

## NISKOTARCIOWE POWŁOKI NA BAZIE $\text{MoS}_2$ Z PODWARSTWAMI CHROMU NA ODLEWNICZYCH STOPACH ALUMINIUM

### PRODUCTION OF LOW FRICTION $\text{MoS}_2(\text{Ti,W})$ COATINGS WITH CR INTERLAYER DEPOSITED ON SILUMIN

**Angelika Michalska**

Politechnika Łódzka  
Wydział Mechaniczny  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. Stefanowskiego 1/15  
90-924 Łódź  
e-mail: michalska.angelika@gmail.com

**Abstract:** I have attempted to meet request on lightweight functional materials with low friction coefficient and high wear resistance reported by various areas of industry. For this purpose I attempted to combine good tribological properties of  $\text{MoS}_2(\text{Ti,W})$  coatings base and modified and refined silumin. In addition, under  $\text{MoS}_2(\text{Ti,W})$  coating the Cr interlayer was deposited having the task to increase the adhesion of the coating to the substrate. In such a composite tribological tests were the major studies. Additionally, for the characterization of deposited coatings the following studies were conducted: qualitative analysis of the phase composition of X-ray diffraction (XRD), linear analysis of the distribution of selected elements (EDS), nano-hardness and Young modulus were measured.

**Keywords:** abrasion resistance,  $\text{MoS}_2$  coatings, alloys.

#### Wprowadzenie

Ograniczenie zużycia elementów maszyn i urządzeń jest jednym z głównych czynników wpływających na poszukiwanie coraz to nowszych rozwiązań technicznych i technologicznych. Rosnące zapotrzebowanie w przemyśle lotniczym jak również motoryzacyjnym na nowe, lekkie materiały konstrukcyjne powoduje, iż wykonywane jest coraz to więcej różnorodnych badań mających na celu stworzenie materiałów spełniających określone właściwości. Coraz częściej w produkcji różnych elementów maszyn, urządzeń stosowane są lekkie stopy na bazie Al, np. siluminy [1, 2, 3]. Zapotrzebowanie na te materiały konstrukcyjne ciągle wzrasta w wyniku ich niektórych korzystnych właściwości tj. małą gęstość, wysoką odporność na korozję czy też mały ciężar właściwy, który skutkuje zmniejszeniem ilości zużywanego paliwa wpływając jednocześnie pozytywnie na ekologię [2]. Jednym z podstawowych problemów stopów Al są ich słabe właściwości tribologiczne, a mianowicie niska odporność na ścieranie. W celu poprawy tych właściwości prowadzone są różnorodne badania. Odpowiednie właściwości użytkowe możemy osiągać różnymi metodami m.in. poprzez nanoszenie cienkich, niskotarciowych warstw wierzchnich metodami PVD [4, 5]. Wytwarzając powłoki na bazie dwusiarczku molibdenu z dodatkiem chromu przy użyciu metod PVD poprawia się właściwości powierzchni poprzez zmniejszenie współczynnika tarcia bez jednoczesnego

ich spadku twardości. Dzięki odpowiedniej modyfikacji przyczyniamy się do skutecznego polepszenia właściwości danych materiałów i umożliwiamy stosowanie ich w różnych gałęziach przemysłu.

#### Materiał i metody

Materiał, jaki wykorzystano do wykonania badań to silumin ENAC-AlSi12Cu1(Fe) o składzie chemicznym (% masy): Si (10,5-13,5), Fe (1,3), Cu (0,7-1,2), Mn (0,55), Mg (0,35), Cr (0,1), Ni (0,3), Zn (0,55), Pb (0,2), Sn (0,1), Ti (0,2), inne (0,25). Określony skład chemiczny odpowiada francuskiej normie EN AC-47100. Mikrostrukturę zbadano przy użyciu mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200. Przed naniesieniem podwarstwy chromowej oraz warstwy właściwej  $\text{MoS}_2(\text{Ti,W})$  próbki zostały poddane szlifowaniu, polerowaniu, myciu w detergentach, wytrawianiu i suszeniu. Osadzanie powłok  $\text{MoS}_2$  z warstwą przejściową Cr wykonano metodą PVD. Komora reakcyjna wykorzystuje cztery źródła magnetronowe (magnetrony) podłączone każdy do osobnego zasilania: dwa z nich to targety ze spieku  $\text{MoS}_2$  z dodatkiem tytanu, jeden to target wolframowy oraz jeden to target z metalicznego Cr. Podczas nanoszenia powłok próbka umieszczona była pomiędzy magnetronami. Badania metalograficzne przeprowadzono na szlifach poprzecznych próbek z naniesionymi powłokami przy użyciu mikroskopu elektronowego skaningowego JEOL JSM-6610LV. Skład fazowy wytworzonej powłoki  $\text{MoS}_2(\text{Ti,W})+\text{Cr}$  zbadano na

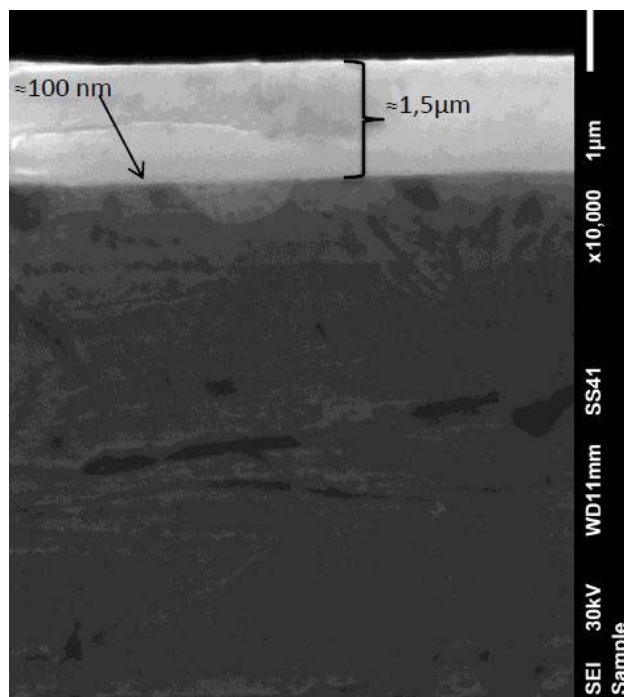
proszkowym dyfraktometrze rentgenowskim Empyrean firmy PANalytical, dwukołowym o średnicy goniometru 240 mm, wyposażonym w źródło promieniowania z anodą Cu. Do identyfikacji fazowej użyto oprogramowania X RAYAN współpracującego z bazą danych ICDD. Mikroanalizę rentgenowską liniową wybranych pierwiastków, w wytworzonej nanokompozytowej powłoce  $\text{MoS}_2(\text{Ti}, \text{W}) + \text{Cr}$ , wykonano przy pomocy przystawki EDS X-MAX 80 oraz systemem do akwizycji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD NordlysMax detektor zainstalowanej w mikroskopie skaningowym JEOL JSM-6610LV metodą EDS. Mikroanaliza pokazuje rozmieszczenie wybranych pierwiastków w warstwie i w materiale podłoża. Badania nanotwardości, przyczepności i Moduł Young'a wytworzonej powłoki przeprowadzono na nanoindenterze F-MY MTS Instruments Nano G-200. Pomiary tarcia i zużycia były wykonane w geometrii 'pin-on-disc' na urządzeniu marki CSM, Szwajcaria. Próbki w postaci tłoków cylindrowych przeznaczonych do sprężarek wykonane z w/w stopu aluminium o średnicy 40 mm i wysokości 70 mm zostały pokryte powłoką  $\text{MoS}_2(\text{Ti}, \text{W})$ . Przeciw próbka wykonana ze stali łożyskowej 100Cr6 miała średnicę 6,35mm. Współczynnik tarcia suchego był mierzony pod dwoma obciążeniami 1 N i 10 N na promieniach tarcia 8,5 oraz 10 mm odpowiednio. Liniowa prędkość tarcia była stała dla obu promieni i

wynosiła 0,1 m/s. Testowa droga tarcia miała długość 100 m. Próby tribologiczne były prowadzone przy wilgotności względnej  $40 \pm 1\%$  w temperaturze pokojowej. Profile poprzeczne śladów tarcia wykonano z wykorzystaniem profilometru Hommel Tester T1000 w celu określenia objętościowego współczynnika zużycia  $K_w = V/F \cdot l$ , gdzie  $K_w$  – współczynnik zużycia ( $\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ );  $V$  – objętość wytarta podczas próby tarcia w śladzie tarcia ( $\text{m}^3$ );  $F$  – obciążenie pary tarciowej (N);  $l$  – droga tarcia (m).

## Wyniki badań

### Badanie grubości warstwy

W celu określenia grubości wytworzonej warstwy wykonano zdjęcie przekroju poprzecznego próbki, co przedstawiono na rys. 1. Rysunek ten pozwala na oszacowanie grubości naniesionej powłoki. Wytworzona nanokompozytowa powłoka  $\text{MoS}_2(\text{Ti}, \text{W})$  posiada grubość rzędu ok 1,5  $\mu\text{m}$ , natomiast międzywarstwa chromowa zapewniająca zwiększoną przyczepność do podłoża wynosi około 100 nm. Ze względu na bardzo cienką międzywarstwę Cr i trudności z oznaczeniem jej na zdjęciu SEM wykonano dodatkowo liniową mikroanalizę rentgenowską potwierdzającą jej obecność.

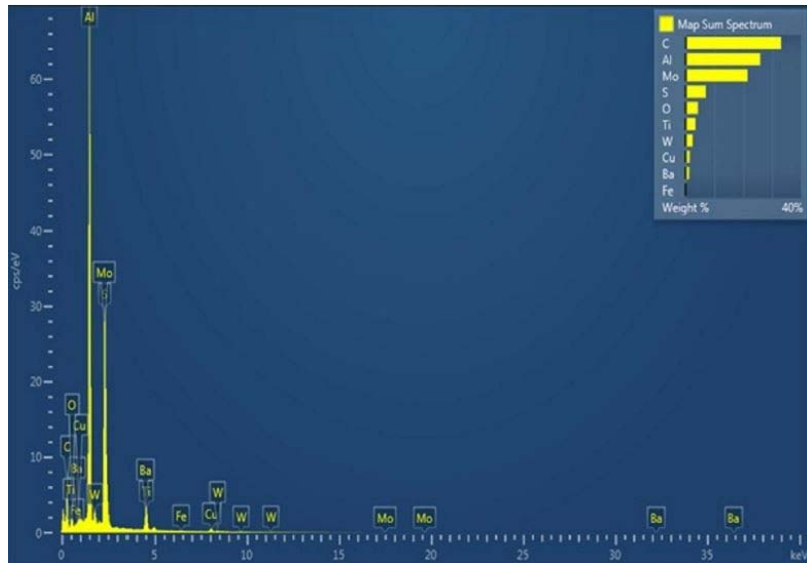


Rys. 1. Przekrój poprzeczny warstwy i podłoża.

### Badanie składu fazowego

Na rys. 2 przedstawiono obraz dyfrakcyjny, jaki otrzymano podczas wykonywania badania. Jakościowa analiza składu fazowego wykonana metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała istnienie pików pochodzących od  $\text{MoS}_2$  wzbogaconego w Ti i W, co potwierdziło popraw-

ność wytworzenia powłok. Na dyfraktogramie widoczne są również piky pochodzące od faz wchodzących w skład podłoża. Aby stwierdzić, że pod powłoką właściwą zbudowaną z  $\text{MoS}_2$  wzbogaconą w Ti i W występuje podpowłoka Cr wykonano dodatkowo liniową mikroanalizę rentgenowską, która potwierdziła założenia.



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski powłoki MoS<sub>2</sub> z międzywarstwą Cr wytworzonej na siluminie.

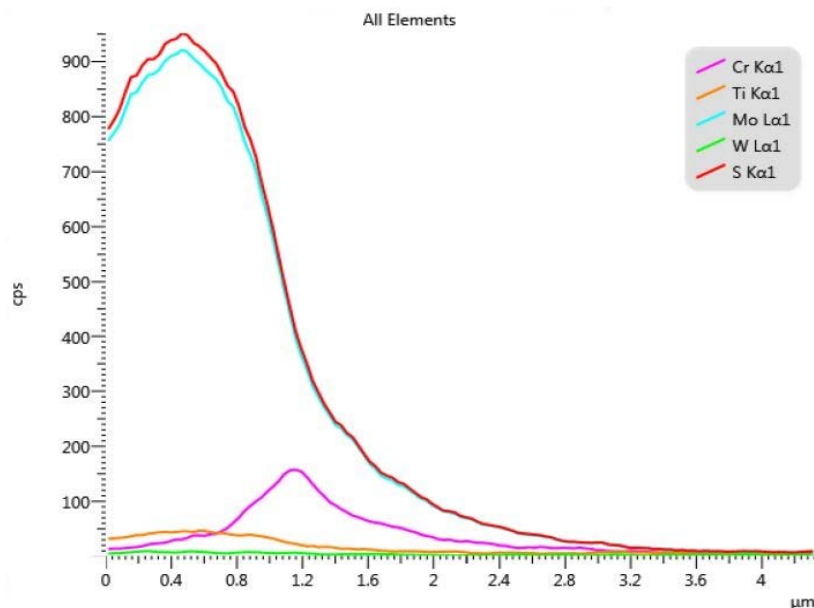
**Mikroanaliza rentgenowska**

Na rys. 3 przedstawiono zdjęcie mikroskopowe obszaru poddanego analizie liniowego rozkładu pierwiastków EDS, z kolei na rys. 4 ukazano wykres zestawiający otrzymane pierwiastki w danym przekroju. Na rys. 4

zaobserwować można zwiększone od powierzchni stężenie takich pierwiastków jak Mo i S, co świadczy o obecności warstwy MoS<sub>2</sub>. Na głębokości 1,2–1,5 μm widoczny jest skok zawartości chromu, co potwierdza występowanie międzywarstwy Cr.



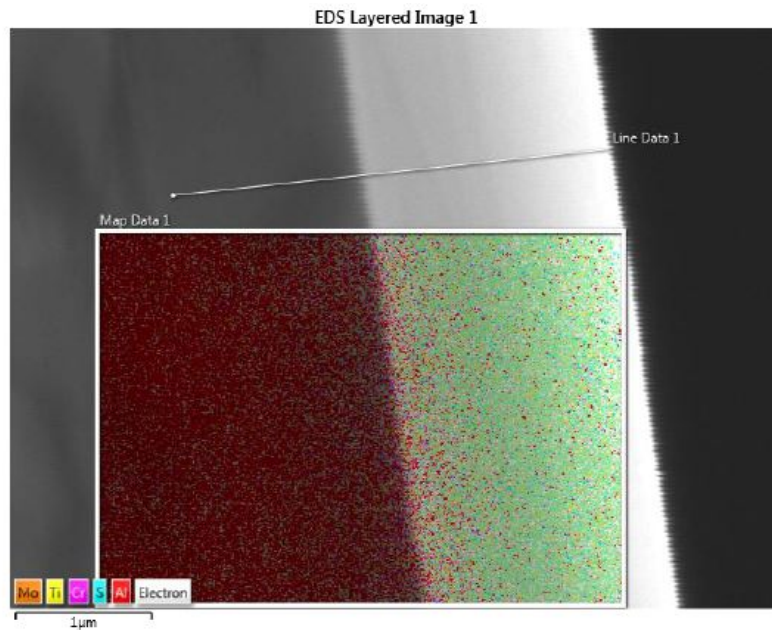
Rys. 3. Zdjęcie mikroskopowe obszaru poddanego mapowaniu przybliżenie x10000.



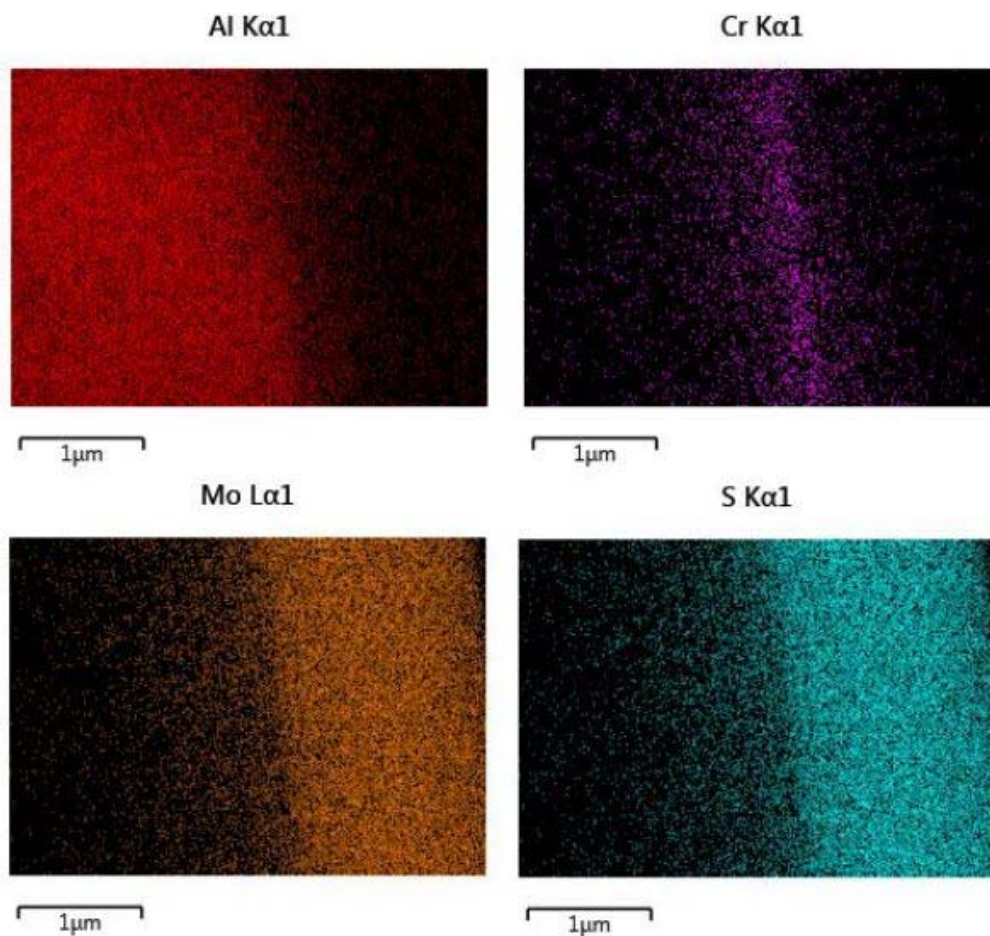
Rys. 4. Zawartość wybranych pierwiastków w materiale.

Na rys. 5 i 6 zaobserwować można rozkład stężenia wybranych pierwiastków z danego obszaru przekroju poprzecznego warstwy i podłoża. Wynika, z nich jednoznacznie zwiększona zawartość stężenia takich

pierwiastków jak Mo i S od powierzchni, następnie zwiększoną zawartość chromu na pewnej, określonej wcześniej głębokości oraz na koniec zwiększoną zawartość Al pochodzącą od aluminium.



Rys. 5. Mapowanie pierwiastków wykonane na przekroju poprzecznym próbki z wytworzoną powłoką.

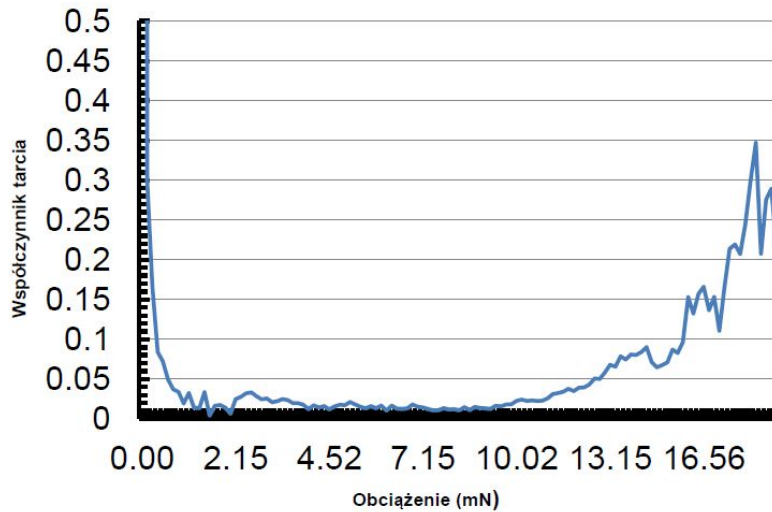


Rys. 6. Mapowanie wybranych pierwiastków w przekroju poprzecznym próbki.

**Badanie przyczepności**

Na rys. 7 przedstawiono wykres zależności współczynnika tarcia od obciążenia. Wartość odczytana z wykresu znajduje się między 13 a 15 mN i jest porównywalna do

wartości adhezji powłok węglowych bez międzywarstwy i w porównaniu z adhezją powłok MoS<sub>2</sub> (Ti,W) bez międzywarstwy wartość ta jest nieznacznie wyższa co potwierdziły wcześniejsze badania autorów prac [4, 5].

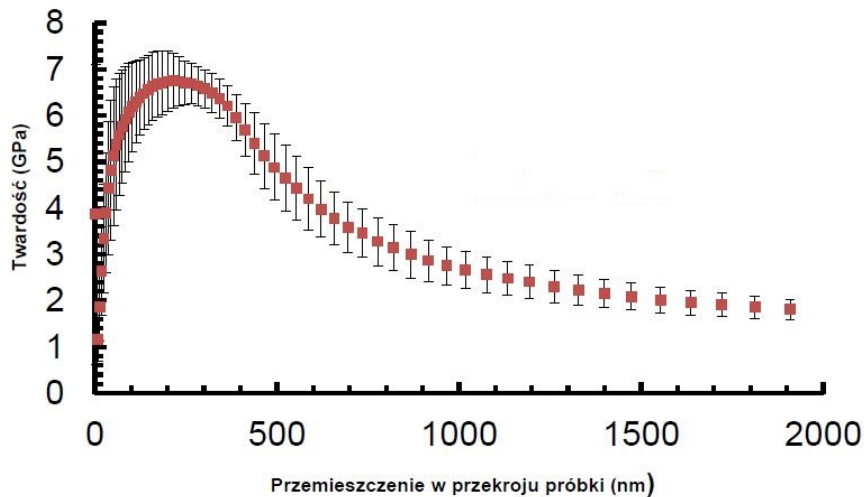


Rys. 7. Wykres zależności współczynnika tarcia od obciążenia.

**Badanie nanotwardości**

Na rys. 8 przedstawiono wykres zależności nanotwardości od przemieszczenia w przekroju próbki. Na podstawie wykresu można stwierdzić, iż nanotwardość wytworzonej warstwy chromowej w maksymalnym

punkcie wyniosła  $\approx 7$  GPa. Przeliczając na twardość Vickersa twardość wynosi  $\approx 700$  HV. Dla porównania siluminy nieposiadające powłok osiągają wartości twardości w przybliżeniu około 90 HB.

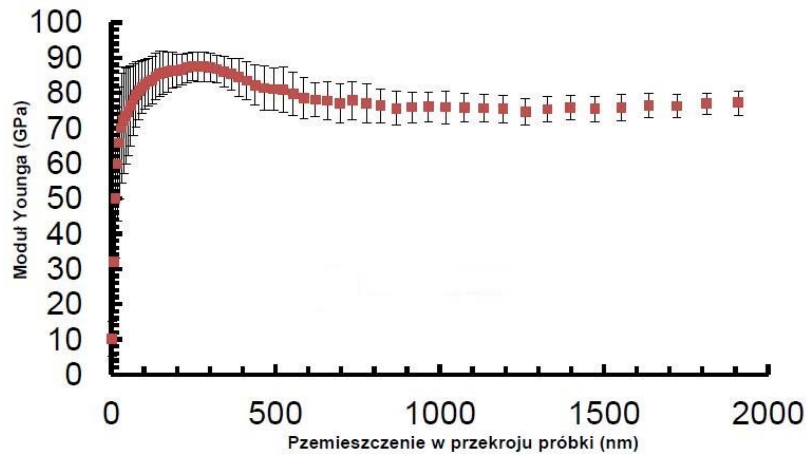


Rys. 8. Wykres nanotwardości od przemieszczenia w przekroju próbki.

**Badanie modułu Young'a**

Wykres zależności modułu Young'a od przemieszczenia w przekroju próbki przedstawiono na rys. 9. Z wykresu wynika, że moduł Young'a dla wytworzonej metodą PVD warstwy wynosi  $\approx 86$  GPa. Dla siluminów wartość

ta mieści się w granicach 80-85 GPa. Zbliżone wartości modułów Young'a są korzystne m.in. ze względu na malejące ryzyko delaminacji i pękania naniesionych warstw.



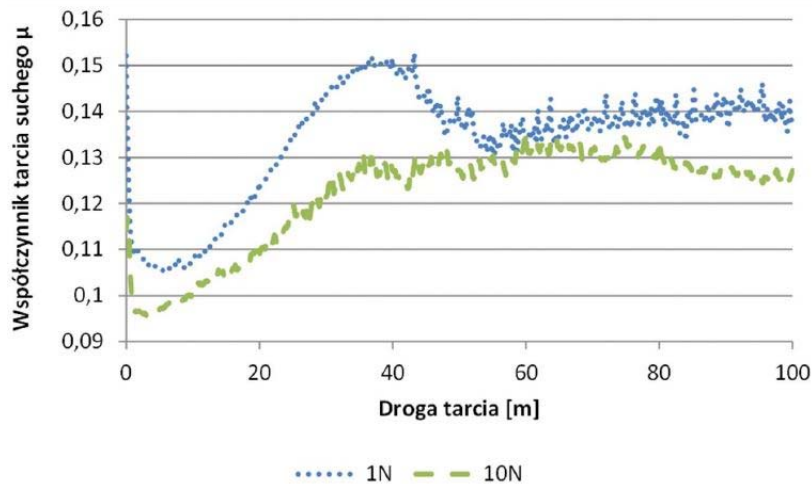
Rys. 9. Wykres modułu Young'a od przemieszczenia w przekroju próbki.

**Badanie współczynnika tarcia i odporności na ścieranie**

Na rys. 10 przedstawiono zmiany współczynnika tarcia podczas prób dla badanych obciążeń. Wynika z niego, że wartość współczynnika tarcia zależy od obciążenia. Dla większego obciążenia (10 N) jest on nieco niższy. Jego wartości dla obu badanych obciążeń mieszczą się w zakresie, który można określić, jako niskotarciowy.

Wartości współczynnika tarcia w stanie ustalonym dla obu badanych obciążeń w obecnej pracy są bardzo zbliżone do wartości 0,13.

W tabeli 1 zawarto wyniki liczbowe wyznaczone z wykresów tarcia oraz odpowiadające im współczynniki zużycia wraz z ich odchyleniami standardowymi.



Rys. 10. Dynamiczne współczynniki tarcia suchego pomiędzy kulką ze stali łożyskowej a stopem Al z powłoką niskotarciową  $\text{MoS}_2(\text{Ti}, \text{W})$ .

Tab. 1. Wartości uzyskane podczas badań tarcia i zużycia powłoki  $\text{MoS}_2(\text{Ti}, \text{W})$  osadzonej na siluminie.

	Symbol	Jednostka	Powłoka $\text{MoS}_2(\text{Ti}, \text{W})$	
Obciążenie pary ciernej	F	[N]	1	10
Promień tarcia	R	[mm]	8,5	10
Maksymalny współczynnik tarcia	$\mu_{\max}$	-	0,155	0,135
Współczynnik tarcia w stanie ustalonym	$\mu_{\text{steady}}$	-	0,14	0,13
Długość etapu docierania	$L_{r-i}$	[m]	5	3
Współczynnik zużycia	$K_w$	$[\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}]$	$8,3 \cdot 10^{-15}$	$2,6 \cdot 10^{-15}$
Odchylenie standardowe $K_w$	SD	$[\text{m}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}]$	$4 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-16}$

## Podsumowanie

Po wykonaniu badań warstwy na bazie dwusiarczku molibdenu, jaka została nałożona na silumin ENAC- $\text{AlSi12Cu1(Fe)}$  zaobserwowano, iż wytworzona została zwarta i szczelnie przylegająca powłoka  $\text{MoS}_2(\text{Ti,W})+\text{Cr}$  o grubości  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ . Aby uzyskać jak największą wydajność osadzania powłok metodą PVD utrzymywana była temperatura nie przekraczająca  $150^\circ\text{C}$ . Występuje również międzywarstwa chromu, która zapewnia nieznacznie zwiększoną przyczepność warstwy głównej do podłoża (o grubości 100 nm) niż w przypadku naniesienia tylko warstwy  $\text{MoS}_2(\text{Ti,W})$ . Obciążenie powodujące delaminację znajduje się w granicach pomiędzy 13 a 15 mN. Powłoka posiada zwartą budowę, która ściśle przylega do podłoża.

Uzyskana nanotwardość powłoki wynosi  $\approx 7 \text{ GPa}$ . Przeliczając na twardość Vickersa twardość wynosi  $\approx 700 \text{ HV}$ . Dla porównania siluminy nieposiadające powłok osiągają wartości twardości w przybliżeniu około 90 HB.

Wartość modułu Young'a powłoki i podłoża to odpowiednio  $\approx 90$  i  $\approx 80 \text{ GPa}$ . Zbliżone wartości tego modułu należy uznać za korzystne w aspekcie ograniczenia delaminacji i wykruszania się naniesionej warstwy.

Bardzo istotnymi wynikami okazały się wyniki badań tribologicznych, które ukazały, że współczynnik tarcia osiągnął wartość 0,13 dla badanej powłoki. Ponadto odporność na zużycie powłok  $\text{MoS}_2(\text{Ti,W})$  jest niższa niż powłok  $\text{nc-WC/a-C:H}$  osadzonych na badanym stopie Al. Pomimo tego, w porównaniu do surowego stopu, współczynnik zużycia jest niższy o dwa rzędy wielkości.

Otrzymane powłoki na bazie dwusiarczku molibdenu posiadają dobrą przyczepność do podłoża, wytwarzanie niskotarciowych powłok  $\text{MoS}_2(\text{Ti,W})$  z podwarstwą Cr na tłoku cylindrowym sprężarki wykonanym z wybranego stopu Al pozwoliło znacząco obniżyć współczynnik tarcia oraz powłoki te mogą być stosowana jako aktywne zabezpieczenie przed zużyciem par tarcyjnych ze stopów aluminium.

## Literatura

1. Wasilewski, P., Siluminy – modyfikacja i jej wpływ na strukturę i właściwości, Polska Akademia Nauk, Katowice, Bielsko-Biała, Częstochowa, Opole 1993.
2. Pietrowski, S., Siluminy, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2001.
3. Piątkowski, J., Binczyk, F., Krystalizacja siluminu  $\text{AlSi17}$  z dodatkiem Cr, Co i Ti, *Archives of Foundry*, 2003, vol. 3, no. 9, s. 39-44.
4. Gawroński, J., Makówka, M., Pawlak, W., Kaczmarek, Ł., Struktura i właściwości mechaniczne nanokompozytowych powłok  $\text{nc-WC/a-C:H}$ , *Inżynieria Materiałowa*, 2013, Nr 5, s. 434-437.
5. Makówka, M., Moskalewicz, T., Włodarczyk, K., Wendler, B., Niskotarciowe i odporne na zużycie nanokompozytowe powłoki typu  $\text{nc-CrC/a-C}$  oraz  $\text{nc-CrC/a-C:H}$ , *Inżynieria Materiałowa*, 2010, Nr 4, s. 1091-1095.