

Marcin KOT*, **Tomasz MOSKALEWICZ****, **Bogdan WENDLER*****,
Aleksandra CZYRSKA-FILEMONOWICZ**,
Wiesław RAKOWSKI*, **Sławomir ZIMOWSKI***

ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI MIKROMECHANICZNYCH I TRIBOLOGICZNYCH POWŁOK NANOKOMPOZYTOWYCH nc-WC/a-C I Nc-WC/a-C:H

ANALYSIS OF MICROMECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF nc-WC/a-C AND nc-WC/a-C:H NANOCOMPOSITE COATINGS

Słowa kluczowe:

powłoki nanokompozytowe, twardość, test zarysowania, zużycie

Key words:

nanocomposite coatings, hardness, scratch test, wear

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30, e-mail: kotmarc@imir.agh.edu.pl, zimowski@imir.agh.edu.pl.

** Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: tmoskale@agh.edu.pl, czyrska@agh.edu.pl.

*** Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź, tel. 42 631-22-65.

Streszczenie

W publikacji zostały zaprezentowane wyniki badań mikromechanicznych oraz tribologicznych powłok nc-WC/a-C i nc-WC/a-C:H osadzonych poprzez rozpylanie magnetronowe na nieutwardzonym i utwardzonym powierzchniowo tlenem stopie Ti6Al4V. Obie powłoki są zbudowane z nanocząstek różnych węglików wolframu WC o wielkości 2÷6 nm umieszczonych w amorficznej węglowej osnowie. Porównywano wpływ rodzaju osnowy węglowej – amorficznej (a:C) i amorficznej uwodornionej (a-C:H) oraz wpływ umocnienia podłoża przez utwardzenie tlenem na właściwości mikromechaniczne i tribologiczne układów z powłokami kompozytowymi. Twardość powłoki nc-WC/a-C wynosi 18,4 GPa, a powłoki nc-WC/a-C:H 14,1 GPa. Testy tribologiczne wykazały natomiast znacznie lepszą odporność na zużycie przez tarcie powłoki nc-WC/a-C:H niż powłoki nc-WC/a-C.

WSTĘP

Twarde powłoki ceramiczne są stosowane w większości przypadków w celu obniżenia oporów tarcia i ograniczenia zużycia. Przez wiele lat rozwój nowych powłok nakierowany był na uzyskiwanie coraz twardszych powłok, takich jak supertwarde powłoki c-BN, diamentopodobne czy diamentowe. Ciągły wzrost twardości wiązał się ze wzrostem sztywności powłoki, a twardości rzędu 50–80 GPa towarzyszyły wartości modułu Younga powyżej 600 GPa. Tak duże wartości modułu sprężystości powodują, że zmienia się zupełnie mechanizm przenoszenia obciążeń układu powłoka–podłoże. Obciążenia działające w styku skoncentrowanym są przy tak dużych sztywnościach powłok przenoszone przez niewielką powierzchnię powłoki, a towarzyszące im deformacje podłoża powodują dużą koncentrację naprężeń rozciągających w powłoce i ich pękanie. Wiele opracowań wskazuje, że zużycie układów powłoka–podłoże jest zależne nie tylko od twardości, ale ilorazu twardości H do modułu sprężystości E lub H^3/E^2 [L. 1]. Aby zwiększać te ilorazy, należy stosować powłoki o coraz większej twardości, ale i coraz mniejszym module sprężystości. Nową generacją powłok, które mogą spełniać takie założenia, są powłoki nanokompozytowe typu nc-MX/a-Osn, gdzie nc-MX oznacza nanokrystaliczne cząstki najczęściej węglików bądź azotków metali przejściowych, natomiast a-Osn oznacza amorficzną osnowę

(np. z amorficznego węgla bądź amorficznego azotku krzemu Si_3N_4). Charakteryzują się one dużą twardością, szerokim zakresem odkształceń sprężystych oraz niskim zużyciem [L. 2, 3].

MATERIAŁY BADANE

Badano powłoki nanokompozytowe zbudowane z ceramicznych nano-cząstek nc-WC osadzonych w amorficznej osnowie węglowej a-C oraz w amorficznej uwodornionej osnowie węglowej a-C:H. Powłoki osadzano poprzez rozpylanie magnetronowe. Jako podłoża stosowano: dwufazowy ($\alpha+\beta$) stop tytanu Ti6Al4V oraz stop Ti6Al4V poddany wcześniej obróbce utwardzającej atomami tlenu w plazmie wyładowania jarzeniowego przy temperaturze 1173 K w atmosferze $\text{Ar}+\text{O}_2$.

Badano następujące systemy powłoka–podłoże:

- powłoka nc-WC/a-C na stopie Ti6Al4V,
- powłoka nc-WC/a-C na utwardzonym tlenem stopie Ti6Al4V,
- powłoka nc-WC/a-C:H na utwardzonym tlenem stopie Ti6Al4V.

PRZEBIEG EKSPERYMENTU

Badania mikro/nanostruktury systemów powłoka–podłoże przeprowadzono z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) firmy JEOL JEM-2010 ARP. Cienkie folie z przekrojów poprzecznych próbek przygotowano za pomocą ścierniarki jonowej PIPS (ang. *Precision Ion Polishing System*) firmy GATAN. Identyfikację faz przeprowadzono metodą rentgenowskiej dyfrakcji opartej na geometrii stałego kąta padania (GIXRD), selektywnej dyfrakcji elektronów (SAED) i za pomocą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) [L. 5]. Dla badanych systemów mierzono twardość i moduł sprężystości metodą instrumentalną na urządzeniu Micro-Combi-Tester firmy CSM Instrument. Stosowano wgłębnik o geometrii Vickersa i obciążenia z zakresu 10–200 mN. Ze względu na małą grubość powłok do określenia twardości powłoki stosowano model podany przez Korsunskiego [L. 6], wg którego twardość powłoki można obliczyć z zależności:

$$H_M = H_S + \frac{H_P - H_S}{1 + k \cdot (RID)^C} \quad (1)$$

gdzie: H_M – twardość mierzona, H_P – twardość powłoki i H_S – twardość podłoża, h_{max} – maksymalna głębokość penetracji, t – grubość powłoki, $RID = h_{max}/t$ – względna głębokość penetracji. Współczynnik k oraz wykładnik c są dopasowywane poprzez aproksymacje wyników eksperymentu do postaci funkcji (1).

Przyczepność powłok do podłoża mierzono wykonując testy zarysowania. Stosowano węgelnik o geometrii Rockwella C o promieniu zaokrąglenia 0,2 mm i obciążenie od 0,01 do 30 N. Badania odporności warstw na zużycie przeprowadzono na tribometrze typu kula-tarcza w warunkach tarcia technicznie suchego. Stosowano kule z Al_2O_3 o średnicy 1 mm, nacisk $F_N = 1$ N, promień tarcia 5 mm, prędkość liniową 0,03 m/s i liczbę cykli 20000. Wskaźnik zużycia wyznaczono na podstawie pomiaru profilu poprzecznego ścieżki zużycia.

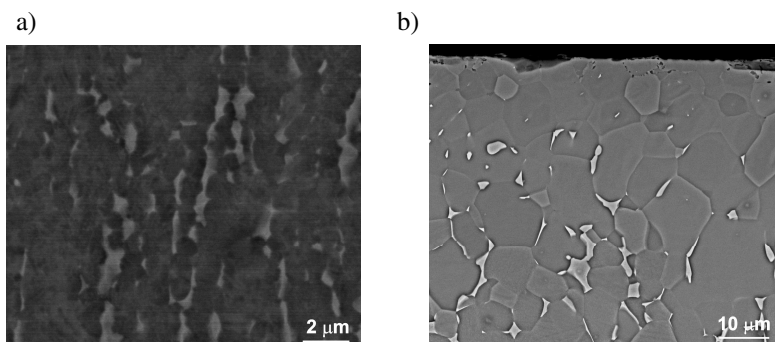
WYNIKI BADAŃ MIKROSTRUKTURY

Mikrostrukturę stopu Ti-6Al-4V w stanie dostawy obserwowaną za pomocą SEM przedstawiono na **Rys. 1a**. Stwierdzono, że stop jest zbudowany z wydłużonych ziaren fazy α (o strukturze heksagonalnej zwartej; HZ) o wielkości do ok. 2 μm oraz ziaren fazy β (o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej; RPC) o wielkości ok. 0,5 μm .

W wyniku obróbki utwardzającej tlenem mikrostruktura stopu uległa zmianie. Stwierdzono zmianę kształtu ziaren fazy α i β z wydłużonych na równoosiowe oraz rozrost ziaren (do ok. 15 μm dla fazy α oraz do ok. 5 μm dla fazy β). Zauważono, że w strefie przy powierzchni próbki nie występuje faza β (**Rys. 1b**). Ilość fazy β zwiększa się stopniowo w głąb materiału. Obszar o zmniejszonej ilości fazy β sięga na głębokość ok. 30 μm od powierzchni. Spowodowane jest to obecnością międzywęzłowych atomów tlenu, które dyfundując podczas obróbki od powierzchni w głąb materiału powodują stabilizację fazy α .

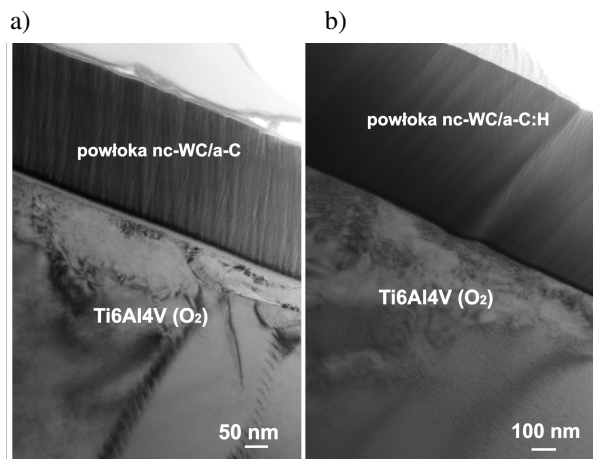
Badania mikronanostruktury powłok nc-WC/a-C oraz nc-WC/a-C:H (**Rys. 2**) na utwardzonym tlenem stopie Ti6Al4V wykonano za pomocą GIXRD i TEM. Grubość powłok nanokompozytowych nc-WC/a-C i nc-WC/a-C:H oszacowano z przekrojów poprzecznych próbek odpowiednio na ok. 300 nm i 670 nm. Pomiędzy materiałem podłoża a powłoką stwierdzono występowanie międzywarstwy W o grubości ok. 15 nm. Identyfikacja faz występujących w powłokach wykazała występowanie różnych węglików wolframu: WC (HZ), β -WC_{1-x} (o strukturze regularnej

ściennie centrowanej; RSC) i W_2C (o strukturze trygonalnej prymitywnej; TP) o wielkości $2\div 6$ nm. Szczegółowe opisy zastosowanej obróbki powierzchniowej i wyniki badań identyfikacji faz występujących w powłokach przedstawiono w pracach [L. 4, 5].



Rys. 1. Mikrostruktura stopu Ti6Al4V: a) w stanie dostawy (ciemne ziarna – faza α , jasne ziarna – faza β), b) po obróbce utwardzającej tlenem (ciemne ziarna – faza α , jasne ziarna – faza β). Obrazy SEM w elektronach wstecznie rozproszonych

Fig. 1. Microstructure of the Ti6Al4V alloy: a) baseline (dark grains- α phase, bright grains – β phase), b) oxygen hardened (dark grains- α phase, bright grains – β phase), SEM electron back scattered images

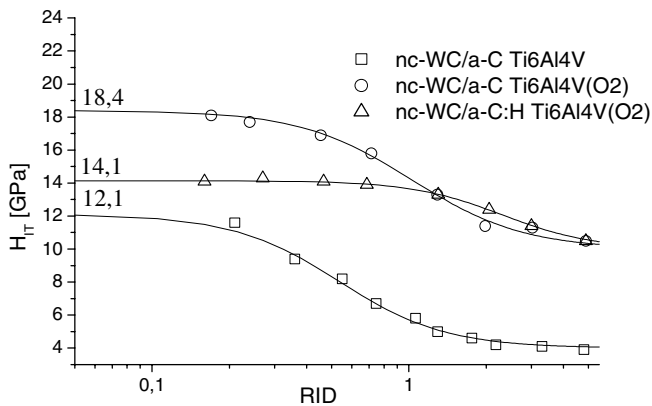


Rys. 2. Mikrostruktura powłok: a) nc-WC/a-C, b) nc-WC/a-C:H na utwardzonym tlenem stopie Ti6Al4V, TEM cienkie folie z przekroju poprzecznego

Fig. 2. Microstructure of the coatings: a) nc-WC/a-C, b) nc-WC/a-C:H on oxygen hardened Ti6Al4V alloy, TEM cross-section thin foils

WŁAŚCIWOŚCI MIKROMECHANICZNE

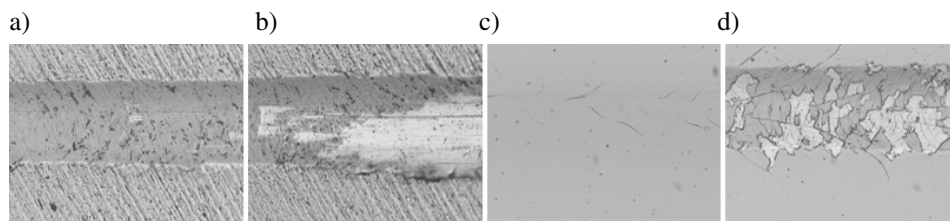
Zmiany twardości badanych systemów w funkcji względnej głębokości penetracji RID wraz z dopasowanymi krzywymi do wyników pomiarów przedstawiono na **Rys. 3**. Wyraźnie widoczna jest większa twardość powłoki nc-WC/a-C w stosunku do powłoki nc-WC/a-C:H (**Tabela 1**), wynikająca z większej twardości nieuwodornionej osnowy a-C niż uwodornionej a-C:H. Dla powłoki nc-WC/a-C osadzonej na nieutwardzonym stopie tytanu mierzona twardość jest znacznie niższa niż dla powłok na utwardzonym podłożu. Widoczny jest więc decydujący wpływ obróbki podłoża powodujący wzrost twardości stopu z 3,4 GPa w stanie dostawy do 10,6 GPa po obróbce utwardzającej tlenem.



Rys. 3. Zmiany twardości badanych systemów powłoka–podłoże w funkcji względnej głębokości penetracji RID

Fig. 3. Changes of hardness vs. relative penetration depth for tested coating–substrate systems

Na **Rys. 4** przedstawiono obrazy torów zarysowania przy obciążeniach odpowiadających parametrom L_{C1} i L_{C2} . Dla powłoki nc-WC/a-C na nieutwardzonym podłożu nie obserwowano pęknięć kohezyjnych (**Rys. 4a**) poprzedzających usuwanie powłoki przy obciążeniu 9 N (**Rys. 4b**). Dla tej samej powłoki, ale na utwardzonym podłożu pęknięcia kohezyjne pojawiały się przy obciążeniu ok. 3 N (**Rys. 4c**). Wzrost obciążenia do 17 N powodował usuwanie fragmentów powłoki z toru zarysowania (**Rys. 4d**). Podobnie wyglądał proces niszczenia systemu z powłoką nc-WC/a-C:H z zaznaczeniem, że obciążenie krytyczne, przy którym pojawiały się pęknięcia kohezyjne -5 N oraz adhezyjne -25 N, były wyższe niż dla powłoki nc-WC/a-C.



Rys. 4. Obrazy rys przy obciążeniach krytycznych: a) Ti6Al4V-nc-WC/a-C-3N, b) Ti6Al4V-nc-WC/a-C-9N, c) Ti6Al4V(O₂)-nc-WC/a-C-3N, d) Ti6Al4V(O₂)-nc-WC/a-C-17N

Fig. 4. Scratches under critical loads for the following substrate-coating systems: a) Ti6Al4V-nc-WC/a-C-3N, b) nc-WC/a-C-9N, c) Ti6Al4V(O₂)-nc-WC/a-C-3N, d) Ti6Al4V(O₂)-nc-WC/a-C-17N

Testy tribologiczne wykazały, że powłoka z uwodornioną osnową węglową nc-WC/a-C:H ma ponaddwukrotnie niższą wartość wskaźnika zużycia objętościowego W_V niż powłoka nc-WC/a-C (**Tabela 1**) pomimo niższej twardości. W skojarzeniu z kulą Al₂O₃ powłoki na utwardzonym podłożu charakteryzują się niskim współczynnikiem tarcia 0,1. Dla powłoki nc-WC/a-C osadzonej na bazowym stopie tytanu zużycie było prawie dwustukrotnie wyższe niż dla powłoki na utwardzonym podłożu. Właściwości mikromechaniczne i tribologiczne dla wszystkich badanych systemów zestawiono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Właściwości mikromechaniczne i tribologiczne badanych powłok

Table 1. Micromechanical and tribological properties of examined coatings

Powłoka-podłoże	H [GPa]	E _{IT} [GPa]	H _{IT} /E _{IT}	H _{IT} ³ /E _{IT} ²	L _{C1} [N]	L _{C2} [N]	W _V [mm ³ /Nm]	μ
nc-WC/a-C – Ti6Al4V	12,1	162	0,074	0,067	–	9	290·10 ⁻⁶	0,17
nc-WC/a-C-Ti6Al4V(O ₂)	18,4	225	0,082	0,123	3	17	1,54·10 ⁻⁶	0,1
nc-WC/a-C:H Ti6Al4V(O ₂)	14,1	169	0,083	0,098	5	25	0,62·10 ⁻⁶	0,11

H – twardość obliczona wg zależności (1), E_{IT} – indentacyjny moduł sprężystości, L_{C1} – obciążenie krytyczne powodujące pęknięcia kohezyjne, L_{C2} – obciążenie krytyczne powodujące pęknięcia adhezyjne, W_V – wskaźnik zużycia objętościowego, μ – współczynnik tarcia w skojarzeniu z kulą Al₂O₃

PODSUMOWANIE

Powłoki nanokompozytowe są nową grupą powłok, która charakteryzuje się dobrymi właściwościami tribologicznymi. Badane powłoki nc-WC/a-C i nc-WC/a-C:H zbudowane są z nanokrystalicznych cząstek węglików wolframu typu β -WC_{1-x}, WC i W₂C, o rozmiarach 2÷6 nm rozmieszczonych równomiernie w amorficznej węglowej osnowie a-C i w osnowie z uwodornionego węgla a-C:H. Powłoki te charakteryzują się znaczną twardością 18,4 i 14,1 GPa odpowiednio dla nc-WC/a-C i nc-WC/a-C:H, której towarzyszą niewielkie wartości modułu sprężystości (odpowiednio 225 GPa oraz 169 GPa). Taka kombinacja właściwości jest szczególnie pożądana do ich zastosowań tribologicznych. Wartości wskaźnika zużycia objętościowego są bardzo niskie dla obydwu systemów powłok, lecz należy podkreślić lepszą odporność na zużycie systemu nc-WC/a-C:H. Dla obydwu systemów powłok zmierzono bardzo mały współczynnik tarcia, ok. 0,1 przy współpracy z kulą Al₂O₃, co nie jest zaskoczeniem, gdyż takie wartości współczynnika tarcia bardzo często są przedstawiane dla powłok węglowych. Znacząco gorsze właściwości systemu z powłoką WC/a-C na nieutwardzonym stopie Ti6Al4V wskazują na konieczność utwardzania powierzchniowego stopów tytanu przed osadzaniem na nich twardych powłok.

Podziękowanie. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy zostały uzyskane w ramach projektu KomCerMet (nr umowy POIG.01.03.01-14-013/08-00) finansowanego przez Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007–2013.

LITERATURA

1. Leyland A., Matthews A.: On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior. *Wear* tom 246 (2000) 1–11.
2. Vepřek S., Vepřek-Heijman M.: Industrial application of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, tom 202 (2008) 5063-5073 M43.
3. Voevodin A.A., Zabinski J.S.: Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space application. *Composites Science and Technology*, tom 65 (2005) 741–748.

4. Moskalewicz T., Wendler B., Kot M., Zimowski S., Dubiel B., Czyrska-Filemonowicz A.: Microstructure and properties of the nc-WC/a-C nanocomposite coatings magnetron sputtered on non-hardened and oxygen hardened Ti-6Al-4V alloy. Praca złożona do publikacji w czasopiśmie Surface & Coatings Technology.
5. Moskalewicz T., Wendler B., Czyrska-Filemonowicz A.: Characterisation of nanocomposite nc-WC/a-C and nc-WC/a-C:H coatings on oxygen hardened Ti-6Al-4V alloy, praca złożona do publikacji w czasopiśmie Inżynieria Materiałowa.
6. Korsunsky A.M., McGurk M.R., Bull S.J., Page T.F.: On the hardness of coated systems. Surface and Coatings Technology, tom 99 (1998) 171–183.

Recenzent:

Jan WALKOWICZ

Summary

In the article, micromechanical and tribological properties of nanocomposite coatings nc-WC/a-C and nc-WC/a-C: H were presented. Coatings were deposited by magnetron sputtering on baseline and oxygen-hardened Ti6Al4V titanium alloy. Both coatings contain tungsten carbide nanoparticles nc-WC of different sizes 2 to 6 nm imbedded in an amorphous carbon matrix. The effect of carbon matrix – hydrogen free (a:C) and hydrogenated (a-C:H) and the influence of substrate strengthening on the mechanical properties of coating-substrate systems were tested. The Nc-WC/a-C coating has higher hardness 18.4 GPa than nc-WC/a-C:H - 14.1 GPa. It was established that the coating with hydrogenated carbon matrix has better wear resistance than the WC/a-C coating. For both systems with oxygen-hardened substrate, a low coefficient of friction 0.1 to 0.12 wear was measured.