

Jan BUJAK*

WŁAŚCIWOŚCI NISKOTARCIOWYCH POWŁOK WĘGLOWYCH TYPU a-C OSADZANYCH METODĄ PLD

THE PROPERTIES OF a-C LOW FRICTION COATINGS DEPOSITED BY PLD METHOD

Słowa kluczowe:

metoda PLD, powłoki a-C, struktura i morfologia powłok, skład fazowy, współczynnik tarcia

Key-words:

PLD method, a-C coatings, coating structure and morphology, phase composition, friction coefficient

Streszczenie

W pracy zaprezentowano wyniki badań właściwości powłok a-C osadzonych metodą PLD. W ramach wykonanych badań określono wpływ zastosowanej gazowej atmosfery do realizacji procesu osadzania powłok

* Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, ul. Pułaskiego 6/10, tel. (048) 36-442-41, fax (48) 36-447-65.

węglowych na ich skład fazowy, budowę strukturalną, morfologię powierzchni oraz współczynnik tarcia. Uzyskane rezultaty badań wyraźnie wskazują, że atmosfera gazowa użyta do realizacji procesu osadzania jest ważnym parametrem wpływającym na właściwości tribologiczne osadzanych powłok a-C. Powłoka a-C osadzona w atmosferze acetyleny charakteryzowała się niższym współczynnikiem tarcia w porównaniu z powłoką a-C osadzoną w atmosferze argonu. Analiza wyników badań wykazała również, iż niskie wartości współczynników tarcia zarejestrowane dla powłok a-C, osadzanych techniką PLD, spowodowane są obecnością grafitu w ich składzie fazowym. Dobre właściwości tarciove powłok a-C wskazują na potencjalne możliwości wykorzystywania ich w charakterze niskotarciowych powłok, w zastosowaniach na drobnych elementach mechanicznych.

WPROWADZENIE

Technologia osadzania powłok z zastosowaniem promieniowania laserowego, zwana metodą PLD (*Pulsed Laser Deposition – osadzanie laserem impulsowym*), należy do grupy nowoczesnych technik, umożliwiających wytwarzanie wielu nowych materiałów powłokowych, które wykorzystywane są nie tylko w elektronice [L. 1–4], ale również w tribologii [L. 5–7], medycynie [L. 8, 9] oraz nanotechnologii [L. 10, 11]. Spośród powłok tribologicznych osadzanych tą metodą szczególną grupę stanowią niskotarciowe, diamentopodobne powłoki węglowe DLC (*Diamond-Like Carbon Coatings*). Do realizacji procesu osadzania powłok DLC metodą PLD wykorzystywana jest zogniskowana wiązka impulsowego promieniowania laserowego, która padając na kolejne miejsca tarczy, wykonanej np. z grafitu, generuje proces jej odparowania, zwany ablacją laserową. W wyniku naświetlania promieniowaniem laserowym umieszczonej w komorze próżniowej tarczy wytwarzany jest silnie ukierunkowany strumień wysokozjonizowanej plazmy, utworzony z atomów i jonów odparowywanego materiału. W strumieniu plazmowym materiał tarczy przenoszony jest na podłoże, gdzie kondensuje w postaci cienkiej powłoki [L. 12]. Powłoki węglowe DLC osadzone z zastosowaniem metody PLD w większości przypadków są mieszaniną dwóch frakcji drobnokryształicznego węgla, tj. frakcji atomów z hybrydyzacją elektronów walencyjnych typu σsp^3 , stanowiącą podstawowy poziom dla struktury diamentu oraz frakcji atomów o hybrydyzacji elektronów σsp^2 , charakterystycz-

nej dla struktury czystego grafitu. Procesy osadzania powłok węglowych techniką PLD mogą być realizowane zarówno w warunkach wysokiej próżni, jak również w obecności gazowych atmosfer roboczych, w warunkach obniżonego ciśnienia [L. 13, 14]. Prezentowane w pracach [L. 6, 13, 15, 16] wyniki badań wyraźnie wskazują, że przeprowadzenie procesów osadzania powłok z wykorzystaniem ablacji laserowej grafitu w obecności obojętnych atmosfer gazowych wytworzonych z: tlenu, wodoru, argonu, helu, acetyleny prowadzi do wytworzenia powłok amorficznego węgla typu a-C lub a-C:H, z odpowiednio wysokim udziałem diamentowej frakcji węglowej o wiązaniach sp³.

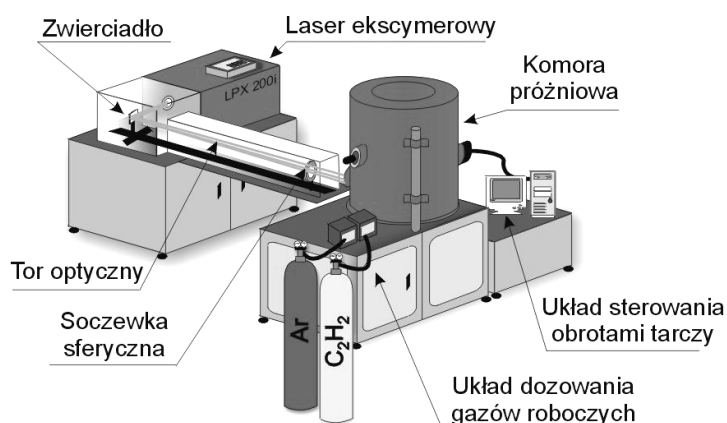
Obecnie tego typu powłoki węglowe, zaliczane do grupy powłok DLC [L. 17], dzięki takim właściwościom, jak: niskie wartości współczynnika tarcia [L. 18] oraz wysoka twardość [L. 6, 19, 20] znajdują coraz szersze zastosowanie w charakterze niskotarciowych powłok przeciwzużyciowych, zwiększających między innymi trwałość i niezawodność podstawowych elementów konstrukcyjnych silników spalinowych (zawory, elementy aparatury wtryskowej, pierścienie tłokowe) [L. 21, 22].

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Metodyka osadzania powłok

Procesy osadzania powłok węglowych metodą PLD zrealizowano na stanowisku próżniowym przedstawionym na Rys. 1, z zastosowaniem dwóch atmosfer gazowych, tj.: atmosfery argonu o czystości 6,0 oraz atmosfery acetyleny o czystości 2,5. Procesy ablacji laserowej przeprowadzono, przy ciśnieniu w komorze $3,5 \div 7,0 \times 10^{-3}$ mbar, naświetlając obracające się tarcze grafitowe (o czystości 99,5%), wiązką promieniowania laserowego o energii $E = 480$ mJ i częstotliwości repetycji impulsów $\nu = 10$ Hz. Wiązkę promieniowania laserowego ogniskowano na obszarze tarczy o wymiarach $4,3 \times 1,4$ mm², co umożliwiło uzyskanie gęstości energii naświetlania $F = 8,0$ J/cm². Powłoki węglowe osadzano na zimnych podłożach (w temperaturze otoczenia ok. 25°C), wykonanych z żelaza ARMCO, w postaci krążków o średnicy 25 mm i grubości 10 mm, usytuowanych w płaszczyźnie równoległej do tarczy w odległości 40 mm.

Przed procesem osadzania powłok, powierzchnie podłoży przeznaczone do pokrywania polerowano na polerze metalograficznej do uzyskania chropowatości ok. $R_a = 0,005$ μm, a następnie myto i odtłuszczano w czystym trójchloroetylenie (TRI).



Rys. 1. Stanowisko badawcze do osadzania powłok węglowych metodą PLD

Fig. 1. The research unit for deposition of PLD carbon coatings

Metodyka badań

Badania składu fazowego powłok wykonano metodą spektroskopii fotoelektronów XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) z użyciem aparatury firmy VSW (Vacuum Systems Workshop Ltd. England).

Morfologię powierzchni osadzonych powłok badano na mikroskopie skaningowym S-3500N firmy HITACHI, prowadząc obserwacje powierzchni i przekrojów poprzecznych powłok oraz analizując przestrzenne obrazy powierzchni powłok zarejestrowane z użyciem mikroskopu sił się atomowych AFM Q-Scope 250 firmy Quesant Instrument Corporation.

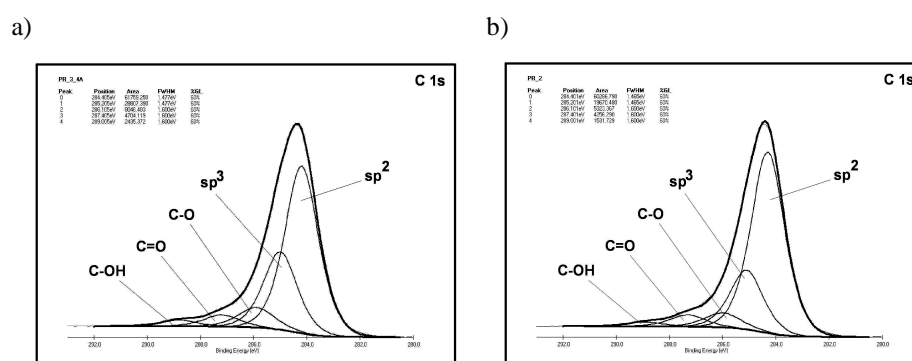
Pomiary chropowatości powierzchni powłok przeprowadzono na profilometrze HOMMEL TESTER T 2000 na odcinku pomiarowym $L_t = 4,8$ mm. Strukturę geometryczną powierzchni analizowano przez porównanie wartości liczbowych parametrów R_a i R_z .

Pomiary współczynnika tarcia wykonano na scratch – testerze REVETEST firmy CESM stosując skojarzenie badana powłoka węglowa–kulka stalowa (stal 100Cr6), przy stałym obciążeniu 5 N, w warunkach tarcia suchego.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Analiza składu fazowego powłok przeprowadzona metodą XPS (**Rys. 2**) wykazała, iż w obydwu wytworzonych powłokach rejestrowane są inten-

sywne piki, pochodzące od faz węglowych, występujących w dwóch odmianach polimorficznych: fazy diamentowej z hybrydyzacją elektronów walencyjnych sp^3 (energia wiązań $E = 285,4$ eV) oraz fazy grafitowej z hybrydyzacją elektronów walencyjnych sp^2 i (energia wiązań $E = 284,4$ eV). Ponadto na spektrogramach widoczne są piki o niskiej intensywności pochodzące od wiązań związków węgla z tlenem oraz z wodorem i tlenem. Niska intensywność tych pików może sugerować, że pochodzą one od resztkowych zanieczyszczeń gazowych zaadsorbowanych na powierzchni powłok w efekcie ich kontaktu z atmosferą otoczenia [L. 18] oraz atomów wbudowanych w powłokę podczas procesu jej osadzania, pochodzących z gazowych zanieczyszczeń występujących w komorze próżniowej.



Rys. 2. Analizy spektralne XPS powłok węglowych osadzonych: a) w atmosferze roboczej argonu przy ciśnieniu $p = 3,5 \times 10^{-3}$ mbar, b) w atmosferze acetyleny przy ciśnieniu $p = 7,0 \times 10^{-3}$ mbar

Fig. 2. The XPS spectra for carbon coatings deposited in the atmosphere of: a) argon, $p = 3.5 \times 10^{-3}$ mbar, b) acetylene $p = 7.0 \times 10^{-3}$ mbar

Wyniki badań składu fazowego wykazują również, że wzajemny procentowy udział frakcji węgla z wiązaniami typu sp^3 lub sp^2 w osadzonych powłokach węglowych zależy od zastosowanej do realizacji procesu PLD atmosfery gazowej (**Tabela 1**).

W porównaniu z powłokami osadzonymi przy zastosowaniu atmosfery argonowej, powłoki węglowe wytwarzane w atmosferze acetyleny wyróżniają się wyższym udziałem frakcji grafitowej (o hybrydyzacji elektronów sp^2). Zarejestrowany niezbyt wysoki poziom zawartości fazy diamentowej z wiązaniami sp^3 w obydwu badanych powłokach węglowych dobrze koreluje z wynikami przedstawionymi przez Lacknera

i współpracowników w pracy [L. 6] oraz pozwala na identyfikację osadzonego materiału powłokowego jako amorficznego węgla typu a-C.

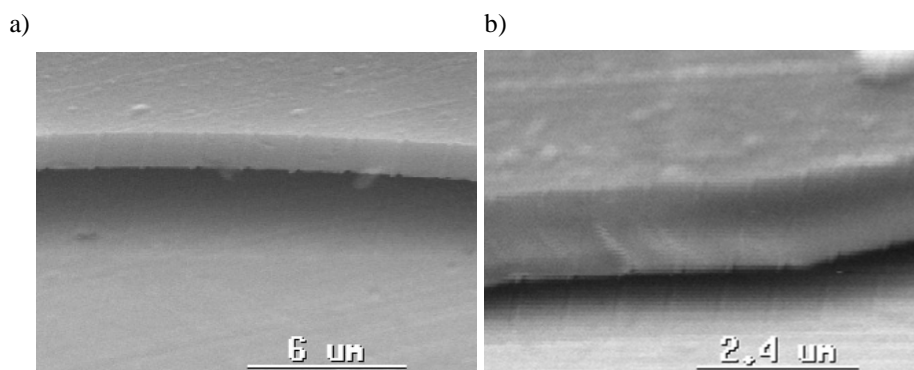
Tabela 1. Wpływ atmosfery roboczej na skład fazowy powłok DLC

Table 1. The effect of the working atmosphere on phase composition of DLC coatings

| Typ powłoki | Rodzaj atmosfery roboczej procesu PLD | Udział procentowy frakcji: | | Stosunek intensywności pików I(D)/I(G) |
|-------------------------|---------------------------------------|--|---|--|
| | | diamentowej z wiązaniami sp ³ | grafitowej z wiązaniami sp ² | |
| a-C _{argon} | Argon | 33% | 67% | 0,47 |
| a-C _{acetylen} | Acetylen | 25% | 75% | 0,33 |

Mikrofotografie powierzchni oraz przekrojów poprzecznych powłok węglowych, osadzonych w atmosferach argonu lub acetylenu, zaprezentowano na **Rysunku 3**. Na przedstawionych mikrofotografiach wyraźnie widać, że powłoki węglowe wytworzone metodą PLD w obydwu atmosferach gazowych, tj. argonu i acetylenu, charakteryzują się zbliżoną do amorficznej, drobnoziarnistą strukturą, o wysokim stopniu jednorodności oraz niewielkim udziałem defektów powierzchniowych i porównywalną grubością ok. 1,2 μm.

Wysoką jakość powierzchni powłok, osadzanych metodą PLD, w pełni potwierdzają rezultaty przeprowadzonych pomiarów parametrów chropowatości (**Tabela 2**), jak również zarejestrowane przestrzenne obrazy ich powierzchni (**Rys. 4**).

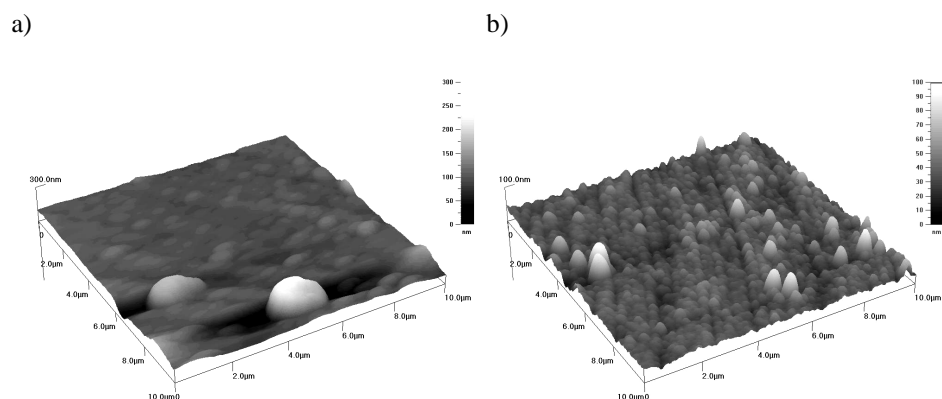


Rys. 3. Mikrofotografie SEM powierzchni i przekrojów poprzecznych powłok węglowych osadzonych: a) w atmosferze argonu, b) w atmosferze acetylenu

Fig. 3. SEM images from the investigated coatings deposited in the atmosphere of: a) argon, b) acetylene

Tabela 2. Parametry chropowości powłok węglowych wytworzonych metodą PLD
 Table 2. Roughness parameters of carbon coatings deposited by PLD method

| Typ powłoki | Wartość parametru R_a [μm] | Wartość parametru R_z [μm] |
|-------------------------|--|--|
| a-C _{argon} | 0,003 | 0,24 |
| a-C _{acetylen} | 0,001 | 0,16 |



Rys. 4. Przestrzenne obrazy powierzchni AFM powłok węglowych osadzonych:
 a) w atmosferze argonu, b) w atmosferze acetyleny

Fig. 4. 3D AFM images for carbon coatings deposited in the atmosphere of:
 a) argon, b) acetylene

Przeprowadzone pomiary współczynnika tarcia przy współpracy powłoki ze stalą łożyskową w warunkach tarcia suchego wykazały, że obydwie badane powłoki a-C cechują się niskimi, lecz zróżnicowanymi wartościami tego parametru (**Rys. 5**).

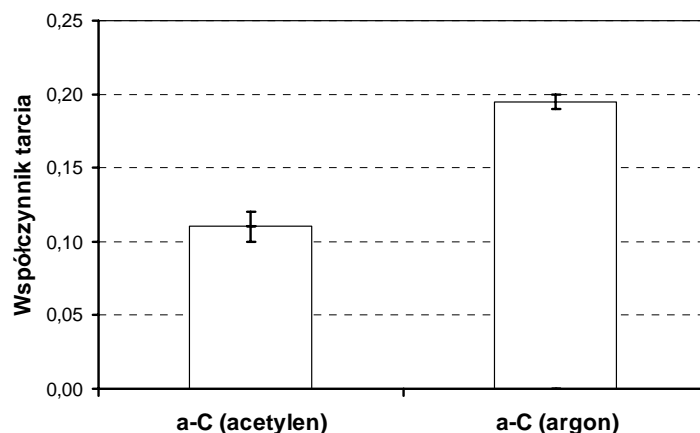
Wyznaczone wartości współczynnika tarcia dla powłoki osadzonej w atmosferze acetylenowej mieściły się w przedziale $0,10 \div 0,12$, zaś dla powłoki wytworzonej w gazowej atmosferze argonu w zakresie $0,19 \div 0,20$.

Przedstawione w pracach [**L. 23–25**] wyniki badań wskazują, że niskie wartości współczynnika tarcia, notowane dla węglowych powłok należących do grupy DLC, spowodowane są obecnością:

- grafitu (znajdującego w składzie fazowym powłoki lub powstającego podczas procesu tarcia w efekcie przemiany dyfuzyjnej fazy diamentowej), który dzięki występowaniu w jego strukturze niskich, między-

płaszczyznowych naprężeń ścinających, pełni w badanym skojarzeniu powłoka węglowa–stal rolę smaru,

- warstewki atomów wodoru w miejscu styku powłoki z przeciwpróbką (zaadsorbowanych z otoczenia lub dyfundujących z wnętrza powłoki na jej powierzchnię), wywołujących obniżenie powierzchniowej aktywności chemicznej powłoki i ograniczenie procesów adhezyjnych w mechanizmie zużywania się powłoki.



Rys. 5. Współczynnik tarcia dla powłok a-C wytworzonych metodą PLD w atmosferze acetylenu lub argonu

Fig. 5. Friction coefficient for a-C coatings deposited by PLD method in the argon or acetylene atmosphere

Uwzględniając powyżej przedstawione wyniki można stwierdzić, że przyczyną występującego zróżnicowania we właściwościach tarciovych badanych powłok a-C jest zróżnicowany udział grafitu w ich składzie fazowym. Niższe wartości współczynnika tarcia dla powłoki węglowej osadzonej w atmosferze acetylenu spowodowane są wyższą zawartością fazy grafitowej w jej składzie fazowym. Ponadto na obniżenie wartości tego parametru może również wpływać zarejestrowana dla tego rodzaju powłoki niższa chropowatość powierzchni.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że wykorzystanie metody PLD do realizacji procesu osadzania powłok umożliwia, dzięki zastosowaniu różnych atmosfer gazowych, wytworzenie niskotarciowych powłok DLC

typu a-C, o zróżnicowanych wartościach współczynnika tarcia. Powłoki te charakteryzują się dużą jednorodnością struktury, małym stopniem zdefektowania, wysoką gładkością powierzchni. Na podstawie wykonanej analizy wyników badań stwierdzono, że przyczyną zróżnicowania współczynnika tarcia powłok a-C w warunkach tarcia suchego, jest zróżnicowany udział grafitu w ich składzie fazowym. Ze względu na specyfikę procesu osadzania z użyciem impulsowego promieniowania laserowego (ograniczone rozmiary strefy osadzania) powłoki typu a-C, wytwarzane tą metodą, mogą być wykorzystane jako tribologiczne powłoki niskotarciowe do pokrywania drobnych elementów mechanicznych stosowanych np. w mechatronice.

LITERATURA

1. Hegde M.S.: Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) Vol. 113, No 6–7 (2001).
2. Shen J., Gai Z., Kirschner J.: Surface Science Reports 52 (2004) 203–205.
3. Shinriki H., Nakata M.: ITEE Trans. Elektron Devices 38 (3) (1991) 445.
4. Matsui M., Nagayoshi H., Muto G., Tanimoto S., Kuroiwa K., Tarui J.: J. Appl. Phys. 29 (1990) 62.
5. Kumar A., Inturi R.B, Vohra Y., Ekanayake U., Shu N., Kjendal D., Wathuhewa G., Barnard J.: MSR Proceeding Advanced Laser Processing of Materials, Vol. 397, (1996) 289.
6. Lackner J.M., Stotter C., Waldhause W., Ebner R., Lenz W., Beudl M.: Surf. Coat. Technol. 174–175 (2003) 402–407.
7. Rist O., Murray P.T.: Mater. Lett. 10 (1991) 323.
8. Serra P., Fernandez-Pradas J.M., Navarro J., Moranza J.L.: Appl. Phys. A69 (1999) 183.
9. Cotell C.M.: Appl. Surf. Sci. 69. (1993) 140.
10. Major B.: Ablacja i osadzanie laserem impulsowym Wyd. Nauk. Akapit Kraków 2002.
11. Ruff A.W., Kreider K.G.: Wear 203-204 (1997) 187.
12. Marquard C.L., Williams R.T., Nagel D.J.: Mater. Res. Soc. Symp. Mater. 38 (1985) 325.
13. Rusop M., Soga T., Jimbo T., Umeno M.: Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 427.
14. Yoshitake T., Nishiyama T., Nagayama K.: Diamond Rel. Mater. 9 (2000) 689–690.
15. Chen Z.Y., Zhao J.P., Yano T., Ooie T., Yoneda M., Sakakibara J.: Journal of Crystal Growth 226 (2001) 63.

16. Gloor S., Pimenov S.M., Obraztsova E.D., Lüthy W., Weber H.P.: *Diamond Rel. Mater.* 7 (1998) 610.
17. Kumar U., Ekanayake, Kapat J.S, *Surf. Coat. Technol.* 102 (1998) 114.
18. Tabbal M., Mérel P., Chaker M., El Khakani M.A., Herbert E.G., Lucas B.N., O'Hern M.E., *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 453-454.
19. Hauert R., *Tribology International* 37 (2004) 991-1003.
20. Voevodin A.A., Donley M.S., Zabinski J.S, Bultman J.E. *Surf. Coat. Technol.* 77, (1995) 534.
21. Tung S.C., Gao H., *Wear* 255 (2003) 1276-1285.
22. BOSH Research info. Issue 3/2001.
23. Liu Y., Erdemir A., Meletis E.I., *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 564
24. Paulmier C., Zaidi H., Nery H., Lee Huu T., Mathia T., *Surf. Coat. Technol.* 62 (1993) 570.
25. Perera Y., Schlaghecken G., Gottmann J., Klotzbücher T., Kreutz E.W., Poprawe R., *Latin A.M.: J. Met. Mat.* 21 (2001) 30-34.

Recenzent:
Piotr KULA

Summary

In the study the results of the investigations of the properties of a-C coatings deposited by the PLD method are presented. The effect of a gaseous atmosphere of the PLD deposition process on phase composition, structure, surface morphology and the coefficient of friction were investigated. Obtained results indicate that the PLD process atmosphere is an important factor influencing the a-C coating tribological behaviour. The coefficient of friction was lower for a-C coating deposited in an acetylene atmosphere than for a-C coating deposited in an argon atmosphere. It was shown that a low friction coefficient of a-C coatings deposited by the PLD method resulted from the presence of a graphite phase in their structure.

Good friction properties of the a-C coatings indicate numerous potential applications as a low friction film used for deposition on small machine components.