te dodatkowo zawierały grupy funkcyjne pozwalające na zmianę właściwości powierzchni umożliwiające dołączenie innych cząsteczek. Wynikiem modyfikacji była kontrolowana i selektywna powierzchniowo (tj. występująca na określonym obszarze) zmiana natury powierzchni, obejmująca takie jej właściwości jak swobodna energia powierzchniowa, nanostruktura i skład chemiczny.

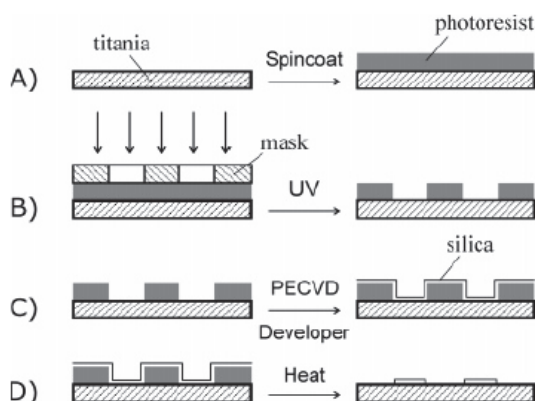
Podobnie Hozumi i współpracownicy przeprowadzili chemiczną modyfikację powierzchni z fazy gazowej (CVSM) z użyciem promieniowania UV [Hozumi, 1999]. Fluoroalkilosilany adsorbowano chemicznie na krzemie, który wcześniej naświetlano w powietrzu promieniami UV ($\lambda = 172$ nm) celem wygenerowania powierzchniowych grup -OH. Wyznaczono grubość, zwilżalność, właściwości chemiczne i morfologię warstw fluoroalkilosilanów za pomocą elipsometrii, pomiaru kąta zwilżania dla wody, XPS i AFM.

Wytwarzając na powłoce obszary o różnym składzie chemicznym poprzez modyfikację powierzchni związkami z grupy fluoroalkilosilanów nanoszonych techniką CVD (w połączeniu z wygrzewaniem lub działaniem promieniowania UV), możliwe jest otrzymywanie powłok ze strefami charakteryzującymi się kontrastem w zwilżalności powierzchni. Są to powłoki, w których występują jednocześnie obszary hydrofilowe i hydrofobowe [Kanta, 2005; Tadanaga, 2000].

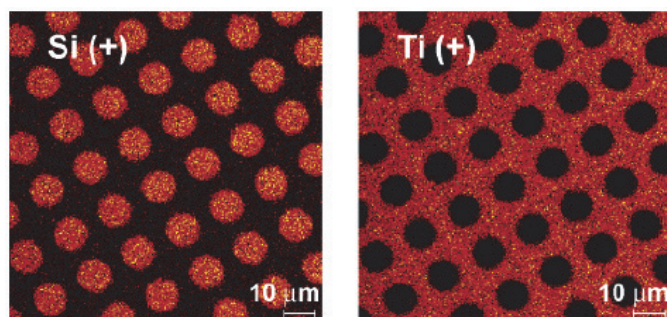
Przykładem tego typu badań jest praca Kanty i innych [Kanta, 2005], w której na podłożu z ditlenku tytanu naniesiono odizolowane od siebie "wyspy" ditlenku krzemu. Projektując tego typu powłoki, przewidziano wykorzystanie różnic w zwilżalności powierzchni obu tlenków po ich ekspozycji w promieniowaniu UV oraz po wygrzewaniu w wysokiej temperaturze. Powierzchnie ditlenków krzemu i tytanu ulegają po czyszczeniu ponownemu zanieczyszczeniu, jeśli są pozostawione w atmosferze otoczenia. Zanieczyszczenie powierzchni TiO_2 następuje szybciej. Stosując światło UV, można efektywnie usunąć te zanieczyszczenia z uwagi na fotokatalityczne właściwości TiO_2 . Wpływ naświetlania promieniowaniem UV na zwilżalność powierzchni SiO_2 jest mniejszy niż w przypadku powierzchni TiO_2 . W wysokiej temperaturze następuje stopniowe usuwanie powierzchniowych grup hydroksylowych. Powierzchnia SiO_2 staje się umiarkowanie hydrofobowa (kąt zwilżania dla wody 40°), natomiast powierzchnia TiO_2 pozostaje całkowicie hydrofilowa (pełna zwilżalność). Różnice te wykorzystano do zaprojektowania powłoki o obszarach charakteryzujących się różną zwilżalnością. Tak wytworzoną powierzchnię

modyfikowano fluoroalkilotrimetoksylanem. Następnie, wykorzystując fotokatalityczne właściwości ditlenku tytanu, fluoroalkilotrimetoksylan został selektywnie usunięty z jego powierzchni. Na materiale tego typu woda otacza hydrofobowe zmodyfikowane fluoroalkilotrimetoksylanem wyspy SiO_2 , zwilżając jedynie hydrofilowy TiO_2 . Etapy wytwarzania powłok charakteryzujących się różnicą w zwilżalności przedstawia rys. 40.

Różnice w składzie chemicznym powłoki potwierdzono wykonując pomiary z wykorzystaniem spektrometrii mas jonów wtórnych z analizą czasu ich przelotu (ToF-SIMS) – rys. 41. Pomiary te uwiaryściły regularne i symetryczne wysepki o średnicy $10\ \mu\text{m}$ zbudowane z SiO_2 , otoczone materiałem zbudowanym z TiO_2 .



Rys. 40. Etapy tworzenia powierzchni z obszarami o różnej zwilżalności
A – wytworzenie powłoki światłoczułej na ditlenku tytanu; B – naświetlanie UV przez maskę; C – wspomaganie plazmowo osadzanie z fazy gazowej SiO_2 ; D – usunięcie termiczne warstwy fotoczułej [Kanta, 2005]



Rys. 41. Mapa składu chemicznego powłoki - jonów dodatnich Si^+ ($m/z = 28$) i Ti^+ ($m/z = 47$) wykonana techniką ToF-SIMS. Mapa przedstawia okrągłe wysepki SiO_2 na podłożu TiO_2 [Kanta, 2005]

Podobne badania powłok o charakterze hydrofilowo-hydrofobowym przedstawił Tadanaga [Tadanaga, 2000, Tadanaga-2, 2000]. W wyniku zastosowania jako podłoża tlenków tytanu i glinu oraz poddając je następnie wygrzewaniu, naświetlaniu promieniowaniem UV i modyfikując fluoroalkilotrimetoksylanem, otrzymano na powierzchni powłoki dwa typu obszarów wykazujących charakter hydrofilowy lub hydrofobowy.

Innym przykładem zastosowania związków fluorowych jest ochrona stali przed korozją. Polega ona na wytworzeniu na stali powłoki TiO_2 , a następnie zmodyfikowanie jej warstwą fluoroalkilosilanów [Shen, 2005; Shen-2, 2005]. Powierzchnię stali 316L pokryto metodą przez zanurzenie nanocząstkami TiO_2 wytworzonymi metodą zol-żel. Następnie powłokę modyfikowano fluoroalkilosilanem typu FAS-13 $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$. Przeprowadzone badania elektrochemiczne wykazały zwiększoną odporność stali pokrytej zmodyfikowanym ditlenkiem tytanu na korozję w porównaniu do stali niemodyfikowanej.

Szczegółowe informacje dotyczące modelowych oddziaływań takich cząsteczek jak woda, środki silanizujące, tetraetoksylan oraz fluoroalkilosilany z powierzchnią rutylu TiO_2 (110), badanych z wykorzystaniem głównie takich technik pomiarowych jak desorpcja kontrolowana programowaną temperaturą (TPD), rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS) i dyfrakcja elektronów o niskiej energii (LEED), zostały zaprezentowane w pracach Gamble'a i współpracowników [Gamble, 1993, 1995, 1996, 1998; Hugenschmidt, 1994].

1.5.3. Modyfikacja ditlenku tytanu związkami zawierającymi grupy poli(oksyetylenowe)

Modyfikację powierzchni związkami zawierającymi grupy poli(oksyetylenowe) przeprowadza się głównie w celu podniesienia poziomu biokompatybilności materiałów nimi pokrytych. Poli(glikol etylenowy) jest szeroko stosowany w celu polepszenia biokompatybilności ciał obcych w zastosowaniach *in vivo* i *ex vivo* z uwagi na niską toksyczność i niską immunogenność. Celem niniejszej pracy nie jest opracowanie skutecznych metod wytwarzania i badań warstw wierzchnich przeznaczonych na implanty medyczne. Zasadne wydaje się natomiast podjęcie badań właściwości tribologicznych prostych układów, takich jak powłoki ditlenku tytanu pokryte związkami poli(oksyetylenowymi). Badania tarciove takich układów należy traktować jako wstępne i modelowe.

Reakcja organizmu ludzkiego na obecność implementowanego materiału jest bardzo złożona. Wraz z pojawieniem się w organizmie ludzkim ciała obcego, np. implantu, następuje aktywacja układu odpornościowego organizmu. Objawia się ona adsorpcją białek i adhezją płytek krwi. Adsorpcja białek jest początkowym etapem serii zdarzeń prowadzących do stanów zapalnych i zakrzepowych. W konsekwencji obniżona zostaje zdolność osteointegracji implantu, czyli zrostu tkanki kostnej z powierzchnią implantu. Pojawia się zatem potrzeba zaprojektowania i wytworzenia biomateriałów odpornych na osadzanie się białek odpowiedzialnych za obniżenie biokompatybilności powierzchni implantu. Jedną z możliwych do zastosowania w tym przypadku metod jest modyfikacja powierzchni implantów związkami zawierającymi grupy poli(oksyetylenowe) $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$. Jak wykazują liczne badania, związki te sprzyjają biointegracji implantów poprzez obniżenie oddziaływań z białkami organizmu [McLean 2005, Zhang 2001, Huang 2002, Kenausis 2000]. Na tle opublikowanych dotychczas prac widać, że zostało osiągnięte pewne optimum w dążeniu do poprawy właściwości biologicznych i mechanicznych powierzchni. Pozostaje jednak do wyjaśnienia kwestia odporności materiałów pokrytych grupami poli(oksyetylenowymi) na zużycie przez tarcie. Dlatego celowe jest podjęcie badań zmierzających do ustalenia, w jaki sposób zastosowana modyfikacja powierzchni ditlenku tytanu wpływa na jej topografię oraz odporność na zużycie ścierne.

Wyróżnić możemy dwie główne metody modyfikacji powierzchni związkami zawierającymi grupy poli(oksyetylenowe). Najprostszą, ale jednocześnie najmniej efektywną metodą modyfikacji, jest fizyczna adsorpcja polimeru bezpośrednio na powierzchni substratu. W tym przypadku białka znajdujące się w płynach biologicznych mogą z łatwością wypierać cząsteczki modyfikatora zaadsorbowane na powierzchni. Lepsze rezultaty modyfikacji otrzymuje się przy wykorzystaniu kopolimerów blokowych zawierających poli(tlenek etylenu) PEO czy też poli(glikol etylenowy) PEG. W tym przypadku utworzenie wiązania kowalencyjnego między pochodną PEO a substratem wymaga obecności grup funkcyjnych na powierzchni substratu. Większość prac dotyczy modyfikacji powierzchni stalowych. Mało jest natomiast doniesień o modyfikacji ditlenku tytanu.

Przykładem modyfikacji powierzchni z wykorzystaniem kopolimeryzacji szczepionej z makromonomerem zawierającym PEO i jednoczesnym wytworzeniem trwałych wiązań między łańcuchem głównym polimeru

a podłożem jest praca Zhanga [Zhang, 2001]. Przeprowadzono modyfikację folii ze stali nierdzewnej (SS) o grubości 0,05 mm za pomocą metakrylanu metoksy- poli(glikolu etylenowego) PEGMA. Wytworzono trwałe i stabilne warstwy polimeru związane kowalencyjnie z powierzchnią stali nierdzewnej. Wykazano również, że zmodyfikowane powierzchnie obniżały adsorpcję białek.

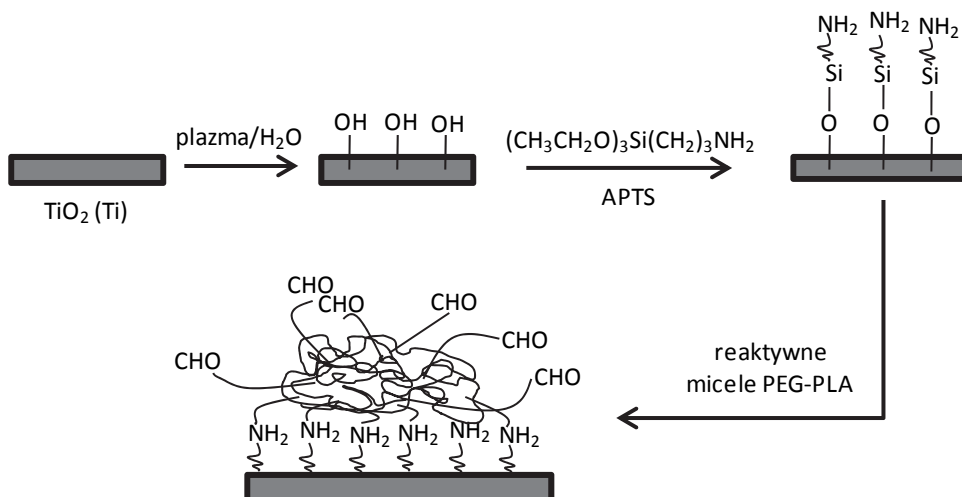
Podobne wyniki badań powierzchni odpornych na osadzanie się białek, takich jak fibrynogen i albumina serum ludzkiego przedstawiono w pracy Freij-Larssona [Freij-Larsson, 1996]. W tym przypadku podłoże stanowiła płytka krzemowa z wytworzoną na drodze utleniania termicznego warstwą tlenku o grubości ok. 30 nm. Podłoża modyfikowane były czterema różnymi polimerami:

a) kopolimerem blokowym Pluronic PE9400 (PE94) typu ABA, w którym blokiem środkowym "B" jest poli(tlenek propylenu), natomiast blokami zewnętrznymi "A" poli(tlenek etylenu),

b) trzema kopolimerami szczepionymi. W jednym z nich, łańcuchem głównym był kopolimer metakrylanu metylu z metakrylanem metoksyłu, natomiast w dwóch pozostałych kopolimer styrenu z akrylamidem o różnych masach cząsteczkowych.

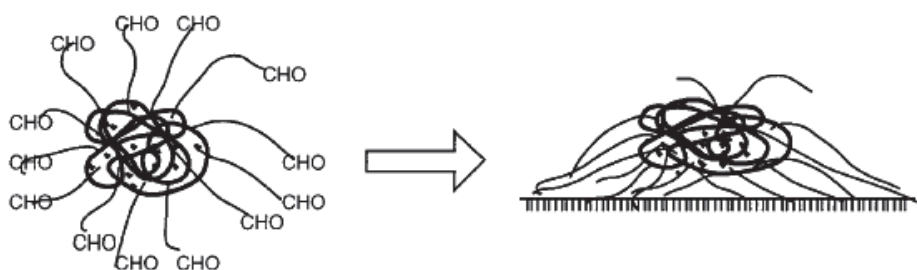
Oprócz wymienionych przykładów modyfikacji powierzchni stalowych i krzemowych, również ditlenek tytanu jest poddawany modyfikacjom kopolimerami micelnymi zawierającymi poli(tlenek etylenu).

Mechanizm adsorpcji miceli kopolimeru poli(glikolu etylenowego) z kwasem poli(DL-mlekowym) PEG-PLA na sfunkcjonalizowanej powierzchni ditlenku tytanu został opisany przez Huang [Huang, 2002]. Powłokę TiO_2 o grubości ok. 20 nm napyłono na płytkę krzemową metodą rozpylania magnetronowego, a następnie oczyszczono za pomocą plazmy w obecności pary wodnej, w celu utworzenia grup $-\text{OH}$ na jej powierzchni. Tak przygotowaną powierzchnię poddano reakcji z 3-aminopropylotrietoksylsilanem (APTES) oraz wygrzewano w temperaturze 100°C w ciągu jednej godziny. Następnie powłoki TiO_2 modyfikowano w micelnym roztworze aldehydu PEG-PLA w roztworze NaH_2PO_4 z dodatkiem NaCNBH_3 . W czasie modyfikacji następowała reakcja między znajdującymi się na zmodyfikowanej APTS-em powierzchni ditlenku tytanu grupami $-\text{NH}_2$ a grupami aldehydowymi pokrywającymi zewnętrzną powłokę miceli PEG-PLA – rys. 42.



Rys. 42. Przykład modyfikacji powierzchni TiO_2 z zastosowaniem reaktywnych micel PEG-PLA [Huang, 2002]

Micelle w roztworze wodnym mają kształt kłęбка i składają się z hydrofobowego rdzenia PLA oraz hydrofilowej powłoki PEG pokrytej grupami aldehydowymi. Średnica micel w roztworze koloidalnym, mierzona techniką dynamicznego rozpraszania światła DLS, wynosi ok. 30 nm. Natomiast kształt kowalencyjnie związanych z podłożem miceli jest inny niż ten w roztworze ze względu na reakcje grup aldehydowych z grupami aminowymi znajdującymi się na powierzchni ditlenku tytanu – rys. 43. Deformacja miceli powoduje, że zajmują one większą powierzchnię w porównaniu z micelami sferycznymi. W zależności od stopnia upakowania, gęstość powierzchniowa miceli na powierzchni TiO_2 po uprzedniej silanizacji wynosiła od 90 ng/cm^2 do 158 ng/cm^2 .

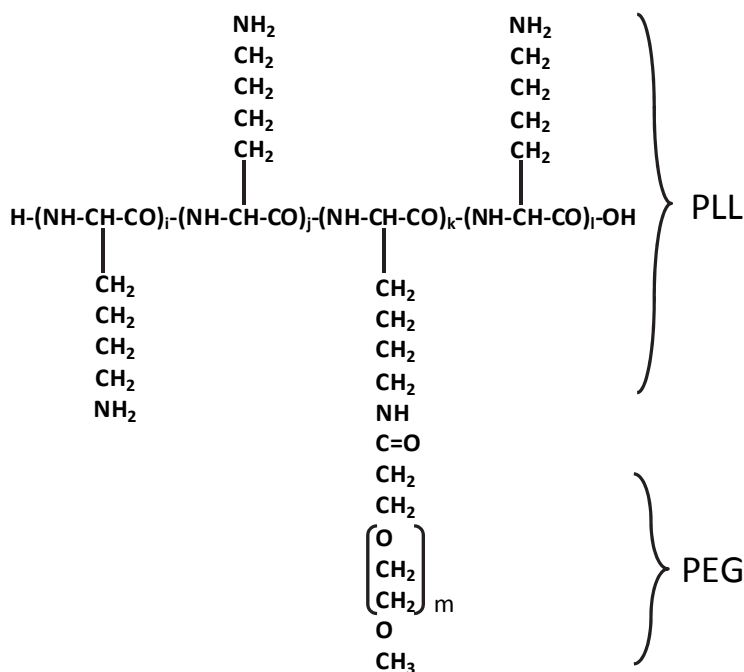


Rys. 43. Struktury micel PEG-PLA w roztworze oraz micel kowalencyjnie związanych z powierzchnią [Huang, 2002]

W wyniku przemycania próbki wodnym roztworem NaH_2PO_4 z dodatkiem NaCNBH_3 desorpcji ulegała tylko część micel zaadsorbowanych fizycznie, co świadczy o tym, że pozostałe micle połączone są nieodwracalnie z powierzchnią TiO_2 na drodze chemisorpcji. Obecność łańcuchów PEG powodowała obniżenie adsorpcji białek o ok. 70% w porównaniu z powierzchnią TiO_2 po silanizacji zawierającej tylko grupy $-\text{NH}_2$.

Z kolei Kenausis i inni [Kenausis, 2000] badali adsorpcję kopolimerów, gdzie głównym łańcuchem była poli(L-lizyna) szczepiona z łańcuchami poli(glikolu etylenowego) PLL-g-PEG, na powierzchni tlenków metali, w tym na ditlenku tytanu. Skład użytych kopolimerów można opisać następującymi skrótami: PLL(x)-g[y]-PEG(z) oznacza kopolimer szczepiony składający się z łańcucha głównego PLL o masie cząsteczkowej „x” kDa, łańcuchów bocznych PEG o masie cząsteczkowej „z” kDa, przy stosunku szczepienia (*g* – *grafted*) meru lizyny do PEG równym „y”. Wzór półstrukturalny szczepionego kopolimeru przedstawia rys. 44.

W badaniach Kenausisa powłoki danego tlenku metalu zostały naniesione na podłoże krzemowe metodą rozpylania magnetronowego w trybie prądu stałego. Tak przygotowane powłoki oczyszczano, a następnie modyfikowano w procesie zanurzeniowym w roztworze PLL-g-PEG o pH = 7,4 regulowanym 1 M roztworem NaOH). Adsorpcja modyfikatora następowała poprzez elektrostatyczne oddziaływanie między dodatnio naładowanym łańcuchem PLL ($-\text{NH}_3^+$) a ujemnie naładowaną powierzchnią tlenku metalu. Wyniki badań otrzymane techniką światłowodowej spektroskopii optycznej (OWLS) wskazują, że cząsteczki PLL(375)-g[5,6]-PEG(5) nanoszone z wodnego roztworu o pH = 7,4 adsorbują się spontanicznie i szybko (4-6 min) na powierzchniach tlenków metali. Na powierzchni $\text{Si}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$ adsorbuje się warstwa polimeru w ilości ok. 125 ng/cm^2 , przy czym w ciągu pierwszych pięciu minut procesu na powierzchni zaadsorbowało się 95% całkowitej ilości polimeru. Podobne wyniki kinetyki adsorpcji otrzymano dla dwóch pozostałych powierzchni, tj. TiO_2 i Nb_2O_5 . W wyniku modyfikacji powierzchni tlenków metali, nastąpiła znaczna redukcja ilości adsorbowanych protein. Ilość zaadsorbowanych protein na powierzchni powłoki TiO_2 w surowicy wynosiła ok. 320 ng/cm^2 , natomiast w przypadku zmodyfikowanej powierzchni TiO_2 , ilość zaadsorbowanych protein zmniejszyła się o około jeden rząd wielkości.



Rys. 44. Wzór półstrukturalny szczepionego kopolimeru PLL-g-PEG
[Kenausis, 2000]

Analizę budowy zaadsorbowanej warstwy PLL(20)-g[3,5]-PEG(2) przedstawili Huang i inni [Huang, 2001]. W tym celu wykorzystano refleksyjnoabsorpcyjną spektroskopię w podczerwieni (RAIRS) z użyciem detektora MCT. Podłoże stanowiła płytka krzemowa pokryta powłoką tytanową o grubości 100 nm z warstwą, jak wykazała analiza XPS, ditlenku tytanu o grubości 5 nm. Ustalono, że mechanizm adsorpcji polimeru na tytanie jest bardzo podobny do tego, występującego na powierzchni TiO_2 . W celu porównania orientacji przestrzennej łańcuchów w zaadsorbowanym polimerze porównano widma RAIRS dla monowarstwy zaadsorbowanej chemicznie z widmem multiwarstwy zaadsorbowanej fizycznie. Widma obu tych warstw są podobne pod względem jakościowym, a różnią się jedynie intensywnością pasm. Jest to prawdopodobnie spowodowane różnym ułożeniem łańcuchów PEG w mono- i multiwarstwach. Autorzy ustalili, że w widma absorpcji wnoszą wkład tylko składowe oscylacyjnego momentu pędu prostopadłe do płaszczyzny powierzchni. Dla łańcuchów równoległych do powierzchni substratu widoczne będą silne pasma odpowiadające drganiom nożycowym i skręcającym. Natomiast

w przypadku łańcuchów prostopadłych zaobserwować można silne pasma przypisane drganiom wachlarzowym. Na podstawie otrzymanych wyników można więc wywnioskować, że łańcuchy PEG w monowarstwie polimeru zaadsorbowanej chemicznie są zorientowane prostopadle do powierzchni.

Szczegółowe badania właściwości adsorpcyjnych PEG/PEO na powierzchni ditlenku tytanu w postaci proszku przeprowadził Chibowski [Chibowski, 1999]. W swej pracy przedstawił wyniki pomiarów adsorpcji PEG o różnej masie cząsteczkowej na krystalicznym ditlenku tytanu o powierzchni właściwej $8,3 \text{ m}^2/\text{g}$ (wyznaczonej za pomocą metody BET). W tym celu do ditlenku tytanu dodano wodny roztwór polimeru wraz z elektrolitem podstawowym (NaCl). Wielkość adsorpcji obliczono z różnicy stężeń polimeru przed i po procesie adsorpcji.

Wykazano, że na rozmiar adsorpcji wpływa oprócz pH i masy cząsteczkowej polimeru także liczba i rodzaj grup znajdujących się na powierzchni tlenku oraz ich stopień hydratacji (np. $-\text{TiO}^{2+}$, $-\text{TiOH}$, $-\text{TiO}^-$). Takie grupy wykazują różne powinowactwo względem grup funkcyjnych PEO i PEG, prowadząc do różnych konformacji tych makrocząsteczek na granicy faz. Z kolei mały wzrost ilości zaadsorbowanego polimeru w funkcji pH roztworu sugeruje, że aktywne miejsca na powierzchni tlenku oddziałują z cząsteczkami polimeru poprzez wiązania wodorowe.

Kolejne badania Chibowskiego [Chibowski, 2001], dotyczące wpływu zaadsorbowanej warstwy polimeru PEG o różnych masach cząsteczkowych na powierzchni TiO_2 na jej strukturę wykazały, że w przypadku małej masy cząsteczkowej polimeru, powierzchnia ditlenku pokrywana jest przez poziomo zorientowane cząsteczki, powodując, że ilość zaadsorbowanego polimeru jest niewielka, a tym samym zaadsorbowana warstwa jest cienka. Przy większej masie cząsteczkowej polimeru, na skutek wzajemnego oddziaływania łańcuchów polimerowych, makrocząsteczki ułożone są prostopadle do powierzchni ditlenku tytanu. W rezultacie otrzymuje się zaadsorbowaną warstwę o znacznie większej grubości. Przypuszcza się, że za wzrost grubości adsorbowanej warstwy wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej PEG odpowiedzialne są łańcuchy zorientowane w kierunku fazy ciekłej. Ilości zaadsorbowanego polimeru oraz grubość warstwy w zależności od masy cząsteczkowej przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Grubość warstwy zaadsorbowanego polimeru PEG o stężeniu 160 ppm w zależności od masy cząsteczkowej [Chibowski, 2001]

Masa cząsteczkowa	Zaadsorbowana ilość polimeru (mg/m^2)	Grubość warstwy δ (nm)
1 000	0,17	1,5
6 000	0,2	3,8
10 000	0,25	4,1
20 000	0,289	6,4

Duża liczba prac publikowanych w literaturze światowej, dotyczących modyfikacji powierzchni wielu typów materiałów za pomocą poli(tlenku etylenu), wskazuje na wysoką wartość poznawczą jaką niesie ze sobą ten temat. Wiele prac koncentruje się na wyjaśnieniu mechanizmów osłabienia, przez warstwy poli(tlenku etylenu), adsorpcji białek ograniczających osteointegrację implantów medycznych. Na tym tle, prace dotyczące właściwości tribologicznych warstw poli(tlenku etylenu), zwłaszcza w odniesieniu do powłok ditlenku tytanu, są spotykane rzadko.

Jedną z takich prac jest publikacja Lee, dotycząca właściwości smarnych kopolimeru PLL(10)-g[2,9]-PEG(2) w wodzie [Lee, 2003]. Przy $\text{pH} < 10$ łańcuch PLL jest dodatnio naładowany i łatwo adsorbuje się na ujemnie naładowanych powierzchniach poprzez oddziaływania elektrostatyczne. Do takich powierzchni można zaliczyć powierzchnie tlenków metali (np. FeO_x , SiO_x) wykazujące punkt izoelektryczny przy $\text{pH} < 10$. Wyniki badań techniką OWLS wskazują na spontaniczną adsorpcję PLL-g-PEG z wodnego roztworu (0,25 mg/ml, $\text{pH} = 7,4$) na obu badanych powierzchniach tlenkowych. Gęstości powierzchniowe zaadsorbowanych warstw wynoszą 120 ng/cm^2 i 60 ng/cm^2 , odpowiednio na SiO_x i FeO_x i zależą od wartości punktów izoelektrycznych (IEP) tych powierzchni (SiO_x : IEP = 2, FeO_x : IEP = 6-9). Otrzymane warstwy adsorbowały się nieodwracalnie, gdyż po ich przemyciu nie obserwowano desorpcji.

Charakterystyki tribologicznej badanych powierzchni tlenkowych, w obecności wspomnianego środka smarowego, dokonano przy użyciu urządzenia tarcowego MTM, wykorzystującego tarcie toczno-ślizgowe. Dla pary trącej $\text{FeO}_x/\text{FeO}_x$ przy niskim obciążeniu (ok. 0,3 N) oraz przy takim samym udziale tarcia ślizgowego i tocznego 50/50 obserwowano prawie dwukrotne obniżenie wartości współczynnika tarcia w obecności polimeru w porównaniu z czystym roztworem buforowym – 10 mM kwasem

(4-(2-hydroksyetyleno)-piperazyno-1-etano-sulfonowym. Poza tym widoczny jest także liniowy spadek współczynnika tarcia wraz ze wzrostem prędkości (od $\mu = 0,43$ do $\mu = 0,22$ dla buforu oraz od $\mu = 0,25$ do $\mu = 0,1$ dla polimeru). Podobne właściwości tarcia obserwowano w przypadku 100-procentowego udziału tarcia ślizgowego 100/0, gdzie współczynniki tarcia zmieniały się odpowiednio w granicach od $\mu = 0,25$ do $\mu = 0,09$ dla roztworu polimeru.

W przypadku tarcia ślizgowego, właściwości smarne środka smarowego określono dodatkowo przy użyciu tribometru trzpień-tarcza. Dla powierzchni trących $\text{FeO}_x/\text{SiO}_x$ w zakresie zastosowanych obciążeń (0,5-5 N) i prędkości (0,2-0,8 mm/s) obserwuje się zmniejszenie wartości współczynnika tarcia (od $\mu = 0,34$ do $\mu = 0,09$). Natomiast w przypadku $\text{FeO}_x/\text{FeO}_x$ redukcja współczynnika tarcia jest nieznaczna, co wynika ze stosunkowo małej ilości zaadsorbowanego polimeru.

Przytoczone badania prezentujące modyfikację powłok ditlenku tytanu dotyczyły przede wszystkim wyjaśnienia mechanizmu kinetyki adsorpcji wybranych polimerów na ich powierzchni. Charakteryzowano także zmodyfikowane powłoki pod względem ich właściwości biologicznych – głównie odporności na osadzanie się białek. Oprócz biokompatybilności, badane powierzchnie muszą być również analizowane pod kątem ich właściwości przeciwtarciowych i przeciwwuzyciowych. Dlatego też w dalszej części niniejszej pracy zaprezentowane będą wyniki badań własnych właściwości tribologicznych powłok ditlenku tytanu zmodyfikowanych związkami zawierającymi grupy poli(oksyetylenowe).

Literatura

[Berger, 2007]

A. Skopp, N. Kelling, M. Woydt, L.-M. Berger

"Thermally sprayed titanium suboxide coatings for piston ring/cylinder liners under mixed lubrication and dry-running conditions"

Wear 262 (2007) 1061-1070

[Chen, 2001]

Y. Chen, W. Liu, Ch. Ye, L. Yu, S. Qi

"Preparation and characterization of self-assembled alkanephosphate monolayers on glass substrate coated with nano- TiO_2 thin film"

Materials Research Bulletin 36 (2001) 2605-2612

[Chen, 2007]

X. Chen, S. Mao

"Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications"

Chemical Reviews 107 (2007) 2891-2959

[Chibowski, 1999]

S. Chibowski, M. Paszkiewicz

"Influence of the Molecular Weight of Polyethylene Glycol and Polyethylene Oxide on the Adsorption and Electrochemical Properties of the Titania/Electrolyte Solution Interface"

Adsorption Science and Technology 17 (1999) 845-855

[Chibowski, 2001]

S. Chibowski, M. Paszkiewicz

"Studies of Some Properties and the Structure of Polyethylene Glycol (PEG) Macromolecules Adsorbed on a TiO₂ Surface"

Adsorption Science and Technology 19 (2001) 397-407

[Diebold, 2003]

U. Diebold

"The surface science of titanium dioxide"

Surface Science Reports 48 (2003) 53-229

[Equey, 2008]

S. Equey, S. Roos, U. Mueller, R. Hauert, N. D. Spencer, R. Crockett

"Tribofilm formation from ZnDTP on diamond-like carbon"

Wear 264 (2008) 316-321

[Freij-Larsson, 1996]

C. Freij-Larsson, T. Nylander, P. Jannasch, B. Wesslen

"Adsorption behaviour of amphiphilic polymers at hydrophobic surfaces: effects on protein adsorption"

Biomaterials 17 (1996) 2199-2207

[Gamble, 1993]

L. Gamble, M.B. Hugenschmidt, C.T. Campbell, T.A. Jurgens,

J.W. Rogers Jr.

"Adsorption and reactions of tetraethoxysilane (TEOS) on clean and water-dosed titanium dioxide (110)"

Journal of the American Chemical Society 115 (1993) 12096-12105

[Gamble, 1995] L. Gamble, L.S. Jung, C.T. Campbell

"Interaction of Silane Coupling Agents with the TiO₂ (110) Surface"

Langmuir 11 (1995) 4505-4514

[Gamble, 1996]

L. Gamble, L.S. Jung, C.T. Campbell

"Decomposition and protonation of surface ethoxys on TiO₂ (110)"

Surface Science 348 (1996) 1-16

- [Gamble, 1998]
L. Gamble, C.T. Campbell, M.A. Henderson
"Organofunctionalization of $\text{TiO}_2(110)$:
(3,3,3-Trifluoropropyl)trimethoxysilane Adsorption"
The Journal of Physical Chemistry B 102 (1998) 4536-4543
- [Gardos, 2000]
Michael N. Gardos
"Magnéli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part I. Tribological behavior of single-crystal and polycrystalline rutile ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$)"
Tribology Letters 8 (2000) 65-78
- [Graham, 1999]
J.F. Graham, C. McCague, P.R. Norton
"Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates"
Tribology Letters 6 (1999) 149-157
- [Habib, 2006]
K.A. Habib, J.J. Saura, C. Ferrer, M.S. Damra, E. Giménez, L. Cabedo
"Comparison of flame sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior"
Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1436-1443
- [Hauert i Patscheider, 2000]
Roland Hauert, Jörg Patscheider,
"From Alloying to Nanocomposites – Improved Performance of Hard Coatings"
Advanced Engineering Materials 2 (2000) 247-259
- [Hirashima, 2001]
M. M. Yusuf, H. Imai, H. Hirashima
"Preparation of mesoporous TiO_2 thin films by surfactant templating"
Journal of Non-Crystalline solids 285 (2001) 90-95
- [Hofer, 2001]
R. Hofer, M. Textor, N. D. Spencer
"Alkyl Phosphate Monolayers, Self-Assembled from Aqueous Solution onto Metal Oxide Surfaces"
Langmuir 17 (2001) 4014-4020
- [Hong, 2002]
Y. Han, S.-H. Hong, K.W. Xu
"Porous nanocrystalline titania films by plasma electrolytic oxidation"
Surface and Coatings Technology 154 (2002) 314-318
- [Hozumi, 1999]
A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, O. Takai
"Fluoroalkylsilane Monolayers Formed by Chemical Vapor Surface Modification on Hydroxylated Oxide Surfaces"
Langmuir 15 (1999) 7600-7604

[Hsu, 2004]

S. M. Hsu

"Molecular basis of lubrication"

Tribology International 37 (2004) 553-559

[Huang, 2001]

N.P. Huang, R. Michel, J. Vörös, D.L. Elbert, A. Rossi, R. Hofer, M. Textor,

N.D. Spencer, J.A. Hubbell

"Poly(L-lysine)-g-poly(ethylene glycol) Layers on Metal Oxide Surfaces: Surface-Analytical Characterization and Resistance to Serum and Fibrinogen Adsorption"

Langmuir 17 (2001) 489-498

[Huang, 2002]

N.P. Huang, G. Csucs, K. Emoto, Y. Nagasaki, K. Kataoka, M. Textor, N.D. Spencer

"Covalent Attachment of Novel Poly(ethylene glycol)-Poly(DL-lactic acid)

Copolymeric Micelles to TiO₂ Surfaces"

Langmuir 18 (2002) 252-258

[Hugenschmidt, 1994]

M.B. Hugenschmidt, L. Gamble, C.T. Campbell

"The interaction of H₂O with a TiO₂ (110) surface"

Surface Science 302 (1994) 329-340

[Hwang, 2008]

D. Choi, S. Lee, S. Kim, P. Lee, Kunhong Lee, H. Parka and W. Hwang

"Dependence of adhesion and friction on porosity in porous anodic alumina films"

Scripta Materialia 58 (2008) 870-873

[Ishida, 2005]

H. Ishida, T. Koga, M. Morita, H. Otsuka, A. Takahara

"Macro- and nanotribological properties of organosilane monolayers prepared by a chemical vapor adsorption method on silicon substrates"

Tribology Letters 19 (2005) 3-8

[Ito, 2006]

K. Ito, J.-M. Martin, C. Minfray, K. Kato

"Low-friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide"

Tribology International 39 (2006) 1538-1544

[Jia, 2007]

Q. Jia, Y. Zhang, Z. Wu, P. Zhang

"Tribological properties of anatase TiO₂ sol-gel films controlled by mutually soluble dopants"

Tribology Letters 26 (2007) 19-24

[Kanta, 2005]

A. Kanta, R. Sedev, J. Ralston

"Preparation of Silica-on-Titania Patterns with a Wettability Contrast"

Langmuir 21 (2005) 5790-5794

[Kenausis, 2000]

G.L. Kenausis, J. Vörös, D.L. Elbert, N. Huang, R. Hofer, L. Ruiz-Taylor, M. Textor, N.D. Spencer, J.A. Hubbell

"Poly(L-lysine)-g-Poly(ethylene glycol) Layers on Metal Oxide Surfaces: Attachment Mechanism and Effects of Polymer Architecture on Resistance to Protein Adsorption"

The Journal of Physical Chemistry B 104 (2000) 3298-3309

[Krishna, 2005]

D. Siva Rama Krishna, Y. Sun

"Thermally oxidised rutile-TiO₂ coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement"

Applied Surface Science 252 (2005) 1107-1116

[Krishna-2, 2005]

D. Siva Rama Krishna, Y. Sun

"Effect of thermal oxidation conditions on tribological behaviour of titanium films on 316L stainless steel"

Surface & Coatings Technology 198 (2005) 447-453

[Kula, 2000]

P. Kula

"Inżynieria warstwy wierzchniej"

Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000

[Kumar, 1999]

S.R. Kumar, C.S. Asha, K. Vasudevan, R. Suja, P. Mukundan, K.G.K. Warriar

"Phase transformation in sol-gel titania containing silica"

Materials Letters 38 (1999) 161-166

[Lee, 2003]

S. Lee, M. Müller, M. Ratoi-Salagean, J. Vörös, S. Pasche, S.M. De Paul,

H.A. Spikes, M. Textor, N. D. Spencer

"Boundary lubrication of oxide surfaces by Poly(L-lysine)-g-poly(ethylene glycol) (PLL-g-PEG) in aqueous media" Tribology Letters 15 (2003) 231-239

[Lee, 2003]

S.W. Lee, C. Morillo, J. Lira-Olivares, S.H. Kim, T. Sekino, K. Niihara, B.J. Hockey

"Tribological and microstructural analysis of Al₂O₃/TiO₂ nanocomposites to use in the femoral head of hip replacement"

Wear 255 (2003) 1040-1044

[Li, 2007]

Y-R. Li, G. Pereira, A. Lachenwitzer, M. Kasrai, P.R. Norton

"X-Ray Absorption Spectroscopy and Morphology Study on Antiwear Films Derived from ZDDP Under Different Sliding Frequencies"

Tribology Letters 27 (2007) 245-253

[Li, 2009]

Q. Chen, D.Y. Li, Bruce Cook

"Is porosity always detrimental to the wear resistance of materials? – A computational study on the effect of porosity on erosive wear of TiC/Cu composites"

Wear 267 (2009) 1153-1159

[Liu, 2003]

W. Liu, Y. Chen, G. Kou, T. Xu, D.C. Sun,

"Characterization and mechanical/tribological properties of nano Au–TiO₂ composite thin films prepared by a sol–gel process"

Wear 254 (2003) 994-1000

[Marguerettaz, 1997]

X. Marguerettaz, D. Fitzmaurice

"Structures of Monolayers of Long-Chain Aliphatic Acids Deposited on Metal, Conducting Glass, and Nanocrystalline Semiconductor Substrates Using Langmuir-Blodgett Techniques"

Langmuir 13 (1997) 6769-6779

[McLean, 2005]

S.C. McLean, H. Lioe, L. Meagher, V. S. J. Craig, M. L. Gee

"Atomic Force Microscopy Study of the Interaction between Adsorbed Poly(ethylene oxide) Layers: Effects of Surface Modification and Approach Velocity"

Langmuir 21 (2005) 2199-2208

[Mendelson, 1978]

M.I. Mendelson " Theoretical evaluation of wear in plasma-sprayed TiO₂ against grey cast iron"

Wear 50 (1978) 71-83

[Nair, 1998]

P.K. Nair, F. Mizukami, J. Nair, M. Salou, Y. Oosawa, H. Izutsu, K. Maeda, T. Okubo

"Pore-structure stability of nanostructured rutile titania containing a structure-directing second-phase stabilizer"

Materials Research Bulletin 33 10 (1998) 1495-1502

[Neville, 2007]

A. Neville, A. Morina, T. Haque, M. Voong

"Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives-How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies"

Tribology International 40 (2007) 1680-1695

[Olszyna, 2001]

A.R. Olszyna

"Ceramika supertwarda"

Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001

[Olszyna, 2004]

A.R. Olszyna

"Twardość a kruchość tworzyw ceramicznych",

Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004

[Ozin, 2005]

S.Y. Choi, M. Mamak, S. Speakman, N. Chora, G.A. Ozin

"Evolution of Nanocrystallinity In Periodic Mesoporous Anatase Thin Films"

Materials Chemistry Research Group (2005) 226-232

[Piekoszewski, 2011]

W. Piekoszewski

"Wpływ powłok na zmęczenie powierzchniowe smarowanych stalowych węzłów tarcia"

Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2011

[Sakka, 2005]

Y. Sakka, F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi

"Fabrication of porous ceramics with controlled pore size by colloidal processing"

Science and Technology of Advanced Materials 6 (2005) 915-920

[Sakka, 2006]

F Tang, T. Uchikoshi, Y. Sakka

"A practical technique for the fabrication of highly ordered macroporous structures of inorganic oxides"

Materials Research Bulletin 41 (2006) 268-273

[Samsonov, 1982]

G.V. Samsonov

"The Oxide Handbook"

IFI/Plenum Press, New York, 1982

[Shen, 2005]

G.X. Shen, R.G. Du, Y.C. Chen, C.J. Lin, D. Scantlebury

"Study on hydrophobic nano-titanium dioxide coatings for improvement in corrosion resistance of type 316L stainless steel"

Corrosion 61 (2005) 943-947

[Shen-2, 2005]

G.X. Shen, Y.C. Chen, L. Lin, C.J. Lin, D. Scantlebury

"Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals"

Electrochimica Acta 50 (2005) 5083-5089

[Shin, 2003]

Ch.H. Kwon, J.H. Kim, J.S. Junge, H. Shin, K.H. Yoon

"Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nano-composite thin films"

Ceramics International 29 (2003) 851-856

- [Smith, 1999]
G.C. Smith, J.C. Bell
"Multi-technique surface analytical studies of automotive anti-wear films"
Applied Surface Science 144-145 (1999) 222-227
- [Tada, 1994]
H. Tada, H. Nagayama
"Chemical Vapor Surface Modification of Porous Glass with Fluoroalkyl-Functional Silanes. 1. Characterization of the Molecular Layer"
Langmuir 10 (1994) 1472-1476
- [Tadanaga, 2000]
K. Tadanaga, J. Morinaga, T. Minami
"Formation of Superhydrophobic-Superhydrophilic Pattern on Flowerlike Alumina Thin Film by the Sol-Gel Method"
Journal of Sol-Gel Science and Technology 19 (2000) 211-214
- [Tadanaga-2, 2000]
K. Tadanaga, J. Morinaga, A. Matsuda, T. Minami
"Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol-Gel Method"
Chemistry of Materials 12 (2000) 590-592
- [Takahara, 2003]
A. Takahara, H. Sakata, M. Morita, T. Koga, H. Otsuka
"Fabrication and characterization of multi-component organosilane nanofilms"
Composite Interfaces 10 (2003) 489-504
- [Taylor, 1999]
D.J. Taylor, P.F. Fleig, S.T. Schwab, R.A. Page
"Sol-gel derived, nanostructured oxide lubricant coatings"
Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) 465-469
- [Traversa, 1996]
E. Traversa, G. Gnappi, A. Montenero, G. Gusmano
"Ceramic thin films by sol-gel processing as novel materials for integrated sensor"
Sensors and Actuators B 31 (1996) 59-70
- [Vella, 2002]
J. B. Vella, A.A. Volinsky, I.S. Adhihetty, N.V. Edwards, and W.W. Gerberich
"Nanoindentation of Silicate Low-K Dielectric Thin Films"
Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 716 (2002) Materials Research Society
- [Vella, 2003]
J.B. Vella, I.S. Adhihetty, K. Junker and A.A. Volinsky
"Mechanical properties and fracture toughness of organo-silicate glass (OSG) low-k dielectric thin films for microelectronic applications"
International Journal of Fracture 119/120 (2003) 487-499

- [Voevodin, 1999]
A.A. Voevodin, J.P. O'Neill, J.S. Zabinski
"Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications"
Surface and Coatings Technology 116–119 (1999) 36-45
- [Voevodin, 2000]
A.A. Voevodin, J.S. Zabinski
"Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation"
Thin Solid Films 370 (2000) 223-231
- [Voevodin, 2005]
A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, C. Muratore
"Recent Advances in Hard, Tough, and Low Friction Nanocomposite Coatings"
Tsinghua Science and Technology 10 6 (2005) 665-679
- [Voevodin, Zabinski, 2005]
A.A. Voevodin, J.S. Zabinski
"Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications"
Composites Science and Technology 65 (2005) 741-748
- [Volinsky, 2003]
A.A. Volinsky, M.-L.B. Palacio, W.W. Gerberich
"Incompressible pore effect on the mechanical behavior of Low-K dielectric films"
Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 750 (2003) Materials Research Society
- [Volinsky, Vella, 2003]
A.A. Volinsky, J.B. Vella, W.W. Gerberich
"Fracture toughness, adhesion and mechanical properties of low-K dielectric thin films measured by nanoindentation"
Thin Solid Films 429 (2003) 201-210
- [Woydt, 2000]
M. Woydt
"Tribological characteristics of polycrystalline Magnéli-type titanium dioxides"
Tribology Letters 8 (2000) 117-130
- [Zhang, 1998]
H. Zhang, J.F. Banfield
"Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania"
Journal of Materials Chemistry 8(9) (1998) 2073-2076
- [Zhang, 2001]
F. Zhang, E.T. Kang, K.G. Neoh, P. Wang, K.L. Tan
"Surface modification of stainless steel by grafting of poly(ethylene glycol) for reduction in protein adsorption"
Biomaterials 22 (2001) 1541-1548
- [Zhang, 2002]
W. Zhang, W. Liu, C. Wang
"Tribological behavior of sol-gel TiO₂ films on glass"
Wear 253 (2002) 377-384

[Zhang 2, 2002]

W. Zhang, W. Liu, B. Li, G. Mai

"Characterization and tribological investigation of sol-gel titania and doped titania thin films"

Journal of the American Ceramic Society 85 (7) (2002) 1770-1776

[Zhang, 2006]

W. Zhang, C. Wang, W. Liu

"Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V"

Wear 260 (2006) 379-386

[Zhang, 2008]

H.-J. Song, Z.-Z. Zhang, X.-H. Men

"Tribological behavior of polyurethane-based composite coating reinforced with TiO₂ nanotubes"

European Polymer Journal 44 (2008) 1012-1022

[Zhao, 2005]

L. Zhao, Y. Yu, L. Song, X. Hu, A. Larbot

"Synthesis and characterization of nanostructured titania film for photocatalysis"

Applied Surface Science 239 (2005) 285-291

BADANIA WŁASNE

CEL, ZAKRES I TEZA PRACY

Cel pracy

Wytworzenie powłok ditlenku tytanu na krzemie z zastosowaniem techniki zol-żel oraz opracowanie metod pozwalających na kontrolowane modyfikowanie ich właściwości tribologicznych.

Zakres pracy:

- badanie wpływu temperatury wygrzewania powłoki na jej właściwości tribologiczne,
- określenie wpływu porowatości na odporność powłoki na zużycie,
- ustalenie wpływu wprowadzenia zdyspergowanej fazy nanoceramicznej do powłoki na zwiększenie jej odporności na zużycie,
- modyfikacje warstw powierzchniowych związkami organicznymi w kierunku obniżenia współczynnika tarcia i zużycia.

Teza pracy

Istnieje możliwość poprawy właściwości tribologicznych powłok ditlenku tytanu wytwarzanych metodą zol-żel poprzez kontrolę budowy i struktury powłoki oraz poprzez odpowiedni dobór warunków modyfikacji warstwy wierzchniej powłoki.

Zamierzam udowodnić, że głównymi czynnikami wpływającymi na właściwości tribologiczne powłoki są:

1. Rodzaj materiału, z którego zbudowana jest powłoka (materiał lity, porowaty, nanokompozyt),
2. Typ modyfikacji, której poddawana jest warstwa wierzchnia powłoki.

WKŁAD ROZPRAWY W ROZWÓJ DYSCYPLINY NAUKOWEJ

Zaprezentowane wyniki badań w powiązaniu z modyfikacją warstw umożliwiają otrzymanie powłok spełniających wymagania aplikacyjne. Kompleksowe badania nowych metod modyfikacji powłok TiO_2 z badaniami tribologicznymi w nano- i mikroskali poszerzą możliwości aplikacyjne

powłok ditlenku tytanu oraz pozwolą otrzymać powłoki o pożądanych właściwościach eksploatacyjnych (*ang. tailored materials*).

ROZDZIAŁ II – CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA – OBIEKT I METODY BADAŃ

Rozdział ten poświęcony jest wytwarzaniu cienkich powłok ceramicznych metodą zol-żel, modyfikacji otrzymanych powłok i wytwarzaniu materiałów kompozytowych z udziałem fazy nanoceramicznej. Zwięźle przedstawiono podstawowe techniki eksperymentalne wykorzystane do badań topografii powierzchni oraz określenia właściwości fizykochemicznych i tribologicznych wytworzonych cienkich powłok.

II.6. Podłoże

Jako materiał stanowiący podłoże do wytwarzania powłok ditlenku tytanu metodą zol-żel zastosowano płytki krzemowe (*ang. silicon wafers*) o orientacji Si(100) i grubości 500 μm . O wyborze tego materiału zdecydowały takie jego cechy jak ściśle zdefiniowana struktura, gładkość (niska chropowatość powierzchni nie wpływająca na topografię wytworzonych warstw wierzchnich), powtarzalna grubość, stabilność chemiczna i fizyczna w czasie, brak pasm absorpcyjnych w zakresie promieniowania w podczerwieni, ciągła dostępność w handlu materiału o zadanych parametrach w ciągu kilkuletniego okresu prowadzenia eksperymentów. W badaniach wykorzystano płytki firmy Cemat Silicon S.A. Warszawa.

II.7. Wytwarzanie powłok zol-żel ditlenku tytanu metodą przez zanurzanie

Technika syntezy materiałów metodą zol-żel pozwala na otrzymanie wysokiej jakości materiałów tlenkowych z możliwością elastycznego wpływania na ich właściwości oraz formę i strukturę materiału końcowego dzięki kontrolowaniu wielu parametrów [Brinker, 1990; Jones, 1990; Piwoński, 2009; Wright, 2001]. Typowymi parametrami są: pH, stężenie prekursora, ilość wody (rozpatrywanej zarówno jako rozpuszczalnik jak i jako reagent), rodzaj stosowanego rozpuszczalnika, obecność substancji

pomocniczych (związki kompleksujące, środki powierzchniowo czynne, inne), temperatura, warunki kondensacji, suszenia itp. Jednocześnie jest to technika stosunkowo tania z uwagi na brak konieczności stosowania na etapie przygotowania żelu specjalistycznej aparatury, wysokich temperatur i próżni. Pozwala na otrzymanie wysokiej jakości materiałów pod względem czystości i homogeniczności. Metodą tą można otrzymywać proszki (w tym nanoproszki), materiały szkliste, a co najistotniejsze powłoki jedno-, wielowarstwowe oraz kompozytowe. Istnieje również możliwość domieszkowania otrzymanych materiałów innymi pierwiastkami, nanocząstkami, związkami organicznymi, wytwarzania ich w formie monolitycznej i porowatej. Można również modyfikować powierzchnię materiałów otrzymanych na drodze zol-żel poprzez reakcje z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi lub wprowadzanie grup funkcyjnych do materiału poprzez stosowanie odpowiedniego prekursora.

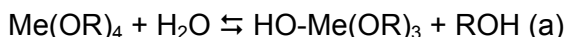
Metoda zol-żel polega na przeprowadzeniu reakcji hydrolizy i kondensacji prekursorów metaloorganicznych typu Me(OR)_n poprzez fazę zolu do postaci żelu. Ostatni etap to usunięcie wody i produktów ubocznych reakcji na drodze ekstrakcji lub/i wyprażenia. Przykładem typowych prekursorów mogą być związki takie jak:

$\text{Si(-OC}_2\text{H}_5)_4$	– tetraetoksy silan:	prekursor SiO_2
$\text{Ti(i-OC}_3\text{H}_7)_4$	– tetraizopropoksy tytan:	prekursor TiO_2
$\text{Zr(i-OC}_3\text{H}_7)_4$	– tetraizopropoksy cyrkon:	prekursor ZrO_2
$\text{Al(-OC}_4\text{H}_9)_3$	– tri-sec-butoksy glin:	prekursor Al_2O_3

Pierwszy etap procesu określany jest jako faza zolu, za który uważa się układ dwóch substancji zdyspergowanych w sobie, przy czym rozproszenie jest tak duże, że pod względem fizycznym mieszaninę można uważać za homogeniczną.

W wyniku postępujących reakcji hydrolizy i kondensacji prowadzących do łączenia się cząsteczek fazy rozproszonej w większe aglomeraty, obserwuje się wzrost lepkości układu. Układ taki możemy nazwać żelem. Istotnym aspektem zastosowanej metody jest fakt, że będący fazą ciekłą zol może być wykorzystany do otrzymania powłok z wykorzystaniem prostych technik nanoszenia, takich jak zanurzanie (*ang. dip-coating*), nanoszenie metodą odśrodkową (*ang. spin-coating*), natryskiwanie (*ang. spray-coating*) itp. W procesach zol-żel następuje wiele reakcji pośrednich

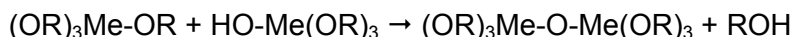
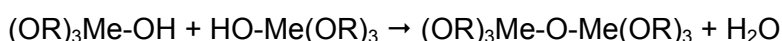
[Brinker, 1990]. Ważniejsze z nich to reakcja hydrolizy przebiegająca częściowo (a) lub całkowicie (b):



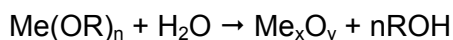
gdzie: Me – atom metalu lub półmetal (Ti, Zr, Al, V, Si, ...),

R – grupa alkilowa (-CH₃, -C₂H₅, *n*-C₃H₇, *i*-C₃H₇, *tert*-C₄H₉ itp.)

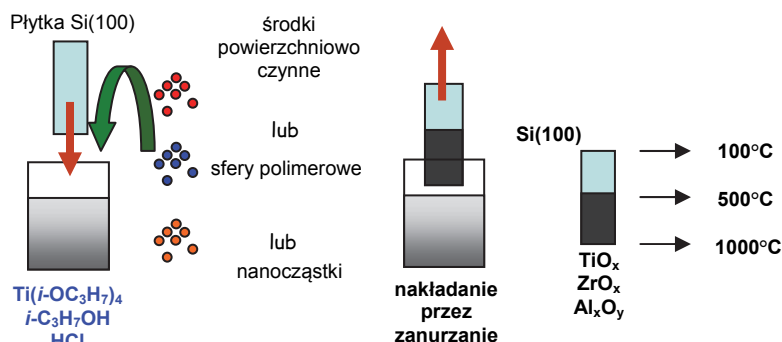
oraz reakcje kondensacji pomiędzy cząsteczkami poddanymi częściowej lub całkowitej hydrolizie:



Reasumując, proces otrzymywania odpowiedniego tlenku można przedstawić za pomocą uproszczonej reakcji:



Powyższe reakcje wykorzystuje się w procesach wytwarzania powłok ceramicznych monolitycznych, porowatych, kompozytowych, otrzymywanych na drodze zol-żel z wykorzystaniem techniki nanoszenia przez zanurzanie. Można je przedstawić za pomocą poniższego schematu – rys. 45:



Rys. 45. Ogólny schemat wytwarzania powłok ceramicznych zol-żel tlenków tytanu i innych tlenków metodą przez zanurzanie na płytkach krzemowych

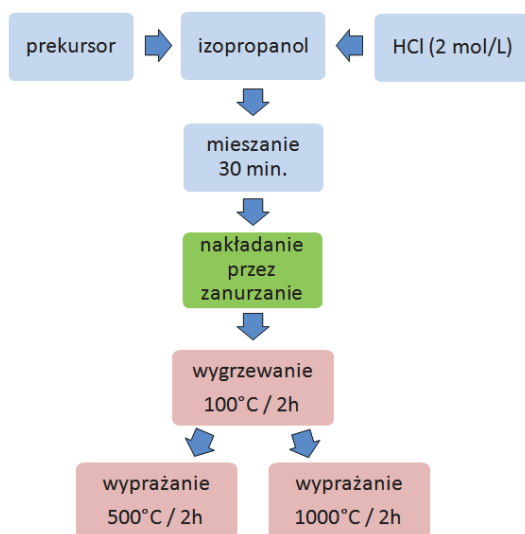
W przypadku dodania do zolu środka powierzchniowo czynnego lub sfer (kuleczek) polimerowych otrzymujemy materiały porowate. Ilość i rodzaj środka powierzchniowo czynnego wpływają na stopień porowatości

(rozmiar, kształt porów) i topografię (chropowatość) powłoki. W przypadku zastosowania sfer polimerowych ich rozmiar warunkuje rozmiar porów w materiale makroporowatym. W obu przypadkach powłoki porowate powstają po usunięciu matrycy organicznej na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami lub/i wyprężania.

Stosując jako dodatek do zolu nanocząstki (np. ceramiczne), otrzymujemy zawiesinę, która po żelowaniu przekształca się w kompozyt.

II.8. Porowate i nieporowate powłoki ditlenku tytanu

W pracy wszystkie powłoki zol-żel ditlenku tytanu wytworzono wg następującego schematu:



Procedura polegała na dodaniu do izopropanolu odpowiedniej ilości prekursora – tetraizopropoksy tytanu ($\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$) i wymieszaniu do otrzymania klarownego roztworu. Po wkropleniu 2M HCl kontynuowano mieszanie przez 30 min. Otrzymany zol nakładano przez zanurzenie na płytki krzemowe Si(100) z prędkością zanurzania 25 mm/min za pomocą urządzenia firmy Nima Technologies sterowanego komputerowo. Otrzymane na płytkach krzemowych powłoki osuszono i wygrzano w temperaturze 100°C, a następnie wyprężano odpowiednio w 500°C lub 1000°C przez 2 godziny. Tabela 3 zawiera skład ilościowy zolu wykorzystanego do otrzymania powłoki TiO₂.

Tabela 3. Skład zolu wykorzystywanego do otrzymywania powłok metodą zol-żel

Reagent	M [g/mol]	n [mmol]	d [g/cm ³]	V [cm ³]	m [g]
izopropanol	60,00	220,00	0,780	16,92	13,20
Ti(<i>i</i> -OC ₃ H ₇) ₄	284,25	4,22	0,963	1,25	1,20
HCl	36,46	0,08	1,002	0,04	0,04

W celu otrzymania powłok porowatych opisaną procedurę uzupełnia się o etap wprowadzenia do zolu środka powierzchniowo czynnego. Środek powierzchniowo czynny usuwa się następnie na drodze wyprężania lub ekstrakcji [Piwoński, 2007].

Powłoki otrzymane bezpośrednio po procesie zol-żel są amorficzne. Wygrzewanie w wyższych temperaturach, tj. 500°C i 1000°C, powoduje pojawienie się struktury anatazu i rutylu. W literaturze podawane są różne temperatury przejść fazowych. Można jednak przyjąć, co było potwierdzone pomiarem dyfrakcji promieni X, iż w temperaturze od 300°C pojawia się faza anatazu, zaś powyżej 800-900°C faza rutylu. Wygrzewanie warstw w temperaturze 500°C i 1000°C powoduje zatem powstanie odpowiednio fazy anatazu i rutylu. Wnioski te wysunięto na podstawie interpretacji dyfraktogramów XRD proszków otrzymanych z tego samego zolu co nanoszona powłoka.

II.9. Wytwarzanie powłok kompozytowych ditlenku tytanu zawierających nanocząstki ceramiczne

Nanokompozyty składające się z osnowy z ditlenku tytanu oraz wypełnienia w postaci nanocząstek ZrO₂ (domieszkowane 3% Y₂O₃) zostały wytworzone za pomocą procedury opisanej w pkt. II.8. W celu otrzymania kompozytu metodą przez zanurzanie zawartość nanocząstek w kompozycie ustalono na 20% w stosunku do powstającego w procesie zol-żel ditlenku tytanu. W przypadku kompozytu otrzymanego metodą przez nanoszenie odśrodkowe, do zolu zawierającego prekursor dodano nanocząstki w stosunku molowym obu tlenków 1:1 (tj. ditlenku cyrkonu i ditlenku tytanu powstającego z reakcji zol-żel). Stosując łącznie ultradźwiękową, otrzymano homogeniczną zawiesinę nanocząstek w zolu, którą natychmiast po zakończeniu działania ultradźwięków nanoszono na płytki krzemowe metodą przez zanurzanie lub pokrywania odśrodkowego. Otrzymane nanokompozyty wygrzewano w 100°C, 500°C i 1000°C.

Grubość warstw kontrolowano poprzez kilkakrotne zanurzanie płytki krzemowej do zolu lub kilkakrotnie deponowanie kropel na wirujące podłoże. Metoda ta pozwala również otrzymać inne typy powłok nanokompozytowych, np. z osnową z tlenku glinu [Piwoński, 2010].

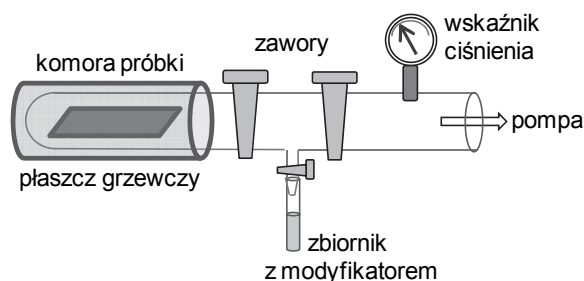
II.10. Modyfikacja chemiczna powłok ditlenku tytanu fluoroalkilosilanami

Modyfikacja powierzchni ditlenku tytanu związkami fluorowymi przeprowadzona została w fazie gazowej. Do modyfikacji wybrano tylko powłoki wygrzewane w 100°C. Modyfikację przeprowadzono w celu obniżenia współczynnika tarcia powłok ditlenku tytanu. Obecność na powierzchni ditlenku tytanu perfluorowanych grup alkilowych powoduje także obniżenie swobodnej energii powierzchniowej oraz zmniejszenie hydrofilowości powierzchni. Przyczynia się to do obniżenia sił kapilarnych działających na powierzchni i co za tym idzie obniżenia sił działających w czasie tarcia. Modyfikacja polega na reakcji powierzchniowych grup hydroksylowych (–OH) znajdujących się na powierzchni ditlenku tytanu z grupami reakcyjnymi odpowiednich związków fluorowych o dużej lotności. Dlatego też proces przeprowadza się w układzie próżniowym w fazie gazowej [Piwoński, 2006].

Jako substancje modyfikujące zastosowano:

- | | |
|--|------|
| – (3,3,3-trifluoropropylo-) trichlorosilan | FPTS |
| – (3,3,3-trifluoropropylo-) trimetoksylsilan | FAS |
| – (1H,1H,2H,2H-perfluorodecylo-) trichlorosilan | FDTs |
| – (1H,1H,2H,2H-perfluorodecylo-) trietoksylsilan | FTOS |

Poniżej przedstawiony jest schemat układu służącego do modyfikacji powłok ditlenku tytanu związkami perfluorowymi w fazie gazowej – rys. 46:



Rys. 46. Schemat układu do modyfikacji powłok z fazy gazowej

II.11. Modyfikacja chemiczna powłok ditlenku tytanu pochodnymi dialkiloditiofosforowymi, pochodnymi poli(oksyetylenowo-) ditiofosforowymi oraz tlenkiem etylenu

Z uwagi na dość znaczną ilość parametrów dotyczących rodzaju podłoża, typu modyfikatora oraz metody modyfikacji, przeprowadzone procedury modyfikacji powłok ditlenku tytanu związkami ditiofosforowymi przedstawiono w postaci tabeli (tabela 4).

Do modyfikacji związkami typu DTP wybrano powłoki ditlenku tytanu wygrzewane w 100°C, 500°C i 1000°C, czyli warstwy amorficzne i odpowiednio o strukturze anatazu i rutylu.

Tabela 4. Metody modyfikacji ditlenku tytanu za pomocą soli i kwasów dialkilo- ditiofosforowych

<i>Rodzaj podłoża TiO₂</i>	<i>Modyfikator</i>	<i>Metoda modyfikacji</i>
amorficzny	ZDTP C ₄	DC, SA
	ZDTP C ₁₂	DC, SA, LB
anataz	ZDTP C ₄	DC, SA
	ZDTP C ₁₂	DC, SA, LB
rutyl	ZDTP C ₄	DC, SA
	ZDTP C ₁₂	DC, SA, LB
amorficzny	HDTP C ₁₂	DC, SA, LB
	HDTP C ₁₄	
	HDTP C ₁₆	
anataz	HDTP C ₁₂	
	HDTP C ₁₄	
	HDTP C ₁₆	
rutyl	HDTP C ₁₂	
	HDTP C ₁₄	
	HDTP C ₁₆	

DC – dip-coating – nanoszenie przez zanurzenie

SA – self-assembled – nanoszenie z wykorzystaniem zjawiska samoorganizacji

LB – Langmuir-Blodgett – nanoszenie metodą Langmuira-Blodgett

II.11.1. Modyfikacja powierzchni powłok ditlenku tytanu dialkiloditiofosforanami cynku (ZDTP)

Warstwy amorficzne oraz warstwy o strukturze anatazu i rutylu modyfikowano za pomocą:

di(n-butylo-) ditioniofosforanu cynku (ZDTP C₄),
di(n-dodecylo-) ditioniofosforanu cynku (ZDTP C₁₂).

Zastosowano trzy metody modyfikacji powierzchni: przez zanurzenie (DC), samoorganizacji (SA) oraz Langmuira-Blodgett (LB).

W metodzie nanoszenia przez zanurzenie (DC), powłoki ditlenku tytanu były zanurzane i wynurzane z prędkością 25 mm·min⁻¹ do roztworów ZDTP C₄ i C₁₂ w etanolu o stężeniu 1%. Następnie powłokę z naniesionym modyfikatorem suszono w temperaturze pokojowej.

W przypadku metody samoorganizacji (SA) warstwy pozostawały zanurzone przez okres 72 h w 1% roztworze ZDTP w etanolu w szczelnie zamkniętym naczyniu, po czym były intensywnie kilkakrotnie płukane etanolem i suszone w strumieniu suchego powietrza.

Z uwagi na fakt, że sole cynkowe ditioniofosforanów o długich łańcuchach wykazują charakter związków amfifilowych (powierzchniowo czynnych) metodę LB zastosowano tylko w przypadku pochodnej o długości łańcucha C₁₂. Pochodna C₄ nie wykazuje dostatecznie silnych właściwości amfifilowych, co uniemożliwia stosowanie metody LB.

Przygotowano roztwór ZDTP w chloroformie o stężeniu 3,2 mg·ml⁻¹, co odpowiada stężeniu wyrażonemu w mol/L dla kwasu arachidowego, stosowanemu jako substancja wzorcowa do uzyskania izoterm w technice LB. Roztwór modyfikatora wprowadzano za pomocą strzykawki o poj. 5 µL na powierzchnię dejonizowanej wody wypełniającej wanienkę urządzenia LB. Po odparowaniu chloroformu, wykonano izotermę wyrażającą zależność ciśnienia powierzchniowego zgromadzonych na granicy faz cząsteczek w funkcji powierzchni zajmowanej przez cząsteczki – rys. 48. Na podstawie izotermi znaleziono optymalne ciśnienie powierzchniowe dla nastrzykniętej objętości 1,5 µL, przy którym nakładano warstwy, tj. 16 mN/m [Piwoński 2, 2009].

II.11.2. Modyfikacja powierzchni powłok ditlenku tytanu kwasami dialkiloditioniofosforowymi (HDTP)

Podobnie jak przy modyfikacji solami cynkowymi ZDTP, również w przypadku modyfikacji kwasami HDTP, jako podłoże wybrano powłoki amorficzne oraz powłoki o strukturze anatazu i rutylu. Zastosowano trzy kwasy o różnej długości łańcucha alkilowego:

kwas di(n-dodecylo-) ditioniofosforowy (HDTP C₁₂),

kwas di(n-tetradecylo-) ditiofosforowy (HDTP C₁₄),
 kwas di(n-heksadecylo-) ditiofosforowy (HDTP C₁₆).

Kwasy te nakładano na powierzchnię ditlenku tytanu metodami przez zanurzanie (DC), samoorganizacji (SA) i Langmuira-Blodgett (LB). Podobnie jak w przypadku modyfikacji solami cynkowymi ZDTP stosowano roztwory w etanolu o stężeniu 1%. Natomiast w metodzie LB zastosowano roztwory w chloroformie o odpowiednio dobranych stężeniach, tj. 1,5; 1,7 i 1,9 mg•ml⁻¹, odpowiednio dla pochodnych HDTP C₁₂, C₁₄ i C₁₆. Dalsza procedura polegała na wyznaczeniu izotermy ciśnieniowo-powierzchniowej (rys. 48) i wyborze ciśnienia powierzchniowego (dla odpowiedniej ilości wprowadzonego roztworu modyfikatora), dla którego nakładano warstwy [Piwoński, 2012].

Należy zaznaczyć, że w przypadku techniki LB otrzymujemy mono-warstwy związków ZDTP lub HDTP.

II.11.3. Modyfikacja powierzchni powłok ditlenku tytanu kwasami poli(oksyetylenowo-) ditiofosforowymi i tlenkiem etylenu

Modyfikacja powłok ditlenku tytanu wygrzewanych w temperaturze 100°C i 500°C przebiegała w warunkach przedstawionych w poniższej tabeli. Pozostałe warunki modyfikacji metodami DC i SA były identyczne jak w przypadku związków typu ZDTP i HDTP.

Tabela 5. Warunki modyfikacji powłok TiO₂ kwasami poli(oksyetylenowo-) ditiofosforowymi

MODYFIKATOR	STĘŻENIE MODYFIKATORA	ROZPUSZCZALNIK	METODA MODYFIKACJI
Kwas "MeP7"	1%	etanol	DC
Kwas "MeP60"	1%	etanol	SAM (1 godzina)
Tlenek etylenu	-	-	Modyfikacja z fazy gazowej

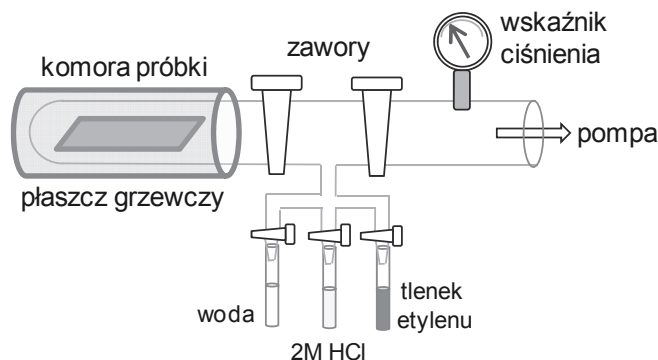
MeP7 – kwas di(2-metoksypolietoksy-) etylenoditiofosforowy M_{mol} = 744 g/mol, 7 wiązań eterowych

MeP60 – kwas di(2-metoksypolietoksy-) etylenoditiofosforowy M_{mol} = 5438 g/mol, 60 wiązań eterowych

Proces modyfikacji warstw ditlenku tytanu za pomocą tlenku etylenu prowadzony był pod obniżonym ciśnieniem w aparaturze przedstawionej na rys. 47.

Proces ten przebiegał w następujących etapach:

- 1) Umieszczenie w komorze próbki powłoki ditlenku tytanu uprzednio wygrzewanej w 500°C ,
- 2) Wygrzewanie powłok ditlenku tytanu (1 h) w temperaturze 100°C pod obniżonym ciśnieniem w celu usunięcia zaadsorbowanej wody.
- 3) Wprowadzenie tlenku etylenu do układu (10 min) i odpompowanie nadmiaru związku.
- 4) Wprowadzenie par kwasu solnego, który pełnił rolę katalizatora (5 min) i usunięcie jego nadmiaru przez odpompowanie.
- 5) Wprowadzenie do komory tlenku etylenu. Modyfikacja następowała poprzez poddanie powłoki działaniu par tlenku etylenu w ciągu 16 h. Po tym czasie usunięto nadmiar modyfikatora.
- 6) Wprowadzenie par wody (10 min) w celu zakończenia wzrostu łańcuchów poli(tlenku etylenu) oraz odpompowanie jej nadmiaru.



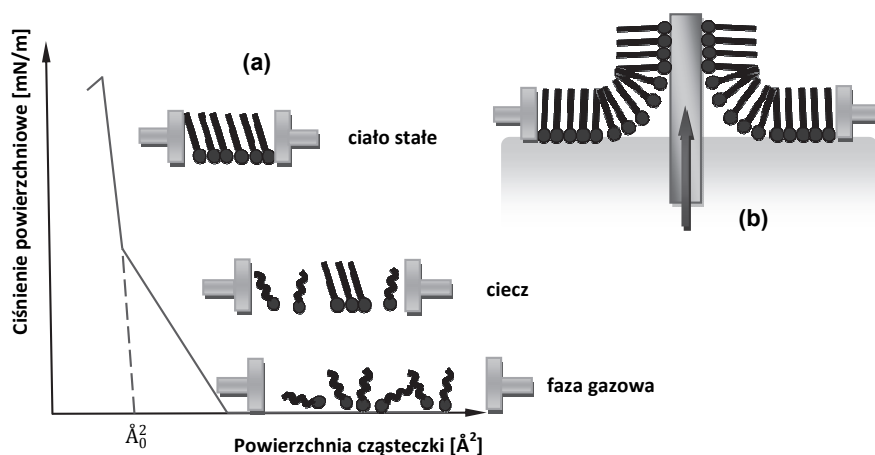
Rys. 47. Schemat układu do modyfikacji powłok TiO_2 tlenkiem etylenu z fazy gazowej

II.12. Metoda nanoszenia przez zanurzenie i metoda LB

Metoda nanoszenia przez zanurzenie (DC) polega na umieszczeniu powłoki ditlenku tytanu występującej w roli podłoża do roztworu zawierającego modyfikator rozpuszczony w lotnym rozpuszczalniku, a następnie na wyciągnięciu i wysuszeniu próbki. W ten sposób można otrzymać powłoki organiczne o grubości od kilku do kilkuset nanometrów w zależności

od stężenia modyfikatora, typu rozpuszczalnika oraz prędkości i ilości cykli zanurzenie-wynurzenie. Proces przeprowadza się z wykorzystaniem urządzenia do nakładania zanurzeniowego sterowanego za pomocą komputera.

Do wytworzenia monowarstw o wysokim stopniu uporządkowania stosuje się technikę Langmuira-Blodgett (LB). Technika ta wykorzystuje zjawisko tworzenia się warstw związków organicznych o wyraźnym charakterze amfifilowym na granicy faz ciecz (zwykle woda) – gaz (zwykle powietrze), a następnie przeniesieniu wytworzonej warstwy na podłoże. Pierwszym etapem tej metody jest naniesienie na granicę faz woda-powietrze roztworu modyfikatora w lotnym rozpuszczalniku w ilości kilku μL . Wprowadzone na granicę faz cząsteczki są następnie ściskane za pomocą barier w wanience urządzenia LB. O stanie upakowania cząsteczek na granicy faz informuje izoterma Langmuira (izoterma ciśnieniowo-powierzchniowa). Jest ona zależnością ciśnienia powierzchniowego wyrażonego w jednostkach mN/m od powierzchni zajmowanej przez cząsteczki wyrażonej w jednostkach nm^2 (względnie od powierzchni cieczy znajdującej się między barierami). Po osiągnięciu odpowiedniego ciśnienia powierzchniowego następuje przeniesienie ułożonych na granicy faz cząsteczek na podłoże. Schematycznie ilustruje to rys. 48.



Rys. 48. Schemat typowej izotermy Langmuira związku amfifilowego na powierzchni wody (a) oraz schemat monowarstw związków organicznych nakładanych na powierzchnię ciała stałego metodą LB (b)

Metoda LB umożliwia wytwarzanie monowarstw cząsteczek organicznych o kontrolowanej grubości i zdefiniowanej strukturze. Możliwe jest również wytwarzanie układów wielowarstwowych poprzez kilkakrotne powtarzanie procedury nakładania.

Alternatywną do opisanych powyżej metod jest metoda samoorganizacji. Wykorzystuje się tu zjawisko samorzutnego, spontanicznego układania się cząsteczek w postaci monowarstwy na odpowiednim podłożu zanurzoną w roztworze modyfikatora. Konieczne jest, aby cząsteczki substancji modyfikującej zawierały w swojej budowie grupę czołową odpowiedzialną za połączenie cząsteczki z podłożem, łańcuch węglowodorowy odpowiedzialny za oddziaływania międzycząsteczkowe oraz opcjonalnie powierzchniową grupę funkcyjną nadającą wytworzonej warstwie określone właściwości. Proces samoorganizacji może trwać od kilku sekund, do nawet kilku dni w zależności od szybkości osiągania przez układ minimum energii (oraz optymalizacji) wszystkich oddziaływań występujących pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami.

II.13. Aparatura do pomiarów topografii i właściwości tarcowych powłok

II.13.1. Mikroskop Sił Atomowych - AFM

Jednym z podstawowych urządzeń wykorzystywanym w charakterystyce i określaniu głównych parametrów powierzchni otrzymanych powłok ditlenku tytanu, takich jak topografia, chropowatość czy stopień zużycia był mikroskop sił atomowych (AFM) firmy NT-MDT. Pomiary przeprowadzone były w pomieszczeniu o kontrolowanej temperaturze i wilgotności. Mikroskop służył do obrazowania topografii powierzchni powłok, co pozwoliło na uzyskanie informacji o strukturze warstwy wierzchniej. Szczególnie ważne było określenie różnic w topografii powierzchni związanych z porowatością materiału bądź też związanych z poddawaniem powierzchni takim procesom fizykochemicznym jak modyfikacja, wygrzewanie, wprowadzanie nanocząstek itp. Zastosowana technika AFM umożliwiła ponadto określenie stopnia zużycia powłok ceramicznych poprzez analizę skaz powstałych podczas testów tarcowych. Dzięki tym pomiarom możliwe było określenie stopnia zużycia, jak również oszacowanie grubości otrzymanych powłok.

Skanowano obszary o rozmiarach $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ (analiza struktury powierzchni) i $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ (analiza zużycia warstw i szkaz powstałych po testach tarciovych). Stosowano beleczki pomiarowe wykonane z krzemu pokrytego azotkiem krzemu firmy Mikromasch. Wykorzystano głównie oscylacyjny tryb pracy, który daje możliwość uzyskania tzw. kontrastu fazowego. Na jego podstawie można oszacować różnice we właściwościach mechanicznych obrazowanych powierzchni.

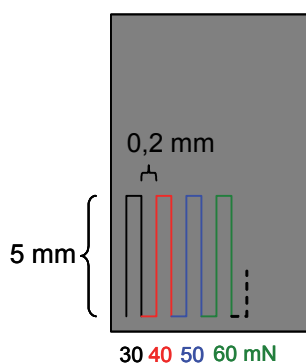
Oprócz trybu oscylacyjnego wykorzystano również, ale w mniejszym stopniu, kontaktowy tryb pracy. W trybie tym mierzy się ugięcie belki pomiarowej, będącej w bezpośrednim kontakcie ze skanowaną powierzchnią. Stosowanie tego trybu umożliwia również przeprowadzenie pomiarów tarciovych w nanoskali. Mikroskop utrzymuje stałe wychylenie beleczki pomiarowej, skanując powierzchnię przy stałej wartości siły normalnej. Natomiast wychylenie boczne beleczki pomiarowej (*ang. lateral forces*), jest proporcjonalne do sił tarcia działających między ostrzem a powierzchnią. Dość skomplikowane procedury kalibracji (zwłaszcza wychylenia bocznego) oraz możliwość obarczenia pomiarów dużym błędem związanym z wpływem wielu czynników zewnętrznych spowodowały, że pomiary współczynnika tarcia za pomocą AFM nie były wykonywane. W warunkach tych możliwe jest natomiast określenie względnego współczynnika tarcia i porównanie sił tarcia występujących na poszczególnych typach powierzchni. Dlatego też, z uwagi na te problemy, pomiary tarciove ograniczono tylko do kilku wybranych próbek.

II.13.2. Mikrotribometr

Urządzeniem wykorzystanym do pomiaru tarcia w mikroskali był mikrotribometr zaprojektowany w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów UŁ przez dr. hab. Grzegorza Celichowskiego we współpracy z Instytutem Technologii i Eksploatacji w Radomiu [Celichowski, 2010]. Zastosowano obciążenia rzędu kilkudziesięciu mN. Układ pozbawiony jest większości wspomnianych ograniczeń występujących w pomiarze tarcia za pomocą techniki AFM. Wyposażony jest bowiem w dwa wykalibrowane czujniki: siły normalnej i siły tarcia. Układ pomiarowy pozwala na pomiar bezwzględnej wartości siły normalnej i siły bocznej (siły tarcia). Znając stosunek siły tarcia do siły normalnej, można obliczyć współczynnik tarcia. Z uwagi na niski zakres obciążeń nieprzekraczający 100 mN, aparat ten doskonale nadaje się do badań cienkich powłok zarówno ceramicznych,

jak i organicznych. Układ jest przeznaczony do badań w warunkach tarcia technicznie suchego. Z uwagi na brak ciekłego środka smarowego oraz niską wartość prędkości przeciwpróbki nie powstaje klin smarowy. Tarcie mierzone w tych warunkach, przy założeniu braku zużycia, zawiera informację o oddziaływaniach adhezyjnych w styku tarciovym.

Typowy pomiar polega na rejestracji siły normalnej i siły bocznej (siły tarcia) w czasie ruchu przeciwpróbki po umieszczonej pionowo próbce badanej. Przeciwpróbkę stanowi wypolerowana kulka ceramiczna zbudowana z tetragonalnych polikryształów ditlenku cyrkonu (TZP) stabilizowanego tritlenkiem itru o zawartości 3% molowo ($\text{ZrO}_2/3\%\text{Y}_2\text{O}_3$) i średnicy $d = 5 \text{ mm}$. Stosowano kulkę z ditlenku cyrkonu, gdyż jest to materiał twardy, nie ulega zużyciu podczas badań tarciovych i jest stabilny chemicznie w czasie. Literaturowa wartość twardości Knoppa ditlenku cyrkonu stabilizowanego 3% tlenkiem itru wynosi $1300\text{--}1500 \text{ kg/mm}^2$. Literaturowa wartość twardości ditlenku tytanu w tej samej skali to 1100 kg/mm^2 . Wartości modułu Younga wynoszą odpowiednio dla TiO_2 i $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 280 GPa i 290 GPa . Średnia chropowatość rms, zmierzona techniką AFM, powierzchni kulki cyrkonowej stosowanej do testów tarciovych wynosiła $18 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ [Celichowski, 2010]. Zakres stosowanych obciążeń wynosił od 30 do 100 mN , zaś typowa długość drogi tarcia to 5 mm . Pomiar rozpoczynany jest od obciążenia 30 mN dla ruchu przeciwpróbki w górę i w dół. Następnie zwiększa się obciążenie o 10 mN i kontynuuje pomiar dla nowego obciążenia. Podczas ruchu przeciwpróbki w górę i w dół oraz przy każdej zmianie obciążenia pomiar przebiega w nowym miejscu. Schematyczne ujęcie ruchu kulki po powierzchni próbki przedstawia rys. 49. Typowa odległość pomiędzy powstającymi w wyniku tarcia na powierzchni warstwy skazami wynosi $0,2 \text{ mm}$.



Rys. 49. Przykładowy przebieg poruszania się przeciwpróbki po badanej powierzchni w testach na mikrotribometrze

Wyniki pomiaru przedstawiane są w postaci wykresu zmian współczynnika tarcia w czasie dla każdego obciążenia. Na tej podstawie wyznaczana jest średnia wartość współczynnika tarcia dla wszystkich obciążeń. Pomiar powtarza się kilkakrotnie w różnych miejscach na badanej powłoce.

Przeprowadzono również pomiary zużycia polegające na wielokrotnym skanowaniu powierzchni powłoki po tej samej drodze przy zadanym obciążeniu. Monitorowano jednocześnie współczynnik tarcia oraz zużycie za pomocą technik mikroskopowych. Określano liczbę cykli, przy danym obciążeniu, po których powłoka ulega zużyciu w celu porównania wytrzymałości różnych materiałów.

W pracy wykorzystano również szereg innych technik badawczych, takich jak:

- mikroskopia optyczna,
- spektrometria mas jonów wtórnych z analizą czasu ich przelotu (ToF-SIMS)
- spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)
- pomiar swobodnej energii powierzchniowej metodą pomiaru kąta zwilżania.

Z uwagi na fakt, że są to techniki powszechnie stosowane nie będą opisane w niniejszej rozprawie.

Literatura

[Brinker, 1990]

J. Brinker, G.W. Scherer

"Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing"

Academic. Press. Inc. 1990

[Celichowski, 2010]

G. Celichowski

"Właściwości tarcia cienkich powłok hybrydowych krzemionkowoorganicznych"

Zeszyty Naukowe Nr 1067, Rozprawy naukowe, Z. 392,

Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2010

[Jones, 1990]

R.W. Jones

Fundamental principles of sol-gel technology

The Institute of Metals, London 1990

- [Piwoński, 2006]
I. Piwoński, A. Ilik
"Vapor phase modification of sol–gel derived titania (TiO₂) surfaces"
Applied Surface Science 253 (2006) 2835-2840
- [Piwoński, 2007]
I. Piwoński
"Preparation method and some tribological properties of porous titanium dioxide layers"
Thin Solid Films 515 (2007) 3499-3506
- [Piwoński, 2009]
I. Piwoński
"Mesoscopic objects, porous layers and nanocomposites - possibilities of sol-gel chemistry"
Applied Surface Science 256S (2009) S86-S91
- [Piwoński 2, 2009]
I. Piwoński, A. Kisiełowska
"The effectiveness of the ZDDP tribofilms in lubrication of sol-gel titania in technical dry friction conditions"
Tribology Letters 36 (2009) 31-41
- [Piwoński, 2010]
I. Piwoński, K. Soliwoda
"The effect of ceramic nanoparticles on tribological properties of alumina sol-gel thin coatings"
Ceramics International 36 (2010) 47-54
- [Piwoński 2012]
I. Piwoński, A. Kisiełowska
"Dialkylthiophosphate acids (HDDPs) as effective lubricants of sol-gel titania coatings in technical dry friction conditions"
Tribology Letters 45 (2012) 237-249
- [Wright, 2001]
J. Wright, N. Sommerdijk
"Sol-Gel Materials Chemistry and Applications"
Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 2001

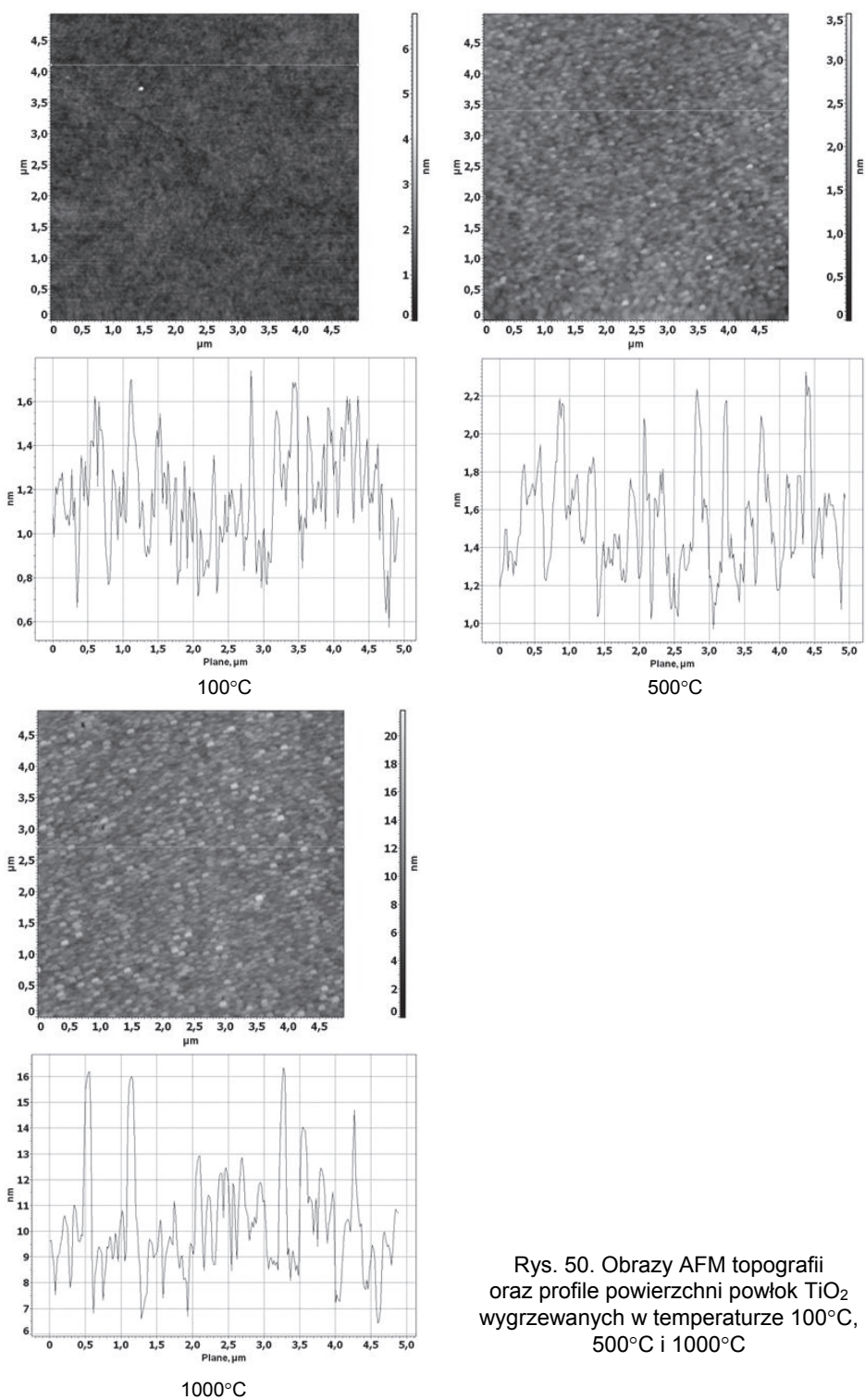
ROZDZIAŁ III – WYNIKI BADAŃ

III.14. Charakterystyka cienkich powłok ditlenku tytanu

Przedmiotem badań opisanych w niniejszym rozdziale są powłoki ditlenku tytanu występujące w formie amorficznej oraz jako anataz lub rutyl. Celem tej części badań było zbadanie ich właściwości tribologicznych. Standardowa grubość powłok waha się w granicach 20-30 nm. Wartości te uzyskano za pomocą techniki AFM – pośrednio poprzez pomiar głębokości śladów po tarcu. Wyniki pomiaru grubości powłok otrzymane techniką AFM potwierdzono metodą elipsometryczną.

W przypadku powłok zol-żel decydującą rolę w uzyskaniu odpowiedniej struktury krystalograficznej odgrywa temperatura wygrzewania naniesionej powłoki. Ditlenek tytanu otrzymany w procesie zol-żel poddano wygrzewaniu w atmosferze otoczenia w zakresie temperatur 100°C-1000°C, zmieniając temperaturę co 100°C. Jak wykazała analiza powierzchni przeprowadzona techniką AFM, topografia powłok zmienia się w zależności od temperatury wygrzewania. Początkowo gładkie powłoki wygrzewane w zakresie 100°C-200°C stają się chropowate w 300°C. Pojawia się jednocześnie ziarnistość powierzchni. Jest to związane częściowo z rozkładem termicznym pozostałości organicznych pochodzących z prekursora metalo-organicznego i rozpuszczalnika, ale przede wszystkim z pojawieniem się krystalicznej fazy anatazu. Dalsze wygrzewanie prowadzi do uzyskania powłok o wyraźnie zarysowanej ziarnistej topografii powierzchni. Powierzchnie te są jednak homogeniczne, tzn. o jednorodnej wielkości ziaren, nie wykazują pęknięć ani widocznych porów na dużych obszarach skanowania. Typowe obrazy powłok TiO₂ oraz ich profili powierzchni, otrzymanych po wygrzaniu w temp. 100°C, 500°C i 1000°C, przedstawia rys. 50.

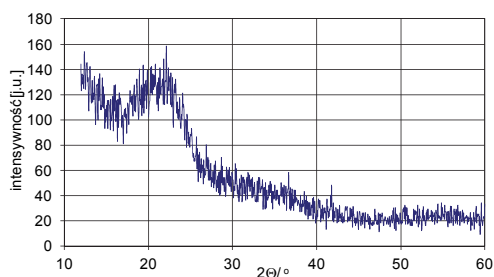
W przypadku powłoki wygrzewanej w 100°C nierówności powierzchni nie przekraczają 1 nm na długości 5 μm. Podobnie dla powłoki wygrzewanej w 500°C. Natomiast wygrzewanie powłoki w temp. 1000°C powoduje wzrost nierówności powierzchni do kilkunastu nm na długości 5 μm. Chropowatość R_a powierzchni zmienia się kolejno: 0,20 nm; 0,23 nm i 1,39 nm odpowiednio dla szeregu powłok wygrzewanych w 100°C, 500°C i 1000°C.



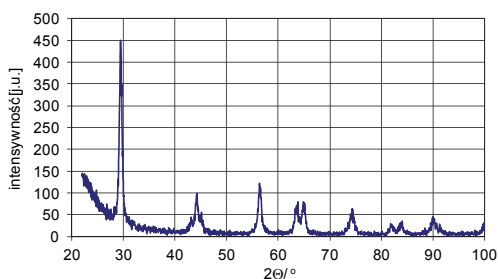
Rys. 50. Obrazy AFM topografii oraz profile powierzchni powłok TiO_2 wygrzewanych w temperaturze 100°C, 500°C i 1000°C

Analiza struktury cienkich powłok na krystalicznym podłożu z wykorzystaniem technik XRD jest trudna. Dlatego z zolu, który był wykorzystany do naniesienia powłoki wyodrębniono ditlenek tytanu w postaci proszku. Następnie poddano go identycznym jak otrzymana powłoka procesom wygrzewania. Proszek ten posłużył jako materiał odniesienia do ustalenia struktury otrzymanego ditlenku tytanu. Analiza XRD proszku wykazała, że wygrzewanie w 100°C nie powoduje krystalizacji materiału – jest on amorficzny. Natomiast wygrzewanie w temperaturach 500°C i 1000°C powoduje powstanie faz, odpowiednio anatazu i rutylu. Dyfraktogramy proszków wygrzanych w wymienionych temperaturach przedstawia rys. 51.

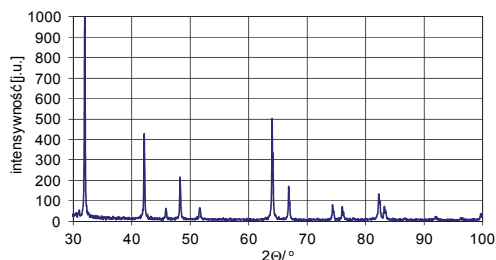
Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami uzyskanymi przez innych uczonych, opisanych w rozdziale I.1 "Wpływ temperatury na strukturę powłok ditlenku tytanu" [Kumar, 1999; Nair, 1998; Ozin, 2005; Shin, 2003; Traversa, 1996; Zhao, 2005]. Jednak w zależności od źródła literaturowego, temperatury przejść fazowych różnią się i zależą od takich czynników jak metoda wytwarzania powłoki, czas wygrzewania, skład chemiczny powłoki czy techniki analizy.



100°C / faza amorficzna



500°C / faza anatazu



1000°C / faza rutylu

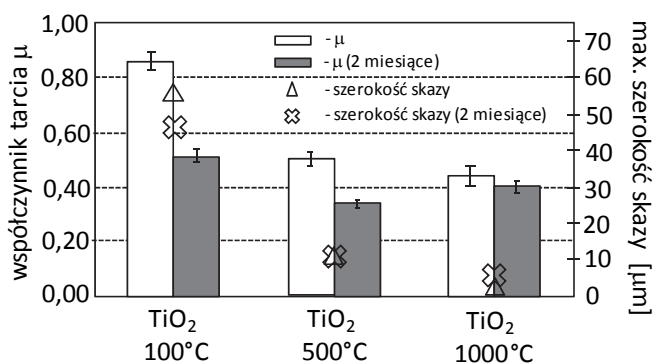
Rys. 51. Dyfraktogramy proszków wygrzewanych w temperaturach 100°C, 500°C i 1000°C otrzymanych z zoli wykorzystanych do nanoszenia powłoki TiO_2

III.14.1. Wpływ faz krystalograficznych na współczynnik tarcia i zużycie

W zależności od temperatury wygrzewania, powłoki ditlenku tytanu otrzymane metodą zol-żel charakteryzują się odmiennymi właściwościami tarciovymi – wykazują różne współczynniki tarcia technicznie suchego i różną odporność na zużycie. Pomiar współczynnika tarcia wykonano na mikrotribometrze w zakresie obciążeń 30-90 mN w temperaturze pokojowej. Przeciwpórkę stanowiła kulka z ditlenku cyrkonu ($\text{ZrO}_2/3\%\text{mol.Y}_2\text{O}_3$).

Największe współczynniki tarcia w granicach $\mu = 0,6-1,0$ zarejestrowano dla powłok wygrzewanych w 100°C . Współczynniki tarcia powłok wygrzewanych w 500°C i 1000°C są niższe i wynoszą odpowiednio $\mu = 0,5-0,7$ oraz $\mu = 0,2-0,4$. Różnice w wartościach współczynnika tarcia zależą od charakteru powłoki, tj. od fazy krystalicznej z jakiej jest zbudowana, od chropowatości jej powierzchni, od adhezji powłoki do podłoża, od sił kohezji występujących w materiale powłoki, a także, dla powłok wygrzewanych tylko w 100°C , od czasu jaki upłynął pomiędzy pomiarem a przygotowaniem próbki.

Zjawisko to może mieć źródło w powolnej reorganizacji struktury powłoki, wynikającej z zachodzących reakcji kondensacji prekursora ditlenku tytanu oraz jej częściowej krystalizacji. Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań aplikacyjnych największe znacznie mają powłoki anatazu i rutylu. Typowe wartości współczynników tarcia technicznie suchego (słupki) oraz maksymalne szerokości powstałych w wyniku tarcia skaz (punkty) przedstawia rys. 52.

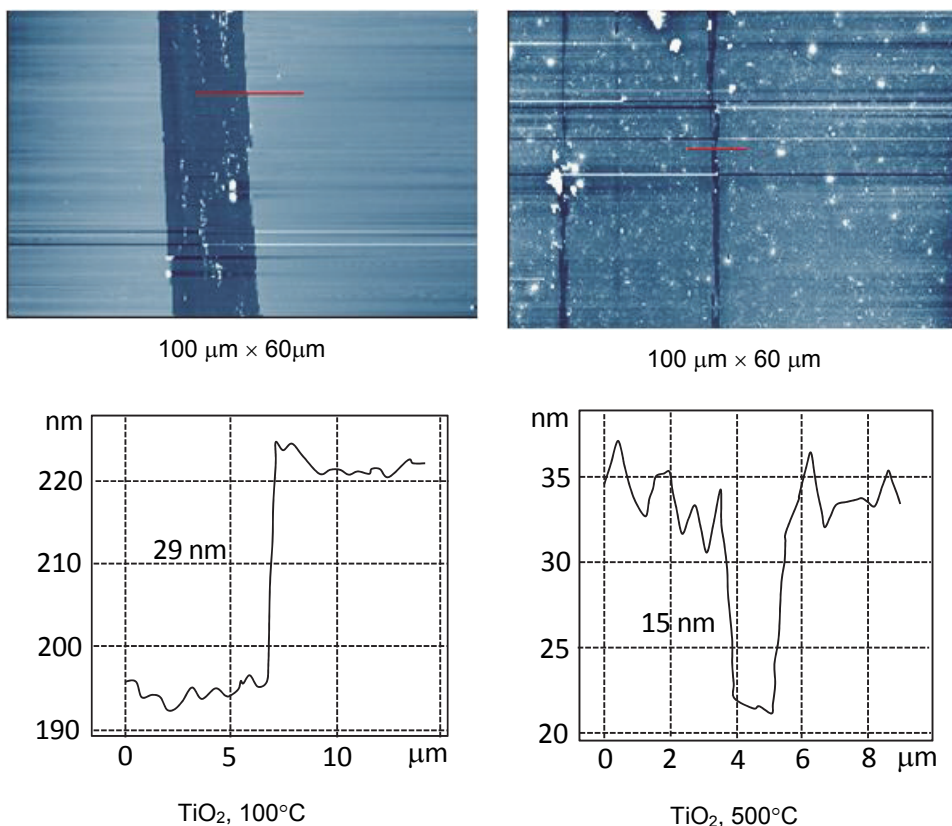


Rys. 52. Współczynniki tarcia (słupki) i szerokość skaz (punkty) otrzymane dla powłok ditlenku tytanu wygrzewanych w temperaturze 100°C , 500°C i 1000°C

Podobne wartości współczynnika tarcia na powłokach ditlenu tytanu otrzymali Jia i Zhang [Jia, 2007; Zhang, 2002; Zhang, 2006].

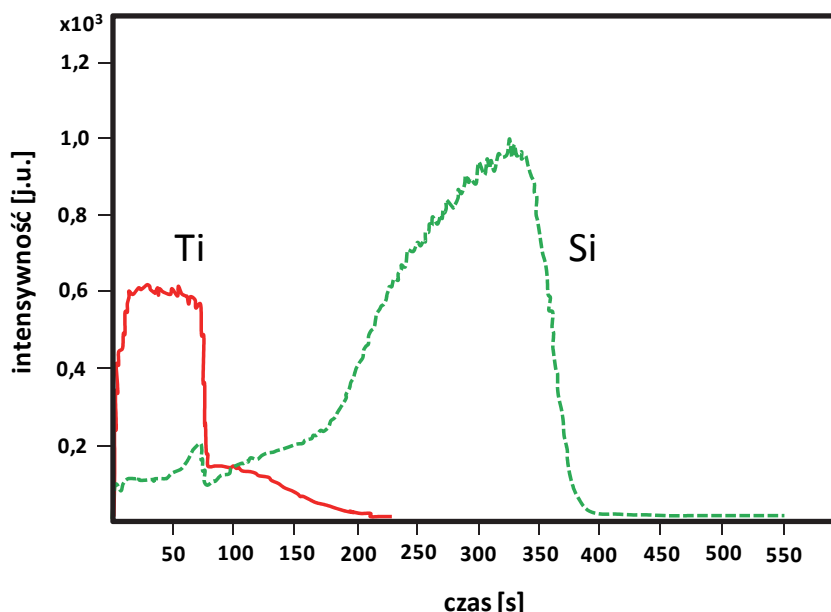
Omawiane wartości współczynnika tarcia są istotne w kontekście powiązania ich ze zużyciem powłok w czasie tarcia. Najmniejszą odporność na zużycie wykazują powłoki wygrzewane w 100°C. Są one usuwane całkowicie z podłoża w czasie ruchu przeciwpółki po powierzchni. Powłoki anatazu również ulegają wytarciui, przy czym część materiału powłoki pozostaje na powierzchni podłoża. Szerokość powstałych skaz jest natomiast mniejsza niż w przypadku powłok amorficznych. Największą wytrzymałość na zużycie wykazują powłoki rutylu (1000°C). Nie obserwuje się tu skaz wskazujących na całkowite ścieranie materiału, lecz tylko ślady wynikające z częściowego zarysowania powłoki.

Analizę skaz powstałych w wyniku tarcia, przeprowadzoną z zastosowaniem mikroskopu sił atomowych AFM, przedstawia rys. 53.



Rys. 53. Obrazy AFM skaz powstałych po tarcia oraz profile ich przekroju dla powłok TiO_2 wygrzewanych w 100°C i 500°C

Na odporność powłoki na zużycie ma wpływ twardość powłoki wynikająca z budującej ją fazy krystalicznej oraz adhezja powłoki do podłoża. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania powłoki, następują przemiany fazowe w materiale. Przemiany te wpływają na twardość powłoki. Dla przypomnienia, twardości anatazu i rutylu wyrażone w skali Vickersa wahają się odpowiednio w granicach: 616-698 [HV] i 894-974 [HV]. Z tego powodu największą wytrzymałość na ścieranie wykazują powłoki wygrzewane w 1000°C (faza rutylu). Inną przyczyną większej wytrzymałości na ścieranie powłok wygrzewanych w 1000°C jest zmiana charakteru powłoki z adhezyjnej na dyfuzyjną. Wskazują na to pomiary spektrometrii mas jonów wtórnych z analizą czasu ich przelotu (ToF-SIMS) – rys. 54.



Rys. 54. Profil ToF-SIMS składu powłoki TiO₂ (w przekroju) wygrzewanej w 1000°C

Można zauważyć, że po upływie 80 s intensywność jonów Ti po gwałtownym spadku z poziomu 0,6x10³ do 0,18x10³ nie maleje od razu do zera, lecz ulega powolnemu zanikowi do ok. 230 s. W tym samym okresie czasu łagodnie wzrasta poziom Si. Analizowany obszar wskazuje zatem na wzajemną dyfuzję jonów tytanu i krzemu.

Z uwagi na brak zużycia, wartości współczynnika tarcia osiągnęte dla tej powłoki zawierają w sobie zdecydowaną przewagę oddziaływań adhezyjnych (w parze tarciowej powłoka-kula), podczas gdy dla powłok

ulegających zużyciu występują dodatkowe siły związane z dekohezją materiału powłoki oraz ze zrywaniem połączeń adhezyjnych między powłoką a podłożem, które określić można razem jako odkształcenia plastyczne (bruzdowanie) [Kula, 2000].

Jak wynika z przeprowadzonych badań otrzymane powłoki, z wyjątkiem powłok wygrzewanych w 1000°C, są mało odporne na zużycie. Wynika to z ich małej grubości, która z założenia wynosi 20-30 nanometrów, niskiej twardości oraz słabej adhezji do podłoża.

Na tle prac cytowanych w przeglądzie literatury w rozdziale pierwszym otrzymane wyniki można traktować, jako nowe. Cytowane prace obejmowały badania powłok znacznie grubszych. Koncentrowano się zwłaszcza na wpływie składu powłoki na jej właściwości tribologiczne, nie uwzględniając temperatury wygrzewania powłoki. W większości były to powłoki na szkłe, co uniemożliwiało ich wygrzewanie w temperaturze 1000°C. Powłoki badane w mojej pracy są co najmniej 5 razy cieńsze. Zastosowanie podłoża krzemowego pozwoliło na zbadanie właściwości tarcowych powłok wygrzewanych w wysokich temperaturach – w tym w 1000°C. Elementem nowości jest również inny typ pary trącej i zastosowany do badań aparat (mikrotribometr), dedykowany specjalnie do badań powłok zol-żel. Aparat ten sprawdził się w badaniach właściwości tarcowych hybrydowych, krzemionkowo-organicznych powłok zol-żel [Celichowski, 2010]. Dalsze wyniki badań wykonanych z wykorzystaniem tego urządzenia znajdują się w tej pracy.

III.14.2. Stabilność tribologiczna powłok porowatych

Jak wykazano w paragrafie I.3 pierwszej części pracy, występowanie porowatości w materiałach jest dla wielu aplikacji parametrem bardzo pożądanym – np. materiały stosowane w katalizie heterogenicznej muszą charakteryzować się dużym rozwinięciem powierzchni. Obniżenie stałej k w dielektrykach również może być osiągnięte poprzez zwiększenie stopnia porowatości materiału. Występowanie porowatości pociąga jednak za sobą znaczne obniżenie wytrzymałości materiału na ścieranie. W przypadku powłok ditlenku tytanu, istnieje metoda poprawy właściwości tarcowych powłok porowatych, polegająca na odpowiednim doborze warunków ich wytwarzania.

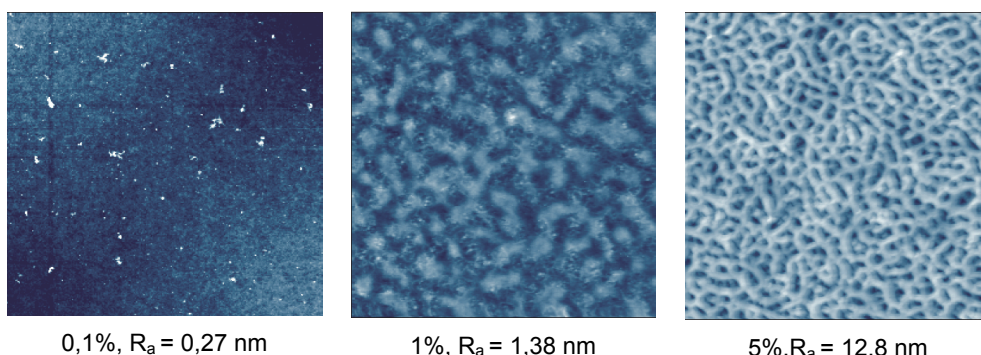
Eksperyment, ukazujący wpływ porowatości na właściwości tarcowe i zużyciowe powłok ditlenku tytanu, przeprowadzono w skali nanometrowej

z zastosowaniem mikroskopu sił atomowych pracującym w trybie kontaktowym oraz w mikroskali z zastosowaniem mikrotribometru.

III.14.2.1. Własności porowatych powłok TiO_2 w nanoskali

Badania powłok porowatych w skali nanometrowej obejmowały określenie wpływu typu i stężenia środka powierzchniowo czynnego w wyjściowym zolu na topografię i właściwości tribologiczne otrzymanych powłok [Piwoński, 2007].

Rys. 55 przedstawia obrazy AFM ($5\ \mu m \times 5\ \mu m$) topografii powierzchni powłoki ditlenku tytanu, otrzymanego z zastosowaniem jonowego środka powierzchniowo czynnego bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB) o stężeniach w wyjściowym zolu 0,1%, 1% i 5%. Po wytworzeniu powłokę poddano ekstrakcji w etanolu i wygrzaniu w $95^\circ C$.

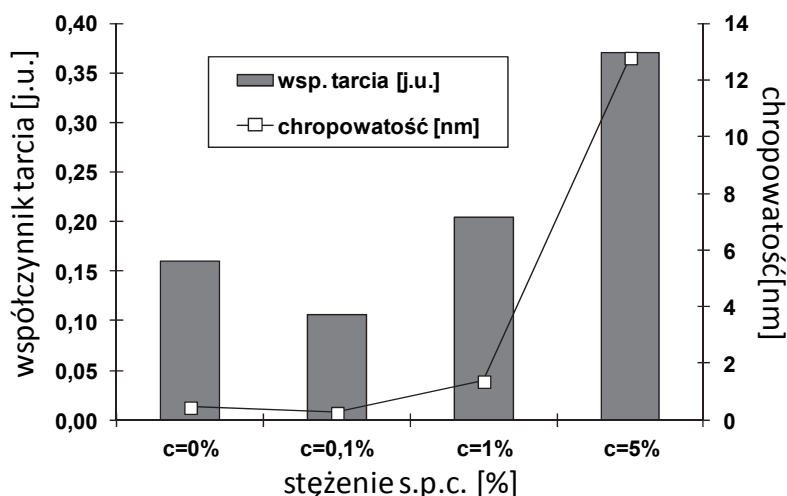


Rys. 55. Zmiany topografii AFM powierzchni porowatego ditlenku tytanu w funkcji ilości zastosowanego środka powierzchniowo czynnego, (R_a – chropowatość) [Piwoński, 2007]

Wraz ze wzrostem stężenia CTAB w zolu, rośnie chropowatość R_a powierzchni, która wynosi odpowiednio 0,27 nm, 1,38 nm oraz 12,8 nm. Jak się okazało w pomiarach tarcowych z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych pracującym w tym eksperymencie, przy maksymalnym obciążeniu do 20 nN opory ruchu rosną wraz ze wzrostem chropowatości R_a powierzchni. Pociąga to za sobą wzrost względnego współczynnika tarcia – rys. 56. Początkowo względny współczynnik tarcia maleje z 0,17 do 0,10, odpowiednio dla powłoki litej i wytworzonej z zastosowaniem CTAB o stężeniu 0,1% w zolu. Związane jest to z wygładzeniem powierzchni powłoki dla niskiego stężenia środka powierzchniowo czynnego w porównaniu z powłoką nieporowatą. Dla wyższych stężeń środka powierzchniowo

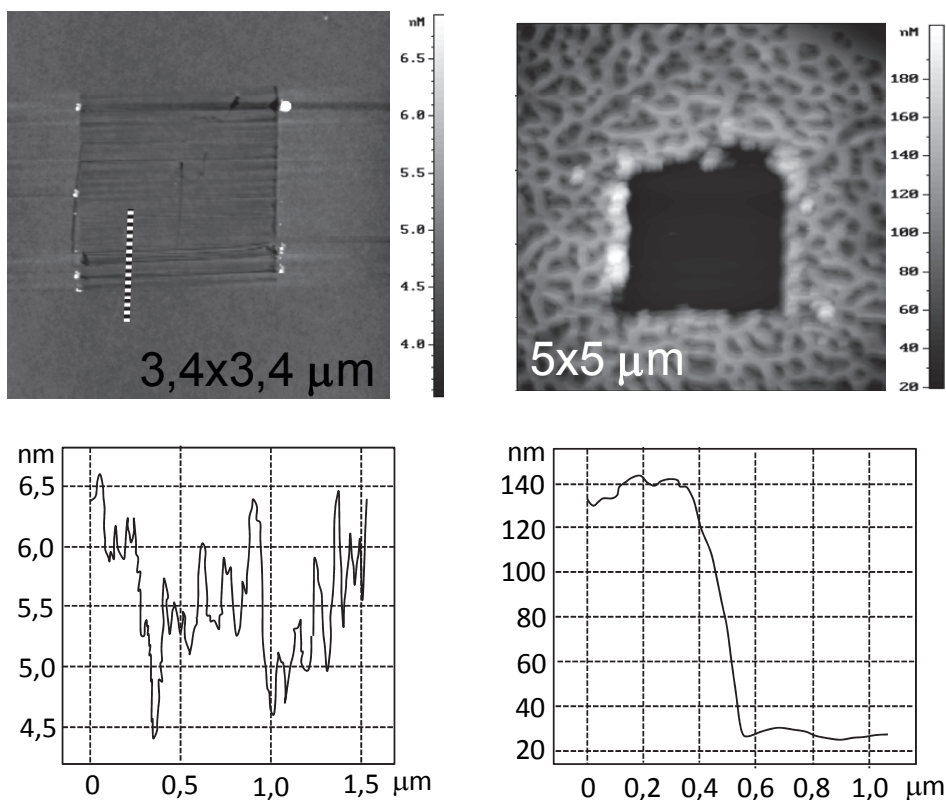
czynnego względny współczynnik tarcia rośnie. Podobne wyniki uzyskano dla powłok syntezowanych z zastosowaniem niejonowego środka powierzchniowo czynnego.

Względny współczynnik tarcia rośnie nieliniowo wraz ze wzrostem porowatości powłoki spowodowanym zmianą chropowatości powierzchni. Zmieniają się również warunki tarcia w styku tarciovym, wynikające z większego zużycia nierówności powierzchni. Przyczyną wzrostu wartości względnego współczynnika tarcia jest zwiększone zapotrzebowanie na energię potrzebną do pokonania nierówności powierzchni i ścinania ich wierzchołków. Wraz z rosnącą porowatością rośnie chropowatość powierzchni, ale również zwiększa się powierzchnia styku pomiędzy dwoma oddziałującymi ciałami. Dzieje się tak ponieważ twardość materiału porowatego jest mniejsza od twardości powłoki litej [Hwang, 2008]. Materiał porowaty zapada się. Powoduje to przyspieszone zużycie powłoki porowatej w stosunku do powłoki litej – rys. 57. Zachowanie tarciove stykających się ciał zależy także od całości zjawisk mających miejsce w strefie styku, silnie wpływając na nieliniowy charakter przebiegu zmian współczynnika tarcia. W przypadku powłok ceramicznych takim zjawiskiem są reakcje tribochemiczne mogące zachodzić już w temperaturze pokojowej oraz obecność wody, która silnie wpływa na tarcie materiałów ceramicznych [Piąza, 2005].



Rys. 56. Zmiany chropowatości powierzchni i względnych współczynników tarcia w funkcji zawartości środka powierzchniowo czynnego w wyjściowym zolu [Piwoński, 2007]

Odporność powłok porowatych na zużycie zmierzono przeprowadzając eksperyment polegający na skanowaniu powierzchni sondą AFM ze stałą siłą normalną 50 nN w czasie 1 h. Eksperyment ten wykazał bardzo niską odporność porowatych powłok ditlenku tytanu na zużycie. Na rys. 57 znajdują się obrazy AFM śladów po teście tarcowym dla powłoki nieporowatej oraz powłoki porowatej o dużej chropowatości, przygotowanej z zolu o zawartości CTAB wynoszącej 5%. Obie powłoki poddano wygrzewaniu w tej samej temperaturze 95°C. O ile powłoka nieporowatego ditlenku tytanu, w warunkach prowadzonych w nanoskali, wykazuje minimalne zużycie z głębokością wytarcia nie przekraczającą 2 nm, o tyle powłoka porowata usuwana jest całkowicie. Głębokość wytarcia wynosi ponad 110 nm. Taki sam efekt zaobserwowano dla powłoki przygotowanej z najniższym zastosowanym stężeniem środka powierzchniowo czynnego CTAB wynoszącym 0,1%.



Rys. 57. Obrazy AFM śladów po teście tarcowym oraz profile głębokości wytarcia dla powłoki nieporowatej oraz powłoki przygotowanej z 5% zawartością CTAB [Piwoński, 2007]

Wyższą odporność na zużycie wykazują powłoki przygotowane z niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi lub kopolimerami blokowymi. Stosowano środki powierzchniowo czynne na bazie poli(glikolu etylenowego) z łańcuchami alkilowymi C_{15} i C_{12} oznaczonymi w handlu odpowiednio jako tergitol 15-S-9 i Brij 30. Masy molowe tych związków wynosiły odpowiednio: 584 g/mol i 363 g/mol. Używano również kopolimeru blokowego poli(glikol etylenowy)-poli(glikol propylenowy)-poli(glikol etylenowy) o masie molowej 5800 g/mol.

Dla eksperymentu przeprowadzonego w identycznych warunkach jak w przypadku powłok przygotowanych z zolu zawierającego CTAB, powłoka przygotowana z użyciem niejonowego środka powierzchniowo czynnego tergitolu o stężeniu 0,1% nie wykazywała śladów zużycia. Wyższe stężenia tergitolu w zolu, tj. 1% i 5% powodowały jednak wyraźny wzrost zużycia powłok. Był on porównywalny ze zużyciem obserwowanym dla powłok przygotowanych z 0,1% i 1% zawartością środka powierzchniowo czynnego kationowego typu CTAB w zolu. W obu przypadkach głębokość wytarcia wahała się w granicach 40-50 nm.

Z uwagi na fakt, że niejonowe środki powierzchniowo czynne były cieczami dobrze rozpuszczalnymi w zolu, umożliwiło to zwiększenie zakresu ich stężeń do 10 i 20%. Okazało się, że dla powłok przygotowanych z 10% i 20% zawartością tergitolu w zolu, głębokość wytarcia zmalała i wynosiła odpowiednio 3 nm i 20 nm. Dane dotyczące powiązania chropowatości, stopnia zużycia i względnego współczynnika tarcia powłok ditlenku tytanu przygotowanych w obecności tergitolu i CTAB w zolu przedstawia tabela 6.

Rozważając wpływ zastosowanego środka powierzchniowo czynnego w zolu, używanym do przygotowania powłoki, na stopień jej zużycia w testach tarcowych AFM, należy wziąć pod uwagę mechanizmy jakie towarzyszą powstawaniu powłok porowatych. Opierają się one na oddziaływaniach pomiędzy cząsteczkami środka powierzchniowo czynnego a będącymi w różnych stadiach reakcji hydrolizy i kondensacji cząsteczkami i oligomerami prekursora metaloorganicznego. Cząsteczki środka powierzchniowo czynnego stanowią matrycę, na której budowany jest nieorganiczny szkielet ditlenku tytanu. Determinuje ona jego strukturę pod kątem rozmiaru, rozmieszczenia i geometrii porów.

Tabela 6. Chropowatość, stopień zużycia i względny współczynnik tarcia powłok ditlenku tytanu przygotowanych w obecności tergitolu i CTAB w zolu

Stężenie s.p.c.	0%	0,1%	1%	5%	10%	20%
Tergitol						
Chropowatość [nm]	0,46	0,29	0,25	0,50	0,53	0,69
Głębokość wytarcia [nm]	1	0	45	50	3	20
Względny współczynnik tarcia	0,14	0,12	0,09	0,18	0,26	0,30
CTAB						
Chropowatość [nm]	0,46	0,27	1,38	12,8	–	–
Głębokość wytarcia [nm]	1	50	40	110		
Względny współczynnik tarcia	0,16	0,11	0,20	0,37	–	–

W przypadku niejonowych środków powierzchniowo czynnych oddziaływania te są słabsze niż dla jonowego CTAB. Wpływa to korzystnie na grubość ścian materiału porowatego. Dla niejonowych środków powierzchniowo czynnych pory są mniejsze, a grubość ścian większa niż w przypadku jonowego CTAB. Ponadto słabsze oddziaływania niejonowego środka powierzchniowo czynnego ze szkieletem ceramicznym ułatwiają usunięcie matrycy organicznej ze struktury porowatej. Przyczynia się to do zmniejszenia wrażliwości materiału na uszkodzenie w czasie ekstrakcji. Czynniki te mogą tłumaczyć większą odporność na ścieranie powłok przygotowanych z 0,1% zawartością niejonowego środka powierzchniowo czynnego. Dla średnich stężeń, wartości wytarcia są porównywalne dla obu typów środka powierzchniowo czynnego z uwagi na podobną strukturę porowatą powłoki. Natomiast mniejsze zużycie powłok przygotowanych z tergitolem o stężeniach 10% i 20% jest spowodowane reorganizacją struktury porowatej i wiąże się najprawdopodobniej z pojawieniem fazy lamelarnej w powłoce.

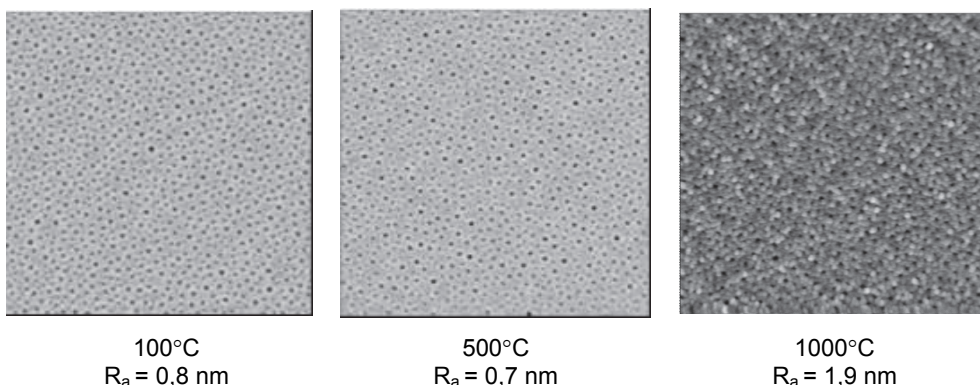
Jak widać wzrost zawartości środka powierzchniowo czynnego w zolu powoduje obniżenie odporności powłoki na ścieranie. Obok zmian w chropowatości powierzchni, zużycie powłoki jest także przyczyną zwiększenia wartości względnego współczynnika tarcia.

Obserwacje te i analiza powyższych wyników zgodne są z danymi przedstawionymi w części teoretycznej pracy [Hwang, 2008; Li, 2009]. Wzrost udziału objętościowego porów w powłoce pociąga za sobą spadek twardości i modułu Younga – rys. 20, 21 [Olszyna 2001, 2004]. Spadek ten wpływa na osłabienie wytrzymałości powłoki na zużycie podczas działania tarcia.

W literaturze brak jest jednak doniesień o wpływie porowatości na właściwości tribologiczne powłok ditlenku tytanu otrzymywanych metodą zol-żel. Praca ta uzupełnia tę lukę.

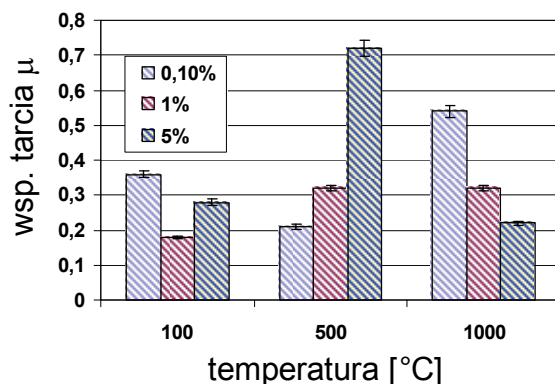
III.14.2.2. Własności porowatych powłok TiO_2 w mikroskali

Wyniki przedstawione w poprzednim rozdziale pokazują, że powłoki z zastosowaniem niejonowych środków powierzchniowo czynnych wykazały większą odporność na zużycie w nanoskali oraz że struktury porowate pojawiały się przy niższych stężeniach środka powierzchniowo czynnego. Dlatego rozszerzono badania przez użycie środka powierzchniowo czynnego o większej masie cząsteczkowej. Przeprowadzono kolejne eksperymenty stosując kopolimer na bazie poli(glikolu etylenowego) i poli(glikolu propylenowego). Użyto kopolimeru blokowego o wzorze $H(-OCH_2CH_2-)_x[-OCH(CH_3)-CH_2-]_y(-OCH_2CH_2-)_zOH$ i masie molowej 5800 g/mol. Po usunięciu środka powierzchniowo czynnego na drodze ekstrakcji, powłoki wygrzewano w temperaturach 100°C, 500°C i 1000°C. Struktury porowate widoczne w analizie powierzchni metodą AFM otrzymano tylko dla 0,1% zawartości kopolimeru blokowego w wyjściowym zolu – rys. 58. Dla wyższych stężeń uzyskano topografie płaskie lub ziarniste bez widocznych porów na obrazach AFM. Jak widać na rys. 58, w przypadku powłok nanoszonych z zolu zawierającego kopolimer o stężeniu 0,1%, możliwe jest uzyskanie struktur porowatych również dla powłok wygrzewanych w 500°C i 1000°C.



Rys. 58. Obrazy AFM ($5,5\mu\text{m} \times 5,5\mu\text{m}$) powłoki ditlenku tytanu przygotowanej z kopolimerem blokowym o stężeniu 0,1% w zolu, po wygrzewaniu w 100°C, 500°C i 1000°C

Właściwości tarciove mierzono za pomocą mikrotribometru w zakresie obciążeń 30-80 mN. Stwierdzono brak wyraźnej zależności wartości współczynnika tarcia μ od chropowatości powierzchni R_a . Różnice w chropowatości powierzchni pomiędzy analizowanymi powłokami nie przekraczały 1,6 nm, podczas gdy wartości różnic chropowatości powierzchni dla wcześniej opisywanych powłok otrzymywanych z CTAB zmieniały się o 1 rząd wielkości dla poszczególnych stężeń. Wartości współczynnika tarcia zmieniały się w zakresie $0,18 < \mu < 0,71$ zależnie od temperatury wygrzewania powłoki. Pomiaru przeprowadzono przy wyższych obciążeniach normalnych niż miało to miejsce w przypadku pomiarów tarciowych AFM. Zmiany współczynnika tarcia powłok przygotowanych z 0,1%, 1% i 5% zawartością kopolimeru w wyjściowym zolu wygrzewanych w 100°C, 500°C i 1000°C przedstawia rys. 59.



Rys. 59. Zmiany współczynnika tarcia powłok syntezowanych z 0,1%, 1% i 5% zawartością kopolimeru w wyjściowym zolu wygrzewanych w 100°C, 500°C i 1000°C

Obserwowane na rys. 59 zmiany wartości współczynnika tarcia powłok przygotowanych z zolu zawierającego kopolimer blokowy o stężeniu 0,1%, 1% i 5% można powiązać ze stopniem ich zużycia.

Jak wykazała obserwacja skaz po tarcu w mikroskopie optycznym (obrazów nie zamieszczono), powłoki wygrzewane w 100°C ulegały całkowitemu wytarciu niezależnie od stężenia kopolimeru w zolu. Powłoki te są miękkie – stąd niski średni współczynnik tarcia o stochastycznym rozkładzie.

Pośrednie zachowanie wykazują powłoki wygrzewane w 500°C. Zauważono tu wyraźne ślady po tarcu na powłokach przygotowanych z zolu tylko o 1% i 5% zawartości kopolimeru. Materiał tej powłoki jest znacznie twardszy od powłoki wygrzewanej w 100°C. Z uwagi na zastosowanie środka powierzchniowo czynnego do jego wytworzenia jest on porowaty – stąd mało odporny na zużycie. Produkty zużycia powłoki zachowują się jak materiał ścierny. Tłumaczy to stopniowy wzrost zużycia i współczynnika tarcia dla powłoki wygrzewanej w 500°C wraz ze zwiększaniem się ilości kopolimeru w zolu. Nie zaobserwowano natomiast śladów zużycia po tarcu dla powłoki przygotowanej z zolu o 0,1% zawartości kopolimeru. Próbką ta wykazywała najniższy współczynnik tarcia wśród powłok wygrzewanych w 500°C. Zachowanie powłoki wygrzewanej w 500°C jest podobne do zachowania powłok porowatych badanych w nanoskali. Wzrost porowatości pociąga za sobą zmniejszenie twardości materiału, wzrost rzeczywistej powierzchni styku – a w konsekwencji wzrost współczynnika tarcia.

Dla powłok wygrzewanych w 1000°C nie zarejestrowano widocznego zużycia. Przyczyną wyjaśniającą zwiększenie wytrzymałości powłoki na ścieranie, w stosunku do pozostałych powłok, jest konsolidacja (skurcz) materiału powłoki po wygrzaniu w 1000°C, powodująca zmniejszenie porowatości. Powstaje też twarda faza rutylu. Dla tej powłoki wartości współczynników tarcia maleją wraz ze wzrostem stężenia kopolimeru w zolu. Przyczyną spadku wartości współczynnika tarcia jest tu najprawdopodobniej spadek chropowatości powierzchni R_a z 1,9 nm do 0,3 nm – odpowiednio dla stężenia kopolimeru w zolu wynoszącego 0,1% i 5%.

Przeprowadzone badania w skali nano- i mikrometrowej wskazują, że odporność na zużycie ściernie powłok porowatych jest zdecydowanie gorsza niż powłok litych. Otrzymane wyniki są zbieżne z wynikami innych badań opublikowanych w literaturze i cytowanych w części teoretycznej

tej pracy [Hwang, 2008; Li, 2009; Olszyna 2001, 2004]. Możliwe jest zmniejszenie wpływu struktury porowatej na wytrzymałość powłok ditlenku tytanu pod wpływem działania sił tarcia. Można to osiągnąć poprzez stosowanie niejonowych środków powierzchniowo czynnych lub kopolimerów blokowych w niskich stężeniach w połączeniu z wygrzewaniem powłoki w temperaturze 1000°C. Zastosowanie niejonowych środków porotwórczych minimalizuje oddziaływanie matrycy organicznej z fazą ceramiczną, przez co łatwo je usunąć na drodze ekstrakcji bez szkody dla fazy ceramicznej, która zachowuje swą strukturę w czasie wygrzewania. Materiały przygotowane przy zastosowaniu niejonowych środków powierzchniowo czynnych posiadają grubsze ściany, co dodatkowo wzmacnia ich odporność na zużycie.

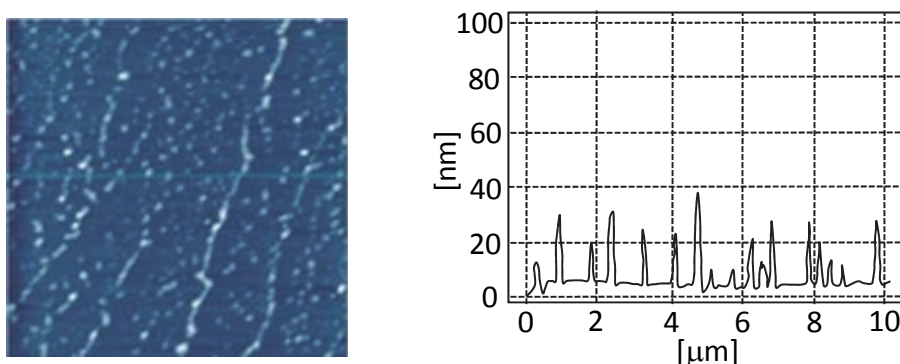
Podobnie jak przy badaniach realizowanych w nanoskali z zastosowaniem mikroskopu AFM, studia wpływu porowatości na właściwości tribologiczne powłok ditlenku tytanu otrzymywanych metodą zol-żel, przeprowadzone w skali mikro, są nowe i według wiedzy autora dotąd niepublikowane.

III.15. Powłoki domieszkowane nanocząstkami ZrO_2 (nanokompozyty)

Zwiększenie wytrzymałości na ścieranie powłok ditlenku tytanu realizowano poprzez domieszkowanie wytworzonych powłok twardymi nanocząstkami tworzącymi wraz z osnową nanokompozyt [Piwoński, 2012]. Metodę tę zastosowano, ponieważ sprawdziła się ona w przypadku innych typów powłok zol-żel [Piwoński, 2010] oraz powłok Ni-P osadzanych metodą bezprądową [Piwoński, 2006]. O korzystnym wpływie fazy o rozmiarach nanometrowych na właściwości mechaniczne materiału wiadomo również z publikacji cytowanych w części przeglądu literatury [Hauert i Patscheider, 2000]. Jako wypełnienie nanokompozytu zastosowano nanocząstki ditlenku cyrkonu (zawierające 3% Y_2O_3). W badaniach skoncentrowano się na porównaniu wpływu metody nakładania powłok kompozytowych (metoda przez zanurzanie lub przez pokrywanie odśrodkowe) na strukturę i właściwości tribologiczne nanokompozytu. Badano także wpływ ilości nanocząstek (stężenia) na właściwości tribologiczne kompozytu.

III.15.1. Badania mikroskopowe struktury nanokompozytów

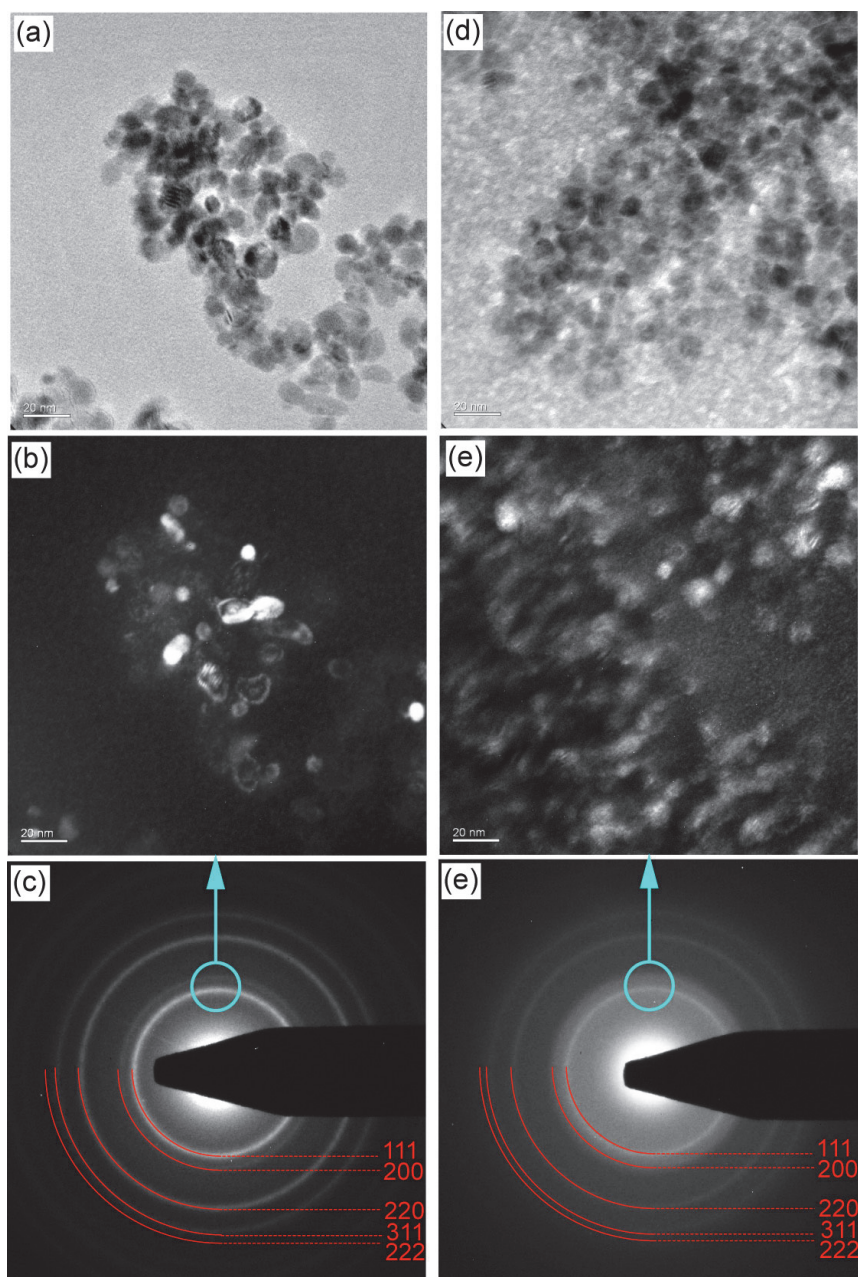
Przed przystąpieniem do wytwarzania kompozytów, zmierzono rozmiar nanocząstek wykorzystanych jako wypełniacz. W tym celu wytworzono zawiesinę nanocząstek w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku z zastosowaniem działu ultradźwiękowego, a następnie deponowano wytworzoną zawiesinę na powierzchni krzemu. Po odparowaniu rozpuszczalnika mierzono wysokość zdeponowanych na powierzchni nanocząstek, stosując mikroskop sił atomowych. Wyniki tych badań przedstawia rys. 60.



Rys. 60. Obraz AFM (10 μm x 10 μm) nanocząstek ZrO_2 zdeponowanych na powierzchni krzemu wraz z profilem przekroju

Nanocząstki ditlenku cyrkonu deponowano z zawiesiny etanol:woda w stosunku objętościowym 1:3. Czas działania fal ultradźwiękowych ustalono na 15 min. Należy podkreślić, iż przeprowadzono szereg prób z wykorzystaniem innych rozpuszczalników i ich mieszanin oraz różnych czasów działania ultradźwięków w celu znalezienia optymalnych warunków przygotowania próbki do pomiaru rozmiaru nanocząstek techniką AFM. Z przeprowadzonej analizy wynika, że średnica nanocząstek ditlenku cyrkonu waha się w granicach 10-30 nm.

Rozmiar nanocząstek analizowano również z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Uzyskane wyniki przedstawia rys. 61. Wykonano pomiar rozmiaru nanocząstek w postaci proszku oraz w zawiesinie (mieszanina nanocząstek i zolu ditlenku tytanu). Nanocząstki ZrO_2 , mają kształt sferyczny o rozmiarach 5-20 nm. Wartość ta jest mniejsza od rozmiaru nanocząstek uzyskanego za pomocą techniki AFM (10-30 nm).



Rys. 61. Jasne (a, d) i ciemne (b, e) pola TEM nanocząstek ZrO₂ w proszku (a, b) oraz zawieszone w zolu ditlenku tytanu (d, e). Obrazom transmisyjnym odpowiadają obrazy dyfrakcyjne c i e [Piwoński, 2012]

Różnica wynika ze specyfiki obu pomiarów oraz z tendencji nanocząstek do aglomeracji na powierzchni po odparowaniu rozpuszczalnika (pomiar AFM). Ciemne pole, uzyskane z mieszanki pierścieni dyfrakcyjnych odpowiadających kierunkom $\langle 111 \rangle$ i $\langle 200 \rangle$ potwierdza sferyczny kształt nanocząstek. Obraz dyfrakcyjny składa się z dobrze zdefiniowanych, ostrych pierścieni, co świadczy o wysokim stopniu krystaliczności cząstek. Potwierdza również, że cząstki ditlenku cyrkonu mają strukturę regularną. Jasne i ciemne pola TEM wykonane na cząstkach zanurzonych w zolu pokazują, że ich rozmieszczenie w zolu jest równomierne. Na obrazie dyfrakcyjnym, oprócz ostrych okręgów, widoczne jest rozmyte tzw. „halo”. Świadczy ono o obecności fazy amorficznej w próbce, czyli zolu. Tak scharakteryzowane nanocząstki wykorzystano do syntezy nanokompozytów.

III.15.2. Charakterystyka tarciowa nanokompozytów zawierających nanocząstki

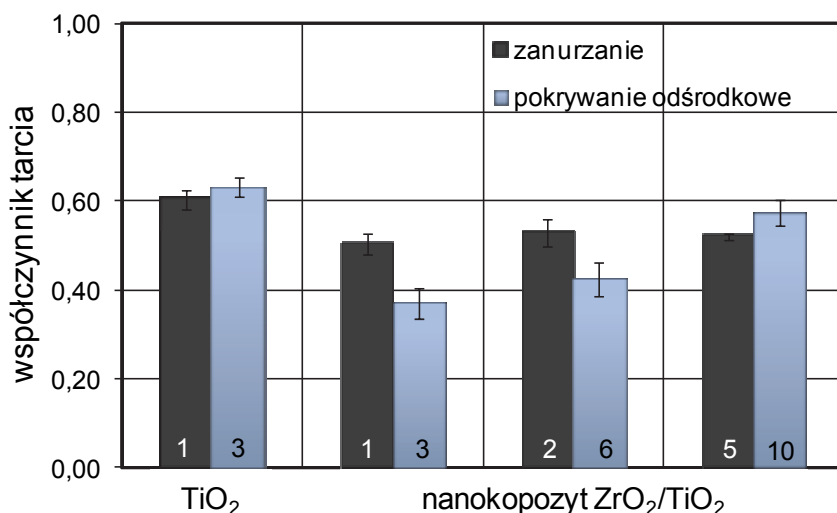
Jako modelowy układ badawczy wybrano powłokę kompozytową składającą się z nanocząstek ZrO_2 osadzonych w ditlenku tytanu [Piwoński, 2012]. Powłokę wytwarzano nakładając zol zawierający nanocząstki na płytki krzemowe przez zanurzenie z prędkością 25 mm/min oraz metodą pokrywania odśrodkowego z prędkością 1000 obr./min. Zawartość nanocząstek ditlenku cyrkonu w kompozycie otrzymywanym metodą przez zanurzenie ustalono na 20% w stosunku do masy powstającego w procesie zol-żel ditlenku tytanu. W przypadku powłok otrzymywanych metodą przez pokrywanie odśrodkowe stosunek molowy obu tlenków wynosił 1:1. Ilości te dobrano na podstawie szeregu prób wytworzenia nanokompozytów o różnym stężeniu nanocząstek. Miały one na celu ustalenie warunków powtarzalnego otrzymywania powłok o optymalnym składzie i rozmieszczeniu nanocząstek.

Grubość powłok otrzymanych przez zanurzenie kontrolowano poprzez liczbę zanurzeń – odpowiednio 1, 2 i 5 warstw. Grubość powłok otrzymanych przez jednokrotne zanurzenie w zolu zmierzona metodą elipsometryczną wynosiła 24 nm i 86 nm – odpowiednio dla powłoki litej (bez nanocząstek) i dla powłoki z dodatkiem nanocząstek. W przypadku metody pokrywania odśrodkowego grubość powłok kontrolowano deponując 3, 6 i 10 kropli zolu na wirujące podłoże. Grubość powłoki litej otrzymanej metodą pokrywania odśrodkowego mierzona elipsometrem wynosiła

104 nm. Dla powłok nanokompozytowych pomiar grubości techniką elipsometryczną nie był możliwy, ze względu na bardzo silne rozproszenia światła przez ich chropowatą powierzchnię.

Tak wytworzone powłoki wygrzewano w 100°C, 500°C i 1000°C. Jako materiał odniesienia badano powłokę ditlenku tytanu wytworzoną w tych samych warunkach bez nanocząstek, otrzymaną przez jedno zanurzenie w zolu lub przez depozycję trzech kropeł zolu w metodzie pokrywania odśrodkowego. Z uwagi na fakt, że potencjalny charakter aplikacyjny posiadają powłoki wygrzewane w 500°C i 1000°C, kolejne wyniki dotyczyć będą tych właśnie powłok.

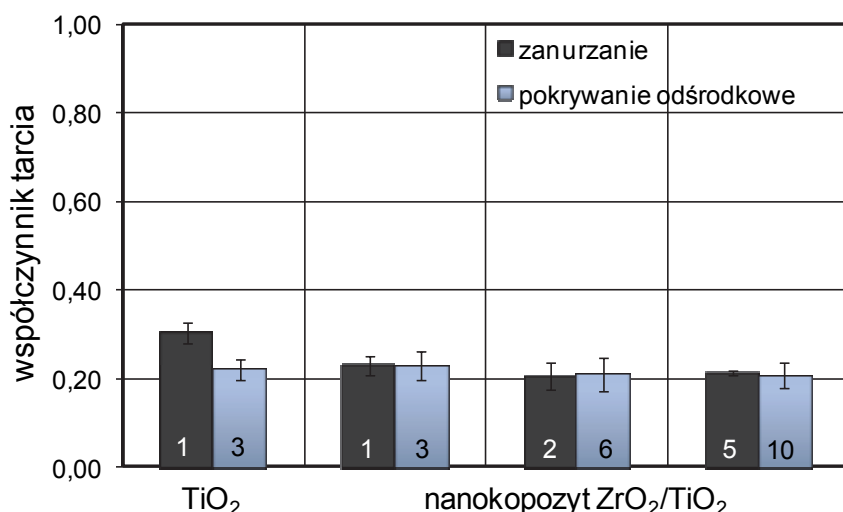
Rys. 62 przedstawia porównanie wartości współczynników tarcia μ dla powłok kompozytowych otrzymanych metodą przez zanurzenie i pokrywania odśrodkowego po wygrzaniu w temp. 500°C. Cyfry na słupkach odpowiadają liczbie zdeponowanych warstw (1, 2, 5) lub kropeł (3, 6, 10) – odpowiednio w metodzie przez zanurzenie i przez pokrywanie odśrodkowe. Pomiar wykonano na mikrotribometrze pracującym przy obciążeniu 80 mN, stosując jako przeciwipróbkę kulkę z ditlenku cyrkonu.



Rys. 62. Zmiany współczynnika tarcia μ dla powłok ditlenku tytanu wygrzewanych w 500°C zawierających nanocząstki ZrO₂. Cyfry na słupkach odpowiadają ilości powłok lub zdeponowanych kropli odpowiednio w metodzie nanoszenia przez zanurzenie lub pokrywanie odśrodkowe [Piwoński, 2012]

Przytoczone wyniki pokazują spadek wartości współczynnika tarcia μ w przypadku powłok nakładanych przez zanurzenie o 1/6 w stosunku do powłoki bez nanocząstek. Dla powłok otrzymanych metodą pokrywania odśrodkowego spadek ten wynosi maksymalnie około 1/3. Kompozyty otrzymane przez pokrywanie odśrodkowe wykazują charakter wzrostowy współczynnika tarcia wraz ze wzrostem ilości zdeponowanych kropli.

Z kolei rys. 63 przedstawia zmiany współczynnika tarcia μ dla identycznego kompozytu, ale po wygrzaniu w 1000°C.



Rys. 63. Zmiany współczynnika tarcia μ dla powłok ditlenku tytanu wygrzewanych w 1000°C zawierających nanocząstki ZrO₂. Cyfry na słupkach odpowiadają ilości powłok lub zdeponowanych kropli odpowiednio w metodzie nanoszenia przez zanurzenie lub pokrywanie odśrodkowe

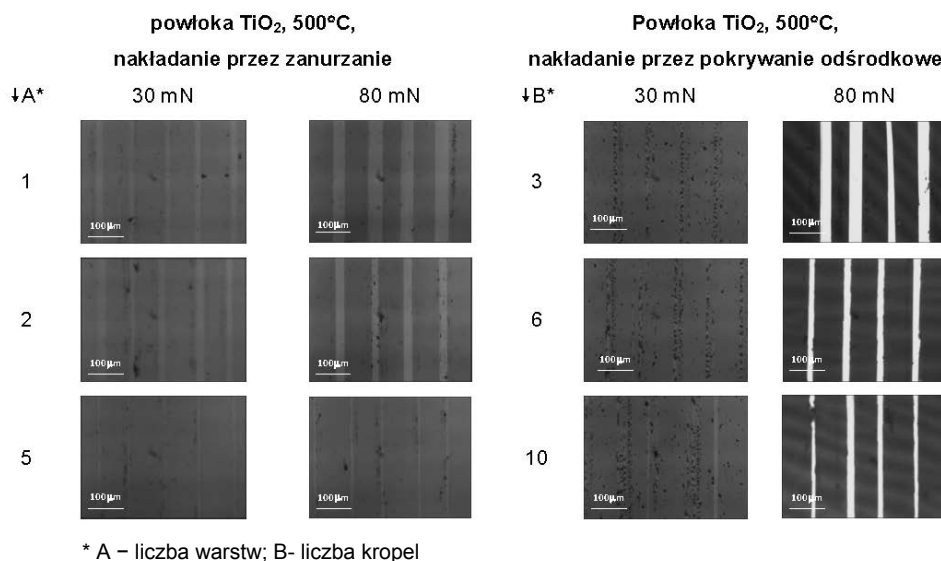
W przypadku kompozytów wygrzewanych w 1000°C, zmniejszenie wartości współczynnika tarcia o około 1/3 w stosunku do ditlenku tytanu bez nanocząstek zauważalny jest tylko dla powłok wytworzonych metodą przez zanurzenie. Dla powłok wytwarzanych metodą przez pokrywanie odśrodkowe praktycznie nie ulega zmianie. Wartości współczynników tarcia są mniejsze o około połowę w stosunku do powłok wygrzewanych w 500°C [Piwoński, 2012].

Zmiany wartości współczynnika tarcia powłok kompozytowych związane są z topografią powierzchni oraz z podatnością powłoki na zużycie. Parametry te stanowią tematykę kolejnego podrozdziału. Wpływ na wartości współczynnika tarcia może mieć też zmiana składu chemicznego kompozytu. W przypadku powłoki bez dodatku nanocząstek, parę trącą stanowi powłoka ditlenku tytanu i kulka ditlenku cyrkonu. W kompozycie udział rozproszonej fazy nanocząstek ditlenku cyrkonu powoduje, że skład powłoki zmienia się. W efekcie powstaje nowa para tarciowa: powłoka o składzie ditlenek tytanu / ditlenek cyrkonu (nanocząstki) – kulka ditlenku cyrkonu. Zmiany wartości współczynnika tarcia związane są również z pojawieniem się twardej, rozproszonej fazy ceramicznej w powłoce.

III.15.3. Wpływ nanocząstek na wytrzymałość powłok na zużycie

Dążenie do uzyskania niskich oporów ruchu jest prawie zawsze korzystne dla układu tribologicznego. W przypadku powłok ditlenku tytanu (i innych tlenków także), równie ważna jest ich odporność na zużycie.

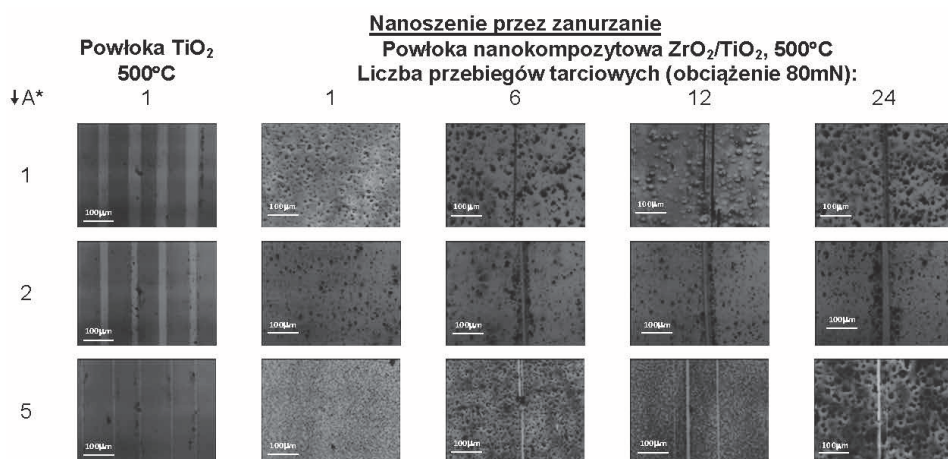
Rys. 64 przedstawia porównanie skaz powstałych w wyniku tarcia na powłokach ditlenku tytanu bez nanocząstek, obserwowane mikroskopem optycznym. Powłoki wygrzano w temperaturze 500°C.



Rys. 64. Porównanie wytrzymałości na zużycie powłok ditlenku tytanu bez nanocząstek wygrzewanych w 500°C w zależności od liczby naniesionych warstw (nanoszenie przez zanurzenie), liczby zdeponowanych kropli (nakładanie przez pokrywanie odśrodkowe) oraz obciążenia – zdjęcia z mikroskopu optycznego

Analizując powyższe wyniki zauważamy, że powłoki wygrzewane w 500°C ulegają zużyciu, przy czym powłoki nanoszone metodą przez pokrywanie odśrodkowe usuwane są z powierzchni podłoża całkowicie, gdy obciążenie układu wynosi 80 mN. Dla niskich obciążeń (30 mN) ślady zużycia są mniejsze i maleją wraz ze wzrostem grubości powłoki. Zwiększenie grubości powłoki do 5 warstw wpływa korzystnie na jej odporność na zużycie, zwłaszcza dla powłok nanoszonych przez zanurzenie badanych przy obciążeniu 80 mN.

Wyrażna poprawa odporności powłok na zużycie następuje jednak dopiero w przypadku ich domieszkowania nanocząstkami ZrO_2 . Rys. 65 przedstawia odporność na zużycie powłok nakładanych przez zanurzenie jedno-, dwu- i pięcio- krotne, wygrzewanych w 500°C w zależności od liczby przebiegów tarciovych, tj. od 1 do 24 przy obciążeniu 80 mN.



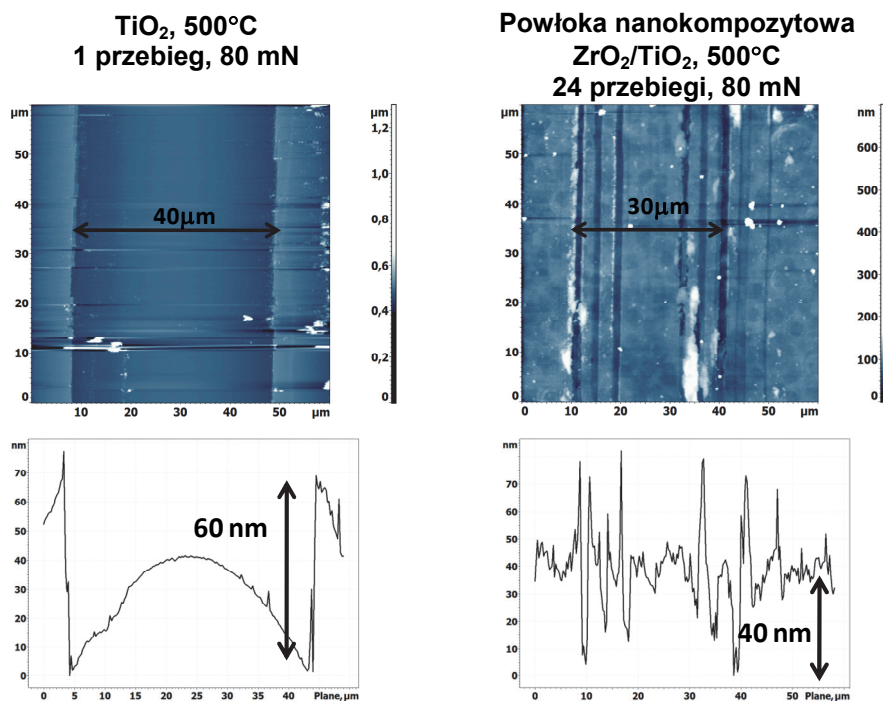
* A – liczba warstw

Rys. 65. Obrazy skaz po tarcu powłok ditlenku tytanu wygrzewanych w 500°C nakładanych przez zanurzenie domieszkowanych nanocząstkami – wyniki z mikroskopu optycznego

Przytoczone wyniki wyraźnie wskazują na wzrost odporności powłok domieszkowanych nanocząstkami ZrO_2 na zużycie. Ślady zużycia obserwowane na powierzchni nanokompozytu, wyraźnie mniejsze niż dla powłok wyjściowych, widoczne są po 6 przebiegach i nie ulegają znacznemu powiększeniu aż do 24 przebiegów. Szczegółowa analiza śladów zużycia wykonana została techniką AFM. Poniżej znajduje się porównanie śladów po tarcu powłoki TiO_2 500°C po jednym przebiegu oraz powłoki TiO_2 z nanocząstkami po 24 przebiegach – rys. 66.

Obserwowane zmiany zmniejszenia szerokości skaz oraz zmniejszenia głębokości wytarcia wskazują na zahamowanie procesów zużycia w wyniku domieszkowania powłoki twardą fazą ZrO_2 . Całkowita szerokość wytarcia zmniejsza się z 40 do 30 μm , przy czym materiał nanokompozytu ulega tylko częściowemu usunięciu. Zmniejsza się również głębokość wytarcia, która wynosi 60 nm i 40 nm – odpowiednio dla powłoki wyjściowej oraz wypełnionej nanocząstkami.

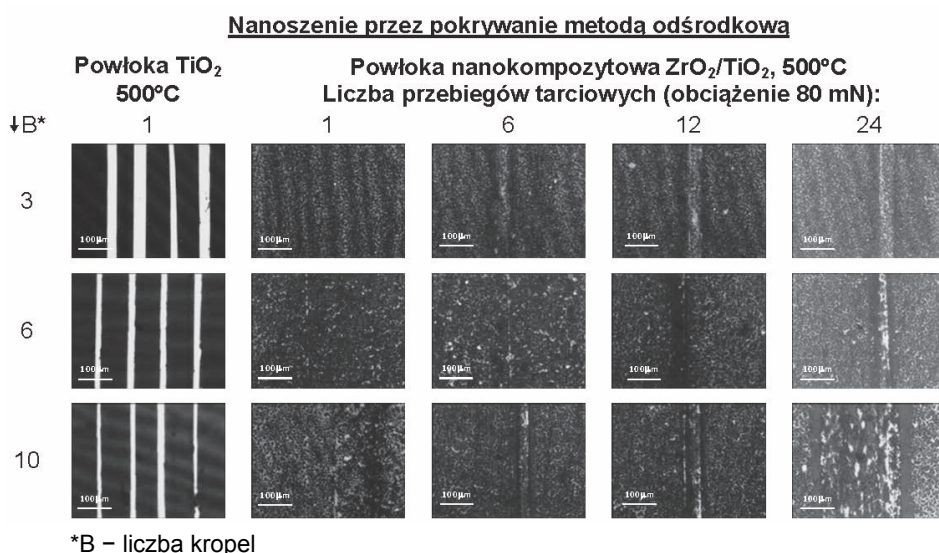
Nanoszenie przez zanurzenie



Rys. 66. Obrazy AFM skaz po tarcii powłoki TiO_2 500°C oraz powłoki TiO_2 500°C z nanocząstkami ZrO_2 naniesionych metodą przez zanurzenie

Wyniki badań tarcowych, otrzymanych dla powłok deponowanych metodą przez zanurzenie, porównano z wynikami otrzymanymi dla powłok deponowanych metodą pokrywania odśrodkowego, przedstawionymi na rys. 67.

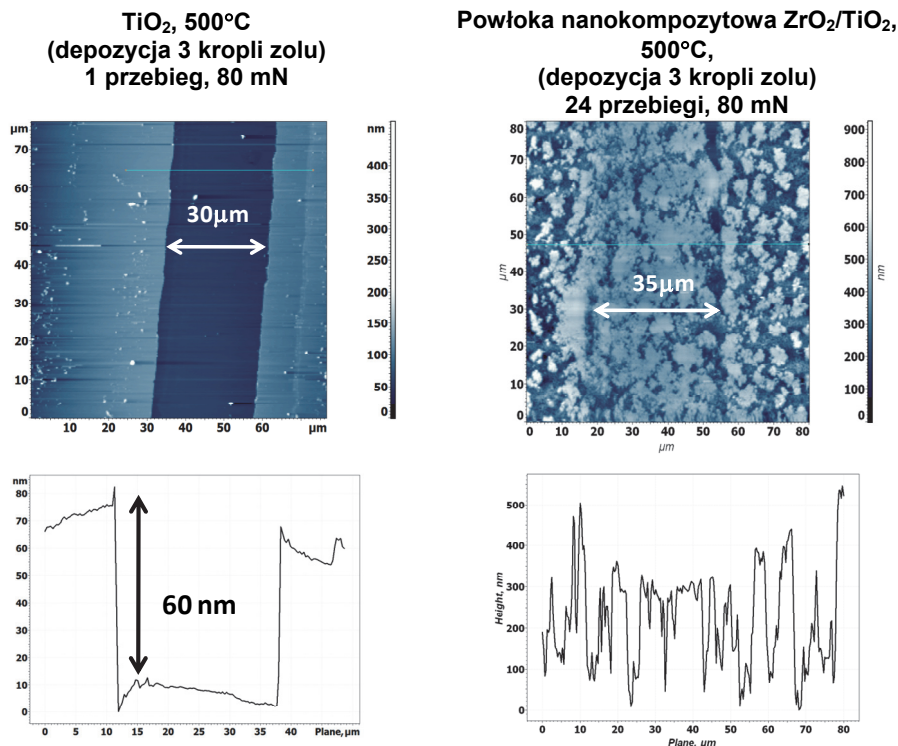
W przypadku powłok otrzymanych przez pokrywanie odśrodkowe pierwsze ślady zużycia zaczynają być widoczne po 6 przebiegach tarciovych. Ulegają one stopniowemu poszerzeniu wraz ze wzrostem ilości przebiegów tarciovych, ale powłoka nanokompozytu nie ulega całkowitemu zużyciu.



Rys. 67. Obrazy skazy po tarcii powłok ditlenku tytanu otrzymanych metodą pokrywania odśrodkowego wygrzewanych w 500°C domieszkowanych nanocząstkami ZrO_2 – wyniki z mikroskopu optycznego

Powstałe skazy poddano również analizie mikroskopem AFM. Porównano skazy w powłoce wyjściowej powstałej po zdeponowaniu 3 kropli zolu z powłoką zawierającą nanocząstki ZrO_2 po 24 przebiegach tarciovych – rys. 68. Badania te wykazały znacznie większą odporność na zużycie ściernie powłok kompozytowych z nanocząstkami ditlenku cyrkonu w stosunku do powłok ditlenku tytanu bez nanocząstek. Ma to miejsce niezależnie od wyboru metody nakładania powłoki. Dla powłok kompozytowych zauważalne są efekty wygładzania powierzchni w czasie testów tarciovych. Wygładzenie to jest efektem ścinania wierzchołków nierówności powierzchni podczas tarcia. Powstałe produkty zużycia są równomiernie rozprowadzane na drodze, po której poruszała się przeciwpróbka. Widoczne jest to zwłaszcza dla powłok kompozytowych nakładanych metodą pokrywania odśrodkowego, które charakteryzują się znacznie większą chropowatością od powłok nakładanych przez zanurzenie – rys. 68.

Nanoszenie przez pokrywanie metodą odśrodkową

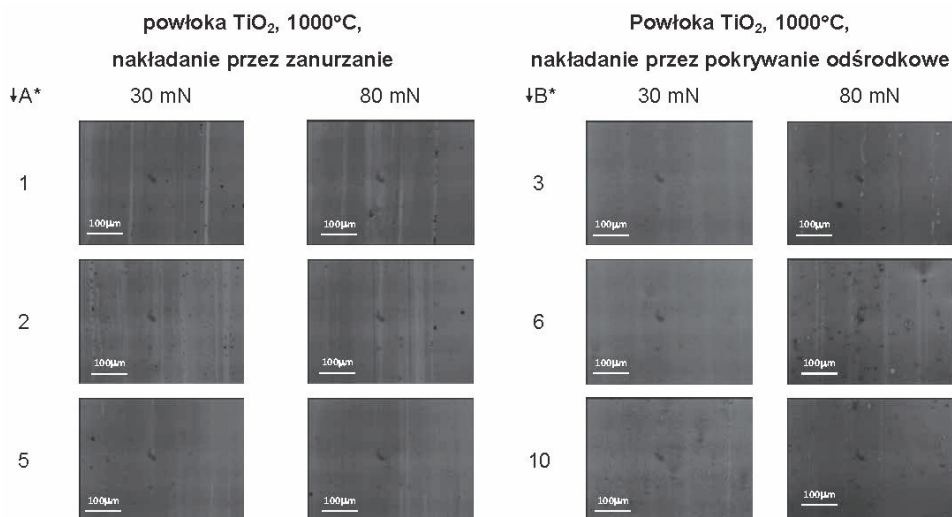


Rys. 68. Obrazy AFM skaz po tarcii na powłoce ditlenku tytanu oraz na powłoce kompozytowej ditlenku tytanu z nanocząstkami ditlenku cyrkonu. Obie powłoki naniesiono metodą pokrywania odśrodkowego i wygrzano w 500°C

Zdecydowaną poprawę właściwości tribologicznych, zwłaszcza wytrzymałości powłok na zużycie ściernie, obserwuje się dla powłok wygrzanych w 1000°C. Powłoki te, jak wykazała analiza XRD proszków uzyskanych z tego samego zolu co badana powłoka, zbudowane są z fazy rutylu – rys. 51. Jest ona twardsza od fazy anatazu charakterystycznej dla niższych temperatur wygrzewania. W przypadku tych powłok, dodatek fazy rozproszonej o rozmiarach nanometrowych także przyczynia się do zwiększenia trwałości powłoki w czasie działania sił tarcia. W pierwszej fazie badań porównano powłoki ditlenku tytanu bez nanocząstek wytwarzane metodą przez zanurzenie i przez pokrywanie odśrodkowe. Jak widać na rys. 69 oba typy powłok wykazują w warunkach przeprowadzonego eksperymentu brak zużycia dla jednego przebiegu tarciovego.

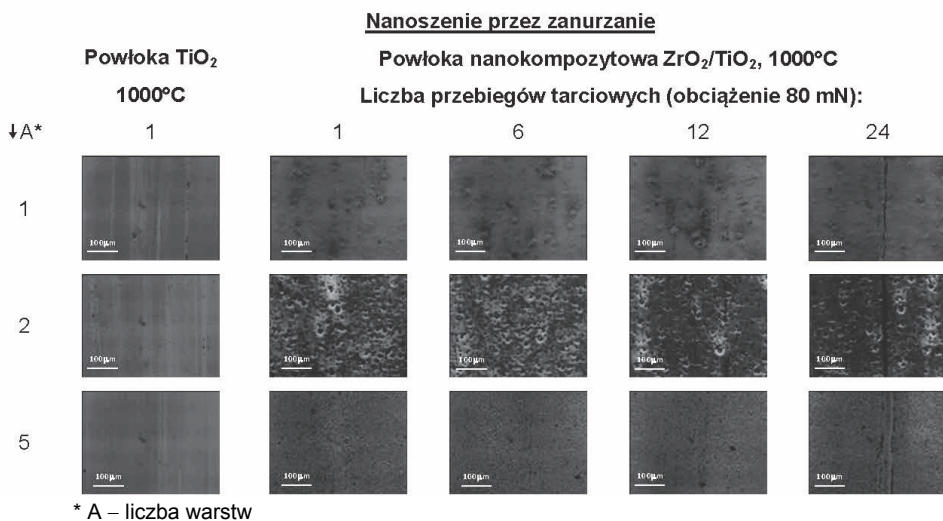
Analizując z kolei liczbę cykli tarciovych, po których widoczne są ślady zużycia, można stwierdzić, że dla powłok kompozytowych wytwarzanych

przez zanurzanie i wygrzewanych w 1000°C, widoczne ślady po tarcii pojawiają się dopiero po 24 przebiegach przy obciążeniu 80 mN – rys. 70.



* A – liczba warstw; B – liczba kropli

Rys. 69. Porównanie wytrzymałości na zużycie powłok ditlenku tytanu bez nanocząstek wygrzewanych w 1000°C w zależności od liczby naniesionych warstw (nakładanie przez zanurzanie), liczby zdeponowanych kropli (nakładanie przez pokrywanie odśrodkowe) oraz obciążenia – zdjęcia z mikroskopu optycznego



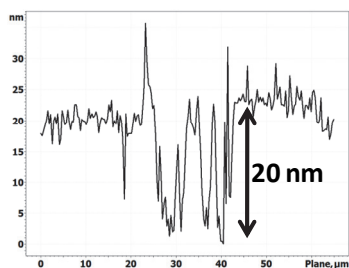
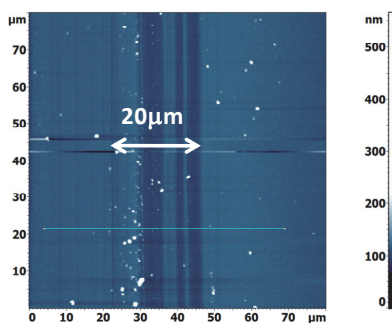
* A – liczba warstw

Rys. 70. Obrazy skaz po tarcii powłok ditlenku tytanu domieszkowanych nanocząstkami ditlenku cyrkonu, otrzymanych przez zanurzanie po wygrzaniu w 1000°C – wyniki z mikroskopu optycznego

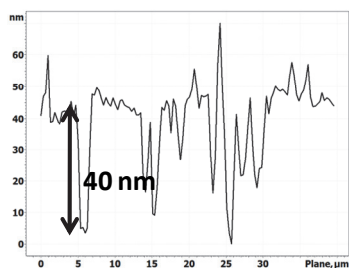
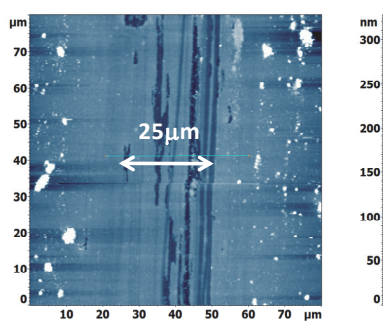
Widoczne skazy powstałe na powłokach po 24 przebiegach tarcio-
wych obrazowano techniką AFM. Porównano je ze śladem jaki pozostał
po tarcu na powłoce bez nanocząstek, nakładanej jednokrotnie po
jednym cyklu tarciovym – rys. 71. Jak widać z przytoczonych badań,
stopień zużycia dla powłoki jednowarstwowej z nanocząstkami po 24
przebiegach, jest podobny do stopnia zużycia powłoki jednowarstwowej
bez nanocząstek po jednym cyklu tarcia. Można stwierdzić, że dodatek
nanocząstek wydłuża żywotność powłoki 24-krotnie. Przeprowadzona
analiza skaz wykazuje, że podobny stopień zużycia powłok występuje dla
powłok o różnej grubości. Warunki przeprowadzonego eksperymentu są
takie same niezależnie od grubości badanej powłoki – 24 przebiegi,
80 mN. Szerokość powstających skaz oraz głębokość pojawiających się
rys są porównywalne niezależnie od grubości powłoki – rys. 71.

Znacznie wyższą wytrzymałość wykazują powłoki z nanocząstkami
wytwarzane metodą nakładania przez pokrywanie odśrodkowe, w sto-
sunku do powłok nanoszonych metodą przez zanurzanie. Wyniki analiz
powierzchni wskazały na brak śladów zużycia po 24 przebiegach
tarciovych. Z tego względu zwiększono liczbę przebiegów tarciovych do
48, 96 i 200. Okazało się, że powłoki tego typu nie ulegają zużyciu nawet
po 200 przebiegach tarciovych przy obciążeniu 80 mN.

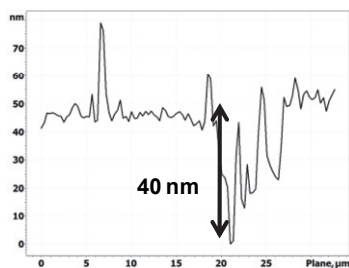
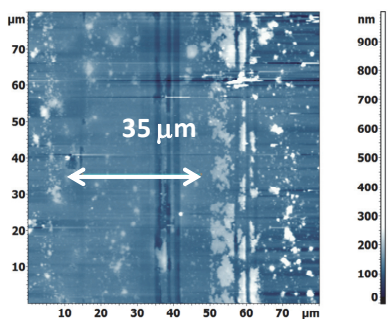
Na obrazach powierzchni po tarcu uzyskanych z mikroskopu
optycznego nie widać rys ani zużycia powierzchni. Przy większej liczbie
przebiegów tarciovych widoczne są tylko ślady, po których poruszała się
przeciwpróbka – rys. 72. Na rysunku przedstawiono miejsca po teście
tarciovym odpowiednio po 24, 48, 96 i 200 przebiegach dla powłok
deponowanych z 3, 6 i 10 kropli. Wyniki porównano z powłoką TiO_2 nie-
zawierającą nanocząstek po jednym przebiegu tarciovym.



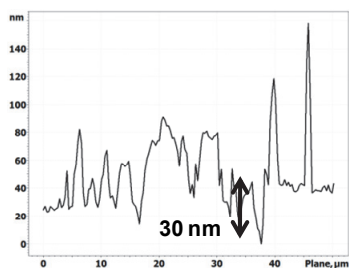
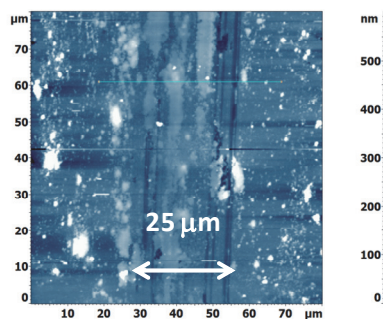
TiO₂ 1000°C
1 warstwa
1 przebieg, 80 mN



ncz. ZrO₂/TiO₂ 1000°C
1 warstwa
24 przebiegi, 80 mN

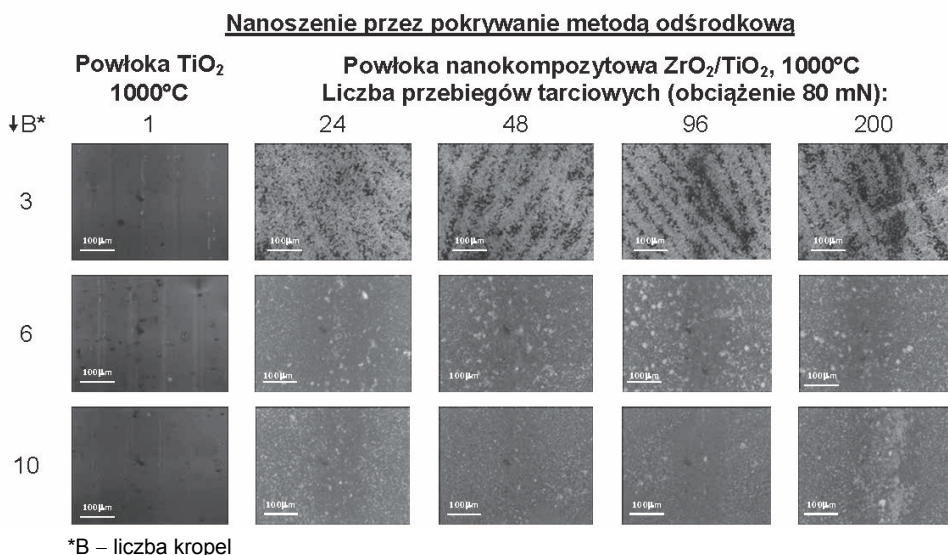


ncz. ZrO₂/TiO₂ 1000°C
2 warstw
24 przebiegi, 80 mN



ncz. ZrO₂/TiO₂ 1000°C
5 warstw
24 przebiegi, 80 mN

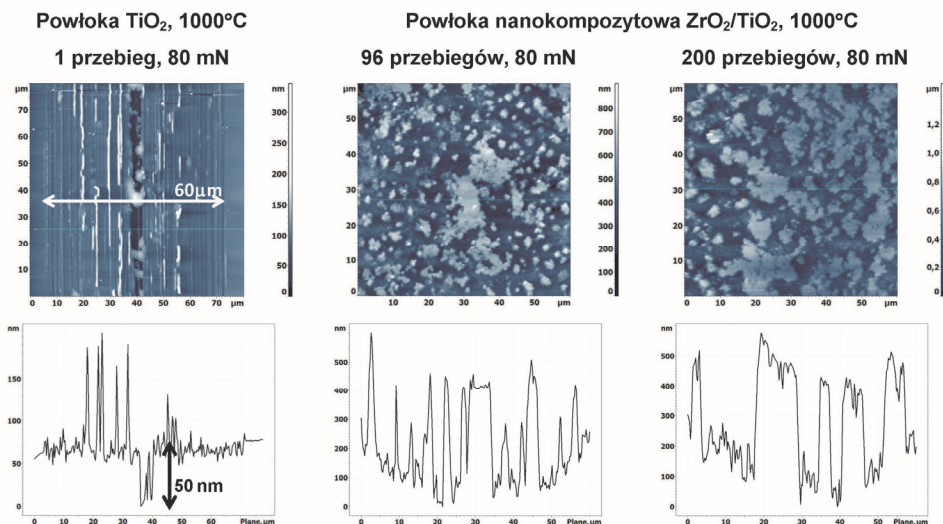
Rys. 71. Obrazy AFM skaz po tarcu powłok ditlenku tytanu nakładanych przez zanurzenie wygrzewanych w 1000°C oraz powłok domieszkowanych nanocząstkami z uwzględnieniem liczby nakładanych warstw



Rys. 72. Obrazy skaz po tarcii powłok ditlenku tytanu otrzymanych metodą nakładania przez pokrywanie odśrodkowe wygrzewanych w 1000°C domieszkowanych nanocząstkami – wyniki z mikroskopu optycznego [Piwoński, 2012]

Powyższą analizę uzupełniono o badania z zastosowaniem mikroskopu AFM. Porównano ślady po tarcii powstałe po 96 i 200 przebiegach tarciovych dla nanokompozytu TiO_2 ze śladami po tarcii na powłoce TiO_2 bez nanocząstek – rys. 73. Obciążenie wężła tarcia wynosiło 80 mN. Oba typy powłok wygrzewano w 1000°C i nakładano metodą przez pokrywanie odśrodkowe. Na rysunku tym widać, że powłoka bez nanocząstek po jednym przebiegu tarciovym ulega częściowemu wytarciu. Widoczna jest pojedyncza rysa o głębokości około 50 nm, zaś szerokość śladu po tarcii wynosi około 60 μm . Topografia powierzchni powłoki z nanocząstkami jest inna – brak jest widocznych rys i skaz. Zauważalne są natomiast liczne obiekty zakotwiczone w powłoce TiO_2 , zbudowane ze zaglomerowanych nanocząstek ZrO_2 . W czasie tarcia ulegają one zużyciu ściernemu, przekształcając się w spłaszczone aglomeraty, chroniąc w ten sposób powłokę przed skutkami tarcia – rys. 73.

Nanoszenie przez pokrywanie metodą odśrodkową



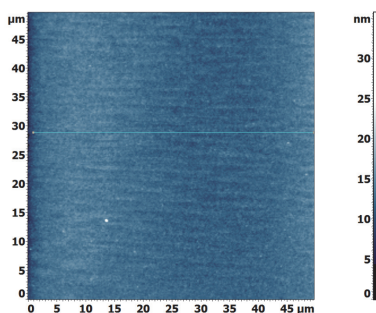
Rys. 73. Obrazy AFM skaz po tarcu powłok ditlenku tytanu wytwarzanych metodą nakładania przez pokrywanie odśrodkowe wygrzewanych w 1000°C bez nanocząstek oraz domieszkowanych nanocząstkami (deponowanych z trzech kropli) [Piwoński, 2012]

Badania powłok ditlenku tytanu zawierających nanocząstki wykazują, że dodatek fazy ceramicznej o rozmiarach nanometrowych podwyższa odporność powłok na zużycie. Powstaje jednak pytanie, jakie jest źródło tych zjawisk i jaki jest mechanizm wzmacniania odporności powłok na działanie tarcia. Analizując topografie powierzchni otrzymane techniką AFM, łatwo wskazać na wyraźne różnice w wyglądzie powierzchni nanokompozytu otrzymanego obiema metodami – rys. 74.

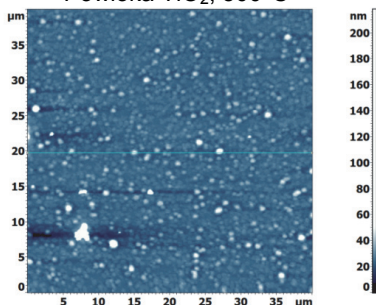
Na powierzchni nanokompozytu wytworzonego metodą nanoszenia przez zanurzanie widać równomiernie rozłożone nanocząstki, których fragmenty wznoszą się ponad poziom powierzchni na wysokość ok. 20-30 nm. Topografia powierzchni nanokompozutu otrzymanego metodą nakładania przez pokrywanie odśrodkowe wskazuje na wielokrotnie większe aglomeraty, których wielkość dochodzi do 1 μm. Różnice te wynikają z dynamiki procesów. Proces nanoszenia przez zanurzanie jest powolny. Substrat zostaje zanurzony wolno z prędkością 25 mm/min. Jego wynurzenie z zolu zawierającego zawiesinę równomiernie rozmieszczonych nanocząstek również odbywa się z tą samą prędkością. W metodzie nakładania przez pokrywanie odśrodkowe, w którym substrat wiruje z prędkością tysiąca obrotów na minutę, działa siła odśrodkowa

powodująca, wraz z przyspieszonym odparowaniem rozpuszczalnika, silną aglomerację nanocząstek – rys. 74. Chropowatość powłok wytwarzanych tą metodą zmienia się z $R_a = 1$ nm do $R_a = 256$ nm – odpowiednio dla powłoki bez nanocząstek i powłoki kompozytowej. Natomiast dla powłoki nanokompozytowej wytwarzanej metodą przez zanurzenie chropowatość $R_a = 13$ nm.

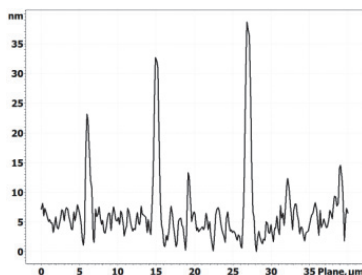
**metoda nakładania przez zanurzenie
1 warstwa**



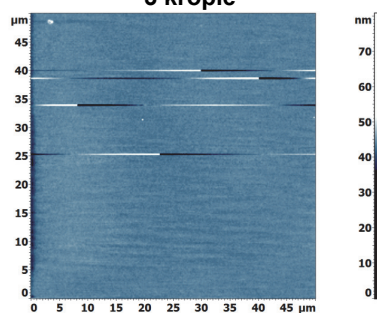
Powłoka TiO_2 , 500°C



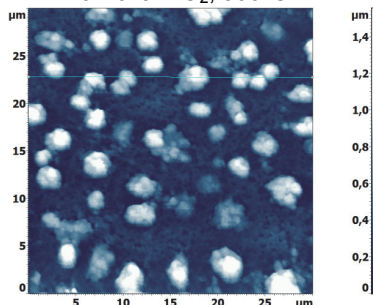
Powłoka nanokompozytowa
 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$, 500°C



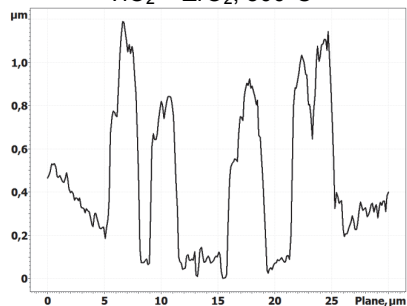
**metoda nakładania przez pokrywanie
odśrodkowe
3 krople**



Powłoka TiO_2 , 500°C



Powłoka nanokompozytowa
 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$, 500°C



Rys. 74. Porównanie topografii powierzchni powłok ditlenku tytanu oraz powłok ditlenku tytanu zawierających nanocząstki otrzymanych metodą nanoszenia przez zanurzenie lub metodą nakładania przez pokrywanie odśrodkowe [Piwoński, 2012]

Topografia powierzchni ma wpływ na zachowanie powłoki w czasie tarcia. Uwzględniając teoretyczny promień styku obliczony z teorii Hertza dla obciążenia 80 mN, znajdujemy z poniższego wzoru, że wynosi on $a = 10 \mu\text{m}$.

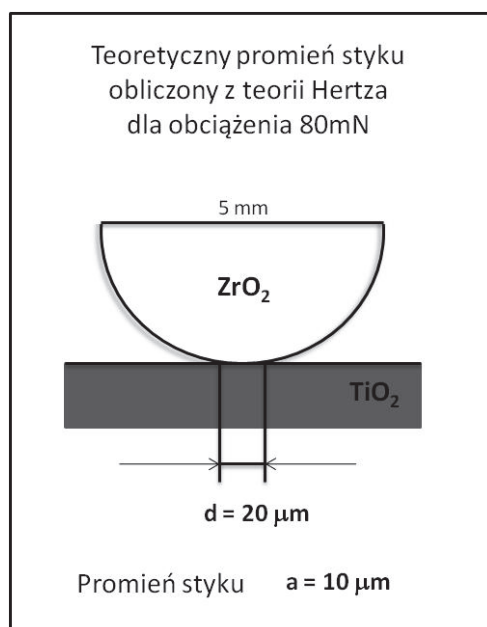
$$a = \frac{(3F_N R^*)^{1/3}}{4K^*}$$

gdzie: F_N – zewnętrzna siła nacisku,

R^* – zastępczy promień stykających się powierzchni,

K^* – zastępczy moduł sprężystości.

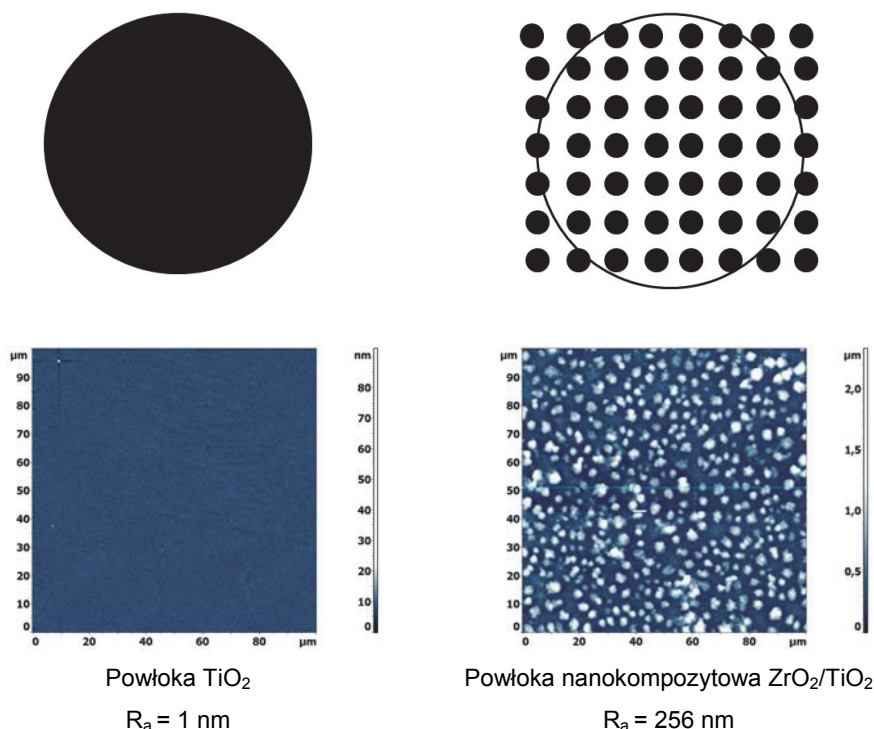
Wartość ta jest zgodna z rozmiarem otrzymywanych skaz po testach tarciovych – rys. 75.



Rys. 75. Model styku tarciovego powłoki TiO_2 z przeciwpróbką – kula ZrO_2 o średnicy 5 mm

W przypadku powłok nakładanych metodą przez pokrywanie odśrodkowe następuje zmniejszenie rzeczywistej powierzchni styku. Przeciwpróbka nie styka się z całą powierzchnią powłoki ditlenku tytanu, lecz częściowo, tj. tylko z wystającymi ponad nią fragmentami zbudowanymi

ze zaglomerowanych nanocząstek – rys. 76. Powoduje to obniżenie oporów ruchu dla powłok kompozytowych nanoszonych metodą przez pokrywanie odśrodkowe. Przede wszystkim zaś przyczynia się do zmniejszenia zużycia materiału.



Rys. 76. Model zmiany powierzchni styku dla powierzchni płaskiej oraz dla powierzchni o wysokiej chropowatości ze strukturami typu aglomeraty

W przypadku powłok otrzymanych metodą nakładania przez zanurzenie, efekt związany z topografią powierzchni nie występuje. Kiedy nanocząstki nie tworzą aglomeratów i są równomiernie rozmieszczone w całej objętości powłoki, mechanizmu wzmocnienia jej wytrzymałości na zużycie ścierane należy upatrywać w przytaczanych w części teoretycznej (oraz znanych z innych badań) efektów występujących w nanokompozytach. Do efektów tych zaliczyć należy pojawienie się twardej fazy ceramicznej w postaci nanocząstek przenoszącej obciążenia, hamowanie rozprzestrzeniających się w materiale pęknięć, mostkowanie i odchylenie dróg pęknięcia.

Należy zauważyć, że dla badanych nanokompozytów, na wyniki badań tarcia i zużycia w obrębie styku tarcowego mogą mieć również wpływ zmiany składu chemicznego układu powłoka – przeciwpróbka. Zachodzi tu wymiana pary tarcowej TiO_2 (powłoka) $\rightarrow$ ZrO_2 (przeciwpróbka) na ZrO_2 (powłoka) $\rightarrow$ ZrO_2 (przeciwpróbka) na szczytach nierówności, wraz z przejściem z powłoki ditlenku tytanu na powłokę nanokompozytową zawierającą nanocząstki ZrO_2 . Zdaniem autora rozprawy, efekt ten ma jednak drugorzędne znaczenie i nie wpływa w sposób zasadniczy na otrzymane wyniki.

Obserwując zachowanie tarcowe litych powłok ditlenku tytanu, powłok porowatych oraz powłok nanokompozytowych można wysunąć wniosek, że mechanizmy zużycia są zbliżone do mechanizmów obserwowanych przez Kato dla ceramicznych powierzchni niesmarowanych będących w tarcu ślizgowym [Kato, 2002]. Jeśli obciążenie styku tarcowego jest wystarczająco duże, aby zainicjować propagację pęknięć w strefie styku, to pojawiają się produkty zużycia o geometrii płytkowej lub blokowej. Powodują one zwiększenie chropowatości powierzchni. Zauważył on, że jeśli powierzchnia jest płaska, tj. gdy poziom chropowatości nie przekracza $0,1\text{--}0,4\ \mu\text{m}$, a więc taka chropowatość jak w przypadku analizowanych powłok TiO_2 , to mechanizmów wygładzania należy upatrywać w spłaszczaniu ziaren powierzchniowych w wyniku zużycia w skali submikronowej, a także częściowo przez zakotwiczenie i zagęszczanie drobnych produktów zużycia na powierzchni ziaren lub pomiędzy nimi. W mojej pracy jest to widoczne np. w przypadku nanokompozytów. Jeśli jednak warunki tarcowe są ciężkie lub wytrzymałość materiału niska, to rośnie chropowatość powierzchni w wyniku pęknięć pomiędzy granicami ziaren, a nawet w wyniku pęknięć samych ziaren. Następuje wtedy rozwarstwienie powłoki, deformacja plastyczna oraz zagęszczenie produktów zużycia.

III.16. Modyfikacja powierzchni a własności tribologiczne powłok ditlenku tytanu

Na zjawiska przebiegające w strefie tarcia wpływa stan współpracujących warstw wierzchnich. Decydującą rolę odgrywa tu stan warstwy granicznej zbudowanej z cząsteczek organicznych silnie sorbowanych na danej powierzchni. W procesach tarcia bez udziału ciekłego środka smarowego zapewnienie odpowiedniego smarowania i ograniczenie zużycia może odbywać się poprzez wytworzenie silnie związanej organicznej warstwy na powierzchni TiO_2 zmniejszającej skutki tarcia w styku z suchą powierzchnią ZrO_2 . W pracy tej wybrano kilka typów związków organicznych mogących posłużyć jako modyfikatory tarcia i zużycia. Pierwszą grupę związków stanowią znane z ciekłych baz olejowych dodatki – dialkiloditiofosforany cynku [Piwoński, 2006; Piwoński 2, 2009]. Druga grupa to kwasy dialkiloditiofosforowe [Piwoński, 2012]. Trzecią grupę stanowią perfluorowane alkilosilany [Piwoński 2, 2006], zaś ostatnią – związki zawierające w swej budowie grupy poli(oksyetylenowe).

Pierwsze dwa typy związków wybrane zostały ze względu na ich znane działanie przeciwtarciowe i przeciwzużyciowe. W tej pracy związki te po raz pierwszy zastosowano jako środki zmniejszające tarcie i zużycie powłok ditlenku tytanu w warunkach tarcia technicznie suchego. Związki silanowe zawierające perfluorowane łańcuchy alkilowe powodują obniżenie swobodnej energii powierzchniowej i przyczyniają się do zmniejszenia sił tarcia. Ostatnią grupę stanowią związki z grupami poli(oksyetylenowymi), które stosuje się w celu zwiększenia biokompatybilności pokrytego nimi materiału. Wszystkie wymienione typy związków nie były dotąd badane jako modyfikatory tarcia na powierzchniach ditlenku tytanu.

III.16.1. Obniżanie oporów ruchu poprzez modyfikację powierzchni ditiofosforowymi związkami przeciwtarciowymi i przeciwzużyciowymi

W celu znalezienia układu o niskim tarcu i zużyciu powłok ditlenku tytanu w skojarzeniu tarciovym z przeciwróbką z ditlenku cyrkonu zastosowano w badaniach:

- a) dwa rodzaje cząsteczek modyfikatora (sól cynkową i wolny kwas alkiloditiofosforowy) posiadające różny typ grupy czołowej oraz długość łańcucha alkilowego,
- b) metodę nakładania warstwy modyfikatora.

Wytworzone warstwy organiczne badano na powłokach ditlenku tytanu wygrzewanych standardowo w 100°C, 500°C i 1000°C. Szczegóły przedstawia tabela 6.1.

Tabela. 6.1. Badane podłoża i modyfikatory powłok ditlenku tytanu oraz metody ich modyfikacji

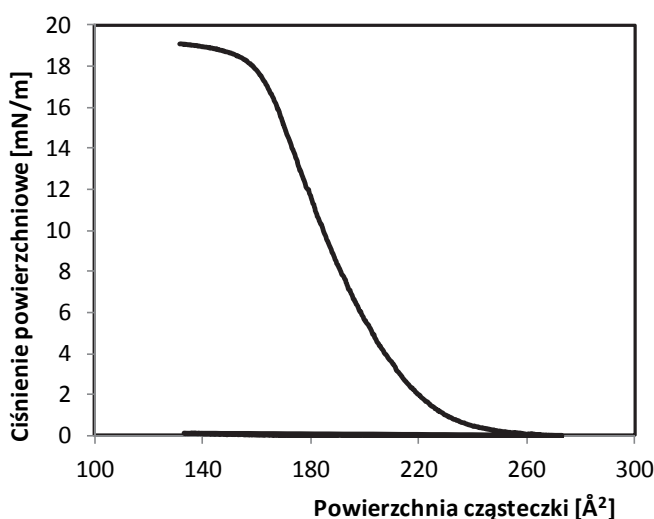
podłoże	Powłoka TiO₂ 100°C (amorficzny) Powłoka TiO₂ 500°C (anataz) Powłoka TiO₂ 1000°C (rutyl)
modyfikator	ZDTP C₄ ZDTP C₁₂ HDTP C₁₂ HDTP C₁₄ HDTP C₁₆
metoda modyfikacji	Langmuir-Blodgett (LB) nakładanie przez zanurzenie (dip-coating, DC) samoorganizacji (self-assembly, SA)

Topografię powłoki ditlenku tytanu wygrzanej w temperaturze 100°C z naniesionymi warstwami organicznymi obrazowano stosując technikę AFM. Rys. 78 przedstawia topografię powierzchni powłok ditlenku tytanu zmodyfikowanych *n*-butylo- i *n*-dodecylo- ditiofosforanami cynku (ZDTP C₄, C₁₂) nanoszonymi metodami LB, DC i SA [Piwoński 2, 2009]. Obraz powierzchni zmienia się w zależności od długości łańcucha alkilowego oraz w zależności od metody nakładania. Dla pochodnych ZDTP C₄ na zmodyfikowanej powierzchni obserwowane są pojedyncze obiekty będące oligomerami cząsteczek o wysokości kilku nanometrów. Ich ilość i wielkość wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Tworzenie się oligomerów związane jest z tendencją dialkyloditiofosforanów cynku do tworzenia dimerów, trimerów i ogólnie oligomerów wraz ze wzrostem stężenia ZDTP. Znaczne pokrycie powierzchni oligomerami obserwowane jest dla metody SA, ale tylko dla pochodnej o dłuższym łańcuchu – ZDTP C₁₂, faworyzowane długim przebywaniem powłoki w roztworze modyfikatora. Oligomery nie są widoczne dla cząsteczek, które były nakładane metodą LB. W metodzie tej uzyskano monowarstwę zbudowaną z cząsteczek ZDTP C₁₂. Wskazuje na to topografia powierzchni powłoki odwzorowująca nierówności podłoża, a także kształt izotermy przedstawiającej zależność

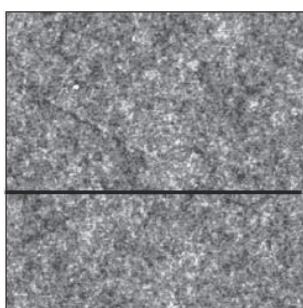
ciśnienia powierzchniowego w funkcji obszaru zajmowanego przez cząsteczkę. Uzyskana izoterma jest typowa dla związków organizujących się na granicy faz powietrze/ciecz w postaci monowarstw, które następnie są przenoszone na substrat – rys. 77. Izoterma taka nie była możliwa do uzyskania w przypadku pochodnej o krótszym łańcuchu, tj. ZDTP C₄, wykazującej niewystarczające właściwości amfifilowe.

Podobne topografie uzyskano dla powłok ditlenku tytanu modyfikowanych kwasami dialkiloditiofosforowymi (HDTP) [Piwoński 2, 2012]. Obrazy AFM uzyskane dla tych powłok przedstawiają warstwy kwasów HDTP o długości łańcucha C₁₂, C₁₄ i C₁₆ na podłożu wygrzewanym w 100°C deponowanych metodami LB, DC i SA – rys. 79.

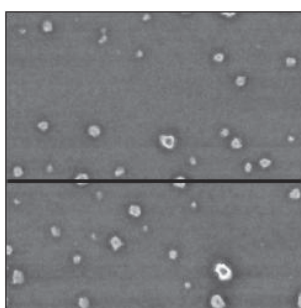
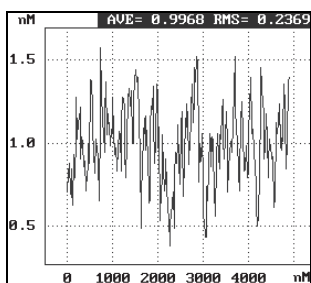
Porównując topografie powierzchni ditlenku tytanu zmodyfikowanych ZDTP i HDTP, można zauważyć mniejszą skłonność do tworzenia aglomeratów w przypadku kwasów HDTP. Aglomeraty takie powstają praktycznie tylko dla kwasów o długich łańcuchach C₁₆ nakładanych metodą DC i SA, przy czym są to bardziej struktury o charakterze tarasów i płaskich wysp ściśle pokrywających podłoże – np. HDTP C₁₆ DC. Wskazywać to może, w przypadku kwasów HDTP, na istnienie silniejszych oddziaływań reakcyjnych z powierzchnią TiO₂, a w mniejszym stopniu na tworzenie oligomerów międzycząsteczkowych, jak ma to miejsce dla ZDTP.



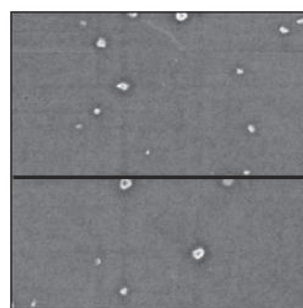
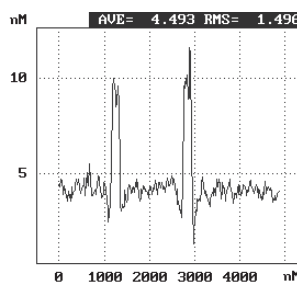
Rys. 77. Izoterma zależności ciśnienia powierzchniowego od obszaru zajmowanego przez cząsteczkę ZDTP C₁₂ [Piwoński 2, 2009]



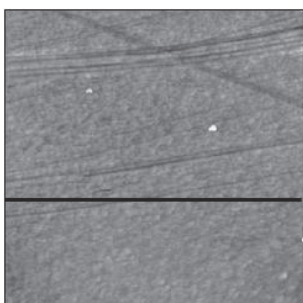
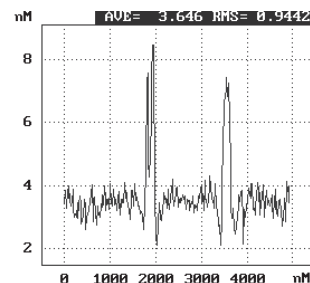
TiO₂, 100°C R_a = 0,19 nm



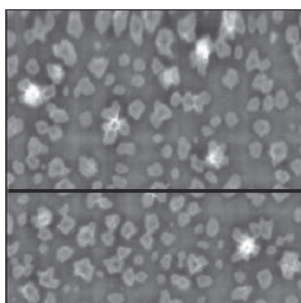
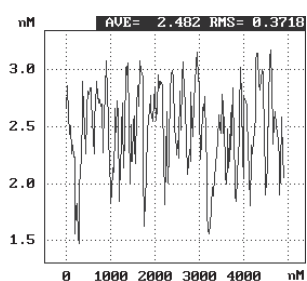
ZDTP C₄ DC R_a = 0,52 nm



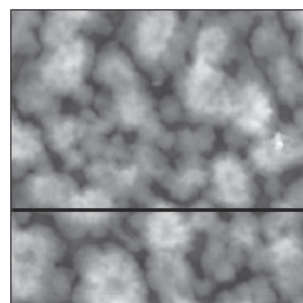
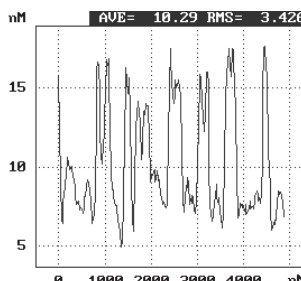
ZDTP C₄ SA R_a = 0,35 nm



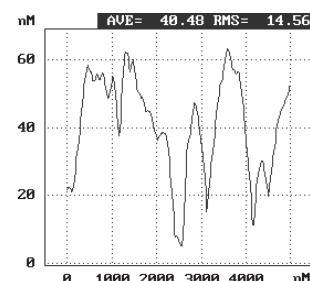
ZDTP C₁₂ LB R_a = 0,35 nm



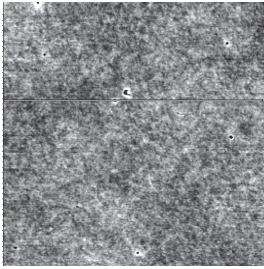
ZDTP C₁₂ DC R_a = 3,20 nm



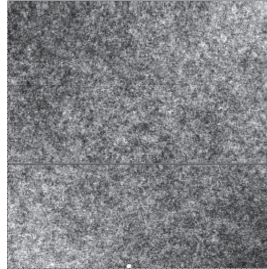
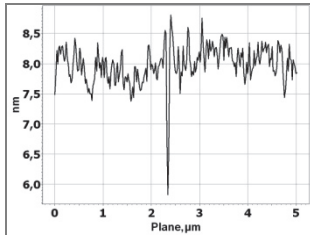
ZDTP C₁₂ SA R_a = 3,20 nm



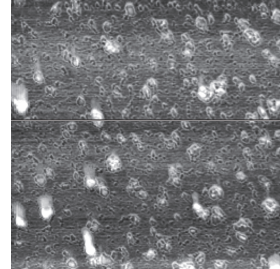
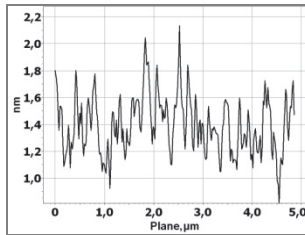
Rys. 78. Topografie powierzchni (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) powłok ditlenku tytanu wygrzewanych w 100°C i zmodyfikowanych *n*-butylo- i *n*-dodecylo- ditiofosforanami cynku (ZDTP) nanoszonymi metodami LB, DC i SA [Piwoński 2, 2009]



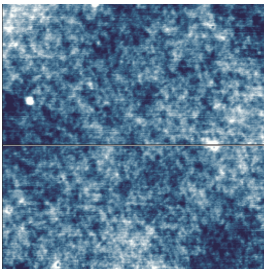
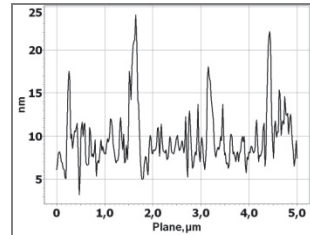
HDTP C₁₂ LB R_a = 0,21 nm



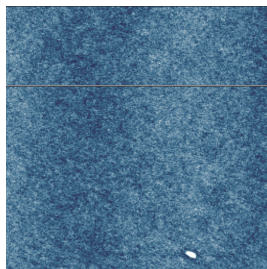
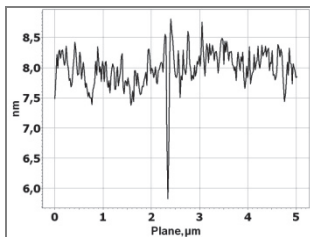
HDTP C₁₂ DC R_a = 0,32 nm



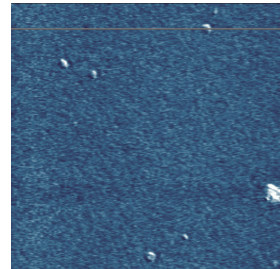
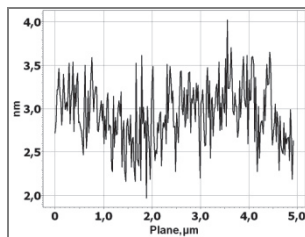
HDTP C₁₂ SA R_a = 3,00 nm



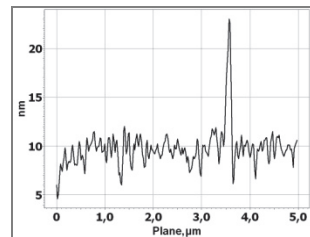
HDTP C₁₄ LB R_a = 0,14 nm

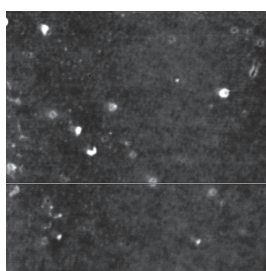


HDTP C₁₄ DC R_a = 0,31 nm

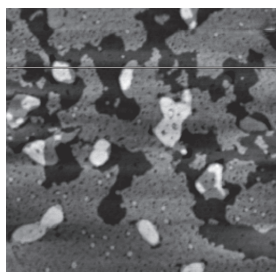


HDTP C₁₄ SA R_a = 1,22 nm

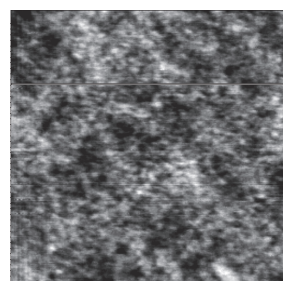




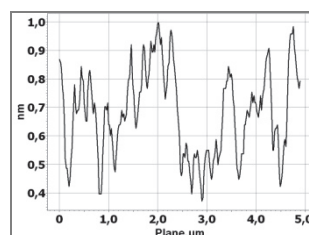
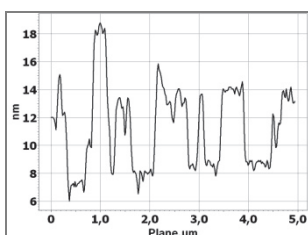
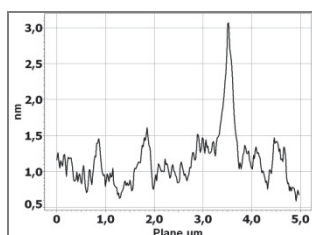
HDTP C₁₆ LB R_a = 0,23 nm



HDTP C₁₆ DC R_a = 1,90 nm



HDTP C₁₆ SA R_a = 0,12 nm



Rys. 79. Topografie powierzchni ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) powłok ditlenku tytanu wygrzewanych w 100°C i zmodyfikowanych kwasami *n*-dodecylo- *n*-tetradecylo- i *n*-heksadecylo-ditiofosforowymi (HDTP) nanoszonymi metodami LB, DC i SA [Piwoński 2, 2012]

Przeprowadzona modyfikacja powierzchni pozwoliła zredukować opory ruchu występujące podczas tarcia przeciwpróbki po zmodyfikowanej powierzchni w stosunku do powierzchni wyjściowej, tj. bez modyfikatora. Zarówno ZDTP, jak i HDTP skutecznie obniżają współczynnik tarcia. Mechanizm obniżenia oporów ruchu wynika z pojawienia się silnie związanej z ditlenkiem tytanu warstwy sorpcyjnej i chemisorpcyjnej oddzielającej obie części pary tarciowej. Siły potrzebne na pokonanie oddziaływań międzycząsteczkowych w tej warstwie są mniejsze niż siły potrzebne na pokonanie sił kohezji w ciele stałym. Zastosowanie warstwy organicznej utrudnia powstawanie szczepień adhezyjnych nierówności powierzchni, które są początkowym stadium zużycia materiału. Największe obniżenie współczynnika tarcia ma miejsce dla powłok ditlenku tytanu wygrzewanych w 100°C , a więc tam, gdzie zużycie powłoki niemodyfikowanej jest największe i opory tarcia stawiane przez bruzdowaną powierzchnię są większe niż w powłoce wygrzewanej w 500°C i 1000°C . Zarejestrowany spadek sięga około 75%, 60% i 50% dla powłok ditlenku tytanu wygrzewanych odpowiednio w 100°C , 500°C i 1000°C . Zmiany te można obserwować na wykresach, na których słupkami zaznaczono współczynniki tarcia, zaś punktami szerokości skaz powstałych podczas tarcia – rys. 80.

W lewej kolumnie przedstawiono wykresy dla soli cynkowej ZDTP C₁₂, zaś w prawej dla kwasu HDTP C₁₂. Na wykresach zaznaczono również te same parametry mierzone po upływie miesiąca od momentu przygotowania próbki. Porównanie właściwości tarciovych w czasie pozwoliło na wysunięcie wniosku, iż są one stabilne i powtarzalne, zaś wytworzona warstwa ochronna trwała.

Kolejnym argumentem skłaniającym do wysunięcia wniosku, że siły tarcia koncentrują się w strefie wytworzonej warstwy organicznej ZDTP lub HDTP jest fakt, że dla warstwy najcieńszej, tj. LB, obniżenie wsp. tarcia jest mniejsze niż w przypadku pozostałych technik, tj. DC i SA. Różnice te minimalizują się dla warunków, w których występuje brak lub minimalne zużycie podłoża – powłoka wygrzewana w 1000°C.

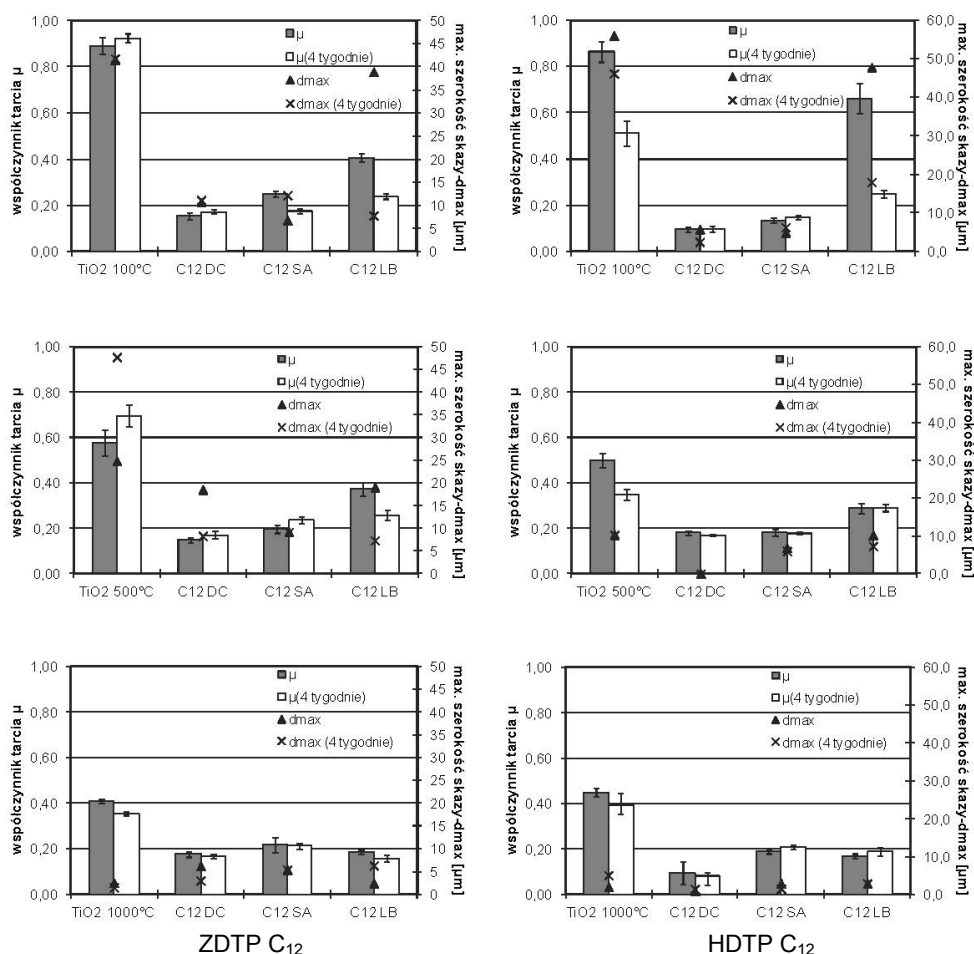
Analizując wyniki tarciove można także zauważyć, że zarówno ZDTP jak i HDTP skutecznie obniżają wsp. tarcia niezależnie od długości łańcucha alkilowego, budowy grupy czołowej i metody modyfikacji – rys. 80.

Wśród metod modyfikacji nieco mniej efektywna od metod SA i DC jest metoda LB. Należy jednak podkreślić, że nawet w przypadku uzyskania monowarstwy (metoda LB), możliwe jest skuteczne obniżenie wsp. tarcia. Nie zauważono wyraźnego wpływu długości łańcucha na tarcie. Najbardziej widocznym parametrem wpływającym na wsp. tarcia powłok modyfikowanych i niemodyfikowanych jest temperatura, w której wygrzewane były podłoża. Największą redukcję współczynnika tarcia zarejestrowano po modyfikacji powierzchni rutylu modyfikatorem HDTP C₁₄ – spadek z $\mu = 0,4$ do $\mu = 0,05$ [Piwoński 2, 2012].

Średni współczynnik tarcia wszystkich powłok zmodyfikowanych kwasami HDTP wyniósł $\mu = 0,2$. Osiągnięte wartości współczynnika tarcia w warunkach tarcia technicznie suchego są niskie. Nie występuje tu smarowanie hydrodynamiczne czy elastohydrodynamiczne. Dlatego obniżenie współczynnika tarcia μ poniżej 0,1 należy uznać jako przejaw skutecznie przeprowadzonej modyfikacji.

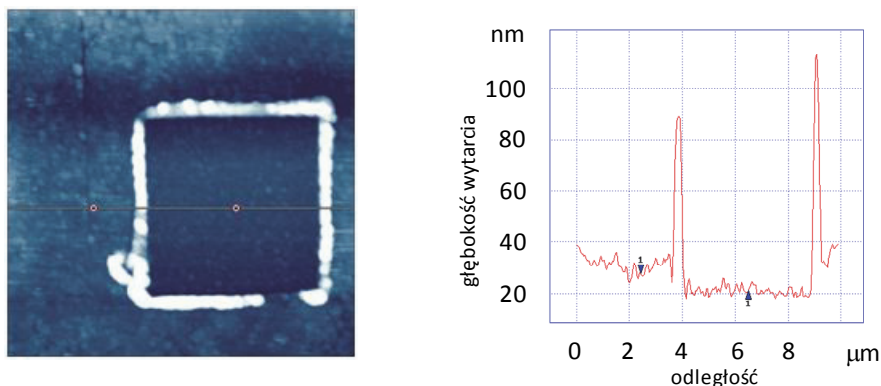
Wykazano, że badane związki skutecznie obniżają opory ruchu. Wykazują one również działanie przeciwwżyciowe, przejawiające się zmniejszeniem szerokości skaz – rys 80. Obniżenie zużycia sięga maksymalnie 70-80%. Zużycie nie jest jednak eliminowane całkowicie. Warunki eksperymentalne, zwłaszcza obciążenie (max. 100 mN), jest wysokie, a powłoki TiO₂ będące przedmiotem badań cienkie (~20 nm). Grubość, twardość i siły adhezji powłoki TiO₂ do podłoża są niewystarczające,

aby przeciwstawić się tym warunkom. Modyfikacja powłoki pozwala jednak na znaczne złagodzenie skutków tarcia i zużycia. Największe obniżenie zużycia jest widoczne dla kwasów HDTP – rys. 80. Do sześciu razy mniejsze zużycie wykazuje powłoka wygrzewana w 100°C po modyfikacji kwasem HDTP C₁₂. Warstwy te są trwalsze niż warstwy ZDTP. Wskazuje to na silniejsze związanie tych warstw z podłożem, niż ma to miejsce w przypadku soli cynkowych ZDTP i wskazuje na reakcyjny (chemisorpcyjny) charakter tych oddziaływań.



Rys. 80. Porównanie współczynników tarcia oraz szerokości szkaz dla powłok ditlenku tytanu modyfikowanych ZDTP C₁₂ i HDTP C₁₂ nakładanych różnymi metodami [Piwoński 2, 2009; Piwoński 2, 2012]

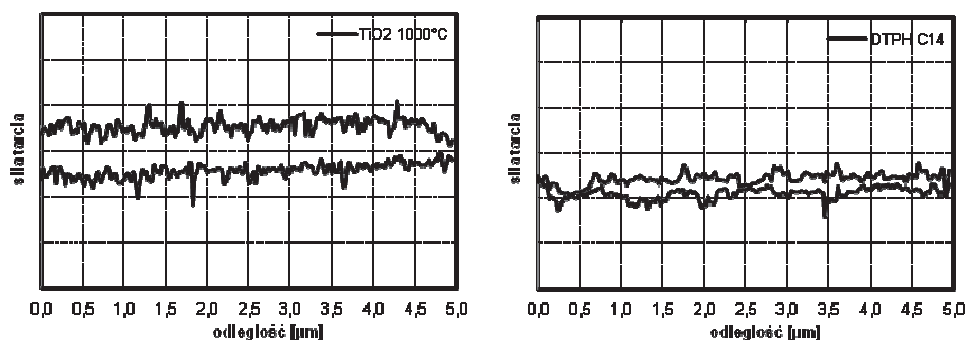
Grubość otrzymanych warstw organicznych modyfikatorów nie przekracza 10 nm. Zmierzono, że głębokość wytarcia warstwy organicznej na powierzchni rutylu zmodyfikowanej pochodną o najdłuższym łańcuchu – HDTP C₁₆ DC w wyniku dwukrotnego skanowania powierzchni ostrzem AFM z siłą normalną 12,5 nN wyniosła około 10 nm – rys. 81. Dla pozostałych pochodnych wielkości te są mniejsze, zaś dla najkrótszych łańcuchów stosowanych kwasów HDTP C₁₂ oraz dla modyfikatorów deponowanych metodą LB nie zauważono śladów po przeprowadzonym teście. Wskazuje to na istnienie silnie związanej z podłożem warstwy organicznej, nieulegającej wytarci w czasie testu w skali nano.



Rys. 81. Obraz AFM (10 μm x 10 μm) oraz profil przekroju śladu wytarcia powstałego w wyniku skanowania ostrzem AFM powierzchni ditlenku tytanu zmodyfikowanego kwasem HDTP C₁₆ metodą DC

W przypadku kwasów HDTP, obok badań tarcowych z zastosowaniem mikrotribometru, zmierzono ich wpływ na tarcie w skali nanometrowej. Wykorzystano kontaktowy tryb pracy mikroskopu AFM z opcją rejestrowania wychylenia bocznego ostrza beleczki pomiarowej. Wychylenia te są proporcjonalne do sił tarcia działających pomiędzy podłożem a ostrzem podczas jego przesuwania po powierzchni próbki. Obrazem graficznym pomiaru jest pętla tarcowa składająca się z dwóch gałęzi, w której odległość pomiędzy gałęziami wskazuje na wielkość sił tarcia. Pomiar wykonano dla powłoki, dla której zarejestrowano najniższy współczynnik tarcia ($\mu = 0,05$) mierzony w mikroskali (HDTP C₁₄ DC).

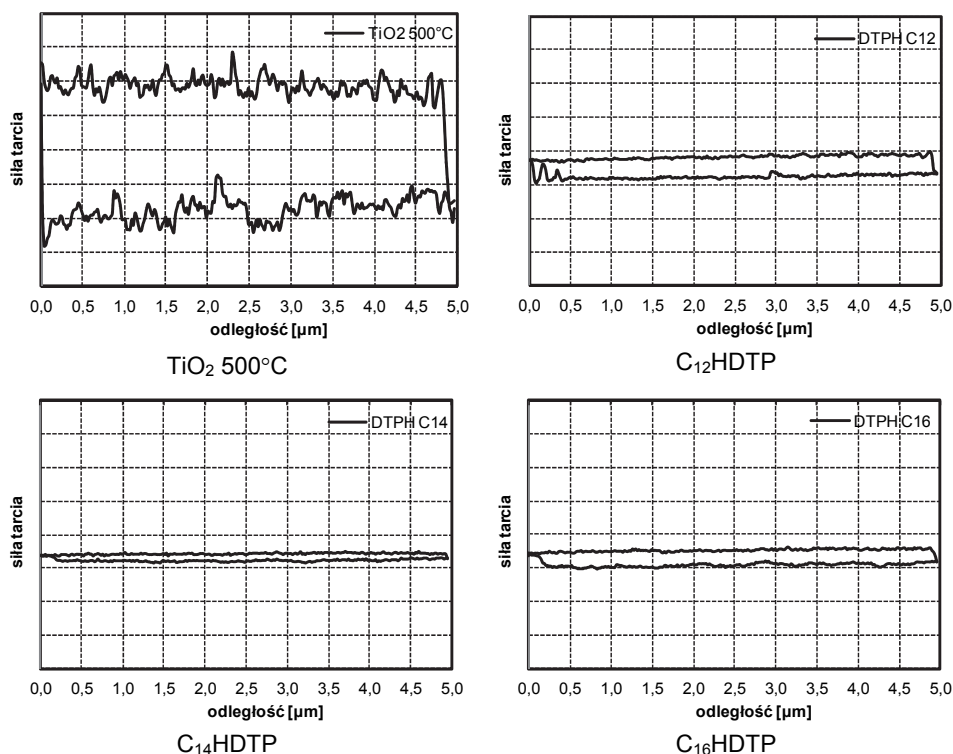
Po modyfikacji tym kwasem powierzchni ditlenku tytanu wygrzewanego w temp. 1000°C obserwowano również spadek sił tarcia w skali nanometrowej. Na rys. 82 wielkość tarcia całkowitego dla powłoki rutylu wynosi 0,1 j.u. (jednostek umownych), zaś dla powłoki modyfikowanej 0,03 j.u. Oznacza to około trzykrotne obniżenie sił tarcia po modyfikacji.



Rys. 82. Pętle tarciaowe AFM dla powłok rutylu przed i po modyfikacji kwasem HDTP C₁₄. Jedna podziałka na osi sił tarcia (oś y) odpowiada 0,1 j.u. [Piwoński 2, 2012]

W przypadku pozostałych układów podłoże-modyfikator, również obserwowano zmniejszenie odległości pomiędzy gałęziami pętli tarciaowej. W wyniku modyfikacji powierzchni związkami z grupy kwasów alkiloditiofosforowych następowało obniżenie oporów ruchu. Rys. 83 przedstawia pętle tarciaowe AFM dla HDTP C₁₂, C₁₄ i C₁₆, nanoszonych metodą przez zanurzenie na TiO₂ wygrzewanym w 500°C. Wśród pochodnych o różnej długości łańcucha alkilowego najbardziej efektywnie obniża siły tarcia pochodna HDTP C₁₄. W wyniku modyfikacji następuje obniżenie oporów tarcia o około 1 rząd wielkości.

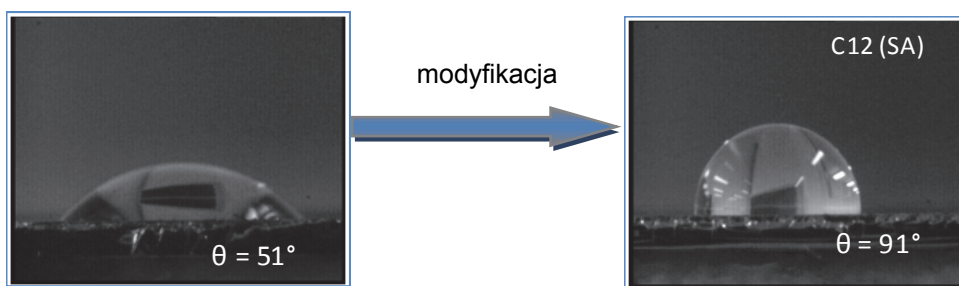
Jak widać z przytoczonych przykładów powierzchniowa warstwa wierzchnia TiO₂ odgrywa decydującą rolę w obniżaniu sił tarcia. Stan ten jest istotny również ze względu na skalę w jakiej wykonywany jest pomiar tarcia: mikro- i nanometrową, gdzie oprócz sił wynikających z przyłożonego obciążenia zewnętrznego działają siły adhezji, które w skali nano istotnie wpływają na zachowanie tarciaowego układu.



Rys. 83. Pętle tarciove AFM dla HDTP C₁₂, C₁₄ i C₁₆ nakładanych metodą przez zanurzenie na TiO₂ wygrzewanym w 500°C. Jedna podziałka na osi sił tarcia (oś y) odpowiada 0,1 j.u. [Piwoński 2, 2012]

III.16.2. Wpływ zmian swobodnej energii powierzchniowej na współczynnik tarcia

Wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej γ_s (SEP) przeprowadzono opierając się o metodę Van Oss-Chaudry-Gooda. Polega ona na pomiarze kątów zwilżania badanej powierzchni przez wodę, glicerynę i diiodometan. Analizowano wszystkie typy powłok TiO₂ modyfikowanych zarówno ZDTP, jak i HDTP nakładanych metodami DC, SA i LB. Jednym z pierwszych obserwowanych efektów modyfikacji był wzrost hydrofobowości powierzchni ditlenku tytanu w wyniku pojawienia się na niej warstwy organicznej. Efekt ten można zauważyć na rys. 84 przedstawiającym zmiany kątów zwilżania wody dla powłok ditlenku tytanu wygrzanego w 100°C przed modyfikacją i po zmodyfikowaniu ZDTP C₁₂ metodą samoorganizacji (SA) [Piwoński 2, 2009].



Rys. 84. Porównanie kątów zwilżania przez wodę powierzchni TiO_2 100°C przed i po modyfikacji ZDTP C_{12} [Piwoński 2, 2009]

Dalsze szczegółowe obliczenia prowadziły do uzyskania informacji o swobodnej energii powierzchniowej poszczególnych powłok oraz o oddziaływaniach Lifshitz-Van der Waalsa (γ_s^{LW}), czyli, niespecyficznych oddziaływań dyspersyjnych (dipol – dipol, dipol – dipol indukowany), składowych kwasowo-zasadowych (γ_s^{AB}) i akceptorowo donorowych ($\gamma_i^- \gamma_i^+$ – wg teorii kwas – zasada Lewisa). Szczegóły zawiera tabela 7.

Wszystkie powierzchnie ditlenku tytanu po modyfikacji, bez względu na sposób modyfikacji oraz użyty modyfikator, posiadają większy kąt zwilżania dla wody i gliceryny w porównaniu do podłoża, podobnie jak wartości kątów zwilżania dla diiodometanu. Tylko w przypadku trzech powierzchni modyfikowanych ZDTP C_4 wartości kątów zwilżania są niższe. Wzrost wartości kątów zwilżania dla powierzchni z wytworzoną warstwą ZDTP C_{12} skutkuje obniżeniem swobodnej energii powierzchniowej w porównaniu do podłoża. Dodatkowo wartości składowych energii związane z niespecyficznymi oddziaływaniami dyspersyjnymi, dipol – dipol i dipol – dipol indukowany (oddziaływania Lifshitz-Van der Waalsa) (γ_s^{LW}) dla powłok po modyfikacji posiadają większe wartości od składowych związanych z oddziaływaniami kwasowo – zasadowymi (γ_s^{AB}). Składowa γ_s^{LW} dla warstw ZDTP C_4 jest średnio ok. 1,3 razy większa od składowej γ_s^{AB} , natomiast dla warstw ZDTP C_{12} aż średnio 2,9 razy. Większy udział składowej γ_s^{LW} w swobodnej energii powierzchniowej jest wynikiem wydłużenia łańcucha węglowodorowego. Również składowe oddziaływań donorowych γ_s^- (wg teorii kwas – zasada Lewisa) są większe od składowych oddziaływań akceptorowych γ_s^+ (wg teorii kwas – zasada Lewisa) i to zarówno dla podłoża, jak i warstw wytworzonych po modyfikacji, czyli podłoże i wytworzone warstwy mają charakter zasadowy (zgodnie z teorią Lewisa).

Tabela 7. Kąty zwilżania oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej γ_s i jej składowych powierzchni powłok TiO_2 po modyfikacji ZDTP

Próbka		Kąt zwilżania [°]			Swobodna energia powierzchniowa [mJ·m ⁻²]				
Podłoże	Modyfikator	W	GY	DIM	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
TiO_2 (100 °C)	-	50,7	61,6	33,1	80,1	42,9	37,2	0,2	37,1
TiO_2 (500 °C)	-	40,5	36,9	34,0	73,8	42,5	31,3	1,3	30,3
TiO_2 (1000 °C)	-	34,0	40,7	30,5	84,8	44,0	40,8	0,4	40,4
metoda modyfikacji: nanoszenie przez zanurzenie (DC)									
TiO_2 (100 °C)	ZDTP C ₄	73,2	73,2	40,1	67,2	39,6	27,6	0,6	27,0
TiO_2 (500 °C)		54,7	73,5	28,5	90,6	44,8	45,8	2,1	43,6
TiO_2 (1000 °C)		38,0	64,1	26,3	107,5	45,7	61,8	1,4	60,4
TiO_2 (100 °C)	ZDTP C ₁₂	86,3	86,4	39,9	49,7	39,0	10,0	1,3	8,7
TiO_2 (500 °C)		94,2	85,1	43,2	40,6	38,0	2,7	0,3	2,3
TiO_2 (1000 °C)		67,9	81,3	41,4	71,1	38,9	32,2	1,9	30,3
metoda modyfikacji: samoorganizacja (SA)									
TiO_2 (100 °C)	ZDTP C ₄	75,7	91,5	44,0	69,5	37,6	31,9	3,9	28,0
TiO_2 (500 °C)		73,2	74,0	32,8	58,5	43,0	15,5	0,4	15,0
TiO_2 (1000 °C)		57,3	78,8	33,3	92,1	42,8	49,3	3,1	46,1
TiO_2 (100 °C)	ZDTP C ₁₂	90,9	97,5	59,5	42,9	28,9	14,0	1,9	12,1
TiO_2 (500 °C)		84,9	89,0	53,6	46,2	32,3	13,9	1,0	12,9
TiO_2 (1000 °C)		81,9	92,2	52,3	54,6	33,0	21,7	2,3	19,4
metoda modyfikacji: Langmuir-Blodgett (LB)									
TiO_2 (100 °C)	ZDTP C ₁₂	85,7	81,3	48,6	42,4	35,1	7,1	0,1	7,0
TiO_2 (500 °C)		65,0	62,5	34,1	59,5	42,5	17,0	0,0	17,0
TiO_2 (1000 °C)		79,1	71,9	43,9	45,5	37,6	7,9	0,0	7,8

W – woda; GY – gliceryna, DIM – diiodometan, γ – swobodna energia powierzchniowa.

Podobną analizę przeprowadzono w przypadku powłok modyfikowanych kwasami HDTP.

Po przeprowadzonej modyfikacji, bez względu na zastosowaną metodę, wartości kątów zwilżania dla wody są większe niż przed modyfikacją – podobnie jak w przypadku ZDTP. Samoorganizacja cząsteczek HDTP prowadzi do największych wartości kątów zwilżania warstw na amorficznym ditlenku tytanu (100°C) i anatazie (500°C), a najmniejszych na rutylu (1000°C). Dodatkowo dla większości warstw powstałych na drodze samoorganizacji, wartości kątów zwilżania dla wody nieznacznie rosną wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego cząsteczek HDTP. W przypadku metody LB, bez względu na długość łańcucha alkilowego HDTP, najmniejsze wartości kątów zwilżania są zarejestrowane dla warstw na anatazie. Po modyfikacji obserwuje się obniżenie swobodnej energii powierzchniowej. Nie można jednak wyróżnić wyraźnego wpływu podłoża, metody modyfikacji czy użytego modyfikatora na jej wartość. Powłoki po modyfikacji posiadają większe wartości składowych SEP

oddziaływań Lifshitz-Van der Waalsa (γ_s^{LW}) od składowych związanych z oddziaływaniami kwasowo – zasadowymi (γ_s^{AB}). Zmiana oddziaływań tego typu wskazuje, że nastąpiła reakcja chemiczna cząsteczek modyfikatora z podłożem poprzez wykorzystanie właściwości kwasowo-zasadowych jego powierzchni. Obserwuje się wyraźne zmniejszenie udziału składowej kwasowo-zasadowej warstw HDTP w porównaniu do podłoża. Składowa γ_s^{LW} dla warstw HDTP C₁₂ jest średnio ok. 5,1 razy większa od składowej γ_s^{AB} , natomiast dla warstw HDTP C₁₆ średnio aż 9,6 razy. Większy udział składowej γ_s^{LW} w swobodnej energii powierzchniowej jest wynikiem wydłużenia łańcucha węglowodorowego.

Rozpatrując wartości kąta zwilżania dla wody i SEP w zależności od metody modyfikacji zaobserwowano, że dla warstw powstałych przy użyciu metody DC, wartości SEP są na tym samym poziomie i dodatkowo są o ok. 50% niższe od SEP podłoża, na których zostały wytworzone. Wyjątkiem jest warstwa HDTP C₁₄ na rutyli, której SEP wzrosła o 55% w stosunku do podłoża.

W przypadku powierzchni wytworzonych metodą SA, swobodne energie powierzchniowe dla warstw na amorficznym TiO₂ i anatazie są na tym samym poziomie, natomiast zmniejszenie wartości kątów zwilżania dla wody i zwiększenie SEP występuje dla warstw HDTP na rutyli.

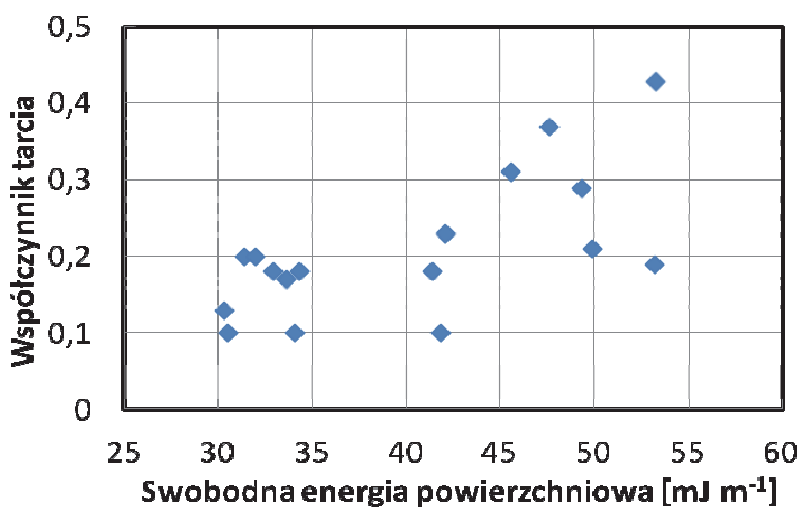
Najniższe wartości SEP posiadają warstwy wytworzone metodą DC, wyższe – metodą SA, a najwyższe są dla metody LB. Średnia wartość swobodnych energii powierzchniowych dla wszystkich warstw wytworzonych metodą DC (z wyjątkiem HDTP C₁₄ na rutyli) wynosi 33,7 mJ·m⁻², średnia SEP dla wszystkich powierzchni wytworzonych metodą SA wynosi 39,5 mJ·m⁻², a dla LB – 42,4 mJ·m⁻². Różnice w wartościach SEP warstw HDTP w zależności od metody modyfikacji mogą wynikać z różnej grubości wytworzonych warstw. Warstwy HDTP o największej grubości (wytworzone metodą DC) charakteryzują się najniższymi wartościami SEP. W przypadku monowarstw (warstwy HDTP uzyskane metodą LB) posiadają najwyższe wartości SEP.

Uzyskane wyniki swobodnej energii powierzchniowej można zestawić z wartościami współczynnika tarcia μ – tabela 8. Okazuje się, że prawie wszystkie zmodyfikowane powłoki wykazywały zarówno mniejszy współczynnik tarcia, jak i niższą swobodną energię powierzchniową w stosunku do podłoża wyjściowego.

Tabela 8. Współczynniki tarcia (μ) i swobodna energia powierzchniowa γ_s powłok ditlenku tytanu zmodyfikowanych kwasami HDTP

Podłoże	Modyfikator	Swobodna energia powierzchniowa - γ_s	Współczynnik tarcia - μ
Metoda modyfikacji: przez zanurzenie (DC)			
TiO ₂ (500 °C)	HDTP C ₁₂	32,9	0,18 ± 0,01
TiO ₂ (1000 °C)		41,8	0,10 ± 0,05
TiO ₂ (500 °C)	HDTP C ₁₄	30,5	0,10 ± 0,01
TiO ₂ (1000 °C)		112,2	0,05 ± 0,01
TiO ₂ (500 °C)	HDTP C ₁₆	30,3	0,13 ± 0,01
TiO ₂ (1000 °C)		34,1	0,10 ± 0,01
Metoda modyfikacji: samoorganizacja (SA)			
TiO ₂ (500 °C)	HDTP C ₁₂	34,3	0,18 ± 0,01
TiO ₂ (1000 °C)		53,2	0,19 ± 0,01
TiO ₂ (500 °C)	HDTP C ₁₄	42,1	0,23 ± 0,01
TiO ₂ (1000 °C)		53,3	0,43 ± 0,04
TiO ₂ (500 °C)	HDTP C ₁₆	32,0	0,20 ± 0,01
TiO ₂ (1000 °C)		41,4	0,18 ± 0,01
Metoda modyfikacji: Langmuira-Blodgett (LB)			
TiO ₂ (500 °C)	HDTP C ₁₂	49,3	0,29 ± 0,02
TiO ₂ (1000 °C)		33,6	0,17 ± 0,01
TiO ₂ (500 °C)	HDTP C ₁₄	47,6	0,37 ± 0,04
TiO ₂ (1000 °C)		49,9	0,21 ± 0,01
TiO ₂ (500 °C)	HDTP C ₁₆	45,6	0,31 ± 0,02
TiO ₂ (1000 °C)		31,4	0,20 ± 0,01

Chociaż nie można wyznaczyć wyraźnej korelacji w sensie matematycznym pomiędzy współczynnikami tarcia a swobodną energią powierzchniową, to zauważalny jest wzrost wartości współczynnika tarcia wraz ze wzrostem swobodnej energii powierzchniowej dla zmodyfikowanych powłok. Zmiany te przedstawia rys. 85, na którym na podstawie danych z tabeli 8 wykreślono wartości współczynników tarcia w funkcji swobodnej energii powierzchniowej dla powłok po modyfikacji. Oznacza to, że w strefie tarcia, oprócz opisanych wcześniej zjawisk przyczyniających się do obniżenia sił tarcia, znaczną rolę odgrywają także oddziaływania Van der Waalsa oraz w mniejszym stopniu właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni. Pojawienie się wpływu tego typu oddziaływań na zachowanie się styku tarcowego skłania do wysunięcia wniosku, że badany układ wykazuje cechy charakterystyczne dla układu tribologicznego w skali mikro. W skali tej, oprócz oddziaływań wynikających z teorii Hertza, ważną rolę odgrywają oddziaływania adhezyjne panujące w strefie styku i jej bezpośrednim sąsiedztwie.



Rys. 85. Zestawienie współczynników tarcia w funkcji swobodnej energii powierzchniowej dla powłok modyfikowanych HDTP

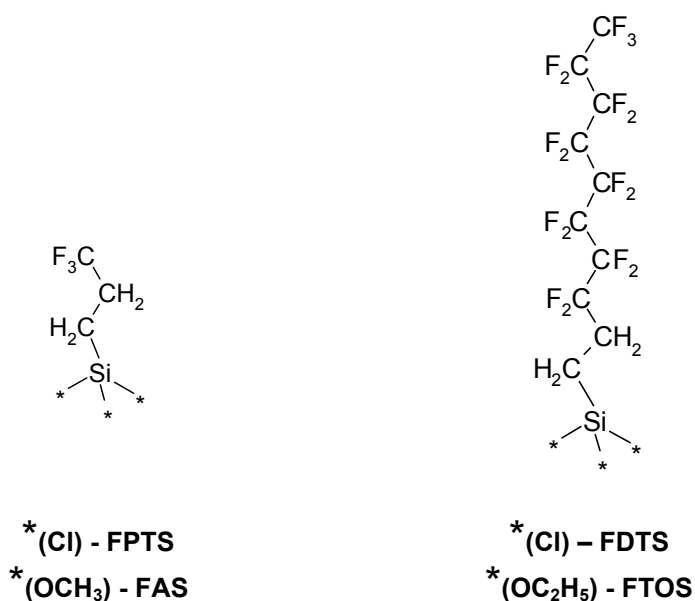
III.16.3. Obniżanie swobodnej energii powierzchniowej związkami silanowymi z łańcuchami perfluorowymi

Badania wpływu na tarcie i zużycie powłok ditlenku tytanu związków stosowanych do hydrofobizacji powierzchni i obniżających swobodną energię powierzchniową, przeprowadzono stosując związki z grupy fluoroalkilosilanów. Do modyfikacji i badań tarciovych wybrano powłokę ditlenku tytanu wygrzewaną w 100°C .

Powłokę ditlenku tytanu modyfikowano następującymi związkami z fazy gazowej:

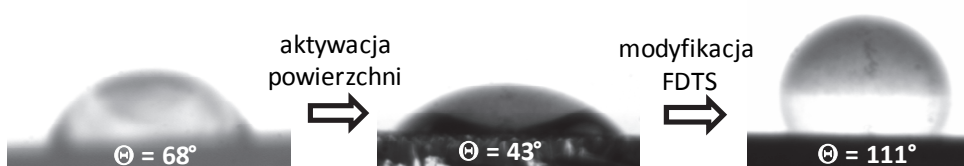
- 3,3,3-trifluoropropylotrichlorosilanem (FPTS),
- 3,3,3-trifluoropropylotrimetoksylanem (FAS),
- 1H1H,2H,2H-perfluorodecylo-trichlorosilanem (FDTS),
- 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylo-trietoksylanem (FTOS).

Wzory strukturalne tych związków przedstawia rys. 86.



Rys. 86. Wzory strukturalne fluoroalkilosilanów: 3,3,3-trifluoropropylotrichlorosilan (FPTS), 3,3,3-trifluoropropylotrimetoksylan (FAS), 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylo-trichlorosilan (FDTS), 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrietoksylan (FTOS)

W wyniku modyfikacji nastąpiło zwiększenie hydrofobowości powierzchni związane z obecnością fluoroalkilosilanów na powierzchni TiO₂. W skali makro skutkuje to zwiększeniem kąta zwilżania powierzchni przez wodę - rys. 87.

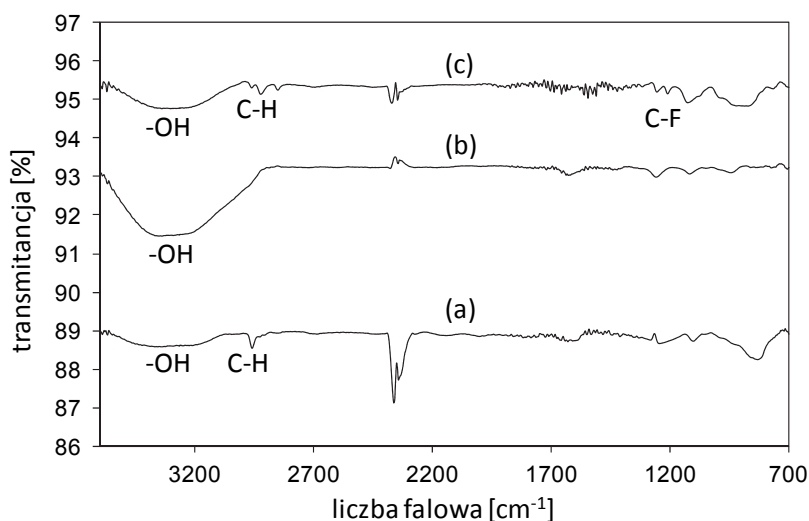


Rys. 87. Zmiany kątów zwilżania przez wodę powierzchni TiO₂ wywołanych aktywowaniem powierzchni w plazmie oraz modyfikacji powierzchni związkami fluoroalkilosilanowymi (FDTS) [Piwoński 2, 2006]

Jak widać na rys. 87 w pierwszym etapie modyfikacji następuje zwiększenie zwilżalności powierzchni. Jest to spowodowane aktywowaniem powierzchni w plazmie w atmosferze pary wodnej. W jej wyniku wzrasta powierzchniowe stężenie grup hydroksylowych. Hydrofilizują one podłoże oraz mogą reagować z cząsteczkami fluoroalkilosilanów. Po reakcji kąt zwilżania rośnie ponad 1,5-krotnie, co świadczy o pokryciu powierzchni

związkami fluoroalkilosilanowymi. Zmiany stanu powierzchni potwierdza analiza widm FT-IR – rys. 88. Na widmie powierzchni TiO_2 wygrzanego w 100°C (widmo a) zanika sygnał pochodzący od drgań rozciągających C-H (ok. 2960 cm^{-1}). Pojawia się natomiast szerokie pasmo przy 3300 cm^{-1} wskazujące na zwiększenie stężenia grup hydroksylowych na powierzchni po działaniu plazmy wodnej (widmo b). Z tego widma widać również, że pozostałości węglowodorów obecnych w powłoce po cząsteczkach prekursora ditlenku tytanu oraz uwieczonych cząsteczkach rozpuszczalnika, również zostają usunięte pod wpływem plazmy. Po modyfikacji następuje zmniejszenie sygnału pochodzącego od grup hydroksylowych (widmo c) po niepełnym ich przereagowaniu z perfluorowanymi silanami. Stąd stężenie powierzchniowe grup -OH jest tu większe niż na powłoce wyjściowej. Pojawiają się również w tym widmie pasma związane z drganiami rozciągającymi symetrycznymi węgiel-węgiel i rozciągającymi asymetrycznymi węgiel-fluor: 1260 cm^{-1} ($\nu_s\text{C-C}$) i 1215 cm^{-1} ($\nu_{as}\text{C-F}$) w cząsteczkach modyfikatora.

Pomiary kąta zwilżania powierzchni przez wodę, uzupełnione o pomiary kątów zwilżania przez glicerynę i diiodometan, pozwoliły na obliczenie swobodnej energii powierzchniowej. Wyniki tych obliczeń przedstawia tabela 9.



Rys. 88. Widma FT-IR powierzchni ditlenku tytanu: (a) powierzchnia wyjściowa, (b) po aktywacji w plazmie w atmosferze plazmy wodnej, (c) po modyfikacji [Piwoński 2, 2006]

Zmiany wartości swobodnej energii powierzchniowej ditlenku tytanu zależą od typu modyfikatora. W wyniku modyfikacji ulega ona obniżeniu średnio o około 50% w porównaniu z wartością uzyskaną dla powierzchni aktywowanej plazmą. Zwiększeniu ulegają także kąty zwilżania dla wszystkich stosowanych cieczy.

Tabela 9. Wartości kątów zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej γ_s TiO₂ 100°C przed i po modyfikacji

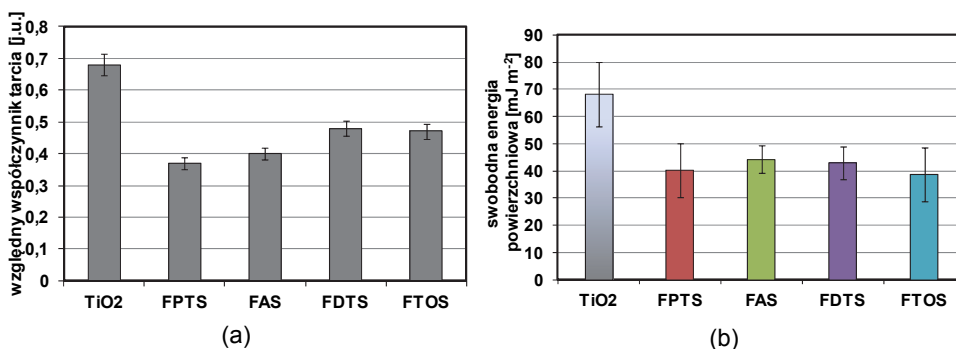
Badana powłoka		Kąt zwilżania[°]			Swobodna energia powierzchniowa [mJ·m ⁻²]			
Podłoże	Modyfikator	W	GY	DIM	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-
TiO ₂ 100°C	-	56,4	65,5	49,5	68,2	34,6	0,0	33,6
"	wvp*	47,0	50,2	40,6	71,9	39,3	0,4	32,2
"	FPTS	78,5	73,6	57,8	40,2	29,8	0,1	10,2
"	FDTs	83,4	92,2	69,0	42,8	23,4	0,6	18,8
"	FAS	73,6	72,9	60,2	44,3	28,5	0,1	15,7
"	FTOS	72,9	71,8	73,9	38,7	20,7	0,9	17,1

*wvp – plazma w obecności pary wodnej [Xiao, 1998; Huang, 2002].

Budowa cząsteczki modyfikatora wpływa nieznacznie na swobodną energię powierzchniową. Modyfikatory posiadające zarówno krótsze, jak i dłuższe łańcuchy perfluorowe oraz grupy reakcyjne -Si-Cl i Si-OC₂H₅, wpływają podobnie na SEP. Pozostałe składowe, tj. oddziaływania van der Waalsa oraz oddziaływania donorowo – akceptorowe ulegają również obniżeniu w wyniku modyfikacji powierzchni.

Pomiary swobodnej energii powierzchniowej zostały zestawione z pomiarami względnego współczynnika tarcia mierzonego w nanoskali za pomocą AFM. Na rys. 89 przedstawiono zmiany względnego współczynnika tarcia przed i po modyfikacji oraz zmiany swobodnej energii powierzchniowej.

Największy spadek względnego współczynnika tarcia obserwowany jest dla powierzchni modyfikowanych cząsteczkami o krótszym łańcuchu fluoroalkilowym. Spowodowane jest to najprawdopodobniej większą gęstością upakowania tych cząsteczek na powierzchni w porównaniu z modyfikatorami o dłuższych łańcuchach.

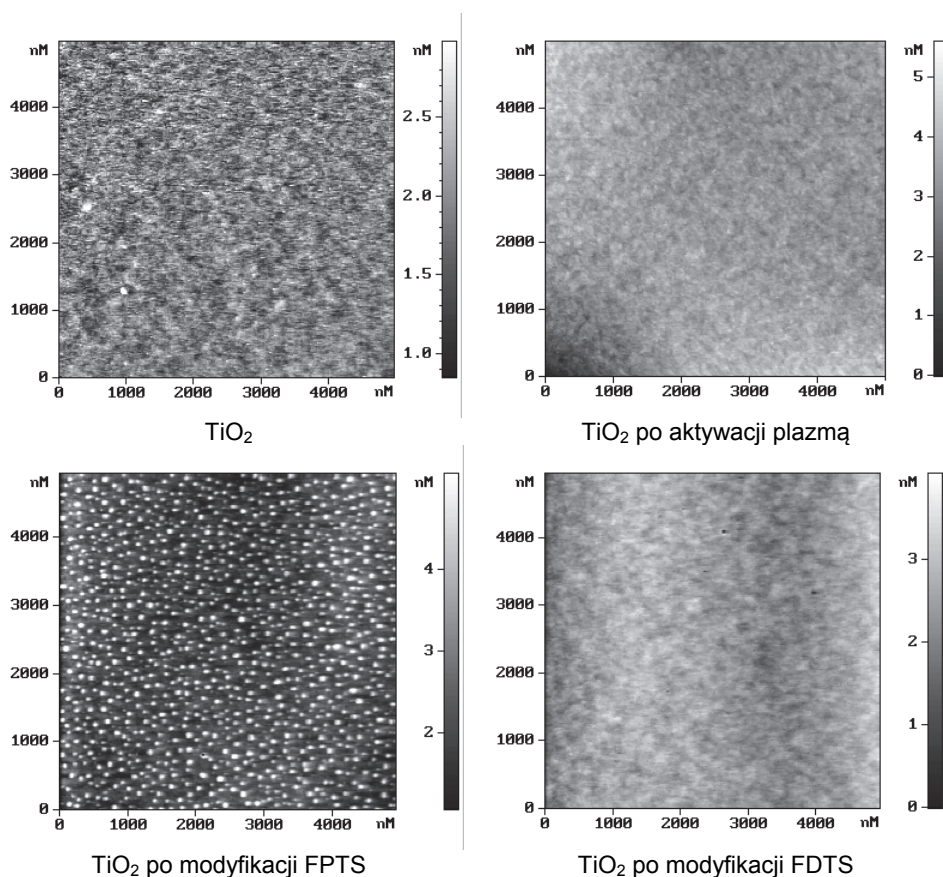


Rys. 89. Wpływ modyfikacji powierzchni na względny współczynnik tarcia (a) oraz na swobodną energię powierzchniową (b) [Piwoński 2, 2006]

Porównując obydwa wykresy, widać wyraźnie wpływ zmniejszenia swobodnej energii powierzchniowej na obniżenie względnego współczynnika tarcia. Porównując średnią wartość swobodnej energii powierzchniowej dla zmodyfikowanych powierzchni ($41,5 \text{ mJ m}^{-2}$) z wartością swobodnej energii powierzchniowej przed modyfikacją ($68,2 \text{ mJ m}^{-2}$), można obliczyć o ile, w wyniku modyfikacji, uległa zmniejszeniu swobodna energia powierzchniowa i czy miało to wpływ na współczynnik tarcia. Średnio, ponad 1,6-krotne zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej pociąga za sobą prawie taką samą redukcję wartości względnego współczynnika tarcia. Niewielki wzrost względnego współczynnika tarcia dla modyfikatorów o dłuższych łańcuchach może mieć związek ze zwiększonymi siłami oddziaływań między nimi oraz z efektami sterycznymi. Powodują one zwiększenie stycznej siły tarcia wynikające z silnych oddziaływań Van der Waalsa pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi. Z kolei wpływ swobodnej energii powierzchniowej na wartość względnego współczynnika tarcia rozpatrywany tylko dla powierzchni zmodyfikowanych jest niewielki. Brak tu wyraźnych silnych zależności typu malejąco liniowo współczynnik tarcia wraz z liniowo malejącą swobodną energią powierzchniową. W przypadku powierzchni zmodyfikowanych dla zakresu energii $38,7 \text{ mJ m}^{-2}$ – $44,5 \text{ mJ m}^{-2}$ względny współczynnik tarcia zmienia się stochastycznie w granicach 0,37 do 0,48.

Topografie AFM powierzchni powłok ditlenku tytanu modyfikowanych związkami fluoroalkilosilanowymi przedstawia rys. 90. Powłoka wyjściowa przed modyfikacją jest płaska. Aktywowanie powierzchni nie wywołuje żadnych zmian w jej topografii. Podobnie modyfikacja powłoki związkiem

FDTs nie wpływa za zmiany morfologii powierzchni. Natomiast w wyniku modyfikacji za pomocą FPTs widoczne są obiekty o średnicy 2-3 nm. Oba typy modyfikatorów posiadają takie same chlorowe grupy reakcyjne. Różnią się jednak długością łańcucha. Na topografię powłoki wpływać może fakt, że w przypadku krótszych cząsteczek faworyzowany jest międzycząsteczkowy proces hydrolizy i kondensacji. Powoduje to, że cząsteczki, w obecności śladów wody, reagują ze sobą tworząc większe struktury i aglomeraty. Dopiero w kolejnym etapie reagują z grupami -OH na powierzchni. Efekt ten nie jest zauważany dla modyfikatorów o dłuższych łańcuchach z uwagi na zawadę steryczną utrudniającą reagowanie cząsteczek między sobą.



Rys. 90. Obrazy powierzchni ditlenku tytanu przed i po modyfikacji fluoroalkilosilanami [Piwoński 2, 2006]

Jak wykazały przedstawione powyżej wyniki badań, fluoroalkilosilany nanoszone na powierzchnie powłok ditlenku tytanu z fazy gazowej skutecznie obniżają swobodną energię powierzchniową. Zaobserwowano także spadek względnego współczynnika tarcia mierzony w skali nano za pomocą mikroskopu AFM. Obniżenie swobodnej energii powierzchniowej niewątpliwie przyczynia się do osłabienia oddziaływań między ostrzem mikroskopu AFM a powierzchnią TiO_2 , czego wynikiem jest obniżenie współczynnika tarcia. Niższe jego wartości obserwujemy dla modyfikatorów mających krótsze łańcuchy fluoroalkilowe. Efekt ten związany jest z większym stopniem upakowania cząsteczek o krótkim łańcuchu na powierzchni, a także z powodu większej ilości modyfikatora zmagazynowanego w wysepkach widocznych na rys. 90 – obraz TiO_2 po modyfikacji FPTS. W przypadku swobodnej energii powierzchniowej długość łańcucha modyfikatora nie ma większego wpływu na jej wartość. Występujące różnice między poszczególnymi modyfikatorami mieszczą się w zakresie błędu pomiaru. Nowatorskie wyniki prac nad wpływem modyfikacji powłok ditlenku tytanu fluoroalkilosilanami zawarte zostały w publikacji [Piwoński, 2006].

III.16.4. Wpływ modyfikacji powierzchni związkami o charakterze biokompatybilnym na właściwości tarciove

Na stopach tytanu występuje powierzchniowa faza metalicznego Ti pokrytego TiO_2 , która poprzez znajdujące się na niej grupy Ti-OH może być poddawana dalszym modyfikacjom. Biorąc pod uwagę zastosowanie powłok ditlenku tytanu jako biomateriał, uzasadnione było podjęcie badań zmierzających do ustalenia wpływu związków zawierających grupy poli(oksyetylenowe) na ich właściwości tarciove i zużyciove. Wyniki prac cytowanych w literaturze potwierdzają, że pokrycie tego typu związkami powierzchni implantów korzystnie wpływa na procesy ich osteointegracji. Brak jest natomiast informacji o właściwościach tarciowych takich warstw, a szczególnie o odporności tych warstw na zużycie.

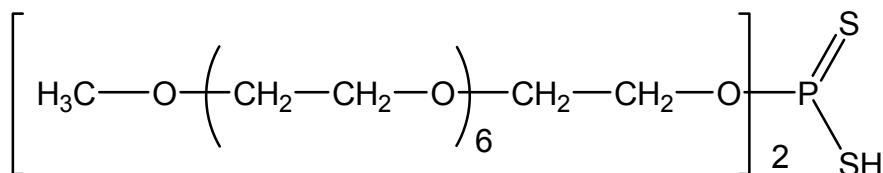
W tej części pracy określono wpływ kwasów ditiiofosforowych zawierających w budowie cząsteczki grupy poli(oksyetylenowe) na właściwości tarciove powłok ditlenku tytanu. Budowa tych związków różni się od wcześniej przedstawionych modyfikatorów – kwasów HDTP tym, że zamiast łańcuchów alkilowych w cząsteczce występują łańcuchy zawierające

etoksyłowaną grupę $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$. Pomiary tarciove wykonano w mikroskali z zastosowaniem mikrotribometru.

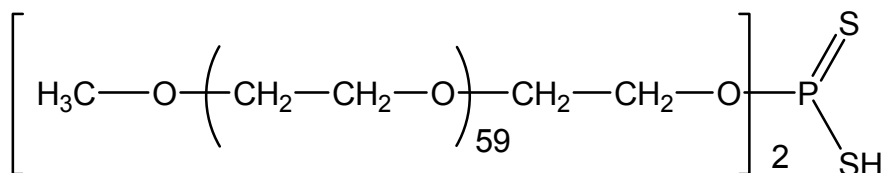
Przeprowadzono także polimeryzację w fazie gazowej tlenu etylenu bezpośrednio na powierzchni ditlenku tytanu, w celu uzyskania monowarstw poli(tlenku etylenu). Właściwości tarciove uzyskanych monowarstw mierzono z kolei w skali nanometrowej z zastosowaniem AFM.

III.16.4.1. Badania w mikroskali powłok modyfikowanych poli(oksyetylenowanymi) kwasami dialkyloditiofosforowymi

Wzory strukturalne wykorzystanych modyfikatorów wraz ze skrótami nomenklaturowymi przedstawia rys. 91.



kwas di(2-metoksypolietoksy-) etyloditiofosforowy – kwas „MeP7”
($M_{\text{cz}} = 774 \text{ g/mol}$)

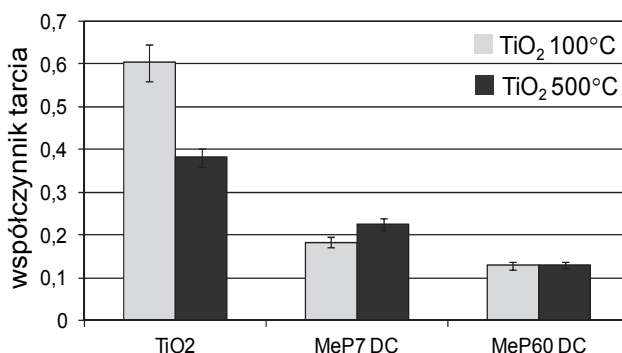


kwas di(2-metoksypolietoksy-) etyloditiofosforowy – kwas „MeP60”
($M_{\text{cz}} = 5\,438 \text{ g/mol}$)

Rys. 91. Wzory strukturalne modyfikatorów zawierających grupy poli(oksyetylenowe)

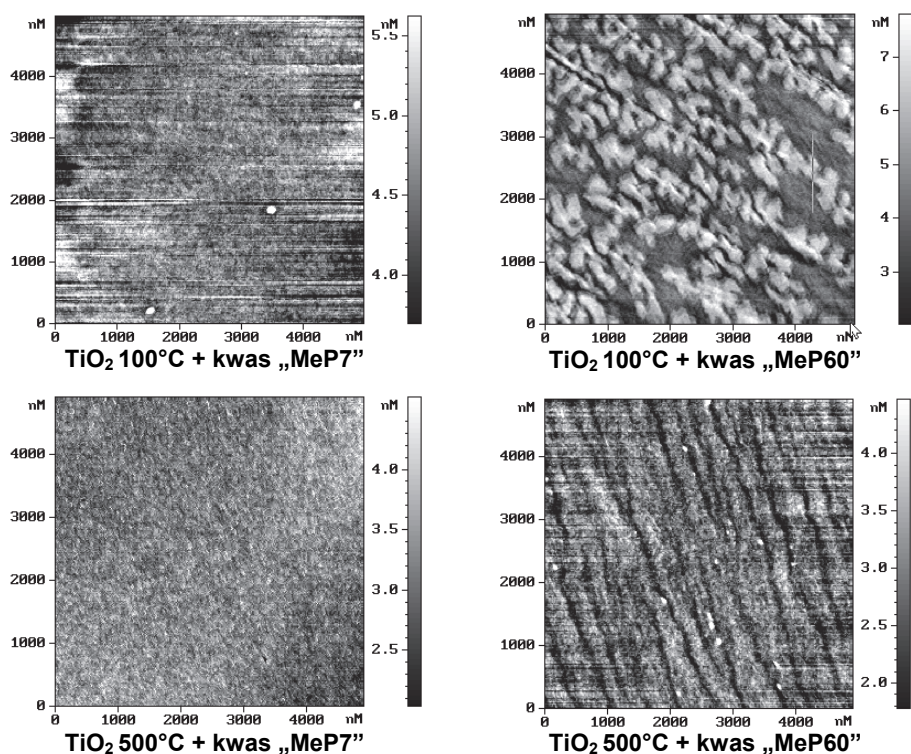
Pomiary tarciove wykonane za pomocą mikrotribometru wykazały korzystny wpływ produktów reakcji poli(oksyetylenowych) kwasów ditiofosforowych z powierzchnią TiO_2 na obniżenie sił tarcia. Współczynnik tarcia powłok zmodyfikowanych metodą przez zanurzanie (DC) zmniejsza się o około 2/3 i 1/2 dla powłok wygrzewanych odpowiednio w 100°C i 500°C – rys. 92. Zauważyć można również mniejsze współczynniki tarcia dla kwasu o wyższej masie cząsteczkowej zawierającego 60 grup oksyetylenowych w cząsteczce.

W przypadku deponowania tych samych cząsteczek metodą samoorganizacji (SA) obniżenie sił tarcia nie jest tak znaczne jak dla metody nanoszenia przez zanurzenie (DC) i oscyluje poniżej wartości współczynników tarcia otrzymanych dla podłoża wyjściowego. Przyczyną może być większa grubość warstw DC w porównaniu z warstwami SA, a także obecność struktur, które tworzą te kwasy na powierzchni ditlenku tytanu.



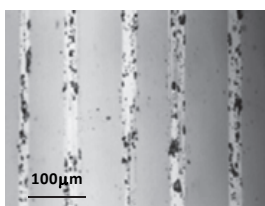
Rys. 92. Wpływ kwasów "MeP7" i "MeP60" deponowanych metodą przez zanurzenie (DC) na współczynnik tarcia

Jak wykazała analiza powierzchni metodą AFM, kwas zawierający 60 grup etoksylogowych w cząsteczce deponowany metodą DC tworzy na powierzchni wyraźne struktury łańcuchowe rozgałęzione lub proste – rys. 93. Topografie powierzchni ditlenku tytanu modyfikowanych kwasem o krótszym łańcuchu oraz metodą SA, niezależnie od typu kwasu, są płaskie. Wskazuje to na reakcje jakie zachodzą między cząsteczkami modyfikatora a grupami hydroksylowymi podłoża. W przypadku kwasu "MeP7" warstwa reakcyjna jest niewidoczna, ponieważ produkty reakcji są znacznie mniejsze niż w przypadku kwasu "MeP60". Dla powłok modyfikowanych kwasem "MeP60" w wyniku reakcji z grupami hydroksylowymi podłoża tworzą się struktury łańcuchowe (podłoże wygrzewane w 100°C) lub admicelle prętowe (podłoże wygrzewane w 500°C). Warstwy reakcyjne lub/i powierzchniowe admicelle wytworzone z kwasu o większej masie cząsteczkowej są grubsze. Stosunek mas cząsteczkowych "MeP60" do "MeP7" wynosi prawie jak 10:1. Z tego względu kwas "MeP60" efektywniej obniża współczynnik tarcia niż kwas "MeP7", który ma mniejszą zdolność tworzenia micel w roztworze i na powierzchni niż kwas "MeP7". Badania wykazały również, że metoda DC jest korzystniejsza w obniżaniu oporów ruchu przy zastosowaniu modyfikatorów tego typu.

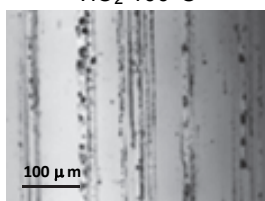


Rys. 93. Topografie powierzchni powłok ditlenku tytanu modyfikowanych kwasami "MeP7" oraz "MeP60" metodą przez zanurzenie

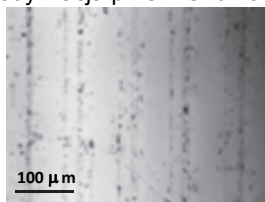
Modyfikatory "MeP7" i "MeP60" wpływają także na zużycie powłok – rys. 94. Otrzymane obrazy skaz z mikroskopu optycznego pozwalają na jakościową ocenę wpływu poszczególnych modyfikatorów na zużycie. Jak widać, znaczny wpływ na zmniejszenie szerokości skaz (zmniejszenie zużycia) ma dyskutowana wcześniej temperatura wygrzewania powłoki. Oprócz tego czynnika, największe zmniejszenie szerokości skaz można zauważyć dla obu kwasów, "MeP7", jak i "MeP60", deponowanych metodą DC. Utworzona w ten sposób powłoka nie ulega całkowitemu zużyciu – TiO_2 100°C lub też powstające skazy są wyraźnie węższe – TiO_2 500°C. W przypadku modyfikacji powłok TiO_2 100°C metodą SA, nie ma różnic w stopniu zużycia powłok zmodyfikowanych i przed modyfikacją, co pozwala wnioskować, że metoda nie jest skuteczna. Jedynie dla powłoki TiO_2 500°C modyfikowanej kwasem "MeP60" metodą SA widać wyraźnie zmniejszenie szerokości skaz w stosunku do powłoki wyjściowej.



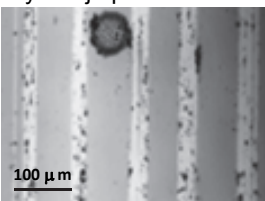
TiO₂ 100°C



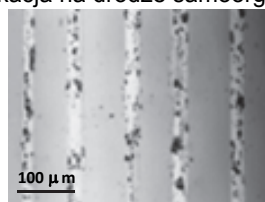
kwas „MeP7”
modyfikacja przez zanurzenie



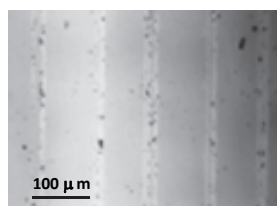
kwas „MeP60”
modyfikacja przez zanurzenie



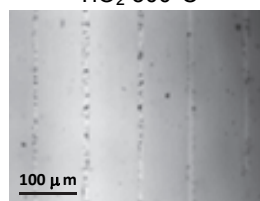
kwas „MeP7”
modyfikacja na drodze samoorganizacji



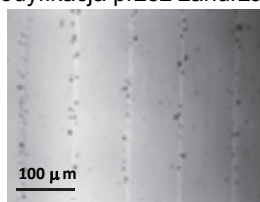
kwas „MeP60”
modyfikacja na drodze samoorganizacji



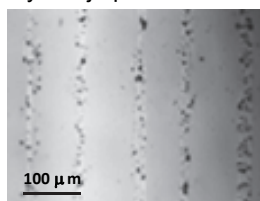
TiO₂ 500°C



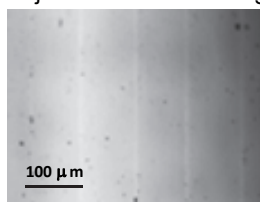
kwas „MeP7”
modyfikacja przez zanurzenie



kwas „MeP60”
modyfikacja przez zanurzenie



kwas „MeP7”
modyfikacja na drodze samoorganizacji



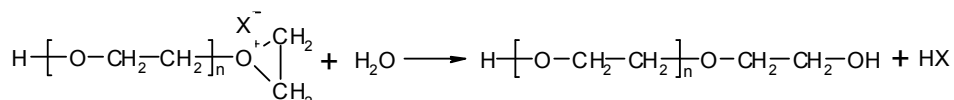
kwas „MeP60”
modyfikacja na drodze samoorganizacji

Rys. 94. Wpływ poli(oksyetylenowych) kwasów ditiofosforowych "MeP7" i "MeP60" nanoszonych metodą DC i SA na zużycie powłok TiO₂. Obraz skazy z mikroskopu optycznego przy powiększeniu 80× powstałych przy obciążeniu 70 i 80 mN (cztery ostatnie skazy od prawej)

Powyższe wyniki badań modyfikacji powierzchni ditlenku tytanu kwasami "MeP7" i "MeP60" można wykorzystać do dalszej modyfikacji powierzchni nanokompozytów anatazu i rutylu z nanocząstkami ZrO_2 w celu znacznej poprawy ich właściwości przeciwtarciowych – obniżenie współczynnika tarcia. Nanocząstki ZrO_2 można łatwo poddawać modyfikacji kwasami HDDP i poli(oksyetylenowanymi) ditiofosforanami [Barylska, 2007].

III.16.4.2. Badania powłok modyfikowanych poli(tlenkiem etylenu) w nanoskali

Badania wpływu modyfikacji powierzchni powłok ditlenku tytanu tlenkiem etylenu na tarcie i zużycie przeprowadzono w skali nanometrowej z zastosowaniem techniki AFM. Modyfikacja powłoki ditlenku tytanu warstwami tlenku etylenu przebiegała w fazie gazowej wg procedury zamieszczonej w części eksperymentalnej pracy. W czasie modyfikacji grup hydroksylowych na powierzchni ditlenku tytanu przebiegała polimeryzacja tlenku etylenu wg równania reakcji:

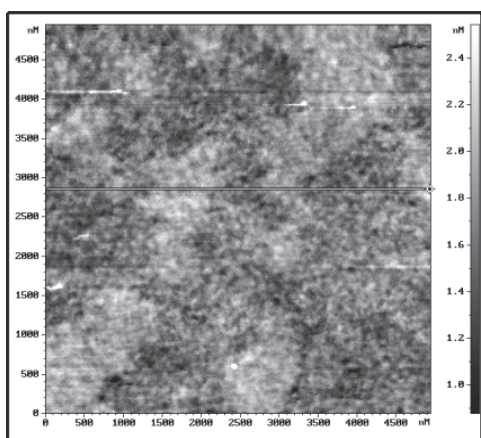


Zastosowanie tej procedury miało za zadanie wytworzenie związanej z powierzchnią powłoki TiO_2 wygrzanej w 500°C monowarstwy poli(tlenku etylenu) i sprawdzenie w jaki sposób modyfikacja ta wpływa na właściwości tarcia układu w nanoskali. Analiza topografii powierzchni zmodyfikowanej powłoki, z zastosowaniem mikroskopu AFM pracującego w trybie oscylacyjnym, pozwoliła na stwierdzenie obecności meandrycznych struktur wyspowych poli(tlenku etylenu) o wysokości około 0,6 nm – rys. 95. Z uwagi na niewielką grubość powstałej powłoki, bardzo pomocne w interpretacji wyników, okazały się obrazy przesunięcia kontrastu fazowego. Widać na nich wyraźniej części powierzchni pokryte i wolne od cząsteczek modyfikatora – rys. 95.

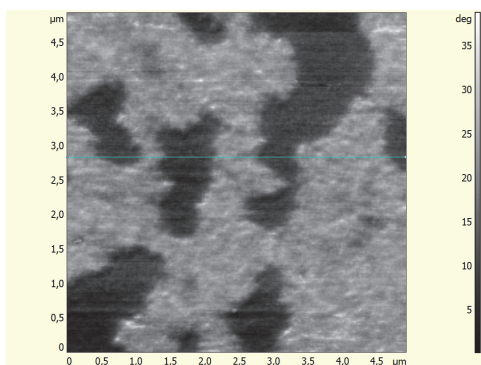
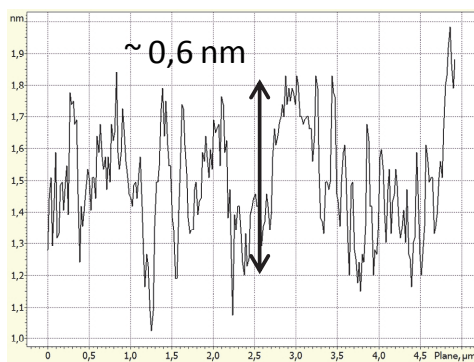
W celu potwierdzenia obecności warstw poli(tlenku etylenu) na powierzchni ditlenku tytanu wykonano test zarysowania powierzchni (*ang. scratch test*) za pomocą techniki AFM. Wykonanie testu polegało na dwukrotnym skanowaniu badanej powierzchni w trybie kontaktowym przy stałym obciążeniu. Aby zaobserwować ślad po tarcu po przeprowadzonym

teście, powłokę skanowano w trybie oscylacyjnym. W tym celu zwiększono zakres obszaru skanowania z $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ do $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$. Skanowanie badanych powierzchni przebiegało przy następujących parametrach:

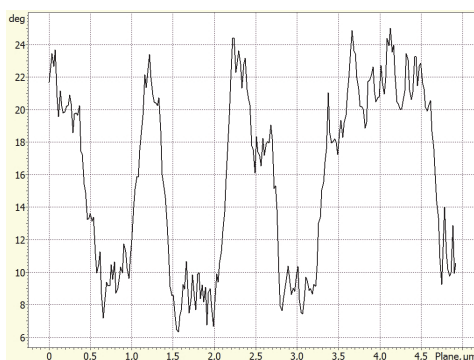
- częstość skanowania: 1 Hz,
- obszar skanowania w trybie kontaktowym: $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$,
- obszar skanowania w trybie oscylacyjnym: $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$,
- beleczka pomiarowa: mikromasch NSC 35/Si₃N₄/AIBS, 167 kHz, $k = 4,5\text{ N/m}$.



(a) Topografia AFM $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$

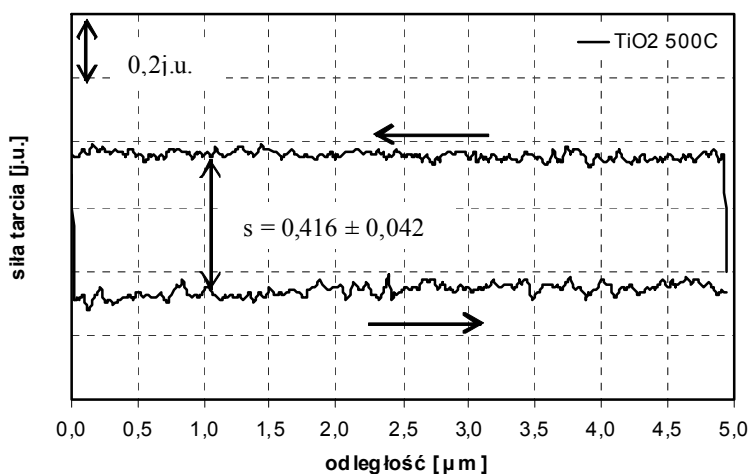


(b) Kontrast fazowy AFM $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$

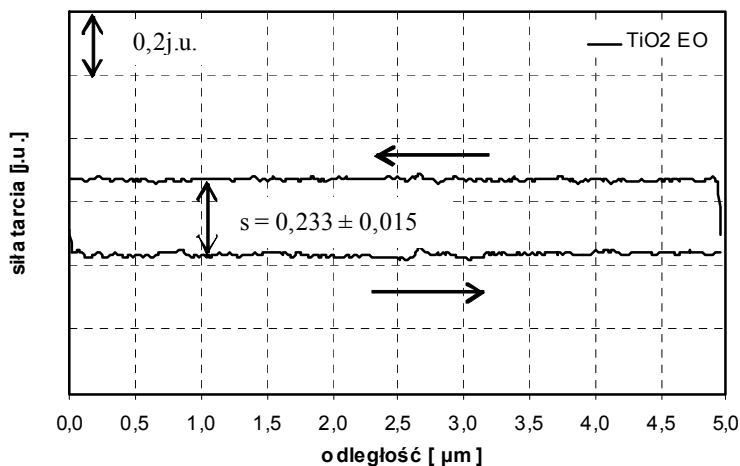


Rys. 95. Topografia i kontrast fazowy powłok ditlenku tytanu po modyfikacji tlenkiem etylenem w fazie gazowej

W czasie wykonywania testu rejestrowano siłę tarcia w dwóch kierunkach skanowania. Dane uzyskane z pomiaru pozwoliły na wykreślenie pętli tarciovych badanych powłok przed i po modyfikacji – rys. 96 i 97. Zmniejszenie odległości pomiędzy gałęziami pętli tarciowej pozwala stwierdzić, że w wyniku pojawienia się warstwy poli(tlenku etylenu) następuje redukcja oporów ruchu o połowę w stosunku do powłoki wyjściowej – niemodyfikowanej.

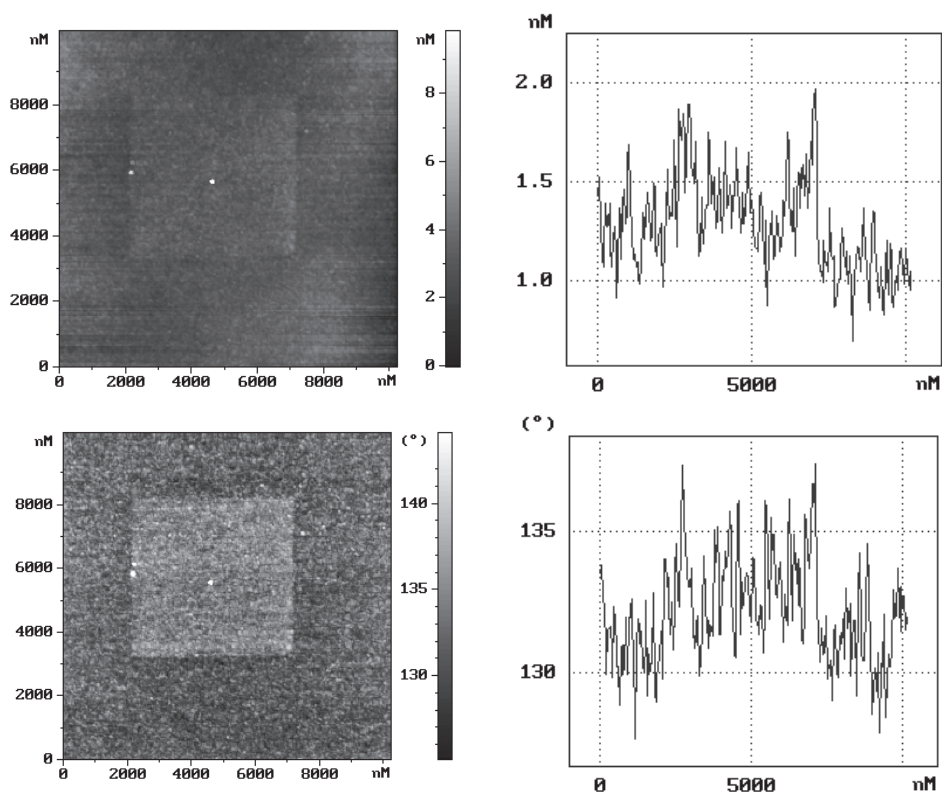


Rys. 96. Pętla tarciowa warstwy ditlenku tytanu wygrzewanego w temperaturze 500°C

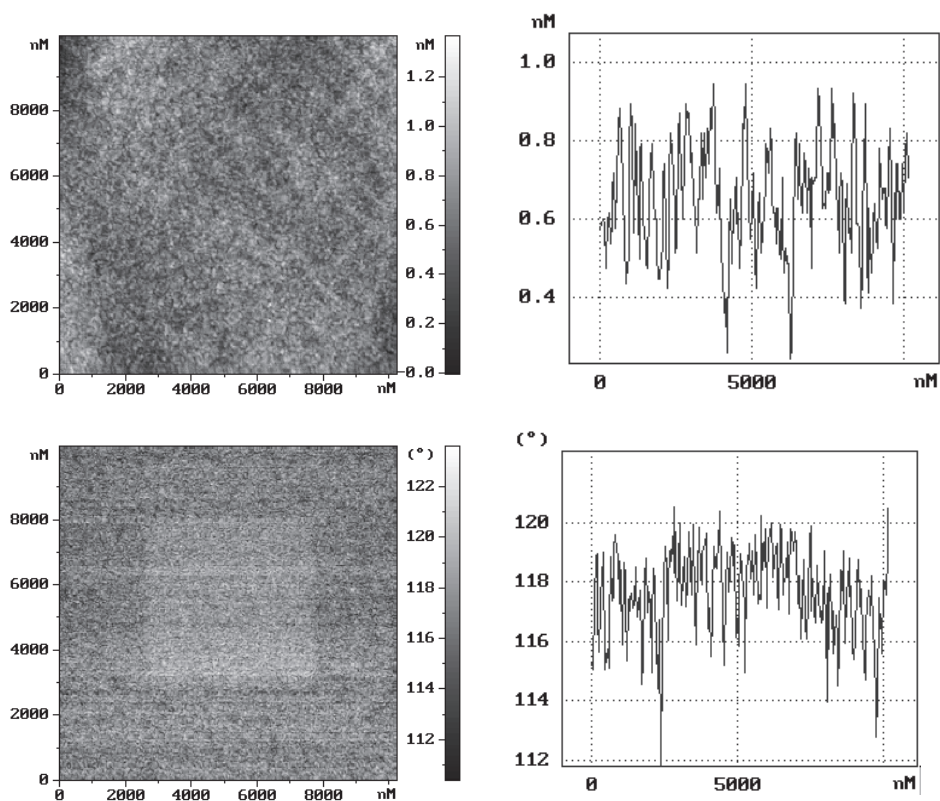


Rys. 97. Pętla tarciowa warstwy poli(tlenku etylenu) na ditlenku tytanu wygrzewanym w temperaturze 500°C

Zauważono również wpływ powstałej warstwy organicznej na zmniejszenie zużycia – rys. 98 i 99. W przypadku powłoki TiO_2 po teście zarówno na obrazie topografii, jak i na obrazie kontrastu fazowego widoczny jest ślad wytarcia o głębokości około 0,5-1,0 nm. Natomiast w przypadku powłoki TiO_2 modyfikowanej poli(tlenkiem etylenu) na obrazie topografii brak jest wyraźnego śladu zużycia. Widoczny jest jedynie ślad po skanowaniu na obrazie kontrastu fazowego, co związane może być z naruszeniem organicznej warstwy poli(tlenku etylenu).



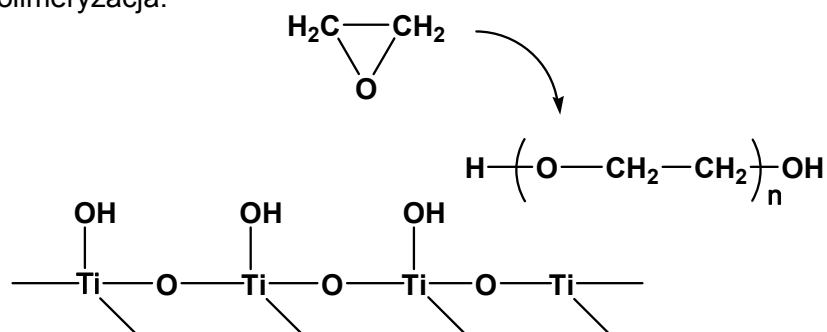
Rys. 98. Topografia powierzchni i profil oraz kontrast fazowy powłoki ditlenku tytanu wygrzewanej w temperaturze 500°C



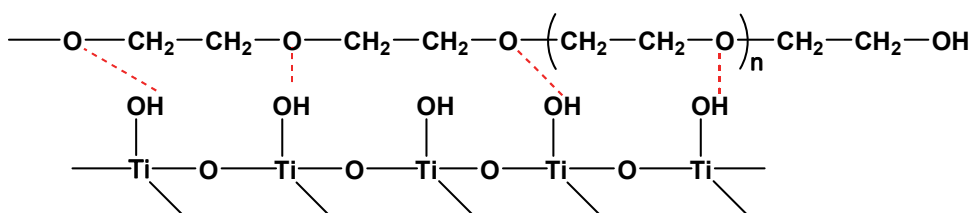
Rys. 99. Topografia powierzchni i profil oraz kontrast fazowy dla warstwy poli(tlenku etylenu) na powłoce ditlenku tytanu wygrzewanej w temperaturze 500°C

Obserwowane na obrazach AFM meandryczne struktury oraz zmniejszenie tarcia i zużycia po modyfikacji wynika z pojawienia się związanej z powierzchnią powłoki ditlenku tytanu organicznej warstwy poli(tlenku etylenu). W czasie modyfikacji zachodzi reakcja chemiczna i produkt tej reakcji oddziałuje poprzez wiązania wodorowe pomiędzy tlenami eterowymi poli(etoksy pochodnej) z atomami wodoru powierzchniowych grup -OH. Proces ten można to ująć wg następującego schematu:

A. Polimeryzacja:



B. Wytworzenie spolimeryzowanej warstwy organicznej na powierzchni powłoki TiO_2 :



III.17. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Struktura przedstawionej pracy opiera się na dwóch głównych częściach. Pierwsza część – to możliwie najwnikliwszy przegląd literatury związany bezpośrednio z tematyką badań lub dotyczący ściśle związanych z nią wybranych, kluczowych zagadnień. Druga część to komplementarna do części pierwszej ilustracja najważniejszych osiągnięć badawczych autora w dziedzinie tribologii powłok zol-żel ditlenku tytanu. Łącznikiem między obydwoma częściami jest zwięzły opis metod przygotowania powłok do badań i zastosowanych technik eksperymentalnych.

Dokonany przegląd dostępnych danych literaturowych pozwolił na wysunięcie wniosku, że ditlenek tytanu, powszechnie stosowany jako składnik nowoczesnych materiałów w nanotechnologii, nie został w pełni scharakteryzowany tribologicznie. Mimo rosnącej liczby publikacji z udziałem ditlenku tytanu, stosunkowo mało prac dotyczy jego właściwości tarciovych. Niniejsza praca uzupełnia tę lukę badawczą. Stanowi ona wkład w pogłębienie wiedzy na temat właściwości tribologicznych cienkich powłok tlenkowych otrzymanych metodą zol-żel.

Należy podkreślić, że w badaniach zastosowano mikrotribometr – aparat tarciový, operujący w zakresie sił normalnych miliniutonowskich, dedykowany pomiarom powłok ceramicznych o grubościach nanometrycznych. Jest to innowacyjny aparat projektu doktora habilitowanego Grzegorza Celichowskiego z Katedry Technologii i Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego zbudowany we współpracy z Instytutem Technologii Eksploatacji w Radomiu.

Celem pracy było zbadanie czynników wpływających na właściwości tribologiczne powłok ditlenku tytanu otrzymywanych metodą zol-żel na płytkach krzemowych. Metoda ta pozwoliła na optymalizację wytwarzania bardzo cienkich powłok ditlenku tytanu o powtarzalnych i łatwych do uzyskania założonych właściwościach.

W części eksperymentalnej scharakteryzowano powłoki ditlenku tytanu otrzymane metodą zol-żel o grubości do 100 nm. Zbadano wpływ temperatury wygrzewania tych powłok na ich strukturę i właściwości tribologiczne. Ustalono wpływ porowatości na wytrzymałość powłok na zużycie w testach tarciovych. Przeprowadzono również badania wpływu domieszkowania fazą ceramiczną o rozmiarach nanometrycznych na współczynnik tarcia i zużycie. Zaproponowano sposoby obniżenia oporów ruchu i zużycia

poprzez modyfikację powierzchni powłok wybranymi modyfikatorami organicznymi. Prawie wszystkie są to badania nowe, kilka (1-2) znacznie rozszerzone, niespotykane i niepublikowane wcześniej przez innych w literaturze.

1. Metoda zol-żel pozwoliła na kontrolowane otrzymywanie powłok ceramicznych ditlenku tytanu na podłożu krzemowym o zadanych i powtarzalnych właściwościach. Może ona stanowić alternatywną metodę do innych metod wytwarzania powłok ceramicznych, wykorzystujących wysokoenergetyczne techniki plazmowe lub próżniowe – drogie i o skomplikowanej aparaturze.

2. Kluczowym parametrem wpływającym na właściwości tribologiczne powłok ditlenku tytanu jest temperatura ich wygrzewania. Związane jest to z występowaniem faz krystalicznych ditlenku tytanu – anatazu i rutylu, które są obecne odpowiednio w powłokach wygrzewanych w 500°C i 1000°C. Współczynnik tarcia oraz zużycie powłok w testach tarcowych wyraźnie maleją wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania powłok. Wzrost odporności na zużycie i spadek współczynnika tarcia suchego do poziomu ok. $\mu = 0,2$ związany jest ze wzrostem twardości powłoki oraz ze zmianą charakteru powłoki z adhezyjnej na dyfuzyjną, co znacznie zwiększa jej przyczepność do podłoża. Przyczyn polepszenia właściwości tribologicznych powłok należy również upatrywać w zjawisku konsolidacji (densyfikacji) powłok pod wpływem temperatury. Stają się one mniej porowate, a tym samym bardziej odporne na niekorzystne działanie tarcia.

3. Porowatość znacznie pogarsza właściwości tribologiczne powłok ditlenku tytanu. Badania wykazały, że zastosowanie w procesie ich wytwarzania nawet niskich stężeń jonowych środków powierzchniowo czynnych w otrzymywaniu powłoki, tj. 0,1%, zdecydowanie obniża ich wytrzymałość na zużycie obserwowane techniką AFM. Wzrost współczynnika tarcia można powiązać natomiast ze wzrostem chropowatości powierzchni, która rośnie wraz ze wzrostem porowatości materiału. Materiał porowaty o wysokiej chropowatości łatwo ulega zużyciu podczas tarcia. Zwiększa się wówczas rzeczywisty promień styku w węźle tarcia i rośnie współczynnik tarcia.

Właściwości przeciwzużyciowe powłok można zwiększyć poprzez ich wygrzewanie i zastosowanie do ich otrzymywania w miejsce jonowych, niejonowych środków powierzchniowo czynnych takich jak tergitol czy

kopolimer blokowy w porównywalnie niskich stężeniach. W przypadku tergitolu, stosowanie wyższych jego stężeń rzędu 10-20% przy wytwarzaniu powłoki, również powoduje obniżenie zużycia. Powłoki wytwarzane w ten sposób, badane w skali obciążeń miliniutonów, wykazują wzrost ich wytrzymałości na zużycie.

4. Polepszenie właściwości tribologicznych powłok ditlenku tytanu uzyskano przez zastosowanie w roli wypełniacza, twardej fazy ceramicznej o rozmiarach nanometrowych – nanocząstek ZrO_2 . Powłoki nanokompozytowe wytwarzano z zolu zawierającego zdyspergowane nanocząstki na podłożach krzemowych metodą przez zanurzanie lub nanoszono metodą odśrodkową. Stwierdzono niewielki spadek współczynników tarcia po wprowadzeniu nanocząstek do osnowy ditlenku tytanu. Znacznie wzrosła wytrzymałość powłok na zużycie, zwłaszcza powłok deponowanych metodą odśrodkową wygrzewanych w $1000^\circ C$. Związane jest to z pojawieniem się na powierzchni powłoki aglomeratów zbudowanych z nanocząstek ditlenku cyrkonu, które zmniejszają rzeczywistą powierzchnię styku pary tarciowej, przyczyniając się jednocześnie do zmniejszenia zużycia. Wzrost wytrzymałości powłok nanokompozytowych wynika z obecności twardej fazy ceramicznej ZrO_2 o rozmiarach nanometrowych. Faza rozproszona o takich rozmiarach charakteryzuje się małą liczbą defektów strukturalnych. W materiale nanokompozytowym propagacja pęknięć jest silnie ograniczona, przez co cały nanokompozyt charakteryzuje się zwiększoną wytrzymałością przeciwzużyciową. W nanokompozytach następuje również zjawisko hamowania pęknięć lub zmiany kierunku drogi ich propagacji, co dodatkowo korzystnie wpływa na ich właściwości przeciwzużyciowe.

5. Innowacyjnie zastosowano jako środki smarowe powierzchni powłok ditlenku tytanu sole cynkowe i kwasy dialkilditiofosforowe (oraz ich pochodne zawierające łańcuchy poli(oksyetylenowe), a także fluoroalkilosilany. Deponowano je z fazy ciekłej metodami nakładania przez zanurzanie, samoorganizacji i metodą Langmuira-Blodgett. Fluoroalkilosilany nakładano w fazie gazowej. Zarówno sole ZDTP, jak i kwasy HDTP skutecznie obniżają współczynniki tarcia technicznie suchego (granicznego) w styku kulka ZrO_2 /warstwa oraz zmniejszają zużycie powłok TiO_2 . Związki te zastosowano po raz pierwszy jako modyfikatory tarcia powłok ditlenku tytanu. Wszystkie metody deponowania okazały się skuteczne

w uzyskaniu warstw obniżających opory ruchu. Uzyskano niskie wartości współczynnika tarcia styku tarcowego powierzchniowej warstwy organicznej. Najniższą wartość ($\mu = 0,05$) uzyskano dla powłoki wygrzewanej w temperaturze 1000°C zmodyfikowanej HDTP C_{14} metodą przez zanurzenie. Mechanizm działania cząsteczek modyfikatora w obniżaniu tarcia i zużycia polega na ograniczaniu powstawania połączeń adhezyjnych na szczytach nierówności materiału. Zapobiega to odkształceniom plastycznym i dekohezji materiału prowadzących zwykle do zużycia typu adhezyjnego. Analiza topografii zmodyfikowanych powłok metodą AFM pozwoliła na określenie morfologii warstw organicznych. Na powierzchni ditlenku tytanu kwasy HDTP tworzą warstwy reakcyjne o różnej strukturze od homogenicznych i kompaktowych do hierarchicznych struktur wyspowych. Sole cynkowe ZDTP tworzą warstwy oligomerowe. Uzyskane obrazy topografii powierzchni wskazują na tworzenie reakcyjnej warstwy chemisorpcyjnej cząsteczek HDTP, w odróżnieniu od modyfikacji powierzchni ditlenku tytanu solami cynkowymi ZDTP, które tworzą warstwy adsorpcyjne. W obu przypadkach osiągnięto duże obniżenie współczynników tarcia i zużycia.

6. Wyznaczono wartości swobodnej energii powierzchniowej γ_s dla wybranych powłok przed i po modyfikacji dialkilditiofosforanami oraz fluoroalkilosilanami. Ustalono zależności współczynnika tarcia od swobodnej energii powierzchniowej. Wykazano, że jednym z elementów wpływających na zmniejszenie współczynnika tarcia jest spadek swobodnej energii powierzchniowej. Powłoki reakcyjne kwasów HDTP oraz związków z grupy fluoroalkilosilanów powodują obniżenie względnego współczynnika tarcia, co jest związane z obniżeniem swobodnej energii powierzchniowej.

7. W ostatnich prezentowanych badaniach wykorzystane zostały cząsteczki kwasu ditiofosforowego zawierające łańcuchy poli(oksyetylenowe) będące potencjalnymi modyfikatorami tarcia w biomateriałach. Związki te modyfikują powierzchnię TiO_2 i obniżają współczynnik tarcia zarówno na poziomie mikrometrowym, jak i w skali nano. Według wiedzy autora pracy po raz pierwszy zastosowano polimeryzację tlenu etylenu na powierzchni ditlenku tytanu jako metodę modyfikacji jego właściwości tarcowych. Wykazano, że wytworzenie powierzchniowej reakcyjnej

warstwy polimeru – poli(tlenek etylenu) o grubości mniejszej od 1 nm – zmniejsza współczynnik tarcia i zużycie w nanoskali.

8. Dytlenek tytanu jest fotokatalizatorem. Może powstawać obawa, że przeprowadzone modyfikacje powierzchni związkami organicznymi mogą być nietrwałe lub niszczone poprzez ich fotokatalityczne utlenianie. W swojej pracy nie zauważyłem tego efektu. Powłoki badane były w normalnych warunkach laboratoryjnych przy typowym dostępnym świetle dziennego i sztucznego. Ponadto powłoki TiO_2 nie zawsze są wystawiane na działanie światła. Efekt fotokatalizy i jego wpływ na trwałość warstw organicznych podczas naświetlania światłem UV o energii z zakresu przerwy wzbronionej dytlenu tytanu ($\sim 3,2$ eV) na pewno należy uwzględnić przy dalszych badaniach. Aktywność fotokatalityczna może być wykorzystana do regeneracji powłok.

Zebrane w pracy wyniki pozwalają na wytyczenie dalszych obszarów badawczych:

- Badania nanokompozytów dytlenu tytanu ze szczególnym uwzględnieniem wpływu faz nanoceramicznych o różnych rozmiarach i o różnym kształcie (nanopłytki, nanorurki) na właściwości tarcia powłok dytlenu tytanu.
- Badania mikroskopowe i mechaniczne zmierzające do ustalenia charakterystyki powierzchni międzyfazowej między wypełniaczem a osnową w celu poznania typu oddziaływań między nimi.
- Badanie właściwości tarcia układu zbudowanego z powłoki nanokompozytowej o najwyższej wytrzymałości na zużycie z modyfikatorem dającym najniższe współczynniki tarcia. Takim układem może być powłoka TiO_2 wypełniona nanocząstkami ZrO_2 lub MoS_2 zmodyfikowana powierzchniowo kwasami HDTP.
- Wygenerowanie dodatkowych grup hydroksylowych na powierzchni anatazu i rutylu w celu ich dalszej modyfikacji grupami reaktywnymi.
- Przeprowadzenie badań naprężeń własnych powłok. Parametr dotąd nie uwzględniony ze względu na obszerność materiału.
- Rozszerzenie badań tarcia powłok dytlenu tytanu w powiązaniu z nieporuszaną w tej pracy jego cechą – fotoaktywnością. Szczególnie należałoby zbadać wpływ warstw organicznych wykorzystywanych do modyfikacji na osłabienie efektu fotokatalitycznego podłoża (TiO_2) lub wpływ promieniowania UV na szybkość rozkładu związków modyfiku-

jących powierzchnię TiO_2 . Do wytwarzania powierzchniowych grup -OH można wykorzystać naświetlanie światłem z zakresu UV.

- Analiza struktury powłok z zastosowaniem wysokorozdzielczych technik mikroskopowych i analitycznych w zestawieniu z innymi metodami wytwarzania powłok ditlenku tytanu – np. metodami plazmowymi – oraz analiza składu pierwiastkowego na powierzchni (ToF-SIMS, XPS) w celu ustalenia przebiegu reakcji tribochemicznych z udziałem zmodyfikowanych powłok. Pozwoliłoby to na pełniejsze zrozumienie i wytłumaczenie mechanizmów rządzących zaobserwowanymi zjawiskami.
- Opracowanie technologii modyfikacji powłok ditlenku tytanu przez związki zawierające grupy poli(oksyetylenowe) i ich dalsze badania, mające na celu poznanie ich właściwości tribologicznych, z uwzględnieniem warunków zbliżonych do tych, które panują w organizmie ludzkim.
- Wytworzenie na ditlenku tytanu powłok mających zdolność do samoregeneracji (*self-healing materials*). Właściwość taką wykazują niektóre typy polimerów (np. poliuretany). Modyfikacja powłok ditlenku tytanu takimi materiałami umożliwiłaby jej samoczynne naprawianie się po uszkodzeniu mechanicznym w procesie zużycia.

Literatura

[Barylska, 2007]

E. Barylska

"Nanowarstwy dialkiloditiofosforanów na powierzchniach złota i tlenku cyrkonu (IV)"
Praca doktorska, Uniwersytet Łódzki, 2007

[Celichowski, 2010]

G. Celichowski

"Właściwości tarciove cienkich powłok hybrydowych krzemionkowoorganicznych"
Zeszyty Naukowe Nr 1067, Rozprawy naukowe, Z. 392,
Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2010

[Hauert i Patscheider, 2000]

R. Hauert, J. Patscheider,

"From Alloying to Nanocomposites - Improved Performance of Hard Coatings"
Advanced Engineering Materials 2 (2000) 247-259

[Hirashima, 2001]

M. M. Yusuf, H. Imai, H. Hirashima

"Preparation of mesoporous TiO_2 thin films by surfactant templating"
Journal of Non-Crystalline solids 285 (2001) 90-95

[Huang, 2002]

N.-P. Huang, G. Csucs, K. Emoto, Y. Nagasaki, K. Kataoka, M. Textor, N.D. Spencer "Covalent Attachment of Novel Poly(ethylene glycol)-Poly(DL-lactic acid) Copolymeric Micelles to TiO₂ Surfaces"
Langmuir 18 (2002) 252-258

[Hwang, 2008]

D. Choi, S. Lee, S. Kim, P. Lee, K. Lee, H. Parka, W. Hwang
"Dependence of adhesion and friction on porosity in porous anodic alumina films"
Scripta Materialia 58 (2008) 870-873

[Jia, 2007]

Q. Jia, Y. Zhang, Z. Wu, P. Zhang
"Tribological properties of anatase TiO₂ sol-gel films controlled by mutually soluble dopants"
Tribology Letters 26 (2007) 19-24

[Kato, 2002]

K. Kato, K. Adachi
"Wear of advanced ceramics"
Wear 253 (2002) 1097-1104

[Kula, 2000]

P. Kula
"Inżynieria warstwy wierzchniej"
Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej Łódź, 2000

[Kumar, 1999]

S.R. Kumar, C.S. Asha, K. Vasudevan, R. Suja, P. Mukundan, K.G.K. Warriar
"Phase transformation in sol-gel titania containing silica"
Materials Letters 38 (1999) 161-166

[Li, 2009]

Q. Chen, D.Y. Li, Bruce Cook
"Is porosity always detrimental to the wear resistance of materials? - A computational study on the effect of porosity on erosive wear of TiC/Cu composites"
Wear 267 (2009) 1153-1159

[Nair, 1998]

P.K. Nair, F. Mizukami, J. Nair, M. Salou, Y. Oosawa, H. Izutsu, K. Maeda, T. Okubo
"Pore-structure stability of nanostructured rutile titania containing a structure-directing second-phase stabilizer"
Materials Research Bulletin 33 (1998) 1495-1502

[Olszyna, 2001]

A.R. Olszyna
"Ceramika supertwarda"
Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001

[Olszyna, 2004]

A.R. Olszyna

"Twardość a kruchość tworzyw ceramicznych",
Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, W-wa 2004

[Ozin, 2005]

S. Y. Choi, M. Mamak, S. Speakman, N. Chora, G. A. Ozin

"Evolution of Nanocrystallinity In Periodic Mesoporous Anatase Thin Films"
Small 1 (2005) 226-232

[Piwoński, 2006]

M. Madej, D. Ozimina, I. Piwonski

"The influence of tribochemical reactions of antiwear additives on heterogeneous surface layers in boundary lubrication"
Tribology Letters 22 (2006) 135-141

[Piwoński 2, 2006]

I. Piwoński, A. Ilik

"Vapor phase modification of sol-gel derived titania (TiO₂) surfaces"
Applied Surface Science 253 (2006) 2835-2840

[Piwoński, 2007]

I. Piwoński

"Preparation method and some tribological properties of porous titanium dioxide layers"
Thin Solid Films 515 (2007) 3499-3506

[Piwoński 2, 2009]

I. Piwoński, A. Kisielevska

The Effectiveness of the ZDDP Tribofilms in Lubrication of Sol-Gel Titania in Technical Dry Friction Conditions
Tribology Letters 36 (2009) 31-41

[Piwonski, 2010]

I. Piwoński, K. Soliwoda

"The effect of ceramic nanoparticles on tribological properties of alumina sol-gel thin coatings"
Ceramics International 36 (2010) 47-54

[Piwoński, 2012]

I. Piwoński, K. Soliwoda, A. Kisielevska, R. Stanecka-Badura, K. Kądzioła

"The effect of the surface nanostructure and composition on the antiwear properties of zirconia - titania coatings"
Ceramics International 2012

manuskrypt przyjęty do druku, dostępny "online" od 20 lipca 2012 r.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.034>

[Piwoński 2, 2012]

I. Piwoński, A. Kisielevska

"Dialkylidithiophosphate Acids (HDDPs) as Effective Lubricants of Sol-Gel Titania Coatings in Technical Dry Friction Conditions"
Tribology Letters 45 (2012) 237-249

- [Płaza, 2005]
S. Płaza, L. Margielewski, G. Celichowski
"Wstęp do tribologii i tribochemia"
Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005
- [Samsonov, 1982]
G.V. Samsonov,
"The Oxide Handbook"
IFI/Plenum Press, New York, 1982
- [Shin, 2003]
Ch.H. Kwon, J. H. Kim, J.S. Junge, H. Shin, K.H. Yoon
"Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nano-composite thin films"
Ceramics International 29 (2003) 851-856
- [Traversa, 1996]
E. Traversa, G. Gnappi, A. Montenero, G. Gusmano
"Ceramic thin films by sol-gel processing as novel materials for integrated sensor"
Sensors and Actuators B 31 (1996) 59-70
- [Xiao, 1998]
S.-J. Xiao, M. Textor, N. Spencer, H. Sigrist
"Covalent Attachment of Cell-Adhesive, (Arg-Gly-Asp)-Containing Peptides to Titanium Surfaces"
Langmuir 14 (1998) 5507-5516
- [Zhang, 2002]
W. Zhang, W. Liu, C. Wang
"Tribological behavior of sol-gel TiO₂ films on glass"
Wear 253 (2002) 377-384
- [Zhao, 2005]
L. Zhao, Y. Yu, L. Song, X. Hu, A. Larbot
"Synthesis and characterization of nanostructured titania film for photocatalysis"
Applied Surface Science 239 (2005) 285-291

Streszczenie

Struktura niniejszej rozprawy habilitacyjnej jest oparta na trzech częściach. Pierwsza z nich przedstawia przegląd dostępnej literatury dotyczącej właściwości tribologicznych powłok ditlenku tytanu. Druga część przedstawia najważniejsze osiągnięcia autora na polu badań tribologicznych cienkich powłok ditlenku tytanu otrzymywanych metodą zol-żel. Łącznikiem między nimi jest zwięzły opis przygotowania powłok, metod ich modyfikacji i zastosowanych technik eksperymentalnych.

Przeprowadzony przegląd literatury pozwolił na wysunięcie wniosku, że właściwości tribologiczne ditlenku tytanu, materiału powszechnie stosowanego jako składnik nowoczesnych materiałów, nie zostały dostatecznie poznane. Pomimo rosnącej liczby publikacji dotyczących ditlenku tytanu stosunkowo mało z nich dotyczy ich właściwości tarcowych. Praca którą trzymacie Państwo w rękach wypełnia tę lukę. Jednocześnie praca ta stanowi wkład w pogłębienie wiedzy o właściwościach tribologicznych powłok ditlenku tytanu otrzymywanych metodą zol-żel.

Celem pracy było zbadanie czynników wpływających na właściwości tribologiczne powłok ditlenku tytanu wytwarzanych na płytkach krzemowych z zastosowaniem metody zol-żel. Metoda ta pozwala na optymalizację i przygotowanie powłok ditlenku tytanu w powtarzalny sposób o ustalonych właściwościach.

Należy podkreślić, że testy tarcowe prowadzono na mikrotribometrze – aparacie pracującym w zakresie obciążeń miliniutonów. Był on specjalnie zaprojektowany i zbudowany do badań tribologicznych cienkich powłok ceramicznych. Ten innowacyjny aparat powstał wg projektu dr. hab. Grzegorza Celichowskiego z Katedry Technologii i Chemii Materiałów Uniwersytetu Łódzkiego oraz został skonstruowany we współpracy z Instytutem Technologii Eksploatacji w Radomiu. Topografię oraz fizykochemiczne właściwości powłok były także charakteryzowane z zastosowaniem takich technik jak mikroskopia sił atomowych (AFM), spektroskopia w podczerwieni, mikroskopia optyczna i inne techniki.

W części eksperymentalnej przedstawiono charakterystykę tribologiczną powłok ditlenku tytanu o grubości do 100 nm. Przedyskutowano wpływ temperatury wygrzewania powłok na ich strukturę i właściwości tribologiczne. Powłoki wygrzewano w 100°C, 500°C i 1000°C. W wyniku wygrzewania powstaje odpowiednio materiał amorficzny oraz tworzą się

fazy anatazu i rutylu. Najniższy współczynnik tarcia technicznie suchego zarejestrowany dla styku tarcowego: powłoka zbudowana z rutylu – kulka cyrkonowa, wynosił około $\mu = 0,2$. Jest to mniej niż w przypadku powłok wygrzewanych w temperaturze 100°C i 500°C. Powłoki wygrzewane w 1000°C wykazują również bardzo dobrą odporność na zużycie. Dobre właściwości tribologiczne powłok wygrzewanych w 500°C i 1000°C wynikają z powstawania twardych faz anatazu i rutylu oraz zwiększonej adhezji powłoki do podłoża.

Następnie przebadano wpływ porowatości powłok na ich zużycie w testach tarcowych. Wykazano, że powłoki porowate wykazują znacznie mniejszą odporność na zużycie ściernie niż powłoki nieporowate. Powłoki porowate charakteryzują się także znaczną chropowatością powierzchni. Pomiarzy wykonane w skali nano i mikro wykazały, że wzrost chropowatości powierzchni pociąga za sobą wyższe wartości współczynnika tarcia. Badania zaprezentowane w tej pracy wykazały, że odporność na zużycie może być wzmocniona przez zastosowanie niejonowych środków powierzchniowo czynnych lub kopolimerów blokowych, zamiast środków powierzchniowo czynnych jonowych, w połączeniu z wygrzewaniem w wysokich temperaturach, tj. do 1000°C.

W celu polepszenia właściwości tribologicznych powłok ditlenku tytanu wytwarzanych metodą zol-żel, zastosowano twardą fazę nanoceramiczną ZrO_2 . Powstałe kompozyty zbudowane z nanocząstek ditlenku cyrkonu w osnowie ditlenku tytanu wytwarzane były na płytkach krzemowych metodami przez zanurzanie i przez pokrywanie odśrodkowe oraz wygrzewane w 100°C, 500°C i 1000°C. Wykazano, że obecność nanocząstek ditlenku cyrkonu umiarkowanie obniża współczynnik tarcia tylko dla powłok wygrzewanych w 500°C w stosunku do powłok bez nanocząstek. W wyniku obecności nanocząstek obserwuje się natomiast znaczne zmniejszenie zużycia powłok. W szczególności powłoki wytworzone metodą przez pokrywanie odśrodkowe wykazywały wysoką odporność na zużycie. Obniżenie zużycia jest spowodowane wzrostem twardości powłoki oraz zmniejszeniem rzeczywistej powierzchni styku na szczytach nierówności, powodujące osłabienie oddziaływań adhezyjnych.

Ostatnia część pracy poświęcona jest metodom obniżenia tarcia i zużycia poprzez modyfikację powierzchni. Po raz pierwszy zastosowano sole cynkowe dialkyloditiofosforanów (ZDTP) oraz wolne kwasy dialkyloditiofosforowe jako modyfikatory tarcia powłok ditlenku tytanu

otrzymanych metodą zol-żel. Stosując te modyfikatory możliwe było obniżenie współczynnika tarcia z $\mu = 0,2$ do $\mu = 0,05$. Wartości te zarejestrowano odpowiednio dla powłoki ditlenku tytanu zbudowanej z rutylu i dla tej samej powłoki zmodyfikowanej kwasem di(tetradecylo-) ditiofosforowym nakładanym metodą przez zanurzanie. Analiza AFM topografii powierzchni po modyfikacji wykazała różne struktury cząsteczek ZDTP i HDTP na powierzchni w zależności od długości łańcucha alkilowego i metody nakładania. Topografie uzyskane techniką AFM wskazały również na występowanie warstw reakcyjnych kwasów HDTP na powierzchni powłoki ditlenku tytanu. Efekt ten nie jest obserwowany w przypadku cząsteczek ZDTP, które tworzą warstwy adsorpcyjne. Oprócz pochodnych dialkiloditiofosforowych badano również wpływ modyfikacji fluoroalkilosilanami na hydrofobowość powierzchni i swobodną energię powierzchniową. Pomiarы wykonane w nanoskali z zastosowaniem AFM wykazały obniżenie tarcia na powłokach zmodyfikowanych fluoroalkilosilanami. Charakteryzowały się one także niższą, w stosunku do powłok niemodyfikowanych, swobodną energią powierzchniową. Nowym aspektem tej części pracy było zastosowanie dialkiloditiofosforanów mających w budowie cząsteczki łańcuchy poli(oksyetylenowe) oraz bezpośredniej polimeryzacji tlenku etylenu na powierzchni, jako modyfikatory tarcia powłok ditlenku tytanu. Ten rodzaj modyfikatorów stosowany jest w celu zwiększenia biouzgodności implantów. Natomiast ich zachowanie jako modyfikatory tarcia na powłokach ditlenku tytanu opisano w tej pracy.

Należy podkreślić, że większa część przytoczonych badań są to badania nowe i/lub rozszerzone. Nie były dotąd publikowane przez innych w literaturze.

Summary

The structure of this work is based on three parts. The first part covers the review of the literature available today, related to the issues concerning the tribological properties of titanium dioxide coatings. The second part illustrates the most important achievements of the author in the field of the tribology of the thin titanium dioxide sol-gel coatings. The link between these two parts is a concise description of the coatings preparation, methods of their modification and applied experimental techniques.

The review of the literature allowed to establish that tribological properties of titanium dioxide coatings, commonly used as a component of the modern materials, has not been fully characterized yet. In spite of the growing number of publications concerning the titanium dioxide, relatively small number of them concern its frictional properties. The work which you have in your hands fills in this gap. Simultaneously, this work constitutes a contribution in extending knowledge about the tribological properties of the thin titania sol-gel coatings.

The aim of this work was investigation of the factors which influence the tribological properties of the titanium dioxide coatings deposited on silicon wafers using sol-gel method. This method enables optimization of the titanium dioxide coatings preparation, having easily achievable established properties, in the repeatable manner.

It should be highlighted that frictional tests were conducted on the microtribometer - the apparatus operating in mN normal load range. It was especially designed and constructed for tribological investigation of the thin ceramic coatings. This innovative apparatus was designed according to the project presented by Prof. Grzegorz Celichowski from the Department of Materials Technology and Chemistry at the University of Lodz and constructed in cooperation with the Institute for Sustainable Technologies in Radom (Poland). The topography and physicochemical nature of coatings were also characterized by Atomic Force Microscopy (AFM), infra red spectroscopy (FT-IR), optical microscopy and other techniques.

In experimental part the tribological characterization of the titanium dioxide coatings having thickness up to 100 nm was presented. The influence of the annealing temperature on the structure and the

tribological properties was discussed. Coatings were annealed at 100°C, 500°C and 1000°C. As the result amorphous, anatase or rutile structures were obtained. The lowest coefficient of friction recorded on the microtribometer for these coatings, between rutile coating and zirconia ball, was on the level of $\mu = 0.2$. It is low than in the case of coating annealed at 100°C and 500°C. Coatings annealed at 1000°C exhibited also very good wear resistance. Good tribological performance of the coatings annealed at 500°C and 1000°C is caused by the presence of hard crystalline phases (anatase, rutile) and enhanced adhesion to the substrate.

Next, the effect of the porosity on the wear behavior in frictional tests was verified. It was found, that porous coatings exhibit very low wear performance than nonporous ones. Porous coatings exhibit also high roughness. Measurements performed in nano and micro scale revealed that the increase of the surface roughness causes higher coefficient of friction values. Investigations presented in this work demonstrate, that the wear resistance can be improved by application, on the preparation step, nonionic surfactants or block copolymers at low concentrations, instead of ionic surfactants combined with annealing at high temperatures up to 1000°C.

In order to improve the tribological properties of titanium dioxide sol-gel coatings, hard zirconia nanoparticles were applied. Resulted composites, built of zirconia nanoparticles embedded in titanium dioxide matrix, were deposited on silicon wafers with the use of dip-coating or spin-coating methods and annealed at 100°C, 500°C and 1000°C. It was found that the presence of the zirconia nanoparticles moderately decreases the coefficient of friction. Slightly lower values of the coefficient of friction compared to pure titania coatings were recorded only for coatings annealed at 500°C. However, significant improvement in wear decrease was observed, due to the presence of hard zirconia nanophase. In particular, coatings deposited with the use of the spin-coating method exhibited excellent wear performance. Reduction of the wear is caused by the increase of hardness of the coating and lowering of the real area of contact at the top of the asperities causing lower adhesive interactions.

The last part of this work was devoted to methods of lowering of friction and wear by the surface modification. Zinc dialkyl- dithiophosphates (ZDTP) and dialkyl- dithiophosphates acides (HDTP) were applied as friction modifiers of sol-gel titania coatings for the first time. It was possible to reduce coefficient of friction from $\mu = 0.2$ to $\mu = 0.05$ (for pure titania and modified titania coating respectively) by application of di(tetrdecyl-) dithiophosphate acid deposited by dip- coating method on the titania coating annealed at 1000°C. The AFM analysis revealed that various structures of ZDTP and HDTP molecules can be formed on the surface depending on the alkyl chain length and the method of deposition. AFM topographies revealed also that HDTPs molecules form reactive layers on the titanium dioxide coating. This effect was not observed in the case of ZDTP molecules, which form adsorption layers. Besides dialkyl- dithiophosphates derivatives also the effect of fluoroalkyl silanes on the surface hydrophobicity and surface free energy was verified. Measurements conducted at nano scale with the use of the AFM showed lowering of friction for fluoroalkyl silanes modified coatings exhibiting low surface free energy. New aspect in this part of work was also application of dithiophosphates having poly(ethylene oxide) chains in the molecule and direct polymerization of ethylene oxide on the surface as friction modifiers of the titanium dioxide coatings. This kind of modifiers are usually used in biocompatibility of implants improvements. Their behavior as friction modifiers on titanium dioxide was described in this work.

It should be highlighted that most of these investigations are new, some of them are extended and/or unpublished yet by other scientists in the literature.

Charakterystyka zawodowa autora

Dr Ireneusz Piwoński urodził się 16 czerwca 1971 roku w Łodzi. W roku 1990 uzyskał maturę w III Liceum Ogólnokształcącym im. T. Kościuszki w Łodzi oraz podjął studia chemiczne na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Studia wyższe ukończył w roku 1995 i obronił pracę magisterską pt. *"Synteza i niektóre właściwości fizykochemiczne geminalnych środków powierzchniowo czynnych"*, uzyskując tytuł magistra. Pracę magisterską wykonywał pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Stanisława Płazy w Katedrze Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska. W tym samym roku rozpoczął studia doktoranckie na Wydział Fizyki i Chemii UŁ.

Równocześnie ze studiami doktoranckimi w Polsce, w latach 1996-1998 dr Ireneusz Piwoński podjął studia doktoranckie na Uniwersytecie Montpellier II we Francji w laboratorium *"Aggregates, Interfaces and Materials for Energy"* pod kierunkiem Pani Prof. Deborah Jones oraz Pana Prof. Jacquesa Rozière'a. Tematyka pracy dotyczyła syntezy i badań właściwości fizykochemicznych nowych typów materiałów mezoporowatych klasy MCM-41 opartych na krzemionce, glinokrzemionce oraz fosforanie tytanu. Podczas pracy na Uniwersytecie Montpellier II dr Ireneusz Piwoński wykorzystywał innowacyjne metody syntezy materiałów porowatych oraz posługiwał się nowoczesnymi metodami służącymi do określenia ich struktury, specyficznej powierzchni właściwej i wybranych właściwości fizykochemicznych powierzchni. Stosował m.in. takie techniki badawcze jak pomiar adsorpcji azotu metodą BET, dyfrakcję promieni X i badania mikrokalorymetryczne w fazie ciekłej. Oddzielną część badań stanowiły studia nad właściwościami adsorpcyjnymi tych materiałów, zmierzające do określenia ich potencjalnego wykorzystania w adsorpcji i separacji cząsteczek fullerenów C₆₀. Owocem prac wykonanych we Francji oraz częściowo po powrocie również w Polsce, była obrona pracy doktorskiej pt. *"Synteza i charakterystyka nowych materiałów mezoporowatych"*. Obrona pracy odbyła się 29 lutego 2000 roku w Polsce przed polsko-francuską komisją egzaminacyjną. Po obronie dr Ireneusz Piwoński uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Uniwersytecie Łódzkim oraz stopień doktora na Uniwersytecie Montpellier II. Po powrocie do Polski, jeszcze w czasie trwania studiów doktoranckich, został zatrudniony na stanowisku asystenta w Katedrze Technologii Chemicznej i Ochrony

Środowiska UŁ, a od roku 2000 po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych, na stanowisku adiunkta.

W roku 2001 dr Ireneusz Piwoński wyjechał na 1,5-letni staż doktorski do "*Institut de Physique de la Matière Complexe*" na Politechnice w Lozannie - EPFL (Szwajcaria). Tematyka badań prowadzonych w instytucie kierowanym przez Prof. Willy Benoit dotyczyła określenia właściwości mechanicznych (głównie modułu Younga) nanoobjektów, takich jak nanorurki węglowe oraz niewęglowe, zbudowane z MoS_2 i WS_2 , z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych (AFM). Praca pod opieką Prof. László Forró i Prof. Andrzeja Kulika stanowiła ważny etap w pogłębianiu wiedzy z zakresu badań właściwości obiektów w skali nano. Niezwykle cenne było również nabycie umiejętności i poznanie specyfiki użytkowania nowoczesnej metody badań powierzchni i właściwości nanomateriałów jaką jest mikroskopia sił atomowych. Poza pracą naukową do obowiązków dr. Ireneusza Piwońskiego w czasie pobytu na EPFL należało również prowadzenie zajęć dydaktycznych w języku francuskim w formie laboratoriów z podstaw fizyki i metrologii.

Po powrocie do kraju dr Ireneusz Piwoński wypełniał swoje obowiązki na Uniwersytecie Łódzkim na polu badań naukowych, działalności dydaktycznej i organizacyjnej.

Zainteresowania naukowe dr. Ireneusza Piwońskiego skupiają się wokół technologii chemicznej, petrochemii, inżynierii materiałowej (zwłaszcza syntezy i fizykochemii materiałów ceramicznych), tribologii i tribochemii oraz nanotechnologii. W centrum tych zainteresowań leżą badania tribologiczne i nanotechnologiczne powłok ceramicznych, zwłaszcza ditlenku tytanu, otrzymywanych metodą zol-żel. W ostatnich latach badania te koncentrują się na otrzymywaniu powłok funkcjonalnych zbudowanych z ditlenku tytanu i zdeponowanych na nich fotochemicznie nanocząstek srebra. Ich celem jest otrzymanie powłok stosowanych jako materiały samoczyszczące i antybakteryjne. Efektem działalności naukowej jest 19 prac opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym oraz 4 prace w czasopismach spoza listy filadelfijskiej. Wyniki prac, głównie w formie prezentacji ustnych, prezentowane były również na 20 konferencjach międzynarodowych i 5 krajowych. Jest również recenzentem prac naukowych w czasopismach zagranicznych i krajowych.

W czasie trwania pracy naukowej dr Ireneusz Piwoński uczestniczył w następujących grantach i projektach badawczych:

1. Projekt badawczy własny Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Materiały nanokompozytowe oraz modyfikacje powierzchni materiałów ceramicznych jako nowe rozwiązania w mikro- i nano- tribologii”

1.03.2001 – 31.12.2003

Nr 7 T08C 063 20, kierownik projektu.

2. Współpraca naukowa i naukowo-techniczna między Polską a Francją w ramach "działań zintegrowanych" - program "Polonium" w latach 2005-2006 nr 6095.II/2005/2006.

"Wytwarzanie nowych materiałów hybrydowych do adsorpcji zanieczyszczeń w ściekach".

Kierownik projektu ze strony polskiej.

3. Projekt badawczy własny Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Samoczyszczące i antybakteryjne powłoki tlenku tytanu modyfikowane nanocząstkami srebra”

21.04.2010 –20.12.2012

N N507 497538, kierownik projektu.

Za działalność naukową dr Ireneusz Piwoński wyróżniony został w roku 2010, Nagrodą Rektora Uniwersytetu Łódzkiego indywidualną stopnia drugiego, za cykl publikacji dotyczących badań struktury i właściwości fizyko-chemicznych materiałów ceramicznych i nanokompozytowych w mikro- i nanoskali.

Uzupełnieniem działalności naukowej dr. Ireneusza Piwońskiego był udział w Komitecie organizacyjnym sympozjum pt. *"Crossing frontiers in designing of bio-inspired materials – a novel breakthrough in material science"* na międzynarodowej konferencji E-MRS Fall Meeting, która odbyła się w dniach 15-19 września 2008 roku na Politechnice Warszawskiej. Uczestniczył także w redakcji czasopisma naukowego, pełniąc funkcję "guest editora" w specjalnym wydaniu czasopisma Micron, Volume 40, Issue 1, January 2009. Opublikowano w nim artykuły z konferencji E-MRS Fall Meeting Warsaw 2007, Symposium J: *"Microscopy and spectroscopy techniques in advanced materials characterization"*.

Równolegle do badań naukowych dr Ireneusz Piwoński prowadzi zajęcia dydaktyczne w formie wykładów, laboratoriów, laboratoriów specjalizacyjnych, seminariów, seminariów magisterskich i konwersatoriów. Wykładane przedmioty to technologia chemiczna, petrochemia, wybrane zagadnienia z inżynierii materiałowej, nanotechnologii, tribologii i tribochemii. Jest także opiekunem prac magisterskich i studentów odbywających indywidualny tok studiów. Dr Ireneusz Piwoński uczestniczył także w utworzeniu nowych laboratoriów z przedmiotów: technologia chemiczna II, fizyka polimerów, nanotechnologia, tribologia oraz w przygotowaniu wykładów do przedmiotu technologia chemiczna II.

Za działalność dydaktyczno-wychowawczą dr Ireneusz Piwoński uhonorowany został w 2003 roku Nagrodą Rektora UŁ zespołową stopnia drugiego za osiągnięcia dydaktyczno-wychowawcze oraz w roku 2009 r. Nagrodą Rektora UŁ indywidualną stopnia trzeciego za osiągnięcia organizacyjne.

Dopełnieniem działalności naukowo-dydaktycznej jest działalność organizacyjna na rzecz Uczelni i poza nią. Pełni funkcję wydziałowego koordynatora ds. międzynarodowych programów badawczych. Jest członkiem zespołu naukowo-organizacyjnego Międzywydziałowego Centrum Nanotechnologii, utworzonego uchwałą Senatu UŁ nr 286 z dnia 07.02.2011 r. Brał udział w organizacji polsko-chińskiej Piątej Międzynarodowej Konferencji Tribochemicznej, która odbyła się w dniach 14-16 września 2009 roku w Lanzhou w Chinach.

