

Anita PTAK^{*}, Marzena TKACZYK^{**}, Anna DONESZ-SIKORSKA^{***}

WPLYW CIENKICH POWŁOK SiO₂ ORAZ TiO₂ OTRZYMYWANYCH METODĄ ZOL-ŻEL NA WŁAŚCIWOŚCI PARY ŚLIZGOWEJ METAL-POLIMER

THE EFFECT OF SiO₂ AND TiO₂ THIN COATINGS OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD ON METAL-POLYMER SLIDING COUPLES

Słowa kluczowe:

metoda zol-żel, cienkie powłoki SiO₂ i TiO₂, współczynnik tarcia, polimery

Key words:

sol-gel method, SiO₂ and TiO₂ thin coatings, coefficient of friction, polymers

Streszczenie

Badania tribologiczne zostały przeprowadzone dla cienkich powłok jednowarstwowych oraz trójwarstwowych SiO₂ i TiO₂ otrzymanych metodą zol-żel na

* Politechnika Wrocławska, Instytut Konstrukcji i Eksploatacji, ul. Łukasiewicza 7/9, 50-371 Wrocław, e-mail: anita.ptak@pwr.wroc.pl.

** Politechnika Wrocławska, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław, e-mail: marzena.tkaczyk@pwr.wroc.pl.

*** Politechnika Wrocławska, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław, e-mail: anna.donesz-sikorska@pwr.wroc.pl.

podłożu metalicznym przy użyciu techniki dip-coating. Wcześniejsze badania [L. 1] (spektroskopia ramanowska, SEM, rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne i inne) wykazały, iż powłoki otrzymane tą metodą posiadają odpowiednie właściwości wymagane do zastosowania ich w przemyśle medycznym, chemicznym bądź spożywczym. W niniejszej pracy podjęto próbę analizy wpływu cienkich powłok otrzymanych metodą zol-żel na współczynnik tarcia kinetycznego dla trzech różnych wartości nacisku jednostkowego (0,1; 0,25; 0,5 MPa) dla pary ślizgowej typu metal-polimer. Badania przeprowadzono na standardowym stanowisku tribologicznym typu pin-on-disc w warunkach tarcia technicznie suchego. Po badaniach tribologicznych dokonano również mikroskopowej oceny stanu powierzchni powłok.

WPROWADZENIE

Materiały ceramiczne cechują się lepszą odpornością na korozję, ścieranie i pełzanie oraz wykazują mniejszą reaktywność chemiczną w porównaniu z materiałami metalicznymi [L. 2]. Zalety materiałów ceramicznych można wykorzystać, stosując je jako powłoki naniesione na podłożach metalicznych, które cechują się znacznie wyższą odpornością na rozciąganie i kruche pękanie. Istnieje wiele metod umożliwiających naniesienie powłok ceramicznych na podłoża metaliczne, m.in.: fizyczne i chemiczne nanoszenie powłok z fazy gazowej, natryskiwanie plazmowe, elektrochemiczne lub chemiczne osadzanie ceramicznych cząstek oraz metoda zol-żel [L. 3].

Ze wszystkich wyżej wymienionych metoda zol-żel jest najbardziej obiecująca. Podstawową zaletą tej metody jest możliwość otrzymywania powłok w niskich, nawet pokojowych temperaturach [L. 4, 5]. Tradycyjne wytwarzanie szkielek oraz materiałów ceramicznych wymaga zastosowania wysokiej temperatury, co znacznie ogranicza rodzaje substancji, które mogą być umieszczone na powierzchni lub w powłoce. Warunki syntezy pozwalają na domieszkowanie materiałów otrzymywanych metodą zol-żel różnymi substancjami chemicznymi i biologicznymi, np.: nanocząstkami metali, enzymami, lekami oraz nawet niektórymi bakteriami [L. 6]. Ponadto metoda zol-żel jest przyjazna dla środowiska oraz stosunkowo niedroga [L. 7].

Metoda zol-żel bazuje na hydrolizie wodnych prekursorów oraz formowaniu koloidalnego zolu, który następnie w wyniku odparowania rozpuszczalnika (wodnego lub alkoholowego) przeprowadzany jest w żel. Wysuszony lub wygrzany żel tworzy stabilne matryce. Metoda pozwala otrzymać materiały o wysokiej czystości i wysokiej homogeniczności struktury. W zależności od wybranych reagentów, metody nanoszenia oraz domieszkowanych substancji, możliwe są do otrzymania materiały w postaci proszków, bloczków oraz cienkich powłok cechujące się szerokim spektrum właściwości optycznych, elek-

tronicznych, magnetycznych, elektrochemicznych oraz posiadających odpowiednią porowatość.

Powłoki otrzymane metodą zol-żel mogą znaleźć zastosowanie w elektronice jako powłoki półprzewodnikowe lub przewodzące anody. Antyrefleksyjne właściwości powłok mogą zostać wykorzystane w optyce. Dzięki właściwościom przeciwdźwiękowym, odporności na ścieranie i zarysowania, powłoki mogą pełnić funkcje ochronne [L. 4]. Powłoki te, cechujące się dodatkowo biotolerancją, mogą znaleźć zastosowanie jako powłoki ochronne na implanty medyczne [L. 8, 9].

Niezwykle istotnym zagadnieniem związanym z powłokami otrzymywanymi metodą zol-żel, są ich właściwości tribologiczne. W literaturze można odnaleźć wiele metod wyznaczania właściwości tribologicznych powłok otrzymywanych metodą zol-żel, m.in. metoda "pin-on-disc" [L. 10–13], za pomocą nanointendera [L. 14–16], metodą "oscillating sliding tests" oraz metodą "scratch test" [L. 11]. Jednakże ze wszystkich wyżej wymienionych metod najbardziej interesującą wydaje się być metoda pin-on-disc z zastosowaniem pary ślizgowej metal-polimer. Przeprowadzenie badań tribologicznych umożliwi ocenę zastosowania otrzymanych powłok w jednej, z najbardziej zainteresowanych branż, branży medycznej, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania powłok na implantach medycznych stawu biodrowego.

METODYKA BADAWCZA

Badania tribologiczne mające na celu określenie właściwości tribologicznych przeprowadzane były na standardowym testerze typu tarcza–trzcina (pin-on-disc) wyprodukowanym z ITeE w Radomiu. Do badań tych wykorzystano przeciwpróbkę ze stali nierdzewnej UNS N08925 o kształcie krążka średnicy 40 mm i grubości 1 mm, które stanowiły podłoże do wytworzonych metodą zol-żel ciągłych powłok krzemionkowych SiO_2 oraz tytanianowych TiO_2 . W ramach pracy syntezowano powłoki jedno- oraz trójwarstwowe. Hydrolizaty krzemionkowy i tytanianowy nakładano metodą zanurzeniową (dip-coating), która polega na zanurzeniu podłoża w roztworze z kontrolowaną prędkością regulowaną za pomocą silnika elektrycznego oraz programowalnego sterownika. Kontrolowanie tego procesu umożliwił program Dipcoater Software 2.0. Proces nakładania powłoki powtarzano trzykrotnie co 24 h, otrzymując powłokę trójwarstwową. Nakładanie poszczególnych warstw przebiegało z następującymi parametrami: prędkość zanurzenia $v_z = 68,5$ mm/s oraz prędkość wyciągania $v_w = 68,5$ mm/s. Czas przebywania podłoża w hydrolizacie dla I warstwy wynosił 60 s, dla II warstwy – 30 s, dla III warstwy natomiast 15 s.

Próbka polimerowa wykorzystywana w badaniach o kształcie sworznia średnicy 5 mm wykonana była z polietylenu o ultrawysokim ciężarze cząsteczkowym – PE-UHMW.

Celem badań tribologicznych było określenie wpływu naniesionych cienkich powłok SiO₂ oraz TiO₂ otrzymywanych metodą zol-żel na właściwości tribologiczne pary metal-polimer. Badania tribologiczne przeprowadzane były w warunkach tarcia technicznie suchego w temperaturze otoczenia. Program badań zakładał przeprowadzenie eksperymentu dla trzech wartości obciążenia (0,1; 0,25; 0,5 MPa) oraz dwóch rodzajów powłok SiO₂ oraz TiO₂ jedno- i trójwarstwowych. Badania przeprowadzono przy stałej prędkości $v = 1$ m/s. Podczas doświadczenia rejestrowano siłę tarcia, na podstawie której określono wartość współczynnika tarcia kinetycznego. W badaniach zostały wykonane dwie serie pomiarów. Przyjęto całkowitą drogę tarcia równą 1 km. Droga ta została pokonana na dwóch etapach po 0,5 km. Po każdym etapie wykonano pomiary długości i wagi polimerowej próbki oraz wykonano zdjęcia z użyciem mikroskopu stereoskopowego ZEISS – Discovery V12 zarówno polimerowej próbki, jak i stanu powierzchni powłoki naniesionej na stalową przeciwpróbkę.

WYNIKI BADAŃ TRIBOLOGICZNYCH

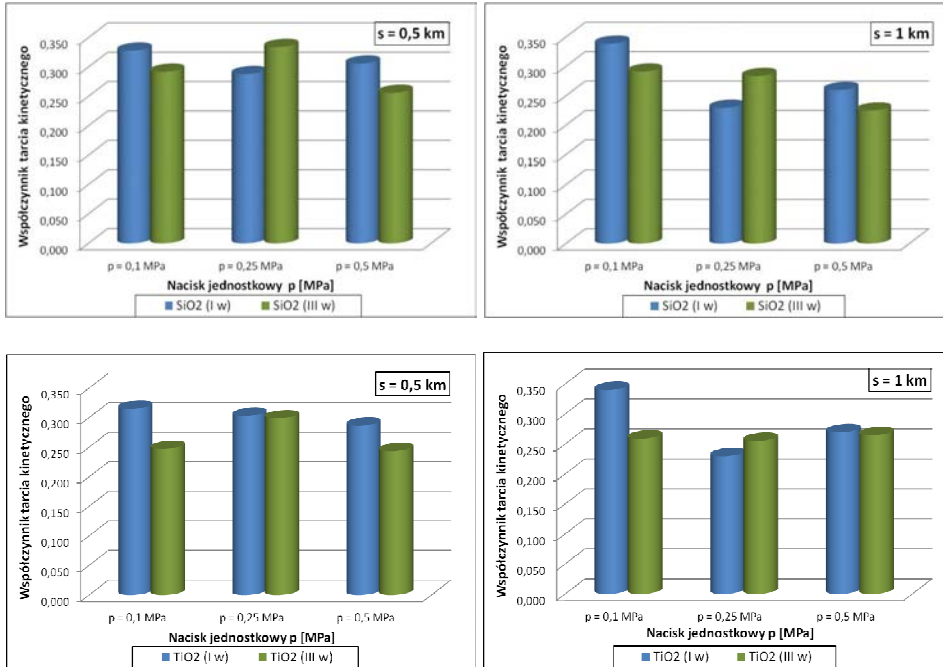
Wyniki badań tribologicznych dla cienkich powłok SiO₂ oraz TiO₂ otrzymywanych metodą zol-żel oraz wartości chropowatości Ra przedstawiono w **Tabeli 1**.

Charakterystyki współczynnika tarcia kinetycznego μ_k materiału polimerowego po stali z naniesionymi powłokami SiO₂ oraz TiO₂ w zależności od nacisku jednostkowego p oraz drogi tarcia s zaprezentowano na **Rysunku 1**. Wybrane wyniki oceny mikroskopowej stanu powierzchni powłok po badaniach tribologicznych zaprezentowano na **Rysunku 2**.

Tabela 1. Współczynnik tarcia PE-UHMW po stalowym podłożu oraz powłokach SiO₂ i TiO₂

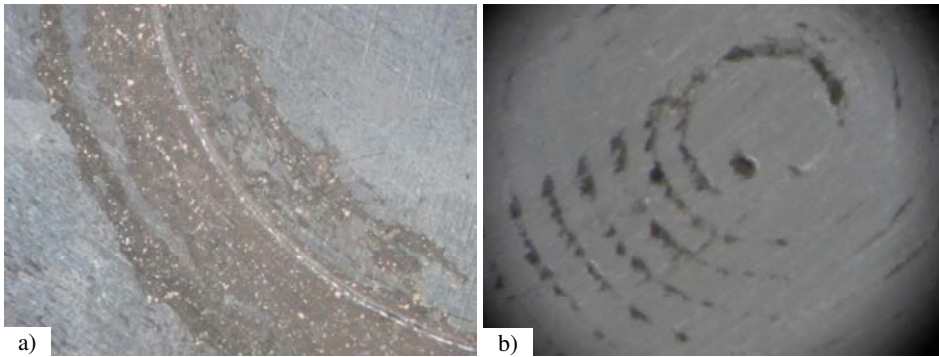
Table 1. The friction coefficient for PE-UHMW on steel or SiO₂ and TiO₂ thin coatings

Ra [μm]	podłoże	SiO ₂	SiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
		(I w)	(III w)	(I w)	(III w)
	0,46	1,15	0,49	0,77	0,53
s = 0,5 km					
p = 0,1 MPa	0,184	0,328	0,292	0,315	0,247
p = 0,25 MPa	0,186	0,288	0,334	0,303	0,299
p = 0,5 MPa	0,170	0,306	0,256	0,286	0,244
s = 1 km					
p = 0,1 MPa	0,242	0,338	0,291	0,340	0,259
p = 0,25 MPa	0,229	0,289	0,284	0,229	0,255
p = 0,5 MPa	0,260	0,293	0,225	0,269	0,264



Rys. 1. Wartości współczynnika tarcia w zależności od ilości warstw naniesionych powłok SiO₂ i TiO₂ oraz drogi tarcia s

Fig. 1. The value of the friction coefficient depending on the number of layers of SiO₂ and TiO₂ thin coatings and sliding distance s



Rys. 2. Przykładowy stan powierzchni próbki i przeciwpróbki. Zdjęcia mikroskopowe (mikroskop stereoskopowy ZEISS – Discovery V12): a) podłoże z naniesioną powłoką TiO₂ po drodze tarcia $s = 0,5$ km (powiększenie 350 \times), b) próbka polimerowa po drodze tarcia $s = 0,5$ km (powiększenie 350 \times)

Fig. 2. An example of the state of the sample surface and the counterface. Photomicrographs (ZEISS stereomicroscope – Discovery V12): a) a substrate coated with TiO₂ coating after the sliding distance $s = 0,5$ km (350 \times magnification), b) polymer sample after a sliding distance of $s = 0,5$ km (50 \times magnification)

PODSUMOWANIE

Po analizie otrzymanych charakterystyk współczynnika tarcia kinetycznego μ_k oraz analizie uzyskanych obrazów mikroskopowych powierzchni współpracujących ze sobą podczas procesu tarcia można sformułować następujące wnioski:

- Powłoki trójwarstwowe zarówno krzemionkowe, jak i tytanianowe odznaczają się mniejszą wartością współczynnika tarcia kinetycznego μ_k niż powłoki jednowarstwowe. Może to być spowodowane większym odwzorowaniem powierzchni podłoża przez cieńszą powłokę jednowarstwową, co przekłada się na wartości chropowatości Ra przeciwpróbek. Zwiększona chropowatość powierzchni podłoża uzyskiwana jest w celu wzmocnienia zjawiska adhezji będącego podstawą w trakcie nanoszenia powłok zol-żelowych.
- Wyniki przeprowadzonych badań tribologicznych pokazują, iż naniesienie cienkich powłok krzemianowych i tytanianowych ma wpływ na wartość współczynnika tarcia kinetycznego μ_k .
- Na podstawie przebiegu zaobserwowanych zmian współczynnika tarcia kinetycznego μ_k nie stwierdzono istotnego wpływu nacisku jednostkowego p , jak również długości drogi tarcia s . Na podstawie wyników nie można zatem jednoznacznie stwierdzić zależności właściwości tribologicznych cienkich powłok SiO_2 oraz TiO_2 od nacisku jednostkowego.
- Największą wartość współczynnika tarcia kinetycznego μ_k podłoża przed naniesieniem powłok uzyskano dla największego nacisku jednostkowego $p = 1$ MPa i drodze tarcia $s = 1$ km, najmniejsze dla najmniejszego nacisku jednostkowego $p = 0,1$ MPa i drodze tarcia $s = 0,5$ km. Dla powłoki SiO_2 jedno- i trójwarstwowej największą wartość współczynnika tarcia kinetycznego μ_k zaobserwowano dla parametrów najmniejszego nacisku jednostkowego $p = 0,1$ MPa i drodze tarcia $s = 1$ km, natomiast dla powłoki TiO_2 jedno- i trójwarstwowej największą wartość współczynnika tarcia kinetycznego μ_k zaobserwowano dla parametrów nacisku jednostkowego $p = 0,25$ MPa i drodze tarcia $s = 0,5$ km.
- Równolegle przeprowadzono pomiary zużycia liniowego oraz wagowego polimerowego trzpienia po obu etapach procesu tarcia, jednakże zmiany długości i masy przy założonych parametrach procesu zawierały się w granicy błędów przyrządów pomiarowych.
- Interesującym wnioskiem jest fakt, iż ślady zużycia na stalowych przeciwpróbkach pokrytych cienkimi powłokami SiO_2 oraz TiO_2 w ocenie makroskopowej i mikroskopowej były porównywalne niezależnie od nacisku jednostkowego p czy też drogi tarcia s . W każdym z tych przypadków zauważalny był ślad tarcia, na którym została częściowo starta warstwa naniesionej powłoki. Oznacza to, iż badane powłoki krzemianowe i tytanianowe

jedno- i trójwarstwowe mają małą odporność na ścieranie przy przyjętych parametrach procesu.

Wy tłumaczenie przedstawionych powyżej wniosków wymaga przeprowadzenia dalszych badań optymalizujących zarówno właściwości tribologiczne powłok (zmiana składu chemicznego, ilości warstw, parametrów nanoszenia warstw), jak również parametry procesów tribologicznych (zmiana prędkości ślizgania, nacisku jednostkowego zależnie od przeznaczenia naniesionych powłok).

LITERATURA

1. Krzak-Roś J., Filipiak J., Pezowicz C., Baszczuk A., Miller M., Kowalski M., Będziński R.: The effect of substrate roughness on the surface structure of TiO₂, SiO₂, and doped thin films prepared by the sol-gel method, *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, Vol. 11, No. 2, (2009), s. 21–29.
2. Dobrzański L.A.: *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe: podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
3. Głuszek J.: *Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
4. Jasiorski M., Borak B., Baszczuk A., Krzak-Ros J., Łukowiak A.: Aktywne materiały tlenkowe otrzymane metoda zol-żel: synteza, identyfikacja i zastosowanie, *CERAMIKA/CERAMICS* vol. 101 (2008), s. 175–182.
5. Kłonkowski A.: Metoda zol-żel jako niskotemperaturowy sposób otrzymywania szkielek tlenkowych, *Ceramika* 40 (1992), s. 65–76.
6. Borak B., Laskowski S., Heczko O., Aaltonen A., Baszczuk A., Jasiorski M., Sodenberg, O., Mazurek B., Oja M., Hannula S-P., Maruszewski K.: Synthesis and properties of sol-gel submicron silica powders doped with iron crystallites, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 41 (2007), s. 185–190.
7. Phani A. R., Gammel F.J., Hack T. Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Al₂O₃-CeO₂ nanocomposites in silica matrix on Mg alloys by sol-gel technique, *Surface & Coatings Technology* 201(2006), s. 3299–3306.
8. Hench L.L., West J.K.: Biological applications of bioactive glasses, *Life Chem. Rep.* Vol. 13 (1996), s. 187–241.
9. Weber J. Coating for medical implants, United States Patent Application 20090287301 (2009).
10. López A.J., Ureña A., Rams J.: Wear resistant coatings: Silica sol-gel reinforced with carbon nanotubes, *Thin Solid Films* Vol. 519 (2011), s. 7904–7910.
11. Hübert T., Svoboda S., Oertel B.: Wear resistant alumina coatings produced by a sol-gel process, *Surface & Coatings Technology* Vol. 201 (2006), s. 487–491.
12. Choudhury A.R., Ezz T., Chatterjee S., Li L.: Microstructure and tribological behaviour of nano-structured metal matrix composite boride coatings synthesized by combined laser and sol-gel technology, *Surface & Coatings Technology* Vol. 202 (2008), s. 2817–2829.

13. Zhang W., Liu W., Liu Y., Wang Ch.: Tribological behaviors of single and dual sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V, *Ceramics International* Vol. 35 (2009), s. 1513–1520.
14. Cairns D.R., Kessman A. J., Richter P. J., Bottari F. J., Randall N. X.: Mechanical and tribological investigations of sol-gel derived SiO₂ optical coatings, *Wear* Vol. 265 (2008), s. 411–416.
15. Kessmana A.J., Huckabya D.K.P., Snydera C.R., Kukurekab S.N., Cairns D.R.: Tribology of water and oil repellent sol-gel coatings for optical applications, *Wear* Vol. 267 (2009), s. 614–618.
16. Ballarrea J., Lópezb D.A., Cavalieri A.L.: Frictional and adhesive behavior of organic-inorganic hybrid coatings on surgical grade stainless steel using nano-scratching technique, *Wear* Vol. 266 (2009), s. 1165–1170.

Summary

Tribological tests were carried out for single- and triple-layered SiO₂ and TiO₂ thin coatings obtained on metallic substrates by the sol-gel method using the dip-coating technique. Previous studies (Raman spectroscopy, SEM-EDS, salt chamber tests, electrochemical studies, strength tests) showed that the coatings obtained by this method have appropriate physicochemical and mechanical properties that are adequate to use them in the food industry and chemical industries or the medical professional.

The goal of this study was to analyse the impact of thin coatings obtained by the sol-gel method on the coefficient of kinetic friction for three different values of pressure (0.1, 0.25, 0.5 MPa) for the sliding pair of metal-polymer. The study was conducted on a standard tribological rig “pin-on-disc” with dry friction conditions. Microscopic evaluation of surface coatings after the tribological tests was also performed.