

Monika MADEJ¹

WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK DIAMENTOPODOBNYCH

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie badań i analiz powłok DLC typu a:C:H oraz a:C:H:W w oparciu o badania budowy, obserwacje mikrostruktury, pomiary adhezji oraz ocenę struktury geometrycznej powierzchni. Badane powłoki otrzymywano techniką chemicznego osadzania z fazy gazowej, wspomaganej plazmą, na elementach ze stopu Co-Cr-Mo. Powłoki poddano obserwacjom mikroskopowym na elektronowym mikroskopie skaningowym SEM i profilometrze optycznym. Pomiary adhezji wykonano metodą zarysowania - *scratch test*. Charakterystyki tribologiczne uzyskano przy użyciu mikrotribometru. Wyniki otrzymane podczas zrealizowanych badań wykazały, że zastosowanie powłok DLC zdecydowanie zwiększa trwałość eksploatacyjną pokrytych powierzchni.

1. WPROWADZENIE

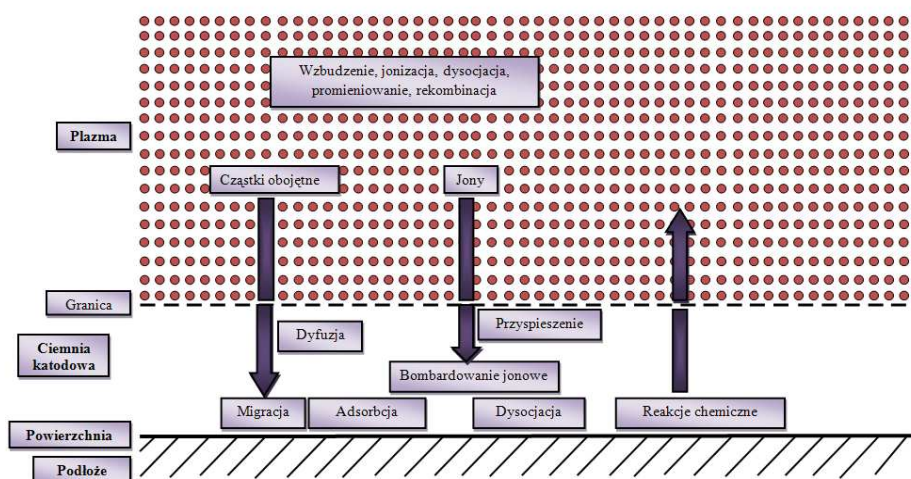
W dzisiejszej nauce i technologii znaczącą rolę odgrywają materiały bazujące na węglu, który może krystalizować w diamentowe lub grafitowe formy [1],[2]. Warstwy diamentopodobne zostały odkryte w 1971 roku przez Aisenberga i Chabota, którzy ochładzając niskoenergetyczną wiązkę jonów węglowych w argonie otrzymali amorficzne warstwy nie zawierające w swym składzie wodoru. Odkrycie stało się przełomowe i zapoczątkowało przejście od miękkich materiałów węglowych do warstw charakteryzujących się wysoką twardością, o rezystywności rzędu $10^{12}\Omega\text{cm}$. Obecnie pod hasłem powłoki diamentopodobne kryje się ogromna liczba amorficznych, w większości przypadków uwodornionych, cienkowarstwowych materiałów o różnorodnych właściwościach, zależnych od rodzaju zastosowanej metody oraz warunków ich otrzymywania [3]. Różnorodność układów technologicznych i stosowanych technik charakteryzujących powstały materiał 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.

Generalnie, amorficzny węgiel może być mieszaniną atomów z wiązaniami sp^3 , sp^2 a nawet sp^1 , z możliwością obecności wodoru. Amorficzne materiały węglowe charakteryzują się dużą różnorodnością struktury, a ich właściwości zależą przede wszystkim od sposobu i parametrów ich wytwarzania [1],[4],[5].

¹ Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn,
Zakład Tribologii i Materiałów Eksploatacyjnych, Al. 1000-lecia PP7, 25-314 Kielce

2. OTRZYMYWANIE POWŁOK METODĄ CHEMICZNEGO OSADZANIA Z FAZY GAZOWEJ WSPOMAGANE PLAZMĄ – PACVD

Proces PACVD jest procesem CVD wspomaganym plazmą wyładowania jarzeniowego. Dzięki niemu można wytwarzać twarde warstwy powierzchniowe lub warstwy o innych pożądanym właściwościach. W procesie tym warstwa węglowa jest osadzana przez adsorpcję wolnych rodników węgłowodoru do powierzchni podłoża środowiska i tworzenie wiązań chemicznych pomiędzy innymi atomami na powierzchni [6],[7]. Technika PACVD korzysta z zalet CVD, m.in. równomiernego osadzania warstw na różnych materiałach z równoczesną eliminacją największego mankamentu, jakim jest wysoka temperatura towarzysząca technikom CVD. W procesach PACVD wzbudzenie plazmy wywoływane jest przez wyładowanie jarzeniowe: prądu stałego – DC, częstotliwości radiowej – RF, niskiej częstotliwości – LF. Na rysunku 1 zostały przedstawione reakcje towarzyszące procesowi chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą wg [6].



Rys. 1. Schemat przedstawiający reakcje występujące w procesie PACVD [6]

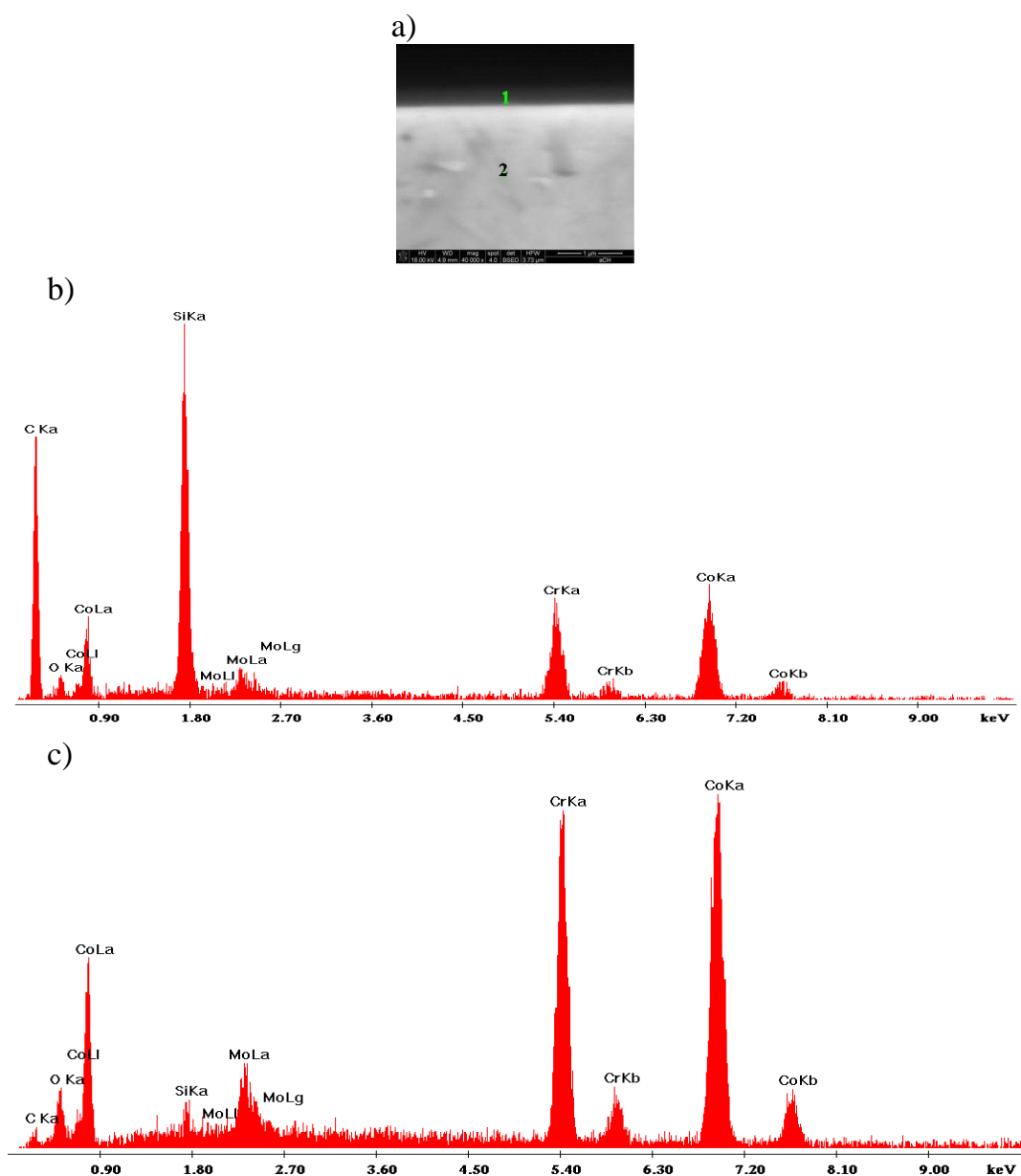
Fig. 1. The scheme of the reactions in PACVD process

Plazma generowana jest w polu elektrycznym między dwoma równoległymi płytkami, z których jedna jest katodą, a druga, na której znajduje się podłoże, jest uziemiona. Stosowanie wyładowania jarzeniowego jest używane do wspomaganie i przyspieszania procesów chemicznych wykorzystywanych w procesach CVD. Oprócz tego pod względem energetycznym proces osadzania jest korzystny, ponieważ plazma niskociśnieniowa pobiera znacznie mniej energii niż inne rodzaje plazmy oraz zużywa mniej energii w porównaniu z metodami termicznymi CVD. Zmniejszone zapotrzebowanie energii wynika z obecności cząstek w podwyższonym stanie energii wewnętrznej oraz z bombardowania powierzchni podłoża przez jony. Czynniki te przyspieszają szybkość dyfuzji powierzchniowej oraz powodują obniżenie energii aktywacji reakcji chemicznych niezbędnych do wytworzenia powłoki [6].

3. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

3.1. MIKROSKOPIA SEM

Do obserwacji próbek z naniesionymi powłokami DLC użyto skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Badania struktury obejmowały obserwacje topografii powierzchni i przekrojów poprzecznych powłok kompozytowych. Mikroanalizę punktową wykorzystano do zbadania składu pierwiastkowego w formule ilościowej.



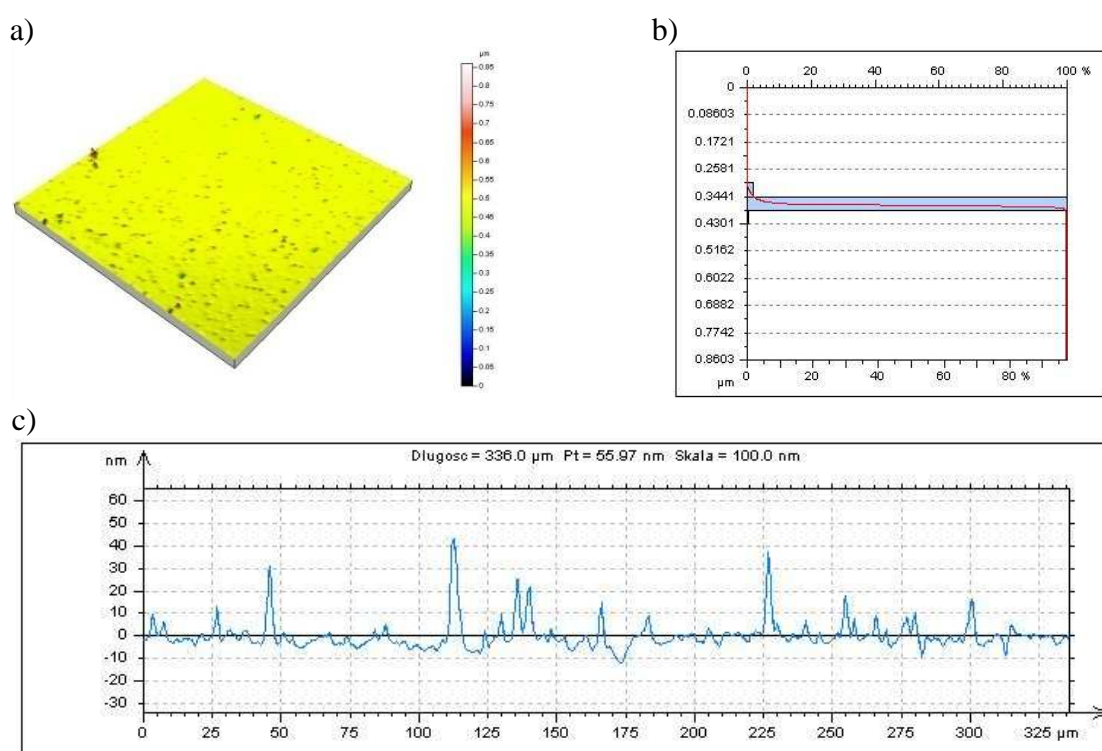
Rys. 2. Rezultaty badań SEM: a) widok powłoki a:C:H, b) analiza punktowa elementarnego składu powłoki, c) analiza punktowa elementarnego składu podłoża
Fig. 2. Results of SEM investigations: a) view of a:C:H coating, b) EDXS analysis of coating, c) substrate EDXS

Na rysunku 2 przedstawiono przekrój poprzeczny powłoki DLC typu a:C:H wraz z analizami punktowymi elementarnego składu z obszaru powłoki - 1 oraz podłoża - 2. Takie same badania przeprowadzono także dla powłoki typu a:C:H:W.

Na podstawie przeprowadzonych analiz składu chemicznego powłok stwierdzono w powłoce a:C:H obecność atomów węgla i niewielkie piki dla pierwiastków wchodzących w skład materiału podłoża: Co, Cr i Mo. Natomiast w powłoce a:C:H:W widać udział dodatkowo atomów wolframu, będącego komponentem powłoki. Analizy materiału podłoża w obu przypadkach wykazały obecność jedynie składników stopu Co-Cr-Mo.

3.2. STRUKTURA GEOMETRYCZNA POWIERZCHNI

Charakter ukształtowania elementów pokrytych powłokami uzupełniły pomiary struktury geometrycznej powierzchni. Zostały one wykonane na bezstykowym profilometrze Talysurf CCI firmy Taylor Hobson, znajdującym się na wyposażeniu Katedry Technologii Mechanicznej i Metrologii Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach. Badaniom poddano materiał podkładowy – stop CoCrMo oraz powłoki DLC typu a-C:H - a-C:H:W. Trójwymiarowe obrazy i ich analiza pozwoliły na precyzyjne poznanie struktury geometrycznej badanych powierzchni [8].



Rys. 3. Struktura geometryczna powierzchni powłoki typu a-C:H: a) topografia powierzchni, b) rozkład rzędnych i krzywa nośności, c) profil powierzchni

Fig. 3. Surface geometric structure of a-C:H coating: a) surface topography, b) depth histogram with the Abbott-Firestone curve and load capacity curve, c) roughness profile

Na rysunku 3 przedstawiono obrazy topografii powierzchni, rozkład rzędnych z krzywymi nośności oraz profil analizowanej powłoki typu a-C:H. Badania takie przeprowadzono również dla materiału podłoża oraz powłoki DLC typu a-C:H:W. W tabeli 1 zestawiono najważniejsze parametry struktury geometrycznej powierzchni badanych próbek.

Tabela 1. Parametry struktury geometrycznej powierzchni
Table 1. Surface texture parameters

Parametry SGP	Stop Co-Cr-Mo	Powłoka DLC	
		a-C:H	a-C:H:W
$Sa, \mu\text{m}$	0,0344	0,0048	0,0302
$Sq, \mu\text{m}$	0,0336	0,0120	0,0884
Ssk	-1,893	-0,825	-7,55
Sku	349,9	229,8	84,0
$Sp, \mu\text{m}$	0,1795	0,3727	0,7457
$Sv, \mu\text{m}$	0,0995	0,4875	1,584
$Sz, \mu\text{m}$	0,2791	0,8603	2,330

Największą wartość średniego arytmetycznego odchylenia chropowatości powierzchni Sa , podstawowego parametru amplitudowego do ilościowej oceny stanu analizowanej powierzchni, zarejestrowano dla materiału bazowego – stopu Co-Cr-Mo. Natomiast dla powłoki diamentopodobnej typu a-C:H jest on mniejszy ponad 6-krotnie w odniesieniu do powłoki a-C:H:W. Podobną tendencję zaobserwowano dla średniokwadratowego odchylenia chropowatości powierzchni Sq . Uzupełniającą informację na temat ukształtowania powierzchni badanych elementów dały parametry amplitudowe: współczynnik skośności - asymetrii Sku oraz współczynnik skupienia - kurtoza Ssk . Parametry te są wrażliwe na występowanie na powierzchni miejscowych wzniesień czy wgłębień, również defektów. Parametr Ssk , w przypadku wszystkich badanych materiałów ma wartość ujemną, co świadczy o płaskowyżowym ukształtowaniu ich powierzchni. Natomiast uzyskane duże wartości Sku wynikają ze smukłości krzywej rozkładu rzędnych. Największe wartości parametrów: maksymalnej wysokości wzniesienia powierzchni Sp , maksymalnej głębokości wgłębienia powierzchni Sv oraz maksymalnej wysokości powierzchni Sz zarejestrowano dla powłoki a-C:H:W. Można zatem stwierdzić, że udział wolframu w powłoce DLC wpływa na parametry chropowatości powierzchni. W porównaniu do materiału podkładowego obie powłoki posiadały większe wartości tych parametrów. Z pewnością chropowatość powierzchni wpływa na właściwości tribologiczne materiałów.

3.3. ADHEZJA

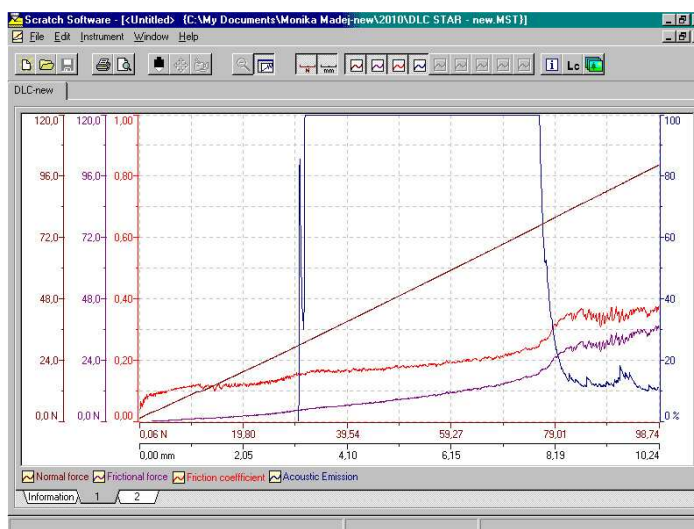
Badania przyczepności i oznaczanie innych symptomów uszkodzenia mechanicznego przeprowadzono metodą zarysowania – *scratch test* przy użyciu urządzenia REVETEST

zgodnie z normą [9]. Testy polegały na wykonaniu rysy za pomocą odpowiednio dobranego penetratora – stożka diamentowego Rockwella – przy stopniowym wzroście siły normalnej obciążającej ten penetrator. Jednocześnie mierzono siłę oporu stawianego przez materiał, siłę styczną i rejestrowano sygnał emisji akustycznej, informującej o powstawaniu uszkodzeń warstwy. Siła krytyczna, będąca miarą adhezji, to najmniejsza siła normalna powodująca utratę adhezji powłoki z podłożem. Do oceny wartości siły krytycznej posłużył zapis zmian sygnałów emisji akustycznej, siły stycznej i współczynnika tarcia oraz obserwacje mikroskopowe wykonane na mikroskopie optycznym, stanowiącym integralną część aparatu REVETEST oraz na profilometrze. Badania wykonano przy narastającej sile obciążającej od 0÷100N i przy następujących parametrach pracy:

- szybkość obciążania 100N/min,
- prędkość przesuwu węgelnika 10mm/min,
- długość rysy ~9,5mm,
- typ węgelnika – Rockwell.

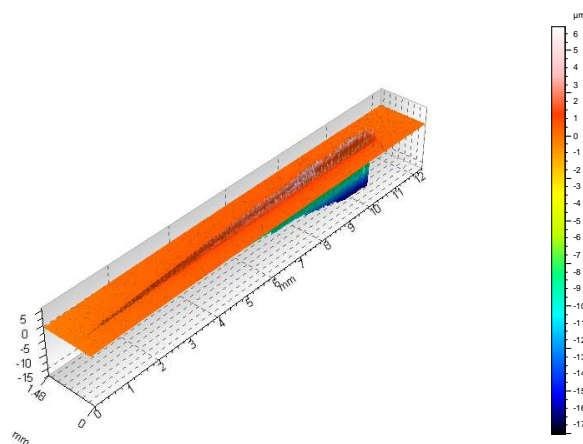
Badania realizowano na materiale podłoża – stopie CoCrMo oraz stopie CoCrMo z naniesionymi powłokami DLC. Na rysunku 4 pokazano zależności siły stycznej, współczynnika tarcia i sygnałów emisji akustycznej od siły normalnej i drogi penetratora, a na rysunku 5 – widoki wykonanych rysunków.

Podczas badania podłoża w ogóle nie wystąpił sygnał emisji akustycznej, siła tarcia narastała powoli do uzyskania w końcowej fazie testu wartości około 30N. Natomiast obserwacje mikroskopowe ujawniły, że w materiale bazowym – stopie CoCrMo nastąpiło odkształcenie plastyczne, a przy obciążeniu 5,57N nastąpił początek drobnych pęknięć przy krawędzi rysy. Na wykresach dla próbek z naniesionymi powłokami, zarówno w przypadku powłoki a:C:H (rys. 4), jak i a:C:H:W wyraźnie widać sygnały emisji akustycznej. Gwałtowny skok ich wartości odpowiada pierwszym wykruszeniom lub pierwszym pęknięciom powłoki.



Rys. 4. Siła styczna, współczynnik tarcia i sygnał emisji akustycznej w funkcji siły normalnej i drogi penetratora dla powłoki a-C:H

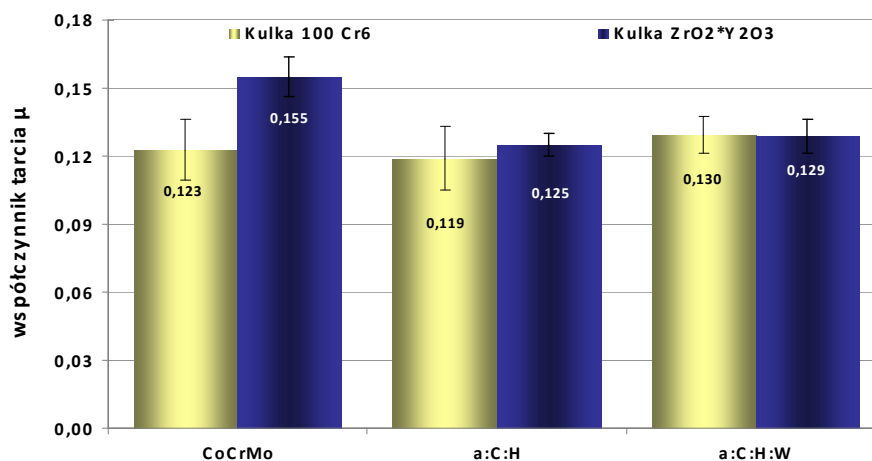
Fig. 4. The tangential force, the coefficient of friction and acoustic emission signals against a normal force and penetrator distance for the a-C:H coating



Rys. 5. Widok 3D rysy po teście zarysowania
Fig. 5. 3D view of scratch

3.4. TESTY TRIBOLOGICZNE

Na rysunku 6 zestawiono wyniki pomiarów współczynników tarcia uzyskanych na mikrotribometrze. Badania zrealizowano w warunkach tarcia technicznie suchego materiałów testowych w skojarzeniu z kulką stalową ze stali 100Cr6 oraz z kulką z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru.



Rys. 6. Wartości współczynników tarcia w zależności od materiału kulki
Fig. 6. Coefficient of friction at the friction interface for different materials ball specimens

Z przedstawionego zestawienia wynika, że dla badanych materiałów: stopu CoCrMo oraz stopu CoCrMo z powłoką a-C:H w skojarzeniu z kulką stalową zarejestrowano mniejsze współczynniki tarcia niż w skojarzeniu z kulką ceramiczną. Natomiast dla powłoki a-C:H:W wystąpiła sytuacja odwrotna, tzn. mniejsze współczynniki tarcia uzyskano dla skojarzenia z kulką ZrO₂·Y₂O₃. Również różnice w wartości współczynników tarcia są

najmniejsze dla tej powłoki. Dla powłoki a-C:H zarejestrowano najmniejsze wartości współczynników tarcia.

4. WNIOSKI

Wyniki zrealizowanych testów i ich analiza pozwalają na sformułowanie następujących wniosków końcowych:

- obserwacje struktury i analizy składu wykazały zgodność budowy powłok z zakładaną podczas procesów ich wytwarzania,
- przedstawione w pracy wyniki badań świadczą, że obie testowane powłoki DLC typu a:C:H oraz a:C:H:W charakteryzują się dobrą adhezją do podłoża,
- analiza struktury geometrycznej powierzchni pokazała, że powłoka typu a:C:H charakteryzuje się lepszymi parametrami niż powłoka a-C:H:W,
- analiza właściwości materiału bazowego – stopu CoCrMo oraz powłok DLC typu a:C:H i a:C:H:W otrzymywanych metodą PACVD daje podstawę do prowadzenia badań z ukierunkowaniem na zastosowania ich jako elementy węzłów tarcia.

LITERATURA

- [1] ROBERTSON J., 2002, *Diamond-like amorphous carbon*, Materials Science Eng. 3, 129-281.
- [2] YAMAMOTO K., MATSUKADO K., 2006, *Effect of hydrogenated DLC coating hardness on the tribological properties under water lubrication*, Tribology International, 39, 1609-1614.
- [3] MADEJ M., OZIMINA D., 2009, *Ocena właściwości powłok DLC stosowanych w układach biotribologicznych*, Tribologia, 3/105-114.
- [4] NEUVILLE S., MATTHEWS A., 2007, *A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications*, Thin Solid Films, 515, 6619–6653.
- [5] TRAVA-AIROLDI V. J., BONETTI L.B., CAPOTE G., SANTOS L.V., CORAT E.J., 2007, *A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD*, Surface & Coatings Technology, 202, 549–554.
- [6] MICHALSKI A J., 2000, *Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powłok z fazy gazowe*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- [7] SCHAUFLE J, YUANG G, DURST K, SPIECKER E, GÖKEN M, 2011, *Microscopic study on the interfacial strength of hydrogenated amorphous carbon coating systems*, Surface & Coatings Technology, 205/11, 3429–3433.
- [8] ADAMCZAK S., 2009, *Pomiary geometryczne powierzchni; Zarysy kształtu, falistości i chropowatości*, WNT.
- [9] PN-EN 1071-3:2007, *Techniczna ceramika zaawansowana - Metody badania powłok ceramicznych Część 3: Oznaczanie adhezji i innych mechanicznych rodzajów uszkodzeń w próbie zarysowania*.

THE PROPERTIES OF DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS

The paper discusses the results of diamond-like carbon coatings. The coatings were deposited on Co-Cr-Mo (BIODUR CCM Plus alloy) specimens using the PACVD processes. The topography and morphology of the specimens were determined using a scanning electron microscope (SEM). The characteristics of the geometrical surface structure were obtained using a Taylor Hobson profilometer. The adhesion were measured using REVETEST scratch tester. The tribological tests were conducted using a T-23 microtribometer under dry friction conditions. The results shows that the DLC coatings increase the serviceability of the surfaces and the surface texture parameters.