

Monika MADEJ*, **Joanna KOWALCZYK***, **Dariusz OZIMINA***

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE POWŁOK DLC SMAROWANYCH BIODEGRADOWALNĄ CIECZĄ CHŁODZĄCO-SMARUJĄCĄ

THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF DLC COATINGS LUBRICATED WITH THE BIODEGRADABLE CUTTING FLUID

Słowa kluczowe:

biodegradowalne ciecze obróbkowe, powłoki diamentopodobne, tarcie, zużycie

Key words:

biodegradable cutting fluids, diamond-like carbon coatings, friction, wear

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań tribologicznych powłok diamentopodobnych DLC typu a-C:H osadzanych na stali HS6-5-2C (SW7M) techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD wspomaganą plazmą PACVD. Obserwacje struktury powłoki zrealizowano przy użyciu mikroskopu skaningowego SEM JSM-7100F, a jej twardość zmierzono mikrotwardościomierzem Matsuzawa. Analizy struktury geometrycznej powierzchni powłok a-C:H przed i po testach tribologicznych wykonano profilometrem optycznym Talysurf CCI

* Politechnika Świętokrzyska, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, Polska, e-mail: mmadej@tu.kielce.pl

Lite. Badania tribologiczne przeprowadzono na testerze T-01 M pracującym w skojarzeniu trącem kula–tarcza w ruchu ślizgowym. Testy zrealizowano w warunkach tarcia ze smarowaniem cieczą chłodząco-smarującą zawierającą dodatek uszlachetniający – asparginian cynku. Badania wykazały, że ciecz obróbkowa wpłynęła na powstanie przeciwтарыowych warstw granicznych, które zabezpieczyły przed bezpośrednim kontaktem powierzchni współpracujących тарciowo. Wpłynęło to na zmniejszenie oporów ruchu oraz dodatkowo zapewniło ochronę antykorozyjną w czasie prowadzenia testów.

WPROWADZENIE

Nowoczesne materiały powinny charakteryzować się dobrymi właściwościami mechanicznymi, fizykochemicznymi i technologicznymi, aby zapewnić długotrwałą i niezawodną eksploatację. Niektóre właściwości są pożądane jedynie na powierzchni materiału. Uzyskuje się to przez nanoszenie warstw powierzchniowych. W ostatnich latach nastąpił szybki rozwój badań nad cienkimi powłokami diamentopodobnymi nanoszonymi metodami chemicznego CVD i fizycznego PVD osadzania z fazy gazowej. Są one szeroko wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu ze względu na ich doskonałe właściwości tribologiczne (niskotarciowe, przeciwwżyciowe), stabilność i odporność korozyjną, dużą twardość i stabilność termiczną [L. 1–6].

W pracy [L. 2] przedstawiono analizę wpływu dodatku wolframu na właściwości powłok diamentopodobnych osadzanych na elementach stalowych technikami chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą PACVD (a-C:H) oraz fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD (a-C:H:W) do zastosowań w przemyśle chemicznym. Oceniano wpływ rodzaju powłok, ich elementarnego składu oraz geometrycznej struktury powierzchni na właściwości korozyjne oraz tribologiczne. Wykazano, że węzły tarcia elementów pokrytych powłokami diamentopodobnymi charakteryzują się lepszymi właściwościami tribologicznymi niż węzły bez pokrycia w warunkach tarcia technicznie suchego oraz w warunkach smarowania tetrafluoroboranem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym. Zastosowanie cieczy jonowej wpłynęło na poprawę właściwości тарciowych badanych systemów tribologicznych. Obecność wolframu w powłokach diamentopodobnych spowodowała poprawę właściwości tribologicznych oraz nieznaczne pogorszenie odporności korozyjnej. Autorzy pracy [L. 3] przedstawili badania tribologiczne powłok a-C:H w warunkach tarcia technicznie suchego oraz smarowania z zastosowaniem oleju bazowego i przekładniowego. Użyte do badań syntetyczne środki smarowe przyczyniły się do zmniejszenia współczynnika tarcia. Publikacja [L. 4] przedstawia badania tribologiczne wykonane na aparatach: T-23, T-01 M i T-17. Do badań użyto jednowarstwowych powłok DLC typu a-C:H:W oraz wielowarstwowych powłok typu TiN/a-C:H:W otrzymywanych technikami PVD oraz PACVD na elementach ze

stopu CoCrMo do zastosowań na elementy endoprotez stawów człowieka. Badania wykazały, że zarówno w warunkach tarcia technicznie suchego, jak i smarowania odpowiednikiem cieczy synowialnej – roztworem Ringera, korzystny wpływ na wartość zużycia miało zastosowanie międzywarstwy TiN. W pracy [L. 5] przedstawiono kompleksową analizę właściwości tribologicznych systemów z powłokami diamentopodobnymi w warunkach tarcia technicznie suchego oraz smarowania olejem polialfaolefinowym i cieczami jonowymi. Badania dowiodły skuteczności zastosowania powłok DLC jak i cieczy jonowych w celu poprawy właściwości tribologicznych. W monografii [L. 6] wykazano zasadność stosowania międzywarstwy TiN w celu poprawy właściwości tribologicznych powłok TiN/a-C:H:W na elementach stalowych.

Powłoki DLC dzięki doskonałym właściwościom mogą być stosowane w wielu gałęziach przemysłu, między innymi na narzędzia skrawające. Muszą być one wykonane z materiału twardszego niż obrabiany element, aby zapewnić ich odpowiednią trwałość [L. 7]. Podczas obróbki skrawaniem oprócz narzędzi istotną rolę odgrywają także ciecze chłodząco-smarujące (CCS). Są one stosowane podczas obróbki skrawaniem. Ich zadaniem jest zmniejszenie tarcia, chłodzenie obrabianego przedmiotu i odprowadzanie wiórów. Ponadto ciecze obróbkowe przyczyniają się do zmniejszenia zużycia narzędzi oraz poprawiają jakość obrabianych powierzchni i chronią je przed korozją, jak również minimalizują siły tnące, oszczędzając energię. W procesie obróbki ubytkowej występują trzy podstawowe formy energii: mechaniczna, elektryczna i cieplna [L. 7–10]. Nowoczesne ciecze obróbkowe powinny być całkowicie bezpieczne i biodegradowalne, gdyż większość obecnie stosowanych zagraża ludziom oraz środowisku. Operatorzy, którzy mają bezpośredni kontakt z cieczami chłodząco-smarującymi są narażeni na reakcje alergiczne, zapalenie skóry, podrażnienie oczu, a nawet nowotwory. Odpady cieczy obróbkowych mogą zanieczyszczać wody powierzchniowe i gruntowe. Poważnym wyzwaniem jest utylizacja i/lub recykulacja zużytego płynu obróbkowego [L. 9–11].

APARATURA I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto cieczy chłodząco-smarującej stosowanej do obróbki metali. W skład płynu obróbkowego wchodzi m.in.: boran alkanoloaminy, biodegradowalny polimer zawierający asparginian cynku oraz woda.

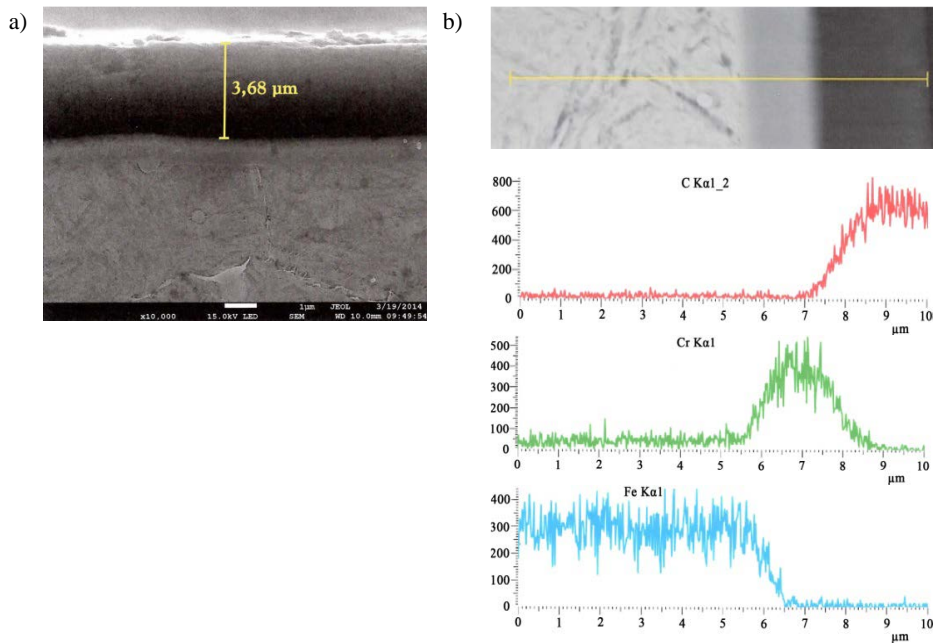
Przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-7100F obserwowano przekroje poprzeczne powłok DLC, a analiza EDS umożliwiła identyfikację pierwiastków będących składnikami powłoki. Pomiarzy twardości wykonano twardościomierzem Matsuzawa. W celu zminimalizowania wpływu podłoża na pomiar twardości warstwy zastosowano zasadę, że maksymalne zagłębienie wglębnika nie może być większe niż 1/10 grubości warstwy. Do badania użyto wglębnika Vickersa i obciążono siłą 98,07 mN. Analizę strukturu-

ry geometrycznej powierzchni powłok DLC przed oraz po testach tribologicznych wykonano profilometrem optycznym Talysurf CCI Lite. Mierzony obszar wynosił 0,33 x 0,33 mm [L. 12].

Badania tribologiczne przeprowadzono na testerze T-01M pracującym w skojarzeniu kula-tarcza. Parę trącą stanowiła próbka ze stali narzędziowej HS6-5-2C (SW7M) bez i z naniesioną powłoką diamentopodobną a-C:H oraz kula ze stali 100Cr6 o średnicy 10 mm. Testy zrealizowano przy stałej prędkości ślizgania równej 0,1 m/s, obciążeniu $P = 50$ N, na drodze tarcia równej 1000 m. Badania przeprowadzono w warunkach tarcia ze smarowaniem z zastosowaniem biodegradowalnej cieczy chłodząco-smarującej na bazie wody demineralizowanej DEMI zawierającej dodatek 5% vol. wodnego roztworu asparginianu cynku. Badania przeprowadzono w atmosferze laboratoryjnej przy wilgotności względnej $50 \pm 5\%$ i temperaturze $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Przed i po testach tribologicznych ważono kule i tarcze, co pozwoliło na obliczenie zużycia masowego. Do badania użyto wagi laboratoryjnej firmy Ohaus realizującej pomiar z dokładnością 0,0001 g.

WYNIKI BADAŃ

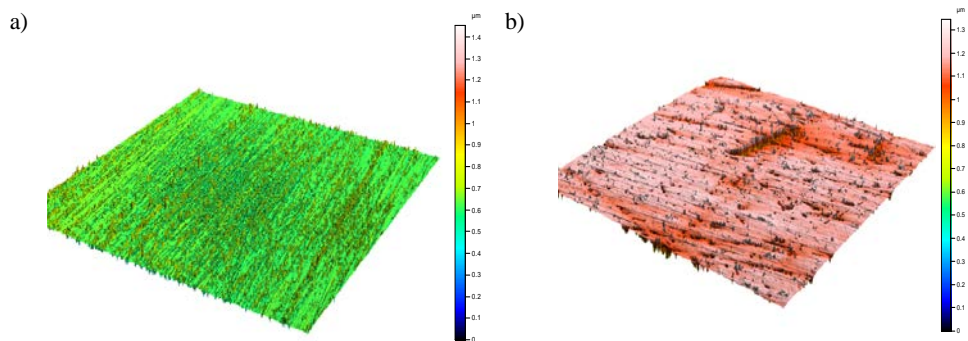
Na **Rys. 1** przedstawiono obrazy SEM powłoki diamentopodobnej. **Rysunek 1 a)** przedstawia przekrój poprzeczny powłoki a-C:H osadzonej na stali HS6-5-2C (SW7M) z pomiarem jej grubości równej 3,68 μm . Analiza EDS



Rys. 1. SEM: a) przekrój poprzeczny powłoki a-C:H, b) analiza EDS

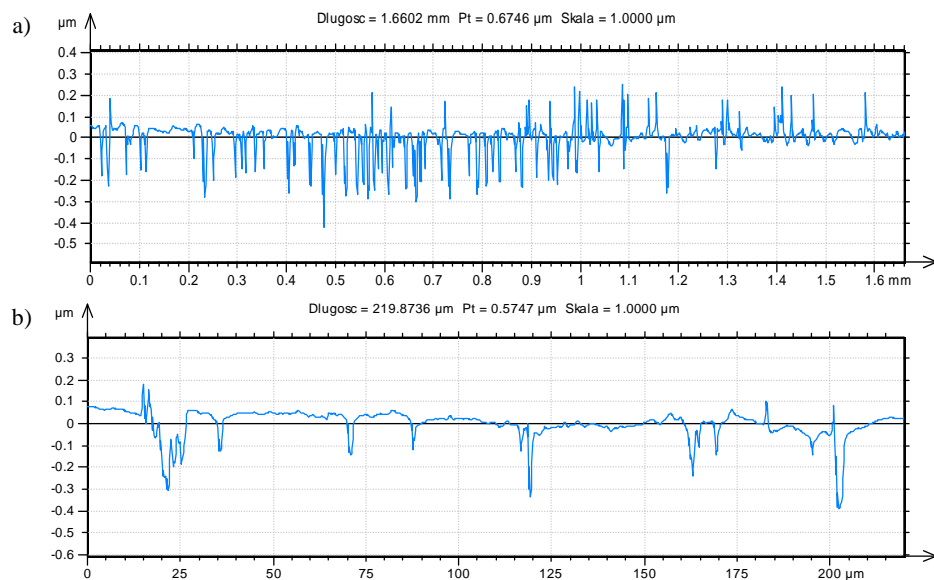
Fig.1. SEM: a) cross section of the a-C:H coating, b) EDS analysis

(Rys. 1 b) wykazała, że warstwę między podłożem a powłoką diamentopodobną stanowił chrom, który zapewnił dobrą adhezję do podłoża [L. 2].



Rys. 2. Topografia powierzchni tarczy: a) ze stali HS6-5-2C, b) ze stali HS6-5-2C z powłoką a-C:H

Fig. 2. The surface topography disc: a) made of HS6-5-2C, b) disc made of HS6-5-2C with a-C:H coating

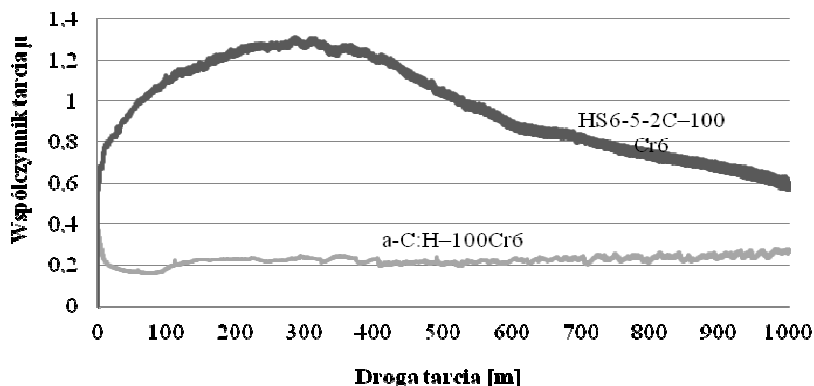


Rys. 3. Profil powierzchni tarczy: a) ze stali HS6-5-2C, b) ze stali HS6-5-2C z powłoką a-C:H

Fig. 3. The roughness profile disc: a) made of HS6-5-2C, b) disc made of HS6-5-2C with a-C:H coating

Na Rys. 2 i 3 przedstawiono topografię oraz profil chropowatości powierzchni tarczy bez i z powłoką a-C:H.

Pomiary mikrotwardości wykazały, że mikrotwardość podłoża wynosiła 750 HV, a powłoki a-C:H 1910 HV.

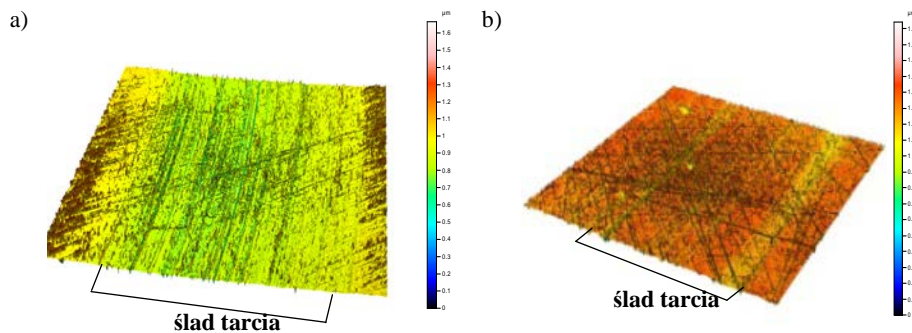


Rys. 4. Współczynniki tarcia ze smarowaniem cieczą chłodząco-smarującą
 Fig. 4. Friction coefficients for friction with lubrication cutting fluid

Współczynniki tarcia zarejestrowane podczas badań z użyciem cieczy chłodząco-smarującej (CCS) o stężeniu 5% dla skojarzenia stal HS6-5-2C– stal 100Cr6 oraz powłoka a-C:H–stal 100Cr6 przedstawiono na **Rys. 4**.

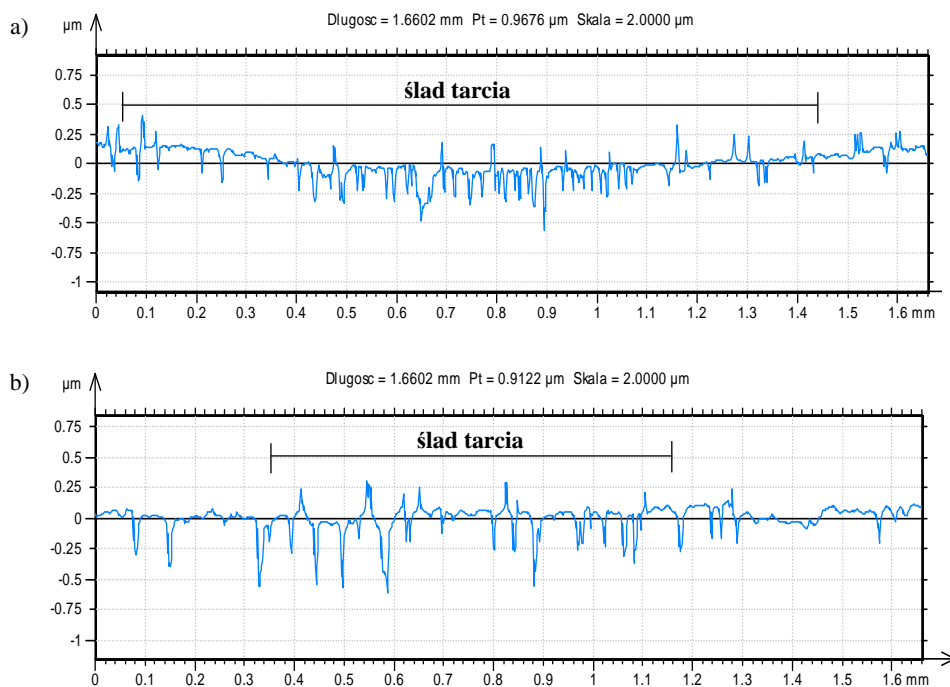
Przy zastosowaniu badanej cieczy obróbkowej dla skojarzenia stal HS6-5-2C– stal 100Cr6 współczynnik tarcia wzrastał gwałtownie na drodze tarcia od $S = 0$ m do $S = 9$ m do wartości $\mu \cong 0,75$. Później wzrastał łagodniej i na drodze tarcia $S = 300$ m wyniósł $\mu \cong 1,23$. Po czym malał do końca testu osiągając wartość $\mu \cong 0,62$. Natomiast dla skojarzenia powłoka a-C:H–stal 100Cr6 współczynnik tarcia μ na początku testu wzrósł do wartości $\mu \cong 0,4$, a następnie malał osiągając poziom $\mu \cong 0,17$ na drodze tarcia $S = 100$ m. Do końca trwania testu współczynnik tarcia stopniowo wzrastał i w końcowej fazie testu wyniósł $\mu \cong 0,27$. W wyniku zastosowania cieczy chłodząco-smarującej zawierającej 5% asparginianu cynku dla skojarzenia z powłoką diamentopodobną zaobserwowano bardziej ustabilizowany charakter krzywej obrazującej współczynnik tarcia. Ponadto był on w skojarzeniu z powłoką diamentopodobną zdecydowanie mniejszy niż dla skojarzenia bez pokrycia. Mniejsze zużycie masowe odnotowano dla tarczy z powłoką a-C:H, a większe dla tarczy ze stali HS6-5-2C (SW7M).

Na **Rys. 5–9** przedstawiono strukturę geometryczną powierzchni tarcz oraz kul po testach tribologicznych dla badanych skojarzeń tarczowych.



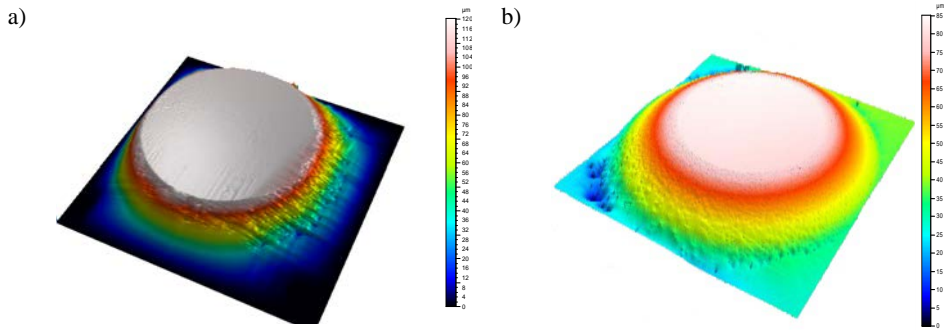
Rys. 5. Topografia powierzchni tarczy: a) ze stali HS6-5-2C, b) ze stali HS6-5-2C z powłoką a-C:H współpracującą z kulą ze stali 100Cr6

Fig. 5. The surface topography disc: a) made of HS6-5-2C, b) disc made of HS6-5-2C with a-C:H coating cooperative with ball made of 100Cr6 steel



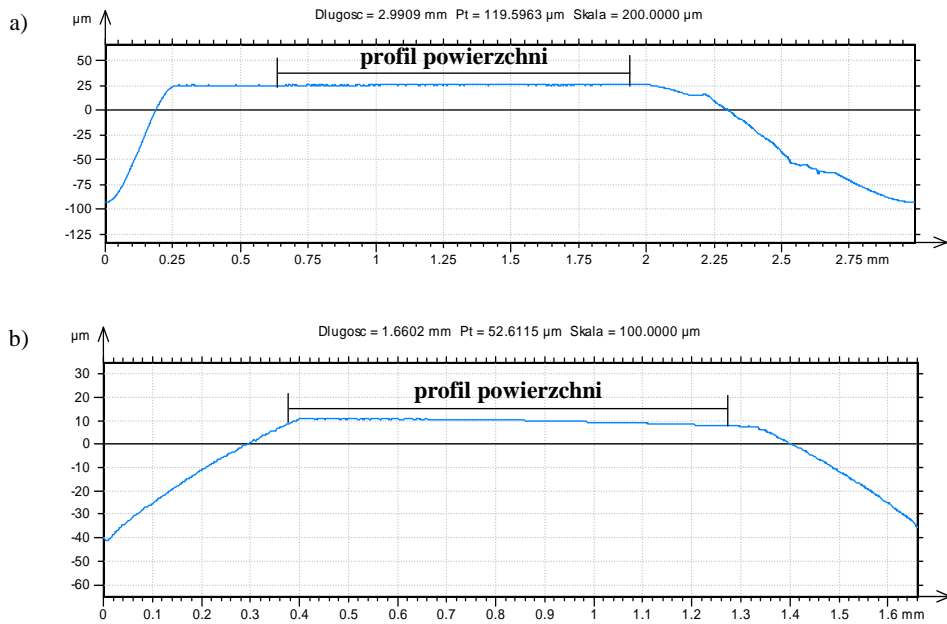
Rys. 6. Profil powierzchni tarczy: a) ze stali HS6-5-2C, b) ze stali HS6-5-2C z powłoką a-C:H współpracującą z kulą ze stali 100Cr6

Fig. 6. The roughness profile disc: a) made of HS6-5-2C, b) disc made of HS6-5-2C with a-C:H coating cooperative with ball made of 100Cr6 steel



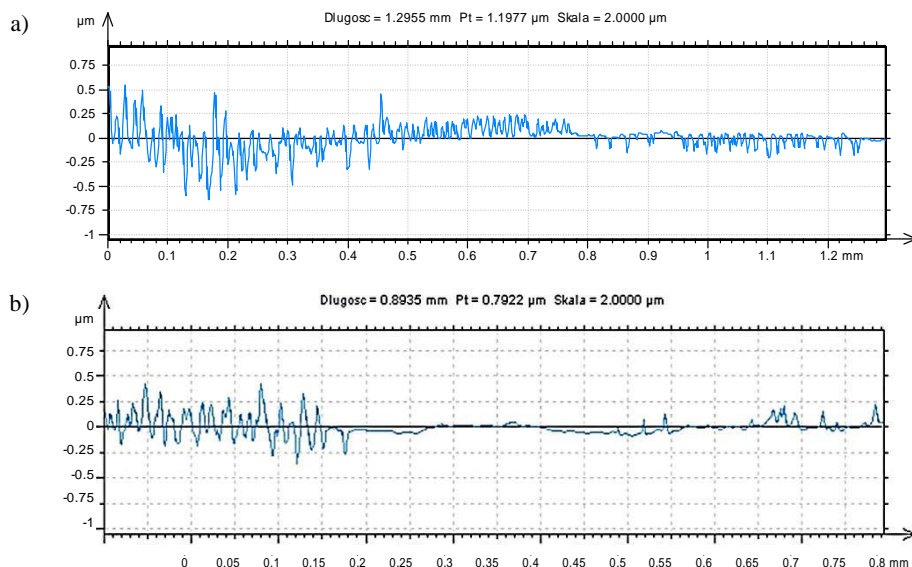
Rys. 7. Topografia powierzchni kuli ze stali 100Cr6 współpracującej z tarczą: a) ze stali HS6-5-2C, b) ze stali HS6-5-2C z powłoką a-C:H

Fig. 7. The surface topography ball made of 100Cr6 steel cooperative with disc: a) made of HS6-5-2C, b) made of HS6-5-2C with a-C:H coating



Rys. 8. Profil kształtu kuli ze stali 100Cr6 współpracującej z tarczą: a) ze stali HS6-5-2C, b) ze stali HS6-5-2C z powłoką a-C:H

Fig. 8. The shape profile ball made of 100Cr6 steel cooperative with disc: a) made of HS6-5-2C, b) made of HS6-5-2C with a-C:H coating



Rys. 9. Profil powierzchni kuli ze stali 100Cr6 współpracującej z tarczą: a) ze stali HS6-5-2C, b) ze stali HS6-5-2C z powłoką a-C:H

Fig. 9. The roughness profile ball made of 100Cr6 steel cooperative with disc: a) made of HS6-5-2C, b) made of HS6-5-2C with a-C:H coating

Z analizy porównawczej profilów chropowatości sporządzonych dla tarcz po testach tribologicznych wynika, że dla tarczy ze stali HS6-5-2C (SW7M) w skojarzeniu ze stalową kulą zaobserwowano zużycie w postaci wgłębienia o wysokości ok. 25 μm . Natomiast na tarczy z powłoką a-C:H po teście tribologicznym zaobserwowano niewielkie żłobienia. Oznacza to, że powłoka a-C:H jest bardziej odporna na zużywanie. Porównując profile kształtu kul (**Rys. 8a i 8b**), mniejszy promień wytarcia koła ograniczającego odcinek kuli o ok. 50% oraz gładszą powierzchnię (**Rys. 9a i 9b**) odnotowano w skojarzeniu z powłoką a-C:H niż w skojarzeniu bez powłoki.

W **Tabeli 1** przedstawiono najważniejsze parametry chropowatości kul i tarcz przed oraz po testach tribologicznych.

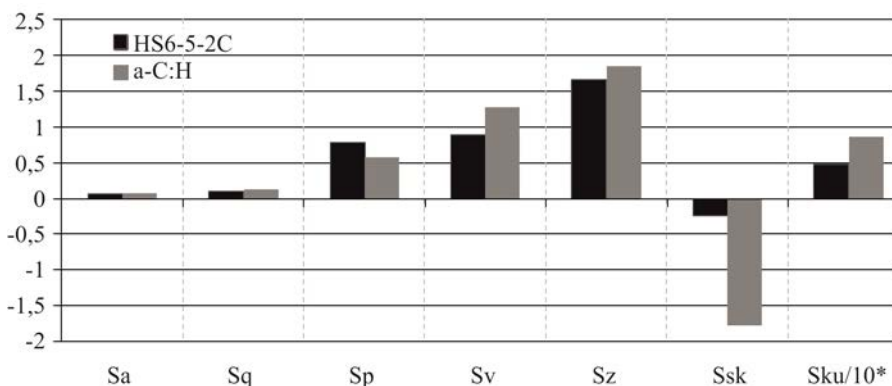
Diagramy na **Rys. 10** przedstawiają parametry chropowatości tarcz ze stali HS6-5-2C (SW7M) oraz z naniesioną powłoką a-C:H po testach tribologicznych. Największe rozrzuty wysokości zaobserwowano dla parametrów amplitudowych: Ssk – współczynnika skośności powierzchni (asymetrii) i Sku – współczynnika nachylenia powierzchni. Parametry te są wrażliwe na charakterystyczne wzniesienia oraz wgłębienia, a także defekty. Wartości parametrów Ssk w przypadku tarcz po testach tribologicznych mają wartości ujemne, świadczy to o płaskowyżowym ukształtowaniu ich powierzchni. Natomiast parametr Sku – kurtoza jest miarą smukłości krzywej rozkładu rzędnych zwaną

Tabela 1. Parametry chropowatości powierzchni tarcz – stal HS6-5-2C i kul – stal 100Cr6 oraz tarcz – powłoka a-C:H i kul – stal 100Cr6

Table 1. Surface roughness parameters of discs – a-C:H coating and balls – 100Cr6 steel and discs – HS6-5-2C steel and balls – 100Cr6 steel

Parametry chropowatości powierzchni			Sa	Sq	Sp	Sv	Sz	Ssk	Sku
			μm	μm	μm	μm	μm	-	-
Nazwa									
Przed	HS6-5-2C	Tarcza	0,04	0,07	0,84	0,62	1,45	-1,03	8,94
	100Cr6	Kula	0,10	0,13	0,32	1,41	1,74	-1,11	4,75
	a-C:H	Tarcza	0,04	0,06	0,19	1,16	1,35	-3,26	21,7
	100Cr6	Kula	0,10	0,13	0,32	1,41	1,74	-1,11	4,75
Po	HS6-5-2C	Tarcza	0,07	0,10	1,78	1,88	,66	-0,24	4,83
	100Cr6	Kula	0,09	0,14	1,62	0,77	2,40	0,93	11,06
	a-C:H	Tarcza	0,08	0,12	0,57	1,27	1,84	-1,78	8,58
	100Cr6	Kula	0,06	0,08	1,11	0,71	1,83	0,50	9,37

także współczynnikiem skupienia. Dla normalnego rozkładu rzędnych $Sku = 3$. Uzyskane wartości kurtozy świadczą o tym, że rozkłady rzędnych dla obu tarcz nie są zbliżone do rozkładu normalnego. Na wykresie $Sku/10^*$ oznacza wartość parametru podzieloną przez 10.



Rys. 10. Parametry chropowatości tarcz – HS6-5-2C oraz z powłoką a-C:H przed i po teście tribologicznym

Fig. 10. Surface roughness parameters of discs – HS6-5-2C and with a-C:H coating before and after tribological test

WNIOSKI

Obszar badawczy obejmujący zagadnienia dotyczące powłok diamentopodobnych oraz cieczy obróbkowych stale rozwija się i stanowi nowoczesne podejście do materiałów stosowanych w systemach tribologicznych. Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Analizy składu chemicznego EDS wykazały zgodność budowy powłok z zakładaną podczas procesów ich wytwarzania.
2. Pomiary mikrotwardości wykazały, że w wyniku zastosowania powłoki DLC twardość wzrosła ponad 2,5-krotnie.
3. Analizy topografii powierzchni przeprowadzone za pomocą profilometru optycznego pokazały, że powłoka typu a-C:H odznacza się lepszymi parametrami struktury geometrycznej powierzchni w porównaniu ze stalą. Na badanej powłoce DLC po testach tarciovych powstały mniejsze złożenia oraz ślad po tarceniu. Natomiast kula po teście tribologicznym z powłoką a-C:H posiada mniejszy promień wytarcia oraz gładszą powierzchnię.
4. Przeprowadzone badania dowiodły, że powłoki diamentopodobne osadzone na elementach stalowych narażonych na zużywanie tribologiczne doskonale spełniają funkcje ochronne.
5. Wymienione właściwości są dodatkowo intensyfikowane poprzez wprowadzenie do systemu tribologicznego substancji smarujących w postaci biodegradowalnych cieczy obróbkowych.
6. Użyty do badań płyn chłodząco-smarujący zawierający asparginian cynku zapewnia stabilną pracę systemu tribologicznego i jest bezpieczny dla operatora oraz środowiska.

LITERATURA

1. Folea M., Roman A., Lupulescu N. B.: An overview of DLC coatings on cutting tools performance. Scientific papers. Academic journal of manufacturing engineering, Vol. 8, Issue 3/2010, s. 30–36.
2. Madej M., Marczevska-Boczkowska K., Ozimina D.: Wpływ wolframu na odporność powłok diamentopodobnych stosowanych w przemyśle chemicznym, *Przemysł Chemiczny*, 93/4, 2014, s. 505–505.
3. Vengudusamy B., Grafl A., Preinfalk K.: Tribological properties of hydrogenated amorphous carbon under dry and lubricated conditions, *Diamond & Related Materials* 41, 2014, s. 53–64.
4. Ozimina D., Madej M., Kowalczyk J., Suchanek J., Taticzek F., Kolarikova M.: Zużycie powłok diamentopodobnych w zależności od kompozycji powłokowej i materiałów pary trącej, *Tribologia*, 2012, Nr 3, s. 157–166.
5. Madej M.: Właściwości systemów tribologicznych z powłokami diamentopodobnymi, M46, Wyd. PŚk, Kielce 2013.
6. Ozimina D.: Eksploatacja systemów tribologicznych. Tom I. Znaczenie tribologii w eksploatacji obiektów technicznych M48, Wyd. PŚk, Kielce 2013.

7. Klocke F.: Manufacturing Processes 1, Springer, Verlag Berlin Heidelberg 2011, Chapter 4 Cutting Tool Materials and Tools, s. 95–97.
8. Miko E., Nowakowski Ł.: Pomiar minimalnej grubości warstwy skrawanej dla procesu frezowania czołowego, *Mechanik*, 2013, Nr 7, s. 521–525.
9. Smith G.T.: Cutting Tool Technology. Industrial Handbook. Springer, London 2008.
10. Astakhov V.P. i Joksch S.: Metalworking fluids (MWFs) for cutting and grinding. Fundamentals and recent advances. WP, UK, 2012.
11. Dixit, U.S., Sarma, D.K., Davim, J.P.: Environmentally Friendly Machining, Springer, London 2012.
12. Adamczak S.: Pomiar geometrycznych powierzchni. Zarysy kształtu, falistość i chropowatość, WNT, Warszawa 2008, s. 151–196.

Summary

This paper presents the tribological results of diamond-like carbon DLC a type of a-C:H coating deposited on SW7M steel using the technique of chemical vapour deposition CVD. An observation of the coating structure was carried out using a scanning electron microscope SEM JSM-7100F, and its hardness was measured using Matsuzawa hardness tester. Analysis of the geometric structure of the surface a-C:H coating before and after tribological tests were performed with optical profilometer (Talysurf CCI Lite). The tribological tests were performed using a T-01 M tester working in combination a ball-on-disk in sliding movement. Tests were carried out under friction with lubrication, using a cutting fluid containing the improved additive zinc aspartate. Studies have shown that cutting fluid influenced the formation of anti-wear surface layers, which are secured against direct contact of rubbing surfaces. This had the effect of reducing the resistance movement and provided protection against corrosion during test.