

**Dariusz OZIMINA^{*}, Monika MADEJ^{*}, Joanna KOWALCZYK^{*},
Jan SUCHANEK^{**}, Frantisek TATICEK^{**}, Marie KOLARIKOVA^{**}**

ZUŻYCIE POWŁOK DIAMENTOPODOBNYCH W ZALEŻNOŚCI OD RODZAJU KOMPOZYCJI POWŁOKOWEJ I MATERIAŁÓW PARY TRĄCEJ

THE WEAR PERFORMANCE OF DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS IN RELATION TO COATING COMPOSITION AND FRICTION PAIR

Słowa kluczowe:

powłoki CVD, powłoki PVD, tarcie, zużycie tribologiczne

Key words:

CVD coatings, PVD coatings, friction, tribological wear

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki 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. Informacji o amorficznych układach węglowych dostarczyła spektroskopia ramanowska. Topo-

^{*} Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn, Zakład Tribologii i Materiałów Eksploatacyjnych.

^{**} Czech Technical University in Prague, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Manufacturing Technology.

grafię i analizę powierzchni oceniano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego, laserowego mikroskopu konfokalnego i profilometru optycznego. Oceny adhezji dokonano stosując metodę zarysowania. Badania tribologiczne przeprowadzono na mikrotribometrze T-23 oraz aparatach T-01 M pracujący w skojarzeniu kula–tacza, w warunkach tarcia technicznie suchego i ze smarowaniem roztworem Ringera oraz maszynie T-17 pracującej w skojarzeniu trzpień–płytką w warunkach tarcia ze smarowaniem roztworem Ringera. Badania wykazały, że na mechanizmy zużywania elementów węzła tarcia wpływa zastosowanie międzywarstwy TiN oraz stosowanego materiału współpracującego tarciowo.

WPROWADZENIE

W ostatnich latach zauważa się wzrost ilości implantacji wszczepów medycznych, których głównym celem jest zastąpienie uszkodzonych chorobowo lub urazowo organów: protezy stawu biodrowego, kolanowego itp. Stosowane do tego biomateriały mają różny skład, budowę i właściwości, ale łączy je wspólna cecha – są biogodne. Materiały te podlegają ciągłemu doskonaleniu, jak również opracowywane są nowe [L. 1, 2]. Istotną rolę wśród biomateriałów odgrywiają powłoki węglowe, a ich znaczenie dla medycyny wyraźnie wzrosło wraz z opanowaniem technik wytwarzania powłok diamentopodobnych DLC.

Cienkie powłoki węgla diamentopodobnego zostały po raz pierwszy wytworzone przez Aisenberga i Chabota w 1970 r. [L. 3]. Otrzymano je, wykorzystując metodę osadzania wspomaganego wiązką jonów IBD – *Ion Beam Deposition*. To osiągnięcie zapoczątkowało szybki rozwój metod zarówno CVD, jak i PVD, którymi uzyskuje się warstwy diamentopodobne. Różnorodność zastosowań powłok diamentopodobnych wynika głównie z ich fizycznych właściwości. Istnieje wiele odmian wiązań węglowych sp^2 o różnym stopniu uporządkowania – od mikrokrystalicznego grafitu po struktury włókien węglowych. Na ogół powłoki te mogą być mieszaniną wiązań sp^3 , sp^2 , a nawet sp^1 w każdym stosunku, z możliwą obecnością wodoru i azotu. Amorficzne materiały węglowe charakteryzują się dużą różnorodnością struktury, a ich właściwości przede wszystkim od sposobu i parametrów ich wytwarzania [L. 1, 2, 4]. Równie ważnym czynnikiem decydującym o ich właściwościach jest stosunek wiązań sp^2 występujących w graficie do wiązań sp^3 – w strukturze diamentu. Różnorodność układów technologicznych i stosowanych technik charakteryzujących powstałe materiały węglowe prowadzi do niejednoznacznego ich nazewnictwa (DLC, a-DLC, a-C, a-C:H, ta-C, a-D, i-C, twardy węgiel itp.), gdzie ta sama nazwa jest używana dla różnych materiałów lub różnie oznacza się podobne materiały [L. 4].

METODYKA I PRZEDMIOT BADAŃ

W pracy do nanoszenia powłok DLC wykorzystano metodę fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganiami plazmy – PACVD. Uzyskane powłoki a-C:H:W należą do grupy powłok diamentopodobnych z pośrednią zawartością wodoru domieszkowanych wolframem. Choć powłoki te mają niższą całkowitą zawartość wiązań typu sp^3 , nie pogarsza to ich właściwości mechanicznych, ponieważ mają w swojej strukturze więcej wiązań C-C typu sp^3 . W celu poprawy adhezji zastosowano międzywarstwę TiN.

Spektroskopia ramanowska. Pomiarów wykonano na dyspersyjnym spektrometrze mikroramanowskim Nicolet Almega XR przy użyciu linii wzbudzającej 532 nm (Nd:YAG) o mocy 2,5 mW. Widmo rejestrowano w zakresie 100–4000 cm^{-1} z rozdzielczością rzeczywistą ok. 6 cm^{-1} . Ogniskowania wiązki dokonano przy użyciu mikroskopu optycznego Olympus B51 i obiektywu $\times 50$. Dekompozycji widm dokonano w programie Nicolet Omnic 8 przy użyciu profilu gaussowskiego.

Mikroskopia SEM. Do obserwacji próbek z naniesionymi powłokami DLC użyto skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. W badaniach posłużono się mikroskopem FEI E-SEM XL30 wyposażonym w spektrometr dyspersji energii promieni X EDAX GEMINI 4000, z możliwością badań w niskiej próżni. Wyposażony jest on w detektor Si(Li) z okienkiem SUTW o zdolności rozdzielczej ≤ 133 . System EDAX kontroluje wiązkę elektronową w mikroskopie E-SEM XL30 celem akwizycji obrazów i map poprzez własny generator skanowania. Badania struktury obejmowały obserwacje topografii powierzchni i przekrojów poprzecznych powłok kompozytowych.

Testy tribologiczne. Testy tribologiczne na mikrotribometrze T-23 wykonano dla stopu CoCrMo oraz stopu CoCrMo z naniesionymi powłokami a-C:H:W oraz TiN/a-C:H:W przy następujących parametrach:

- przeciwpróbka: kulka stalowa ($\varphi = 5$ mm), kulka $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ ($\varphi = 5$ mm)
- prędkość: 25 mm/min,
- droga: 5 mm,
- zakres obciążeń: 30–80 mN
- przyrost obciążenia – 10 mN,
- wilgotność względna: $55 \pm 5\%$, temperatura: $22^\circ C \pm 1$.

Badania tribologiczne przy użyciu testera T-01 M prowadzono przy następujących parametrach:

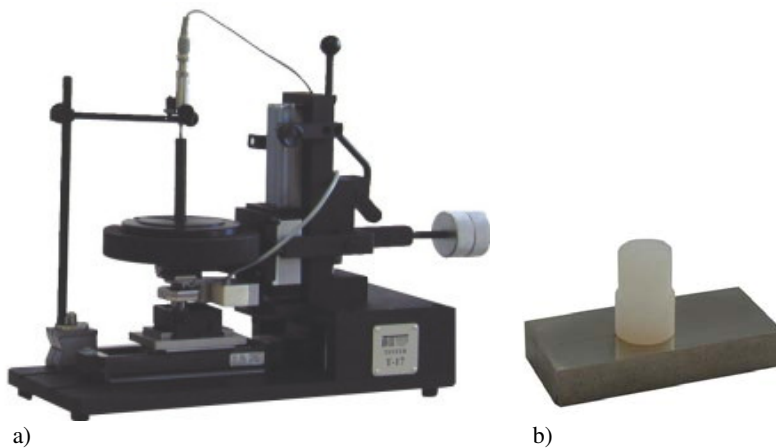
- skojarzenie trące: kulka $\alpha-Al_2O_3$ –stop CoCrMo oraz powłoki a-C:H:W, TiN/a-CH:W,
- obciążenie $P = 10$ N,
- prędkość ślizgania $v = 0,1$ m/s,

- droga tarcia $s = 1000$ m,
- warunki wilgotności względnej $55 \pm 5\%$,
- temperatura otoczenia $T_0 = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Badania tribologiczne wykonywano na aparacie T-17, którego widok oraz węzeł tarcia przedstawiono na **Rys. 1**. Badania skojarzeń materiałów testowych zrealizowano zgodnie z normą ASTM 732-82 przy następujących parametrach:

- układ trący: trzpień z UHMWPE – płytkę ze stopu CoCrMo oraz ze stopu CoCrMo z naniesionymi powłokami a-C:H:W oraz TiN/a-C:H:W;
- 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 – $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

Wykonane badania umożliwiły ocenę charakteru współczynnika tarcia i zużycia w funkcji liczby cykli.



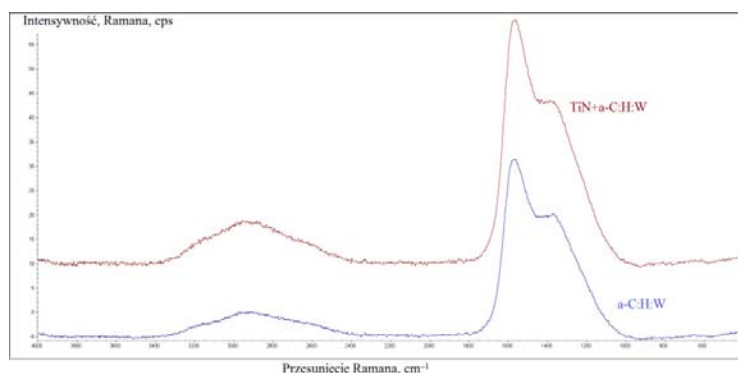
Rys. 1. Widok maszyny badawczej T-17 (a) oraz węzeł tarcia (b)

Fig. 1. View of T-17 machine (a) and friction joint (b)

Adhezja. Badania przyczepności i oznaczanie symptomów uszkodzenia mechanicznego przeprowadzono metodą zarysowania – *scratch test* przy użyciu urządzenia REVETEST. Badania wykonano przy narastającej sile obciążającej od 0 do 100 N i przy następujących parametrach pracy: szybkość obciążania 100 N/min, prędkość przesuwu wgłębnika 10 mm/min, długość rysy $\sim 9,5$ mm, typ wgłębnika – Rockwell. Badania realizowano na stopie CoCrMo z naniesionymi powłokami DLC.

WYNIKI BADAŃ

Spektroskopia ramanowska. Charakterystyczne widma Ramana dla większości materiałów węglowych są zdominowane przez opisane dwa pasma: G i D. Zachodzi to nawet wówczas, gdy badany materiał nie wykazuje uporządkowania grafitu. Wyznaczając powiązania pomiędzy położeniem pasm D i G oraz ich intensywnością, można określić właściwości fizyczne naniesionych powłok. Jeśli w badanym materiale występuje niska zawartość węgla o hybrydyzacji sp^2 , to stosunek I_D/I_G osiąga niską wartość, I_D i I_G oznaczają odpowiednio intensywność pasma D i pasma G. Jeśli niskiej wartości współczynnika I_D/I_G towarzyszy pozycja pasma G powyżej 1550 cm^{-1} , można stwierdzić wysoką zawartość wiązań typu sp^3 . Wzrost I_D/I_G wskazuje na formowanie się nowych pierścieni aromatycznych bądź też wzrost wielkości już istniejących. Badania te miały na celu określenie wpływu rodzaju wiązań zhybrydowanych na właściwości tribologiczne powłok DLC.

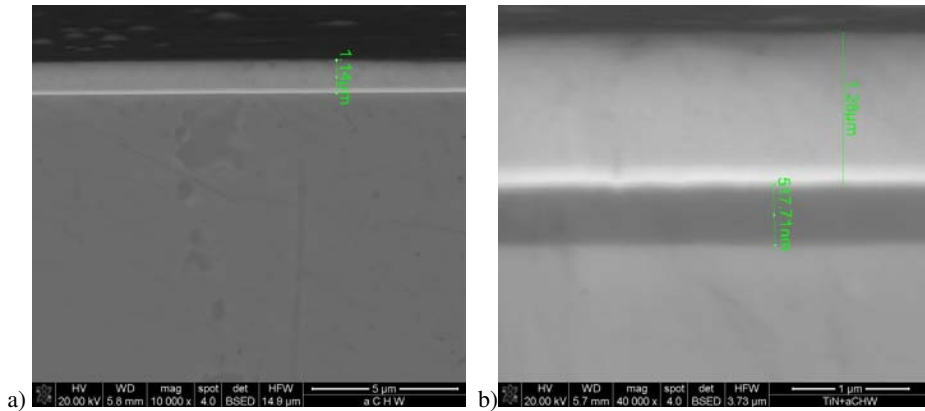


Rys. 2. Widmo Ramana powłok diamentopodobnych

Fig. 2. Raman spectra of diamond like carbon coatings

Otrzymane widmo Ramana (**Rys. 2**) rozłożono, korzystając z profilu Gaussa. W ten sposób uzyskano informacje o położeniu pasm i ich intensywności (I). Położenie pasma G dla obu analizowanych powłok wynosi 1583 cm^{-1} , natomiast pasma D wynoszą odpowiednio 1380 cm^{-1} . Stosunek I_D/I_G w obu przypadkach jest bliski 1. Porównując otrzymaną wartość z danymi prezentowanymi w pracy Ferrariego i Robertsona [**L. 5**], oszacowano zawartość wiązań sp^3 na poziomie około 30%. Dodatkowo pozycja pasma G wynosi więcej niż 1550 cm^{-1} dla widzialnego wzbudzenia widma Ramana, co również potwierdza wysoką zawartość wiązań sp^3 w badanych powłokach. Dodatkowo większe wzmocnienie intensywności widma Ramana zaobserwowano dla powłoki TiN+a-C:H:W.

Mikroskopia SEM. Na **Rys. 3** przedstawiono przekroje poprzeczne powłok.



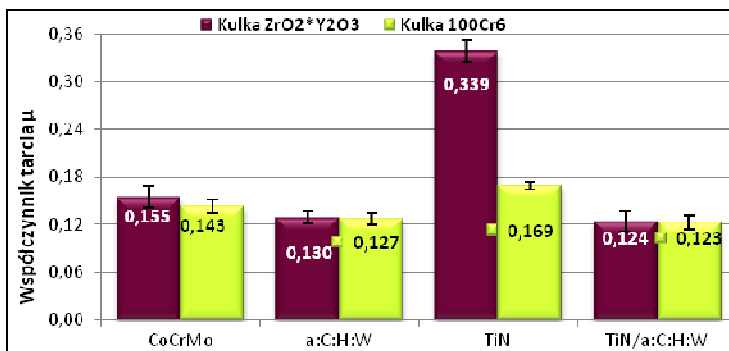
Rys. 3. Widok SEM powłoki a-C:H:W (a) oraz TiN/ a-C:H:W (b) wraz z pomiarem ich grubości

Fig. 3. SEM views of the a-C: H:W (a) and TiN /a-C: H:W coatings with the measurement of the thickness

Podczas obserwacji struktury przy użyciu mikroskopu skaningowego zmierzono grubość otrzymanych powłok, które wynoszą odpowiednio 1,14 μm dla powłoki a-C:H:W oraz 1,8 μm dla powłoki TiN/a-C:H:W, na którą składa się powłoka TiN o grubości 0,52 μm oraz powłoka a-C:H:W 1,28 μm. Otrzymane powłoki charakteryzują się jednorodną strukturą. Nie stwierdzono również żadnych defektów oraz nieciągłości w warstwach powierzchniowych.

Testy tribologiczne

Na Rys. 4 zestawiono wyniki pomiarów współczynników tarcia uzyskanych na mikrotribometrze.

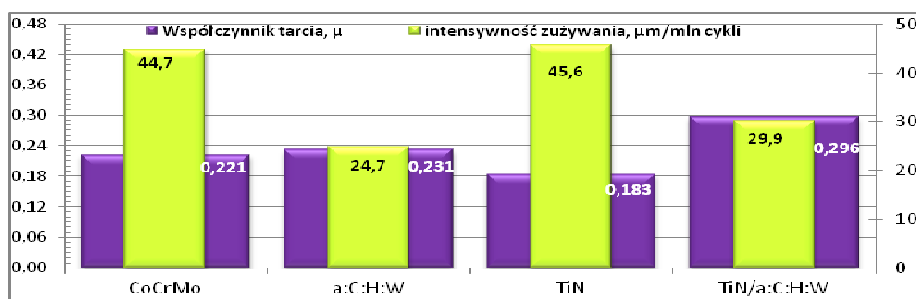


Rys. 4. Wartości współczynników tarcia dla styków tarciowych: badana powierzchnia-przeciwpróbka ze stali 100Cr6 lub ZrO₂·Y₂O₃, Mikrotribometr

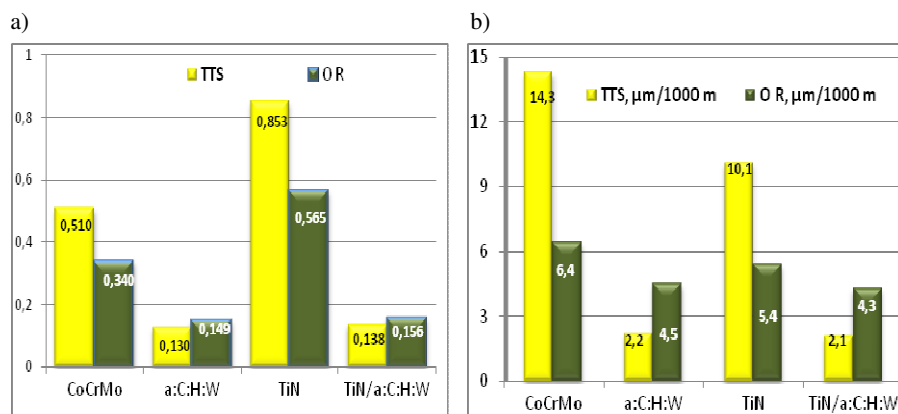
Fig. 4. Coefficients of friction for the friction at the interface between a DLC coating and a 100Cr6 steel countersample or ZrO₂·Y₂O₃. Microtribometer

Z przedstawionego zestawienia wynika, że dla wszystkich badanych materiałów w skojarzeniu z kulką stalową zarejestrowano mniejsze współczynniki tarcia niż w skojarzeniu z kulką ceramiczną. Najmniejsze wartości współczynników tarcia uzyskano dla skojarzenia z elementem pokrytym powłoką TiN/a-C:H:W.

Rysunek 5 przedstawia wyniki badań z aparatu T-17 współczynnika tarcia i intensywności zużywania w funkcji rodzaju materiału. Badania przeprowadzone w obecności płynu Ringera pozwoliły ustalić, że pomimo większego współczynnika tarcia $\mu = 0,296$ dla powłoki dwuwarstwowej oraz $\mu = 0,231$ dla powłoki jednowarstwowej w porównaniu z materiałem podłoża – stopem CoCrMo, dla którego $\mu = 0,221$. Również intensywność zużywania dla obu powłok jest mniejsza w odniesieniu do stopu CoCrMo.

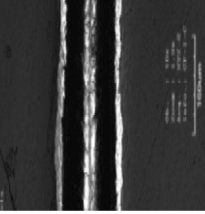
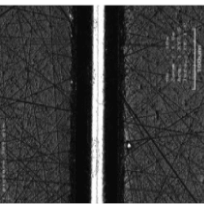
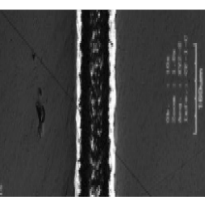
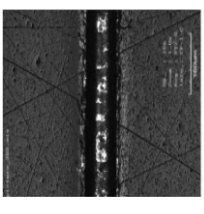
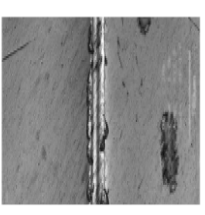

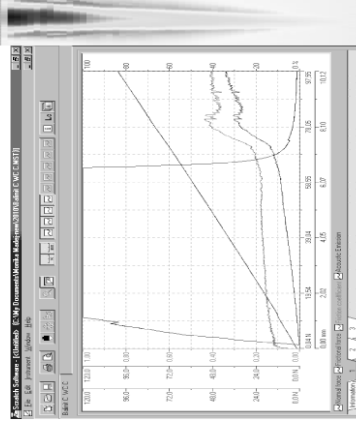
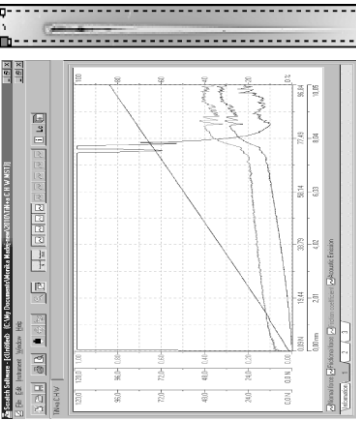


Rys. 5. Wykresy zmian współczynnika tarcia oraz intensywności zużywania. Tester T-17
Fig. 5. Coefficient of friction and the wear rate. T-17 tester



Rys. 6. Wartości współczynnika tarcia (a) oraz intensywności zużywania (b) węzła tarcia w zależności od zastosowanego materiału powłokowego i substancji smarowej. Aparat T-01 M

Fig. 6. Coefficients of friction (a) and wear rate (b) for a tribological pair applying different coating materials and lubricants. T-01 M tester

	<p>25,12 N x = 2,60 mm pojedyncze małe odpryski 33,41 N x = 3,46 mm miejscowa narastająca nieciągła perforacja</p>		<p>71,93 N x = 7,46 mm usunięcie warstwy – perforacja ciągła</p>
	<p>39,57 N x = 4,10 mm duże złuszczenie warstwy w rysie</p>		<p>73,57 N x = 7,63 mm całkowite usunięcie warstwy – perforacja ciągła</p>
	<p>27,15 N x = 2,81 mm pierwsze drobne odpryski na dnie rysy 36,88 N x = 3,82 mm początek punktowej perforacji nieciągłej</p>		<p>38,31 N x = 3,97 mm drobny odprysk przy krawędzi na zewnątrz rysy później kolejne przy obu krawędziach</p>
			

Rys. 7. Siła styczna, współczynnik tarcia i sygnał emisji akustycznej w funkcji drogi oraz widoki rys wraz z opisem uszkodzeń po teście zarysowania dla powłoki a-C:H:W (a) oraz TiN/ a-C:H:W(b)

Fig. 7. Tangential force, coefficient of friction and acoustic emission signals in distance and view of scratches with description of the damage after the scratch test for: a-C:H:W (a) and TiN/ a-C:H:W (b) coatings

Z kolei na aparacie T-01 M przeprowadzono badania w warunkach tarcia technicznie suchego oraz tarcia ze smarowaniem płynem Ringera – **Rys. 7**.

Spośród badanych materiałów najmniejsze współczynniki tarcia uzyskano dla skojarzenia z powłoką a-C:H:W, natomiast intensywność zużywania dla obu badanych skojarzeń z powłokami DLC są na tym samym poziomie.

Adhezja. Na **Rys. 7** pokazano zależność siły stycznej, współczynnika tarcia i sygnałów emisji akustycznej w funkcji siły normalnej i drogi penetratora oraz widoki rys, a w **Tabeli 1** zestawiono ich powierzchnię i objętość.

Tabela 1. Powierzchnia i objętość rys po teście zarysowania

Table 1. Area and volume of cracks on the scratch test

Materiał/ Parametr	CoCrMo	a-C:H:W	TiN/ a-C:H:W
Powierzchnia (mm ²)	4,659	1,962	1,790
Objętość (μm ³)	7 600 625	7 040 788	6 522 285

Na wykresach dla próbek z naniesionymi powłokami zarówno w przypadku powłoki a-C:H:W, jak i TiN/a-C:H:W zarejestrowano gwałtowne skoki jej wartości, co odpowiada pierwszym pęknięciom powłoki. Uszkodzenia powłok po teście zarysowania zobrazowano na **Rys. 7**. Z **Tabeli 1** wynika, że pole powierzchni i objętość rys jest mniejsza dla obu powłok w odniesieniu do materiału podkładowego, przy czym najmniejsze wartości mierzonych parametrów uzyskano dla powłoki TiN/a-C:H:W.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski końcowe:

- Wielkość zużycia powłok diamentopodobnych zależy od ich rodzaju i budowy chemicznej.
- W oparciu o uzyskane widma Ramana oszacowano zawartość wiązań sp³ w powłokach na poziomie około 30%.
- Badania struktury pokazały, że badane powłoki charakteryzują się jednorodną strukturą oraz są wolne od defektów i nieciągłości.
- Przedstawione w pracy wyniki badań świadczą, że obie testowane powłoki DLC typu a-C:H:W oraz TiN/a-C:H:W charakteryzują się dobrą adhezją do podłoża.
- Wyniki badań prowadzonych na różnych aparatach tarciovych upoważniają do stwierdzenia, że lepsze właściwości tribologiczne wykazuje powłoka dwuwarstwowa.

- Powłoki jedno- i wielowarstwowe otrzymane metodą PVD oraz PACVD na elementach ze stopu CoCrMo wykazują lepsze właściwości tribologiczne niż materiał podłoża, przy czym uzyskane parametry dla powłoki dwuwarstwowej gwarantują jej dobre właściwości eksploatacyjne.

LITERATURA

1. Donnet Ch., Erdemir A.: Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Wyd. Springer, 2008.
2. Madej M., Ozimina D.: Ocena właściwości powłok DLC stosowanych w układach biotribologicznych, Tribologia 3 (2009) 105–114.
3. Aisenberg S., Chabot R.: Ion-beam deposition of thin film soft diamond like carbon. J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953.
4. Madej M.: Właściwości powłok diamentopodobnych, Inżynieria Maszyn 4 (2011) 35–42.
5. Ferrari A.C., Robertson J.: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys. Rev. B 61 (2000) 14096–14107.
6. Michalczewski R., Piekoszewski W., Szczerek M.: Metoda i urządzenie do badań tribologicznych materiałów na endoprotezy. Tribologia 5 (2002) 1491–1502.

Summary

This study has been carried out to examine diamond like carbon coatings; a-C:H:W single-layer and TiN/a-C:H:W multilayer prepared on CoCrMo alloy by the PVD and PACVD technique. Information on the composition of amorphous carbon coatings is provided by Raman spectroscopy. The structure and surface topography were evaluated using a scanning electron microscope, a laser confocal microscope, and an optical profilometer. The adhesion was made using the scratch test method. The tribological investigations were conducted on a T-23 microtribometer and T-01 M tester machine, working in a ball-on-disc friction pair in technically dry friction and lubrication with Ringer's solution and a T-17 machine in pin-on-plate configuration with Ringer's solution. The research has shown that the mechanisms of wear of the friction elements are affected by the application of a TiN interlayer and the material used for friction pairs.