

Właściwości tribologiczne powłok DLC smarowanych cieczą jonową

MONIKA MADEJ, JOANNA KOWALCZYK, DARIUSZ OZIMINA*

W artykule przedstawiono wybrane właściwości powłoki TiN osadzonej na stali 100Cr6 techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD). Określono parametry tribologiczne, a mianowicie współczynnik tarcia i zużycie liniowe na testerze TRB3 pracującym w skojarzeniu trącym kula-tarcza w ruchu ślizgowym. Tarcza wykonana była ze stali 100Cr6 z powłoką a-C:H, a kula ze stali 100Cr6. Badania wykonano w warunkach tarcia technicznie suchego i ze smarowaniem cieczą jonową bis(trifluorometylosulfonylo) amidem triheksyloctetradecylofosfoniowym. Obserwacje struktury powłoki zrealizowano przy użyciu mikroskopu skaningowego, a analizę struktury geometrycznej powierzchni próbek przed i po testach tribologicznych wykonano profilometrem optycznym. Wyniki badań wskazały, że mniejszą wartość współczynnika tarcia, lecz większe zużycie tarczy uzyskano w warunkach smarowania cieczą jonową.

Wprowadzenie

Liczne i różnorodne wymagania stawiane materiałom inżynierskim spowodowały rozwój w zakresie tworzenia nowych lub modyfikację materiałów istniejących w celu poprawy ich właściwości użytkowych. Jednym z przykładów są cienkie, twarde powłoki, z których dużym zainteresowaniem cieszy się powłoka diamentopodobna DLC. Charakteryzuje się ona właściwościami, takimi jak: dobra odporność na zużywanie, mały współczynnik tarcia, duża twardość, neutralność chemiczna, a także dobre właściwości smarne wynikające z obecności grafitu w ich strukturze [1, 3, 7]. Ponadto, powłoka DLC cechuje się niską chropowatością powierzchni oraz odpornością na korozję. Zbiór tych cech powoduje, że powłoki DLC są często stosowane w praktyce przemysłowej, np. są nanoszone na formy, łożyska, pierścienie uszczelniające, a także na wiele innych elementów. Powłoki DLC są także szeroko stosowane w procesie wytwórczym narzędzi do obróbki skrawaniem: toczeniem, frezowaniem i wierceniem, zarówno stali jak i stopów metali nieżelaznych. Powłoki

takie można nanosić różnymi technikami, w tym: fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) i elektroosadzania w fazie ciekłej.

Ze względu na stale rosnące wymagania stawiane ruchomym elementom mechanicznym w celu zapewnienia ich niezawodności, dokładności i przyjazności dla środowiska, istotne jest poszukiwanie wysokowydajnych „zielonych smarów” do rozwiązywania problemów związanych z tarciem i zużywaniami. Podjęto wiele wysiłków w celu syntezy substancji smarujących, w tym rafinowanych olejów mineralnych, olejów silikonowych, polialfaolefin, perfluoropolieterów itp. oraz oceny ich właściwości tribologicznych. Nadal istnieją trudności związane z zaspokojeniem wymogów nowoczesnych technologii oraz rygorystycznych norm prawnych. Ciekłe smary mogą zmniejszać tarcie i zużycie w fazie docierania oraz w łagodnych warunkach testowych (pracy) poprzez tworzenie cienkiej warstwy smaru na współpracujących powierzchniach [6]. Ze wzrostem temperatury i obciążenia film olejo-

wy może osiągnąć graniczną grubość i zostać uszkodzony. W przypadku zaistnienia takich warunków stosowane są dodatki smarne lub smary z pierwiastkami/grupami aktywnymi, które mogą zapewnić zmniejszenie tarcia i zwiększyć odporność na zużywanie. Właściwości fizykochemiczne i skład powierzchni trących wpływają na zwilżalność, szybkość korozji, właściwości adhezyjne oraz mechanizmy niszczenia. Dlatego synergia powierzchni filmu olejowego i powierzchni tribo-filmowej w obecności bardzo wydajnych środków smarnych lub dodatków stanowi optymalną strategię dla znacznej poprawy właściwości tribologicznych.

Dobrym rozwiązaniem jest stosowanie cieczy jonowych (CJ), które dzięki ich różnorodnym i unikalnym właściwościom mogą stanowić alternatywę dla innych substancji smarowych [2, 5]. W 2001 roku cieczy jonowe zaczęły pojawiać się jako wysokowydajne smary (w temperaturze pokojowej) [9]. Od tego czasu różne cieczy jonowe zostały zsyntetyzowane poprzez zmianę kombinacji anion-kation, a ich zachowania tribologiczne były

* Dr hab. inż. Monika Madej, dr inż. Joanna Kowalczyk, jkowalczyk@tu.kielce.pl, prof. dr hab. inż. Dariusz Ozimina. Politechnika Świętokrzyska, Kielce, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn.

badane i oceniane w różnych warunkach pracy i środowisk. Ciecze jonowe mogą być wykorzystywane w formie areozoli co umożliwia ich unikalna struktura i właściwości, w tym duża polarność, znikome ciśnienie pary, stabilność termiczna, niepalność, dobra przewodność jonowa i stabilność elektrochemiczna [8].

Celem badań opisanych w artykule była ocena właściwości tribologicznych diamentopodobnej powłoki a-C:H w warunkach tarcia technicznie suchego i w warunkach smarowania cieczą jonową: bis(trifluorometylosulfonylo) amidem triheksylo-tetradecylo-fosfoniowym, w dalszej treści oznaczanej CJ, w skojarzeniu trącym ze stalą 100Cr6.

Materiały i metodyka badań

Do badań użyto tarczy wykonanej ze stali 100Cr6, na którą naniesiono powłokę a-C:H oraz kuli o średnicy 6 mm wykonanej ze stali 100Cr6. Powłoka została osadzona metodą fizycznego osadzenia z fazy gazowej PVD w temperaturze $\approx 300^\circ\text{C}$. Stal 100Cr6 charakteryzuje się dużą zawartością węgla, bardzo dobrą wytrzymałością (statyczną i zmęczeniową), ciągliwością, dobrą hartownością, a także odpornością na ścieranie. Jej skład chemiczny zestawiono w Tabeli 1. Stal ta używana jest, m.in. w produkcji łożysk tocznych: pierścieni i elementów tocznych (kulek, wałeczków, igieł, baryłek i stożków) oraz wałów. Jej wytrzymałość na rozciąganie po hartowaniu wynosi $590 \div 780 \text{ MPa}$.

Przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom XL wyposażonego w mikroanalizator EDS obserwowano i zidentyfikowano pierwiastki wchodzące w skład użytych do badań próbek.

Za pomocą mikroskopu konfokalnego z trybem interferometrycznym Leica DCM8 wykonano pomiary oraz przeprowadzono analizę struktury geometrycz-

nej powierzchni próbek przed i po badaniach tarcowych.

Badania tribologiczne wykonano na tribotesterze TRB3 pracującym w skojarzeniu kula – tarcza. Testy zostały przeprowadzone przy następujących parametrach i warunkach:

- skojarzenie trące: tarcza stal 100Cr6 z powłoką a-C:H – kula ze stali 100Cr6,
- obciążenie: $P = 10 \text{ N}$,
- prędkość ślizgania: $v = 0,1 \text{ m/s}$,
- droga tarcia: $s = 1000 \text{ m}$,
- wilgotność: $25 \pm 5\%$,
- temperatura otoczenia: $T_o = 25 \pm 5^\circ\text{C}$,
- środki smarowe: brak – tarcie technicznie suche (TTS), smarowanie cieczą jonową (CJ)

Wybrane, najistotniejsze własności cieczy jonowej:

- masa cząsteczkowa: 764 g/mol ,
- gęstość: $1,07 \text{ g/cm}^3$.

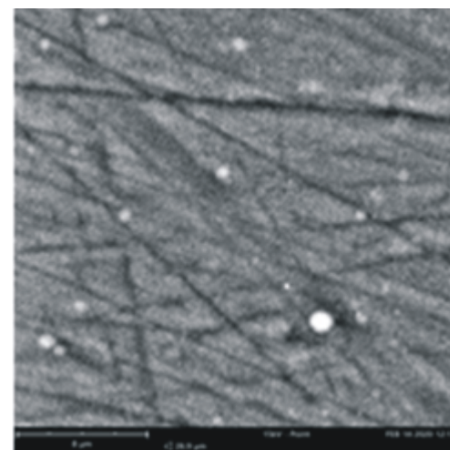
Wyniki badań

Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcie powłoki a-C:H. Zaobserwowano, że powłoka ta posiada dość jednorodną po-

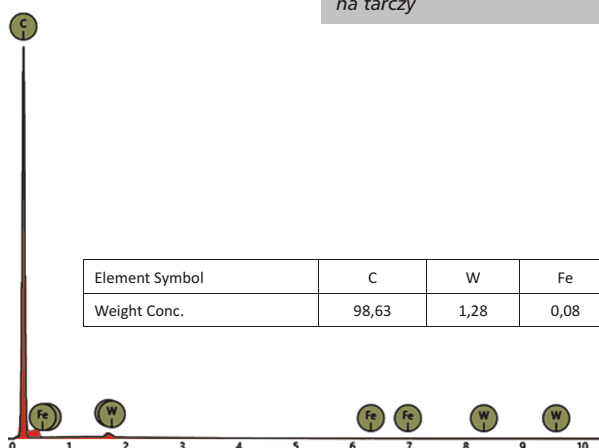
wierzchnię z ułożeniem pasmowym, które wynika ze sposobu przygotowania powierzchni podłoża pod powłokę – szlifowaniem. Ponadto widoczne są cząstki w kształcie kropeł powstałe podczas procesu nanoszenia powłoki.

Analiza punktowa składu chemicznego powłoki diamentopodobnej typu a-C:H – Rys. 2, wykazała zawartość żelaza na poziomie równym 0,08% masowych pochodzącego z podłoża, wolframu na poziomie 1,28% pochodzącym z warstwy między powłoką a podłożem. Resztę, 98,63% stanowił węgiel.

Przed testami tribologicznymi wykonano pomiar struktury geometrycznej po-



Rys. 1. Obraz powłoki a-C:H naniesionej na tarczy



Rys. 2. SEM – spektrum wraz ze średnim wynikiem składu chemicznego w mikroobszarach dla powłoki a-C:H

Tabela 1. Skład chemiczny stali 100Cr6

Pierwiastek	C	Mn	Si	Cr	Mo
Udział, %	0,93 \div 1,05	0,25 \div 0,45	0,15 \div 0,35	1,35 \div 1,60	< 0,10
Pierwiastek	Al	Cu	P	S	O
Udział, %	< 0,05	< 0,30	< 0,025	< 0,015	< 0,0015

wierzchni tarczy – Rys. 3, i kuli – Rys. 4. Ich rezultaty przedstawiono w formie obrazów izometrycznych i profili pierwotnych.

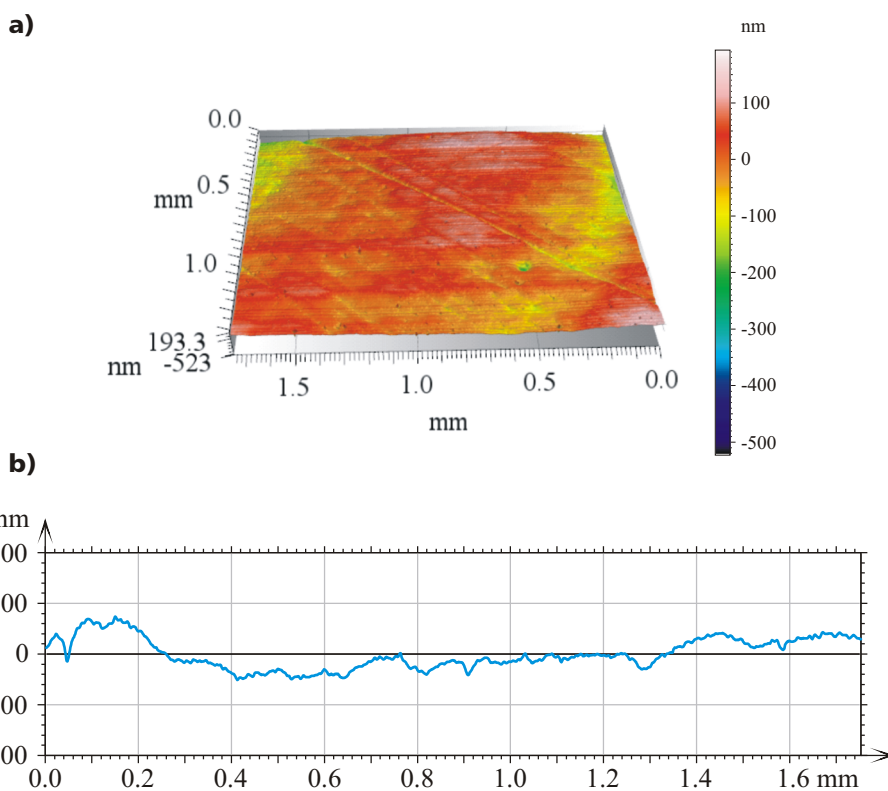
Tarcza z naniesioną powłoką a-C:H – Rys. 3b, ma powierzchnię jednorodną z niewielkimi wgłębieniami ok. 40 nm, które mogły powstać podczas przygotowania próbki. Natomiast kule ze stali 100Cr6 mają jednorodną strukturę – Rys. 4b.

Na Rys. 5 przedstawiono wyniki badań tribologicznych dotyczących zmian współczynnika tarcia i zużycia liniowego.

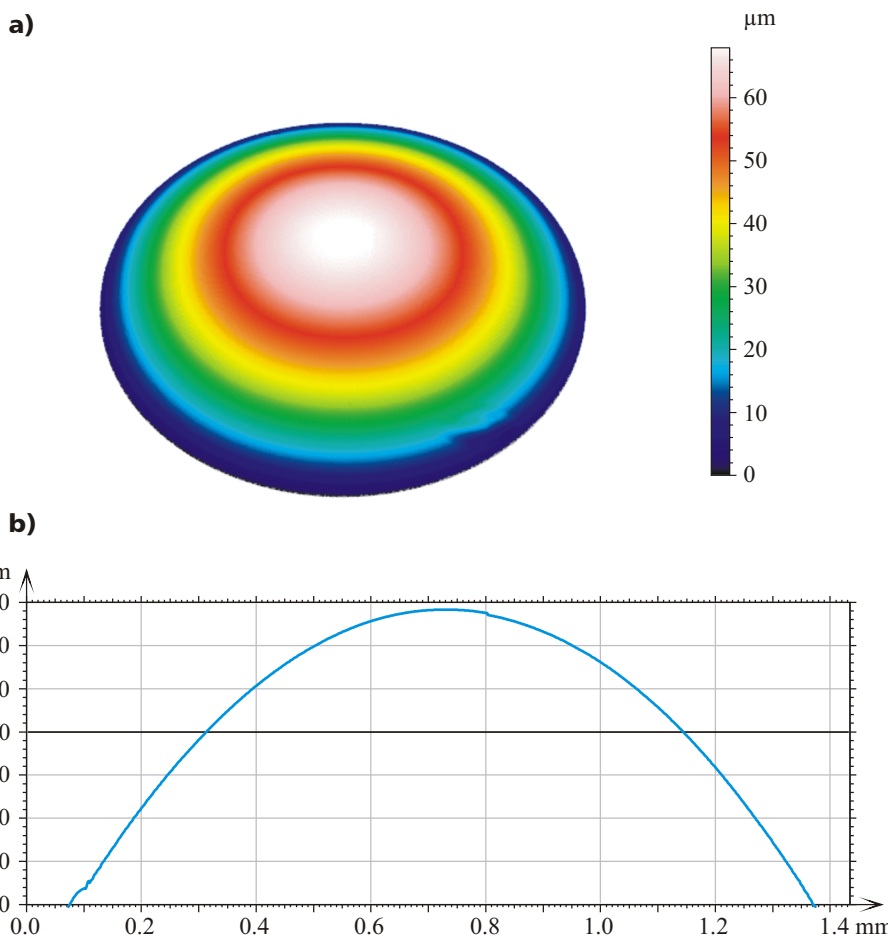
Mniejszą wartość współczynnika tarcia zaobserwowano po tarcu ze smarowaniem cieczą jonową, natomiast mniejszą wartość zużycia liniowego odnotowano przy tarcu technicznie suchym (TTS). Należy zaznaczyć, że zarejestrowane zużycie liniowe jest sumą zużycia tarczy i kulki. W analizowanym przypadku większe zużycie nastąpiło podczas smarowania cieczą jonową i w tym przypadku tarcza zużyła się mniej, a więcej kula. Można tutaj doszukać się analogii do obróbki skrawaniem, gdzie element o mniejszej twardości – przedmiot, obrabiany jest twardszym elementem – narzędziem. Z kolei podczas tarcia technicznie suchego zużyciu ulegała zarówno kula, jak i tarcza. Tarcza w tym przypadku miała większy ślad wytarcia niż tarcza, gdzie zastosowano substancję smarującą. Użycie cieczy jonowej jako substancji smarującej jest więc jak najbardziej odpowiednie.

Po testach tribologicznych wykonano badania struktury wraz z analizą punktową składu chemicznego, które zostały przeprowadzone na elektronowym mikroskopie skaningowym wyposażonym w analizator EDS. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunkach 6 i 7.

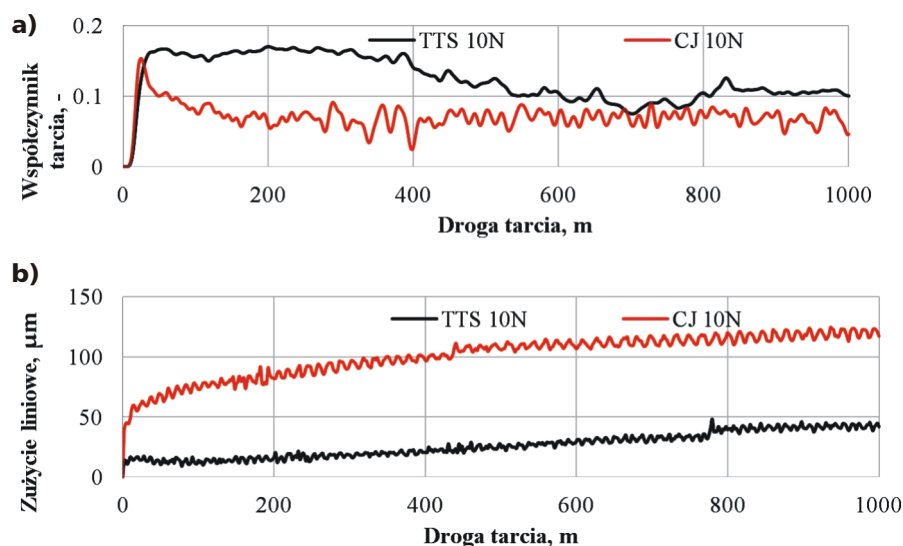
W przypadku tarczy po tarcu technicznie suchym TTS – Rys. 6a, zaobserwowano 0,02% chromu oraz 1,03% wolframu – pochodzących z międzywarstwy, a także węgiel – 98,95% pochodzący z powłoki. Z kolei dla tarczy po tarcu ze smarowaniem cieczą jonową CJ – Rys. 6b, zarejestrowano: 0,28% żelaza – pochodzącego z podłoża, 0,10% fluoru oraz 0,08% siarki z cieczy jonowej, 3,42% wolframu – pochodzącego z międzywarstwy pomiędzy podłożem a powłoką; resztę stanowił węgiel – 96,12% pochodzący z powłoki.



Rys. 3. Obraz izometryczny (a) i profil pierwotny tarczy (b) przed testami tribologicznymi



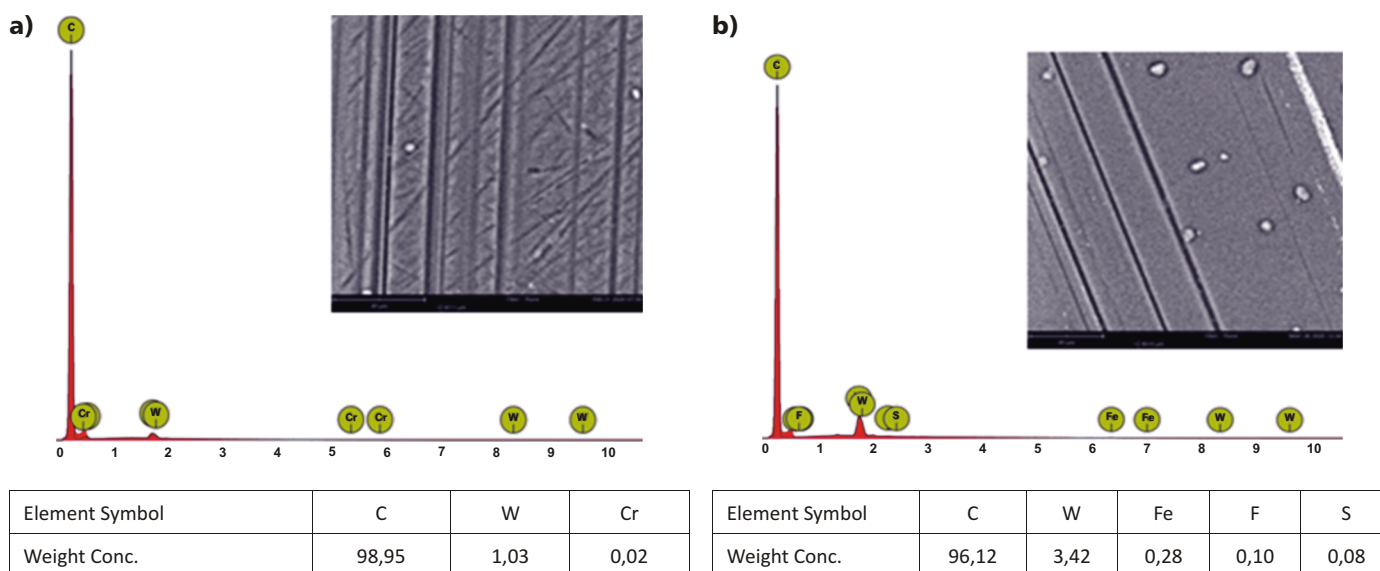
Rys. 4. Obraz izometryczny (a) i profil pierwotny kulki (b) przed testami tribologicznymi



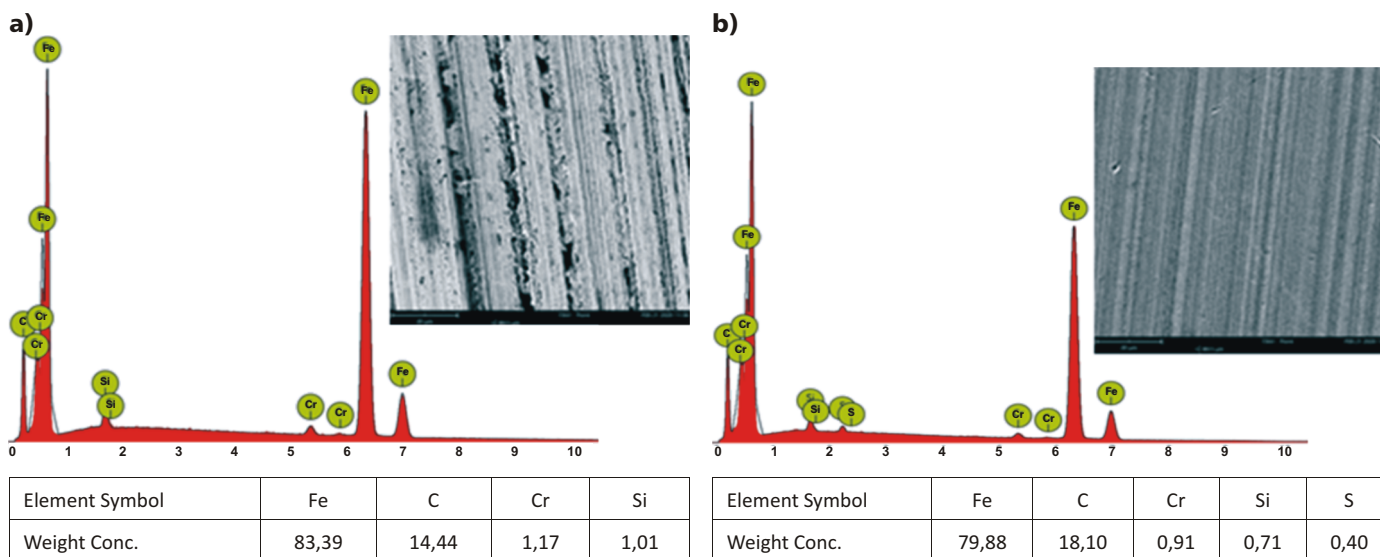
W przypadku kuli po TTS – Rys. 7a, odnotowano: 83,39% żelaza, 14,44% węgla, 1,17% chromu i 1,01% krzemu, natomiast dla kuli smarowanej CJ – Rys. 7b, odnotowano: 79,88% żelaza, 18,10% węgla, 0,91% chromu, 0,71% krzemu i 0,40% siarki z cieczy jonowej.

Po badaniach tribologicznych próbki poddano także obserwacjom na mikroskopie konfokalnym z trybem interferometrycznym. Analizowano strukturę geometryczną powierzchni próbek ze śladami wytarcia – Rys. 8, określono ich maksymalną głębokość i pole powierzchni. Mniejszą szerokość, głębokość i pole wytarcia tarczy uzyskano przy tarcu ze smarowaniem cieczą jonową. Z kolei dla kuli w warunkach smarowa-

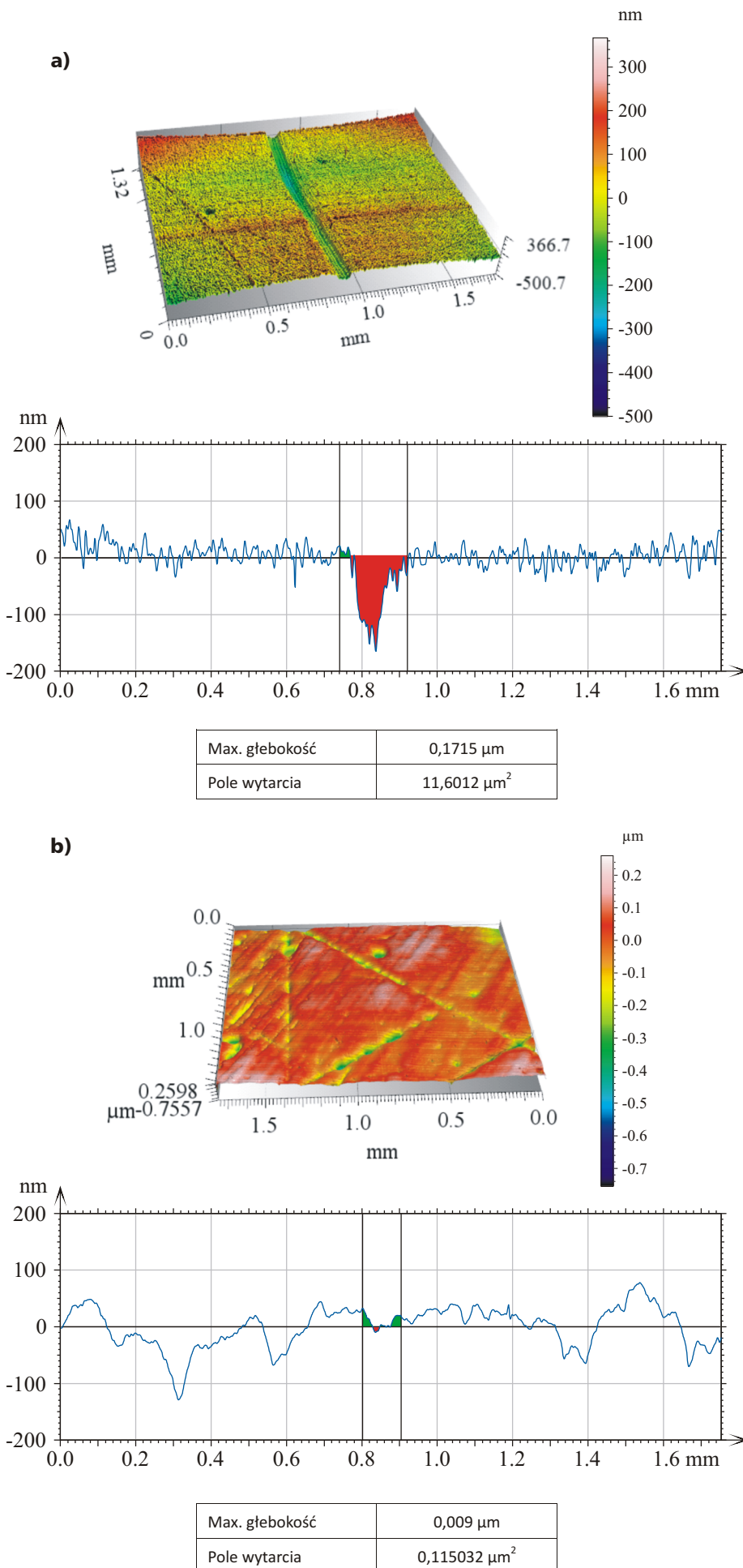
Rys. 5. Wykresy: a) współczynników tarcia oraz b) zużycia liniowego w funkcji drogi tarcia



Rys. 6. Widmo charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z obszaru śladu wytarcia tarczy po: a) TTS, b) tarcu ze smarowaniem CJ



Rys. 7. Widmo charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z obszaru śladu wytarcia kuli po: a) TTS, b) tarcu ze smarowaniem CJ



nia CJ – Rys. 9, zaobserwowano szerszy ślad wytarcia niż przy tarcii technicznie suchym. W tym przypadku bardziej zużyła się kula niż tarcza, na której naniesiona była cienka, twarda powłoka DLC.

W Tabeli 2 przedstawiono parametry struktury geometrycznej powierzchni tarcz i kul przed oraz po testach trybologicznych.

Porównując otrzymane wartości parametrów struktury geometrycznej powierzchni tarcz po testach trybologicznych stwierdzono, że wartości S_a (średniej arytmetycznej wysokości powierzchni), S_q (średniego kwadratowego odchylenia powierzchni), S_v (głębokości największego wgłębienia powierzchni), S_z (maksymalnej wysokości mikronierówności) i S_{ku} (współczynnika nachylenia powierzchni, kurtozy) otrzymano mniejsze dla tarczy po tarcii technicznie suchym TTS niż przy smarowaniu CJ. Dowodzi to o wygładzeniu powierzchni tarczy.

Z kolei analizując parametry struktury geometrycznej kul mniejsze wartości parametrów: S_a , S_q , S_p , S_v oraz S_z otrzymano po tarcii ze smarowaniem CJ. Świadczy to o wygładzeniu powierzchni kuli. Natomiast mniejszą wartość parametru S_{ku} uzyskano dla kuli przy TTS; była ona również najbliższej rozkładowi Gaussa ($S_{ku} = 3$). W obydwóch przypadkach parametr S_{sk} miał wartości mniejsze od zera. Świadczy to o tym, że w wyniku tarcia liczba wierzchołków chropowatości na analizowanych powierzchniach kul uległa zmniejszeniu.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące spostrzeżenia i wnioski.

Mniejszą wartość współczynnika tarcia zaobserwowano przy tarcii ze smarowaniem cieczą jonową, a mniejszą wartość zużycia liniowego odnotowano przy tarcii technicznie suchym. Spowodowane to zostało tym, że podczas smarowania cieczą jonową bardziej zużyła się kula niż tarcza.

Zużycie tarczy przy smarowaniu cieczą jonową było mniejsze niż przy TTS. W pierwszym przypadku zaobserwowano węższy, płytszy i zajmujący mniejsze pole ślad wytarcia niż w drugim. Ponadto, na tarczy i na kuli odnotowano pierwiastki pochodzące z użytej do

Rys. 8. Obrazy izometryczne i profile pierwotne tarcz po: a) TTS, b) tarcii ze smarowaniem CJ

badania substancji smarującej. Obecność pierwiastków może świadczyć o powstaniu warstwy smarowej – filmu, który wpłynął na zmniejszenie współczynnika tarcia.

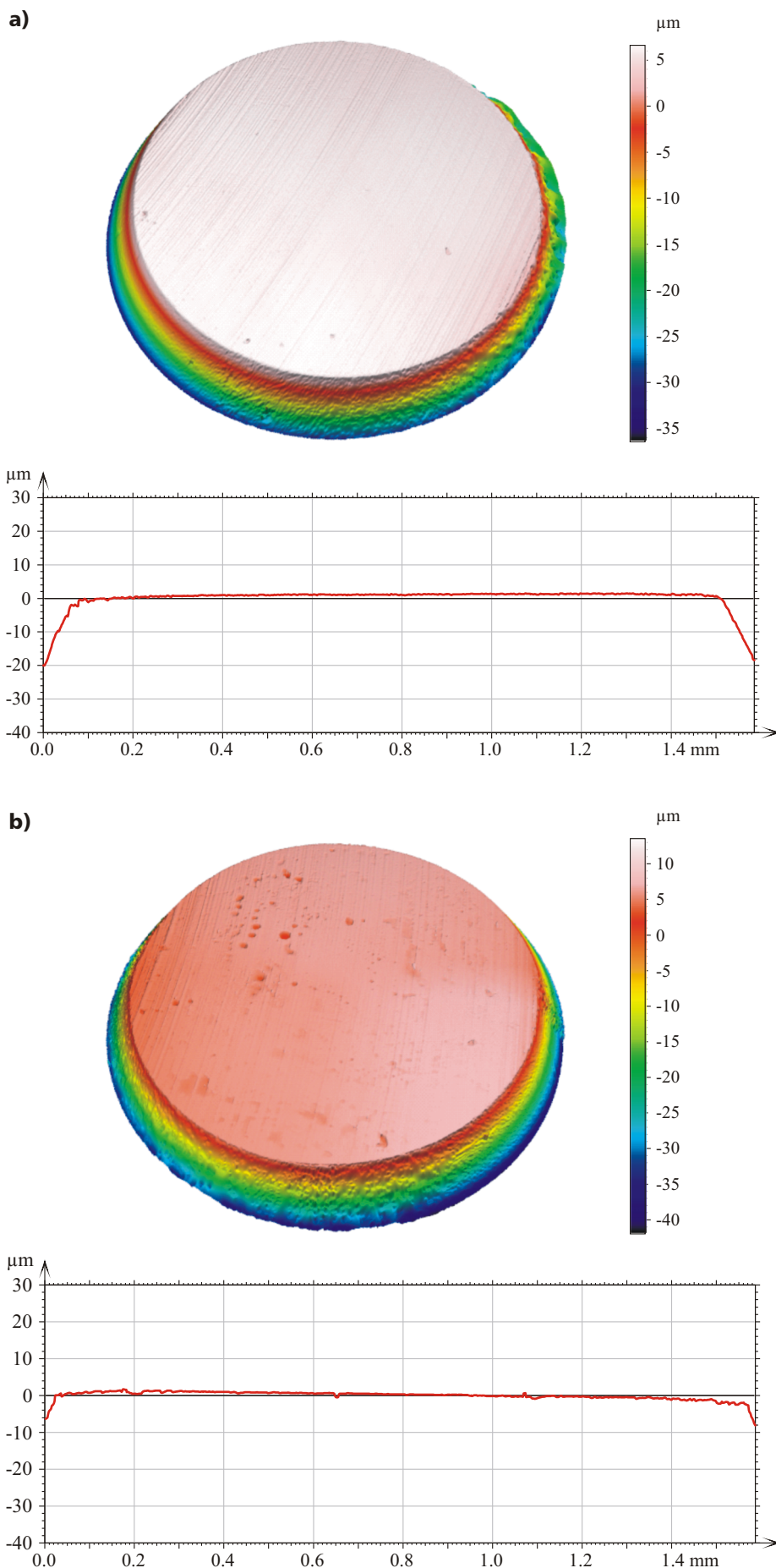
Większe zużycie nastąpiło podczas smarowania cieczą jonową, chociaż tarcza zużyła się mniej, a więcej kula. Jak już wcześniej stwierdzono, jest to pewna analogia do obróbki skrawaniem, gdzie element o mniejszej twardości – przedmiot obrabiany, ma zmienić swoje wymiary bardziej niż twardszy element – narzędzie. Z kolei podczas tarcia technicznej suchego zużyciu ulegała zarówno kula, jak i tarcza. Tarcza w tym przypadku miała większy ślad wytarcia niż w przypadku, gdy stosowano substancję smarującą. Zatem użycie cieczy jonowej jako substancji smarującej jest uzasadnione.

Zastosowana w badaniach ciecz jonowa, którą był bis(trifluorometylosulfonylo) amid triheksyloctetradecylofosfoniowy spełniła oczekiwaną funkcję, a mianowicie wpłynęła na zmniejszenie współczynnika tarcia w porównaniu do tarcia bez substancji smarującej.

Stosując odpowiednie substancje smarujące istnieje możliwość sterowania procesem zużywania. Podczas zastosowania badanej cieczy jonowej powstał film smarowy składający się z pierwiastków pochodzących z cieczy jonowej, który przyczynił się do zmniejszenia tarcia i zużycia pary trącej.

Literatura

1. Abraham T., Bialuch I., Bräuer G., Flegler F., Groche P.: Deposition of Nanoscopically Smooth DLC Tool Coatings for Dry Forming of Aluminum Sheets. JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, No. 72(7)/2020.
2. Earle M. J., Seddon K. R.: Ionic liquids. Green solvents for the future. Pure and Applied Chemistry, No. 72(7)/2000, pp. 1391–1398.
3. Haji Ghasemi M., Ghasemi B., Mohamadian Semnani H.R.: Influence of Sintered Low-Alloy Steel Microstructure on the DLC Coating Characteristic. Transaction of the Indian Institute of Metals, No. 73/2020, pp. 1123-1130.
4. Hao T., Du J., Su G., Zhang P., Sun Y., Zhang J.: Mechanical and cutting



Rys. 9. Obrazy izometryczne i profile pierwotne kul po: a) TTS, b) tarcia ze smarowaniem IL

Tabela 2. Parametry struktury geometrycznej powierzchni tarcz i kul przed oraz po testach tribologicznych [μm]

TARCZE			
Parametry SGP	DLC nowa	TTS	CJ
<i>Sa</i>	0,04	0,04	0,05
<i>Sq</i>	0,05	0,06	0,07
<i>Sp</i>	0,19	0,37	0,26
<i>Sv</i>	0,52	0,50	0,76
<i>Sz</i>	0,72	0,87	1,02
<i>Ssk</i>	-0,43	-0,19	-1,07
<i>Sku</i>	3,46	4,23	6,76
KULE			
Parametry SGP	nowa	TTS	CJ
<i>Sa</i>	0,53	7,70	6,07
<i>Sq</i>	0,93	9,66	8,25
<i>Sp</i>	10,35	16,25	13,18
<i>Sv</i>	5,69	31,98	31,50
<i>Sz</i>	16,04	48,24	44,68
<i>Ssk</i>	3,10	-0,74	-1,38
<i>Sku</i>	23,63	3,14	4,53

performance of cemented carbide tools with Cr/x/DLC composite coatings. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, No. (106)/2020, pp. 5241–5254.

5. Juda J., Kałdoński T. J., Kałdoński T.: Eksperymentalne badania elektroeologicznych właściwości olejów smarnych zawierających ciecz jonową. Cz. 1, Badania zmodyfikowanym wiskozymetrem Brookfield DV-III Ultra. Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej, nr (68, 3)/2019, ss. 35–63.

6. Levchenko V.A., Buyanovskii I.A., Bol'shakov, A.N., Matveenkov V.N.: Green Tribology: Orientation Properties of Diamond-Like Carbon Coatings of Friction Units in Lubricating Media. Russian Journal of Applied Chemistry, No. (92)/2019, pp. 1603–16015.

7. Michalek A., Qi S., Batal A., Penchev P., Dong H., See T. L., & others: Sub-micron structuring/texturing of diamond-like carbon-coated replication masters with a femtosecond laser. Applied Physics A, vol. 126 (144)/2019.

8. Yao Y., Xu Y., Fan X., Zhu M., Liu G. Tribological properties of spherical and mesoporous NiAl particles as ionic liquid additives. Friction, No. 8/2020, pp. 384–395.

9. Ye C. F., Liu W. M., Chen Y. X., Yu L. G.: Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant. Chemical Communications, No. (21)/2001, pp.:2244–2245. ■