

Monika MADEJ*, Dariusz OZIMINA*

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE POWŁOK DLC

THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF DLC COATINGS

Słowa kluczowe:

powłoki diamentopodobne DLC, PACVD, SEM, struktura geometryczna powierzchni SGP, tarcie, zużycie tribologiczne

Key words:

diamond like carbon coatings DLC, PACVD coatings, SEM, friction, tribological wear

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań powłok DLC typu a-C:H oraz a-C:H:W otrzymanych techniką PACVD na elementach ze stopu CoCrMo. Strukturę powłok w przekrojach poprzecznych oraz uszkodzenia adhezyjne i zużyciowe badano przy użyciu profilometru i mikroskopu konfokalnego. Badania tribologiczne przeprowadzono na aparatach: T-01 M, w warunkach tarcia technicznie suchego i tarcia ze smarowaniem roztworem Ringera oraz na maszynie T-17 w warunkach tarcia ze smarowaniem roztworem Ringera. Pomiary adhezji wykonano metodą zarysowania – *scratch test*. Wyniki otrzymane podczas zreali-

* Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn, Zakład Tribologii i Materiałów Eksploatacyjnych, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce.

zowanych badań wykazały, że zastosowanie powłok DLC zdecydowanie zwiększa trwałość eksploatacyjną elementów współpracujących tarciowo.

WPROWADZENIE

Materiały na bazie węgla stanowią rozległą i stale rozwijającą się grupę materiałów spośród alotropowych odmian węgla o szerokim spektrum właściwości oraz zastosowań. Węgiel, głównie ze względu na jego zdolność tworzenia różnych wiązań szhybrydizowanych, może przyjmować znaczną ilość form stabilnych. Jedną z najtwardszych odmian stanowią powłoki diamentopodobne DLC, *Diamond-Like Carbon*. Charakteryzują się one wysokim modułem sprężystości, odpornością na kruche pękanie, wysoką przewodnością cieplną, niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej oraz stabilnością chemiczną [L. 1, 2]. Te wyjątkowe cechy sprawiają, że DLC są wykorzystywane w inżynierii powierzchni związanej z tribologią jako materiał stosowany w systemach tribologicznych o niskim współczynniku tarcia i dużej odporności na zużycie przez tarcie [L. 3, 4]. Powłoki DLC mają szerokie zastosowania m.in. w przemyśle samochodowym jako powłoki ochronne części pojazdów, jako nośniki dysków magnetycznych [L. 5], w optyce, przemyśle kosmicznym [L. 7] oraz w medycynie do produkcji biomateriałów [L. 3, 6].

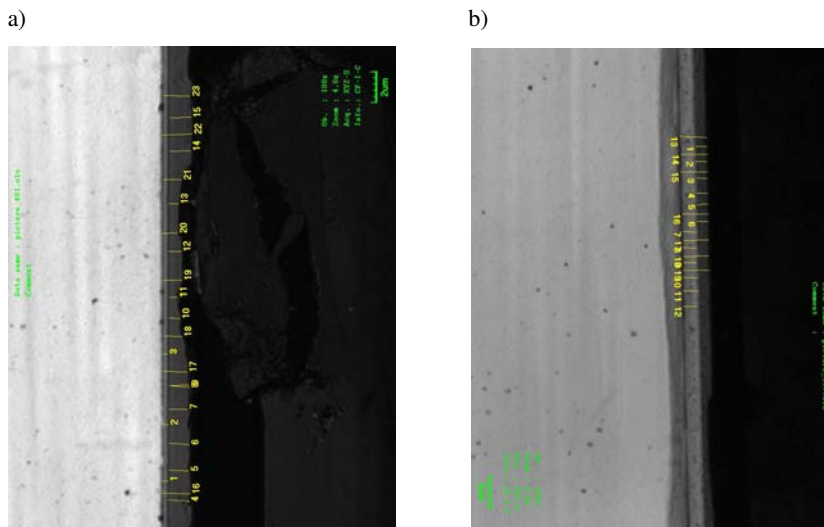
Powłoki diamentopodobne DLC można uzyskiwać wieloma technikami PVD i CVD poprzez osadzanie z wykorzystaniem wiązki jonów, reakcyjne nanoszenie pokryć metodą napyłania, osadzanie laserem pulsacyjnym (PLD), próżniowe osadzanie z łuku elektrycznego, osadzanie wspomagane plazmą CVD (PACVD) oraz wspomagane łukiem katodowym [L. 8]. Technika PACVD korzysta z zalet CVD równomiernego osadzania warstw na różnych materiałach z równoczesną eliminacją największego mankamentu, jakim jest wysoka temperatura towarzysząca technikom CVD. Na strukturę i właściwości osadzanych powłok znaczący wpływ ma zarówno technika, jak i parametry wytwarzania, zawartość wodoru oraz stosunek wiązań szhybrydizowanych sp^2 i sp^3 . Z powodu niskiej reaktywności chemicznej występuje zmniejszenie przyczepności tych powłok do podłoża. Powłoki DLC mają wysokie naprężenia własne, w wyniku których może wystąpić słaba adhezja oraz skłonność do odkształcenia plastycznego. Do sposobów obniżania naprężeń własnych omawianych powłok należą ich domieszkowanie wybranymi pierwiastkami metalicznymi lub niemetalicznymi w celu osiągnięcia założeń funkcjonalnych, tworzenie powłok wielowarstwowych oraz stosowanie międzywarstw. Zastosowanie międzywarstwy pozwala na zachowanie wysokich parametrów eksploatacyjnych powłok oraz znacznie zmniejsza naprężenia w porównaniu z powłokami o strukturze składającej się z pojedynczej warstwy [L. 3]. Poprzez dobór kombinacji materiału i optymalnych parametrów osadzania powłok istotnie możemy wpływać na uzyskanie powłok o żądanych właściwościach. Celem artykułu jest zbadanie

adhezji i właściwości tribologicznych powłok DLC typu a-C:H i a-C:H:W osadzanych metodą PACVD.

WYNIKI BADAŃ

Struktura powłok

Obserwacje powłok w przekrojach poprzecznych wraz z pomiarem ich grubości wykonano na mikroskopie Olympus LEXT OLS 3000. Jest to laserowy mikroskop konfokalny umożliwiający badanie powierzchni w postaci obrazów 2D i 3D. Wysoka jakość uzyskanych obrazów pozwala na pomiary długości, kształtu i chropowatości powierzchni przy zachowaniu wysokiej rozdzielczości 0,12 mikrometrów i zakresu powiększeń od 120× do 14400×.



Rys. 1. Przekroje poprzeczne powłok: a) a-C:H oraz b) a-C:H:W

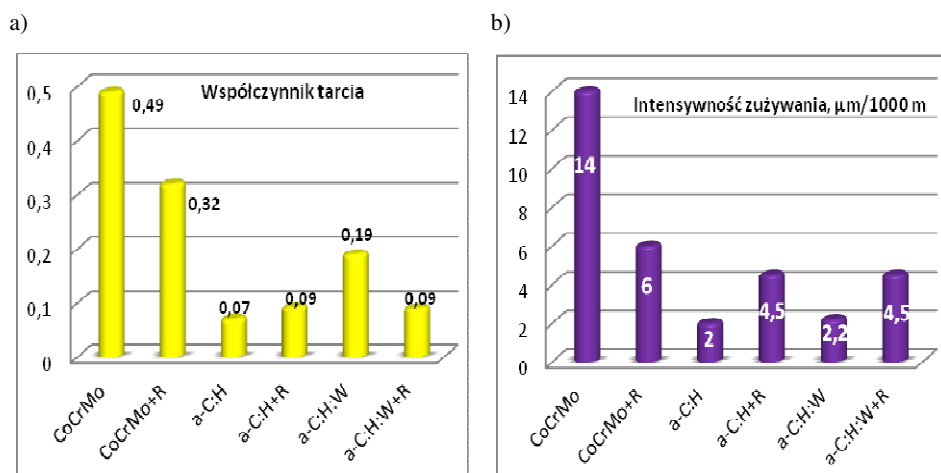
Fig. 1. Cross sectional of the: a) a-C:H and b) a-C:H:W coatings

Podczas obserwacji powłok w przekrojach poprzecznych wykonano pomiary grubości (**Rys. 1**). Wynoszą one 1,0804 μm dla powłoki a-C:H oraz 1,0191 μm dla powłoki a-C:H:W. Ponadto w obu przypadkach wyraźnie widać warstwę przejściową pomiędzy powłokami a podłożem, składającą się z atomów krzemu i chromu wprowadzonych w celu uzyskania lepszej adhezji powłok DLC do podłoża.

Testy tribologiczne

Tester T-01M. Badania tribologiczne przy użyciu testera T-01M prowadzono w skojarzeniu trącym: kulka $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –stop CoCrMo oraz stop CoCrMo

z powłokami a-C:H i a-CH:W. Testy realizowano przy obciążeniu $P = 10$ N, prędkości ślizgania $v = 0,1$ m/s, drodze tarcia $s = 1000$ m, wilgotności względnej $55 \pm 5\%$ oraz w temperaturze otoczenia $T_0 = 22 \pm 1^\circ\text{C}$. Wyniki uzyskanych badań przedstawiono poprzez zestawienie współczynnika tarcia oraz intensywności zużywania elementów testowych w funkcji drogi (**Rys. 2**). Testy przeprowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego oraz ze smarowaniem płynem Ringera.



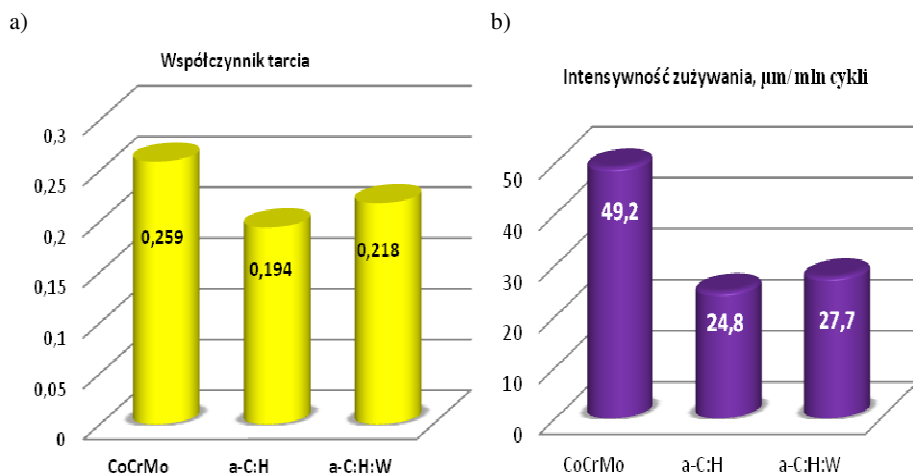
Rys. 2. Współczynnik tarcia (a) oraz intensywność zużywania (b) podczas tarcia technicznie suchego i smarowania płynem Ringera – +R w zależności od materiału

Fig. 2. Coefficient of friction (a) and the wear intensity (b) in technically dry friction and lubrication with Ringer's solution depending on the material

W wyniku przeprowadzonych badań na aparacie T-01M stwierdzono, że najmniejszy współczynnik tarcia zarejestrowano dla powłoki a-C:H w warunkach tarcia technicznie suchego. W przypadku badanych skojarzeń materiałowych ze stopem CoCrMo wartości współczynnika tarcia kształtują się na poziomie 0,32 w warunkach smarowania roztworem Ringera oraz 0,49 podczas tarcia technicznie suchego. Są one zdecydowanie większe w odniesieniu do skojarzeń pokrytych powłokami DLC. Wartości intensywności zużywania dla skojarzeń elementów z powłokami diamentopodobnymi są bardzo zbliżone i zdecydowanie mniejsze – 7-krotnie dla tarcia technicznie suchego i o 25% w warunkach smarowania niż dla skojarzeń bez pokrycia.

Tester T-17. Badania tribologiczne na aparacie T-17 umożliwiły ocenę współczynnika tarcia i zużycia w funkcji ilości cykli. Badania skojarzeń materiałów testowych zrealizowano w układzie materiałowym: trzpień z UHMWPE – płytką ze stopu CoCrMo oraz ze stopu CoCrMo z naniesionymi powłokami a-C:H oraz a-C:H:W, przy następujących parametrach: rodzaj ruchu: posuwisto-

-zwrotny, czas testu/liczba cykli – 1 000 000 s / 1 000 000; amplituda – 12,7 mm; częstotliwość – 1 Hz; średnia prędkość poślizgu – 50 mm/s; obciążenie – 225 N; ciecz smarująca – płyn RINGERA; temperatura płynu podczas badań – $37\pm 1^\circ\text{C}$. Wyniki badań przedstawiono w formie zestawień współczynnika tarcia μ oraz intensywności zużywania materiałów badanych w funkcji liczby cykli na **Rys. 3**.



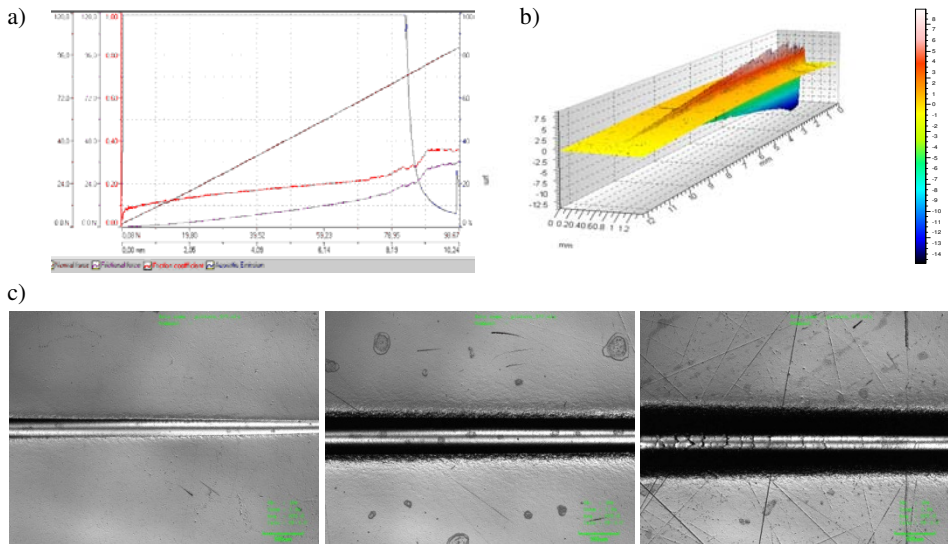
Rys. 3. Wykresy zmian współczynnika tarcia (a) oraz współczynnika intensywności zużywania (b) w zależności od materiału powłokowego

Fig. 3. Coefficient of friction (a) and the wear intensity (b) for the different coating materials

Największe wartości współczynnika tarcia uzyskano dla stopu Co-Cr-Mo i wynosiły ok. 0,259. Najbardziej stabilnym skojarzeniem testowym były elementy pokryte powłoką a-C:H współpracujące z polietylenem UHMWPE, dla którego wartość współczynnika tarcia wynosi $\mu = 0,194$, a dla elementów pokrytych powłoką a-C:H:W $\mu = 0,218$. Najmniejszą wartość intensywności zużywania otrzymano dla skojarzenia z powłoką a-C:H, a największy dla materiału podkładowego – stopu CoCrMo.

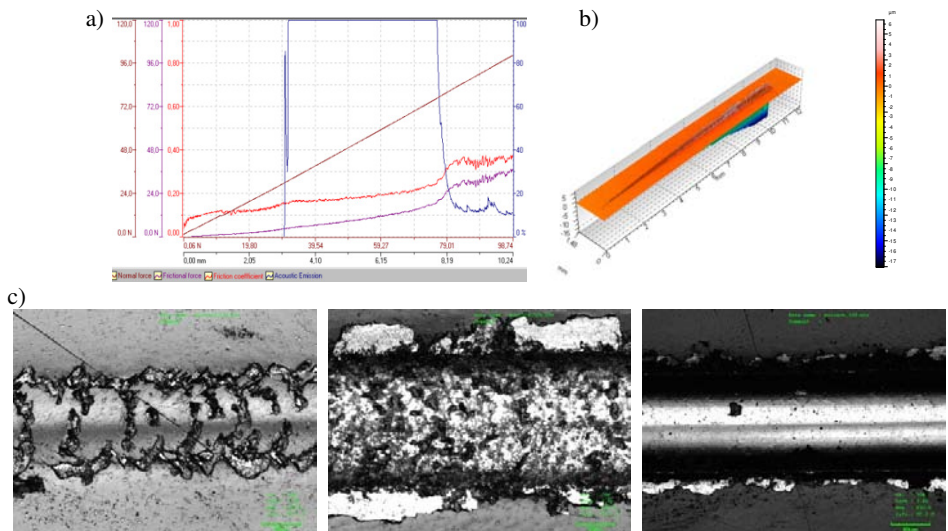
Adhezja

Badania przyczepności przeprowadzono metodą zarysowania – *scratch test* z użyciem urządzenia REVETEST. Badania wykonano przy narastającej sile obciążającej od 0–100 N i przy następujących parametrach pracy: szybkość obciążania 100 N/min, prędkość przesuwu wgłębnika 10 mm/min, długość rysy ~9,5 mm, typ wgłębnika – Rockwell. Badania realizowano na materiale podłoża – stopie CoCrMo jako układzie odniesienia dla materiałów powłokowych oraz stopie CoCrMo z naniesionymi powłokami DLC. Na **Rys. 4–6** pokazano zależność siły stycznej, współczynnika tarcia i sygnałów emisji akustycznej w funkcji siły normalnej i drogi penetratora oraz widoki rys.



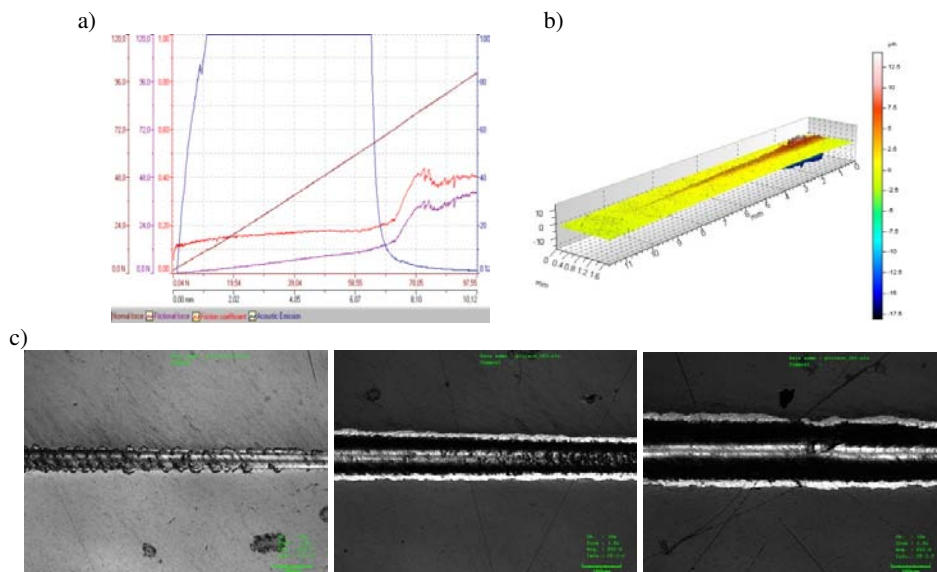
Rys. 4. Siła styczna, współczynnik tarcia i sygnał emisji akustycznej w funkcji siły normalnej i drogi penetratora dla stopu CoCrMo (a), widok 3D (b) oraz obraz rysy po teście zarysowania (c)

Fig. 4. The tangential force, the coefficient of friction and acoustic emission signals in a normal force and penetrator distance for the CoCrMo alloy (a), 3D view (b) and view of scratches (c)



Rys. 5. Siła styczna, współczynnik tarcia i sygnał emisji akustycznej w funkcji siły normalnej i drogi penetratora dla powłoki a-C:H (a), widok 3D (b) oraz obraz rysy po teście zarysowania (c)

Fig. 5. The tangential force, the coefficient of friction and acoustic emission signals in a normal force and penetrator distance for the a-C:H coating (a), 3D view (b) and view of scratches (c)



Rys. 6. Siła styczna, współczynnik tarcia i sygnał emisji akustycznej w funkcji siły normalnej i drogi penetratora dla powłoki a-C:H:W (a), widok 3D (b) oraz obraz rysy po teście zarysowania (c)

Fig. 6. The tangential force, the coefficient of friction and acoustic emission signals in a normal force and penetrator distance for the a-C:H:W coating (a), 3D view (b) and view of scratches (c)

Z **Rys. 4a** wynika, że podczas badania siła tarcia narastała powoli do uzyskania w końcowej fazie testu wartości około 30 N. Na wykresach dla próbek z naniesionymi powłokami zarówno w przypadku powłoki a-C:H, jak i a-C:H:W stwierdzono gwałtowne skoki sygnału emisji akustycznej, co odpowiada pierwszym pęknięciom powłoki.

WNIOSKI

Wyniki zrealizowanych badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Poddane ocenie powłoki DLC wykazują mniejsze zużycie i w związku z tym zapewniają lepsze warunki pracy podczas tarcia niż elementy ze stopu CoCrMo.
- W wyniku zastosowania powłok DLC na elementach współpracujących tarciovo uzyskano mniejsze wartości intensywności zużywania.
- Podczas badań tribologicznych na maszynie T-17 z zastosowaniem płynu Ringera najmniejszy średni współczynnik tarcia zarejestrowano dla powłoki typu a-C:H.
- Omawiane powłoki DLC charakteryzowały się dobrą adhezją do podłoża.

- Analiza właściwości stopu CoCrMo oraz powłok DLC typu a-C:H i a-C:H:W otrzymanych metodą PACVD w różnych skojarzeniach testowych daje podstawę do prowadzenia badań z ukierunkowaniem na zastosowania ich jako elementy węzłów tarcia.

LITERATURA

1. Balandin A.: Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nature Materials* 2011, 569–581.
2. Madej M., Ozimina D., Kurzydłowski K., Płociński T., Wieciński P., Styp-Rekowski M.: Some operational features of coating obtained with PACVD method, *Journal of Machine Engineering*, 2012, 53–66.
3. Moseler M., Gumbsch P., Casiraghi C., Ferrari A.C., Robertson J.: The Ultra smoothness of Diamond-like carbon surfaces, *Science* 2005, 1545–1548.
4. Ozimina D., Madej M.: Ocena właściwości jedno- i wielowarstwowych powłok DLC, *Tribologia* 2, 2010, 119–135.
5. Tsai H-C., Bogy D.: Characterization of diamond like carbon films and their application as overcoats on thin film media for magnetic recording. *Journal of Vacuum Science Technology A* 1987, 3287–93.
6. Narayan R.: Nanostructured diamond like carbon thin films for medical applications, *Materials Science and Engineering C*, 2005, 405–416.
7. Voevodin A., Zabinski J.: Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications, *Composites Science and Technology*, 2005, 741–748.
8. Michalski A.J.: Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powłok z fazy gazowej, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*, Warszawa 2000.

Summary

The paper presents the results of a-C:H and a-C:H:W diamond-like carbon coatings deposited using the PACVD process. The topography, texture, and cross section analysis of the coatings were determined by applying profilometer and confocal-scanning laser microscopy. The tribological characteristics were obtained with a T-17 tester operating in the pin-on-plate configuration under lubricated friction conditions. The friction pair consisted of a cobalt-based alloy plate, or alternatively, a cobalt-based alloy plate with a diamond-like carbon coating, and an ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) pin. The model lubricant used in the tests was Ringer's solution. The wear resistance and friction coefficient of a cobalt-based alloy disc, or alternatively, a cobalt-based alloy disc with a diamond-like carbon coating, and an alumina ball were also determined by means of a T-01M tester during technically dry friction and lubrication in Ringer's solution. Adhesion qualities were determined using scratch tests. The results obtained during tests showed that the use of DLC coatings significantly increases in the durability of the coated surface.