



## Struktura i własności niskotarciowych powłok DLC

A. Adamiec<sup>a</sup>, A. Paradecka<sup>b</sup>, K. Lukaszko<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: ola.adamiec92@gmail.com

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: agnieszka.paradecka@polsl.pl, krzysztof.lukaszko@polsl.pl

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wyniki badań struktury oraz własności mechanicznych niskotarciowych powłok typu *diamond-like carbon* (DLC). Powłoki DLC wytworzono w procesie PACVD na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1. Praca zawiera wyniki badań fraktograficznych, współczynnika tarcia oraz adhezji powłok metodą „scratch test”.

**Abstract:** The paper presents the investigation results on the structure and mechanical properties of low friction diamond-like carbon (DLC) coatings. The DLC coatings produced by PACVD process on the hot work tool steel X40CrMoV5-1 substrate. The paper contains the results of fractographic studies, the friction coefficient and adhesion of coatings using the "scratch test".

**Słowa kluczowe:** DLC, powłoki diamentopodobne, struktura, własności mechaniczne, powłoki niskotarciowe

## 1. WPROWADZENIE

Obecnie możemy zaobserwować dynamicznie rozwijający się rozległy obszar badań nad materiałami węglowymi. Spowodowane jest to szeroką gamą materiałów oraz własności reprezentowanych przez odmiany alotropowe węgla. Własności te zależą głównie od zróżnicowania hybrydyzacji, czyli wiązań pomiędzy atomami węgla [1,2]. Intensywny rozwój nanotechnologii spowodował, że węgiel w XXI wieku to już nie tylko minerał, a przede wszystkim materiał inżynierski otwierający przed ludzkością ogromne perspektywy [2,3].

Szczególnym obiektem rozważań i badań są niskotarciowe powłoki diamentopodobne wytwarzane na bazie amorficznego węgla, które określane są jako DLC (ang. *diamond-like carbon*). DLC nie jest terminem do końca jednoznacznym, ponieważ obejmuje szeroki zakres materiałów. Sama nazwa odnosi się do przewagi wiązań zhybrydowanych tetragonalnie w powłoce na bazie węgla [4,5,6]. Mianem DLC określa się wszystkie powłoki na bazie

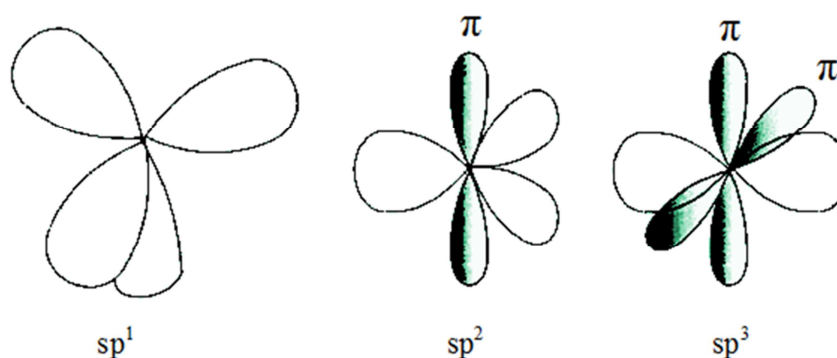
węgla amorficznego z przewagą wiązań tetragonalnych ( $sp^3$ ) charakterystycznych dla diamentu. Istnieje wiele odmian powłok DLC różniących się strukturą, składem chemicznym oraz właściwościami. Rodzaj powłoki zależy od zastosowanej metody i parametrów jej nanoszenia.

Warstwy DLC zostały wytworzone na wskutek wzrastającej potrzeby zwiększania trwałości oraz niezawodności elementów maszyn i narzędzi [1,2]. Po raz pierwszy zostały otrzymane w 1970 roku przez dwóch naukowców Aisenberga i Chabota. Uzyskali oni warstwy węgla diamentopodobnego poprzez osadzanie materiału powłokowego, wspomaganego wiązką jonów IBD (ang. *Ion Beam Deposition*) [2]. Właściwości warstw DLC mogą zmieniać się w zależności od sposobu i metody ich osadzania, a także rodzaju hybrydyzacji. Mówiąc o tej jednej z najtwardszych pochodnych węgla jaką stanowią powłoki diamentopodobne skupiamy się głównie na ich właściwościach użytkowych. Należą do nich m.in. duża odporność na kruche pęknięcie, odporność na zużycie ściernie, czy też wysoka twardość oraz odporność na korozję. Znakomite właściwości powłok DLC przełożyły się na ich coraz powszechniejsze wykorzystywanie w wielu gałęziach przemysłu. Dzięki temu obecnie zyskują one coraz większą popularność w wielu dziedzinach nauki i techniki znacząco podwyższając właściwości elementów maszyn i urządzeń [1,3,5].

## 2. POWŁOKI DLC

### 2.1. Hybrydyzacja i struktura powłok DLC

Istotą tworzenia przez węgiel wielu różnych struktur, zarówno krystalicznych jak i amorficznych, jest to, iż ma on możliwość występowania w trzech różnych formach hybrydyzacji:  $sp^3$ ,  $sp^2$  i  $sp^1$  (rys. 1). Z poszczególnymi typami hybrydyzacji wiąże się obecność wiązań  $\sigma$  oraz  $\pi$ . Pierwsze z nich należy do wiązań trwałych, natomiast drugie wiązanie, czyli  $\pi$  jest znacznie słabsze od  $\sigma$ , dlatego łatwiej ulega rozerwaniu (tzw. wiązanie nietrwałe) [5].



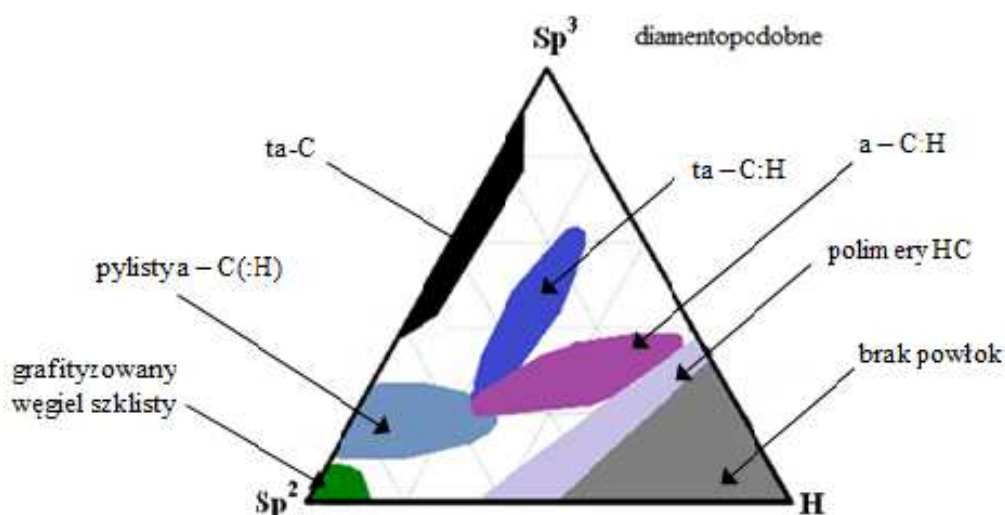
Rysunek 1. Hybrydyzacja faz  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$  (opracowanie na podstawie [5])  
 Figure 1. Hybridization of phase  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$  (based on [5])

Konfiguracja  $sp^3$  jest charakterystyczna dla diamentu, gdzie cztery elektrony walencyjne każdego atomu węgla są tetragonalnie powiązane z wiązaniem  $sp^3$ . Z kolei hybrydyzacja  $sp^2$  charakteryzuje grafit. W tym przypadku trzy z czterech elektronów walencyjnych są powiązane wiązaniem trygonalnym z orbitalem  $sp^2$ . W przypadku  $sp^1$  (hybrydyzacji liniowej) dwa z czterech elektronów walencyjnych formuje wiązania  $\sigma$  wzdłuż osi x, a pozostałe dwa elektrony posiadają orbitale  $\sigma\pi$  w kierunku osi y oraz z. Większość z fizycznych właściwości

diamentu wynika właśnie z obecności wiązań  $\sigma$ . Natomiast w zależności od stosunku wiązań  $sp^3$  do  $sp^2$  w danej warstwie można je podzielić na grafitopodobne z przewagą  $sp^2$  oraz diamentopodobne, gdzie przeważają  $sp^3$  [5,7].

Warstwy DLC, pomimo znacznej zawartości nanokrystalicznej struktury spowodowanej przewagą wiązań  $sp^3$ , nadal nazywane są warstwami węgla amorficznego. Jest to możliwe ze względu na brak uporządkowanej struktury, która jest niewykrywalna klasycznymi metodami rentgenowskimi [6,7,8].

W zależności od zastosowanej metody syntezy DLC zawartość wiązań  $sp^3$  może wynosić od kilku do kilkudziesięciu procent [8]. Przewaga wiązań  $sp^3$  nadaje danej powłoce własności charakterystyczne dla diamentu, zapewniając obojętność chemiczną, wysoką odporność na zużycie i twardość [9]. Z kolei faza grafitopodobna ( $sp^2$ ) zapewnia niski współczynnik tarcia oraz dobre przewodnictwo elektryczne. Charakteryzuje się ona wysokimi naprężeniami wewnętrznymi osiągającymi wartość do 13 GPa [9]. To właśnie ilościowy stosunek obu tych faz względem siebie stanowi podstawowe kryterium klasyfikacji (rys. 2) wszystkich warstw węglowych [5].



Rysunek 2. Trójskładnikowy schemat równowagi fazowej warstw węglowych w zależności od typu hybrydyzacji i stężenia wodoru (opracowano na podstawie [5])

Figure 2. Three component phase balance diagram of the carbon layers depending on the type of hybridization and the concentration of hydrogen (based on [5])

Biorąc pod uwagę typy występujących wiązań chemicznych ich różnorodność oraz proporcje w danej powłoce, a także inne aspekty takie jak technologie wytwarzania, strukturę, oraz występowanie atomów wodoru i ich stężenie możemy wyróżnić następujące rodzaje powłok [5,7,8] na bazie węgla:

- a-C (amorficzny węgiel) – posiada szeroki zakres własności kontrolowanych przez występowanie w jego składzie różnych rodzajów hybrydyzacji. Mikrostruktura węgla amorficznego pozwala na współistnienie trzech rodzajów hybrydyzacji  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . Konfiguracja  $sp^2$  jest bardziej stabilna w temperaturze pokojowej niż  $sp^3$ . Natomiast  $sp^1$  nie ma znaczącego wpływu na własności węgla amorficznego [6];
- ta-C (tetraedryczny amorficzny węgiel) – jest powłoką o największej zawartości fazy  $sp^3$  (około 90%) wolną od wodoru. Można ją otrzymywać za pomocą różnych metod m.in.

PVD, RFCVD (ze wzbudzeniem w polu wysokiej częstotliwości) czy PLD (polegające na impulsowym nanoszeniu laserowym). Zaletą formowania metodą PLD jest kontrola stosunku wiązań  $sp^2/sp^3$  w osadzonej warstwie węglowej. Podstawową metodą wytwarzania powłok ta-C jest jednak PVD, wykorzystujące katodowe odparowanie łukowe [9];

- ta-C:H (uwodorniony tetraedryczny amorficzny węgiel) – jest to powłoka uzyskiwana poprzez osadzanie z reaktorów plazmowych. Największą efektywność tego procesu uzyskuje się przy udziale acetylenu. Osadzanie z metanu powoduje powstawanie powłok o mniej tetraedrycznym charakterze niż w rzeczywistości jest ta-C:H. Zawartość wodoru w tej warstwie wynosi 30% i jest znacznie niższa niż w przypadku powłok a-C:H, gdzie udział wodoru w powłoce wynosi od 40% do 50%. Połączenie maksymalnie 75% udziału fazy  $sp^3$  i niższej zawartości wodoru oznacza, że w powłokach ta-C:H jest znacznie większa zawartość wiązań  $sp^3$  niż w a-C:H [10];
- a-C:H (uwodorniony amorficzny węgiel) – składa się w 60% z fazy  $sp^3$  i może być osadzana za pomocą wielu różnych procesów, m.in. metody CVD. Największą rolę w procesie syntezy odgrywają podczas tych procesów jony C+ oraz ich energia. Wynika to z silnej zależności własności osadzanych powłok a-C:H od napięcia polaryzującego, a tym samym od energii jonów. W przypadku amorficznych półprzewodników mamy do czynienia z przerwą optyczną<sup>1</sup> [5];
- a-C:H:Me (zawierające metale – Me: Ti, W, Mo, Nb) – to nanokompozytowe powłoki węgla amorficznego modyfikowane metalami oraz węglnikami metali. Powłoki DLC modyfikowane w ten sposób mają budowę warstwową. Ilość i grubość tych warstw, a także ich powtarzalność zależy od parametrów jej wytwarzania, m.in. od prędkości obrotowej systemu planetarnego. Domieszkowany metal tworzy warstwę przejściową, która jest konieczna, aby zwiększyć adhezję. Warstwa metalu korzystnie wpływa także na odporność na pękanie, zmniejszając jednocześnie naprężenia w powłoce, które zwiększają skłonność do odkształcenia plastycznego. Powłoki DLC typu Me-C:H wytwarza się najczęściej metodą RMS (reaktywnego rozpylania magnetronowego) [2,10];
- grafityzowany węgiel szklisty – to nowa postać węgla, która powstała w wyniku termicznego rozkładu polimerów organicznych. Zawiera od 0% do 30% wiązań  $sp^3$ . Jest zbudowany nie tylko z dużej ilości wiązań  $sp^2$ , które stanowią fazę amorficzną, ale także ze szklanego węgla. Nazwa handlowa – *Glassy Carbon* – tego materiału związana jest z zawartością węgla szklanego. Nazwa ta wynika również z wielu cech wspólnych ze szkłem takich, jak połysk i muszlowaty przełom oraz przewaga hybrydyzacji  $sp^2$ . Ten rodzaj węgla należy do grupy grafitopodobnej. Może być otrzymywany, m.in. metodą ablacji laserowej. Najważniejszym parametrem wpływającym na strukturę materiału jest temperatura obróbki cieplnej [11].

## 2.2. Własności powłok DLC

Powłoki DLC, dzięki swoim własnościom, zyskały kluczowe znaczenie szczególnie tam, gdzie występują warunki ograniczonego smarowania, a konieczne jest obniżenie oporów tarcia.

<sup>1</sup> Przerwa optyczna jest mierzona jako absorpcja światła w funkcji długości fali. Podczas wzbudzenia nie zmienia się stan energetyczny materiału. Liczba elektronów przed i po wzbudzeniu w paśmie walencyjnym w stosunku do pasma przewodzenia pozostaje taka sama. Przerwa optyczna nie określa charakteru materiału jako przewodnika czy dielektryka [12].

### **Własności chemiczne i biomedyczne**

Do chemicznych własności powłok DLC należy przede wszystkim odporność na działanie agresywnych środowisk korozyjnych. Jest to spowodowane tym, że węgiel na którym oparta jest powłoka, jest odporny chemicznie. Dodatkowo powłoki te bardzo szczelnie pokrywają powierzchnie. Stosowanie powłok DLC na powierzchni stali sprawia, że stabilizują one wartości potencjałów korozyjnych, stając się w ten sposób niewrażliwe na działanie ośrodków korozyjnych [6,11,18]. Wrażliwość na korozję jest większa w przypadku uwodornionych powłok DLC [14].

Powłoki DLC należą do tworzyw biozgodnych, które mogą być z powodzeniem wykorzystywane w medycynie, również ze względu na odporność na środki dezynfekujące oraz sterylizujące [8,16]. Powłoki DLC typu a-C:H mają zdolność hamowania wzrostu bakterii w otoczeniu wszczepionego implantu, co zapobiega metalozie oraz reakcjom zapalnym, chroniąc organizm przed odrzuceniem przeszczepu. Implanty pokryte powłoką DLC wykazują długą żywotność w organizmie w porównaniu z klasycznie pokrywanymi implantami np. Ti [16,17].

### **Własności mechaniczne**

Własności mechaniczne DLC mają ogromne znaczenie, ze względu na stosowanie ich jako powłok ochronnych. DLC cechują się bardzo wysoką twardością, modułem Younga oraz jednocześnie elastycznością [9,10].

Pomiędzy własnościami a sprężystością powłok węglowych istnieje ścisła zależność, wyrażona relacją pomiędzy twardością (T) i modułem Younga (M). Stosunek tych dwóch wartości względem siebie ma postać  $T \approx M/10$ . Wielkość ta, pozwala na prognozowanie zużycia powłoki. Dodatkowo pozwala uzyskać informacje o trybologicznym zachowaniu materiałów. Im wyższa jest wartość tego parametru, tym lepsza odporność na odkształcenie plastyczne warstwy. Nie oznacza to jednak pozytywnego wpływu na odporność na kruche pękanie, gdzie istotną rolę odgrywa wielowarstwowość powłok oraz ich gradientowy charakter [10]. Materiały te charakteryzuje ciągła zmiana własności np. użytkowych, dokonana w odpowiednio wybranym procesie technologicznym [6].

W powłokach DLC występują naprężenia ściskające, osiągające wartość od 0,7 GPa do 5 GPa [9]. Wartość tych naprężeń może być zredukowana przez modyfikacje powłoki azotem, tlenem czy krzemem. Działanie takie jest jednak niekorzystne, ponieważ powoduje ono jednoczesne obniżenie twardości oraz modułu sprężystości. Naprężenia wpływają także na obniżenie adhezji powłoki [8].

Powłoki DLC charakteryzują się niską chropowatością ( $R_a < 0,02 \mu\text{m}$ ) [10]. Jej uzyskanie jest możliwe dzięki wybraniu odpowiedniej metody ich wytwarzania. Niska chropowatość zapewnia powłoce mniejsze zużycie ściernie [10].

Jedną z ważniejszych własności fizycznych powłok DLC jest jednorodna struktura amorficzna. Wraz ze zwiększeniem grubości warstw rośnie nieuporządkowanie strukturalne. Zwiększa to udział fazy amorficznej w każdej warstwie. Bezpostaciowa struktura oznacza brak granic ziaren, co sprawia, że powłoki DLC cechują się dużą gładkością powierzchni [1,5,6].

### **Własności trybologiczne**

Istotą zużycia trybologicznego jest proces tarcia. W wyniku tarcia zmienia się masa, struktura oraz własności fizyczne powierzchni materiałów. Odporność na zużycie trybologiczne zależy od struktury i własności warstwy wierzchniej oraz rodzaju smarowania [6]. Zjawiskiem towarzyszącym tarcia jest proces zużywania się materiałów [6,21].

Powłoki DLC określane są mianem niskotarciowych, co związane jest ze zjawiskiem poślizgu, które zachodzi w warstwie przejściowej, w wyniku procesów grafityzacji i utleniania. W powłokach tych występuje wtedy warstwa będąca rodzajem smaru stałego, tworzonego głównie przez grafit oraz tlenki odpowiednich metali. Warstwa ta jest odnawialna, dzięki zachodzącym podczas tarcia procesom grafityzacji. Z tych powodów nie dochodzi również do przerwania struktury powłoki [14,16]. Wysoka odporność na zużycie powłok w warunkach tarcia suchego wynika także z niskiego współczynnika tarcia. W próżni mieści się on w przedziale  $0,007 \div 0,4$  przy ciśnieniu niższym niż  $10^{-4}$  Pa, natomiast w warunkach otoczenia współczynnik ten ma wartość  $0,02 \div 1,00$ . Współczynnik tarcia powłoki można zredukować przez wytrawienie warstwy wierzchniej jonami argonu. Istnieje również ścisły związek pomiędzy wartością współczynnika tarcia a gazem używanym podczas syntezy powłok. Powłoki wytwarzane w atmosferze zawierającej więcej atomów wodoru wykazują niższy współczynnik tarcia [10,13,21,22].

Szybkość zużycia powłok jest różna w zależności od rodzaju powierzchni, z którą współpracuje. W większości powłok DLC jest ona początkowo wysoka. Wraz z upływem czasu jego wartość stopniowo spada i stabilizuje się [6]. Zużycie powłok DLC wynosi  $10^{-7} \div 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm [9]. Najczęściej mechanizm zużycia powłoki DLC rozpoczyna się po przekroczeniu 350°C. Spowodowane jest to tarciami chropowatych powierzchni w lokalnych „gorących punktach” [22]. Powłoka staje się wówczas niestabilna termicznie. W wyniku czego następuje wydzielenie atomów wodoru i odprężenie jej struktury [22]. To zmniejsza jej odporność, powodując lokalne ścinanie warstw powłoki pod wpływem przyłożonego obciążenia. Dochodzi wówczas do grafityzacji, czyli zmiany struktury DLC na strukturę grafitu, który ma niski współczynnik tarcia. Grafityzacja zachodzi pomiędzy dwoma powierzchniami będącymi ze sobą w kontakcie, czyli w miejscu „gorących punktów”. Kinetyka grafityzacji oraz trwałość grafitu korzystnie wpływa na trwałość całej powłoki DLC. Obniża także opory skrawania materiału, co ułatwia znacznie obrabialność mechaniczną materiału [9,21,22].

Aby powłoki DLC cechowała jak największa wartość adhezji przed rozpoczęciem procesu nanoszenia stosuje się jonowe oczyszczanie powierzchni podłoża. Ten rodzaj oczyszczania należy do metod fizycznych i polega na bombardowaniu powierzchni podłoża wiązką jonów w komorze próżniowej. Po przeprowadzeniu tego procesu na powierzchnię przedmiotu nakłada się warstwę, np. na bazie chromu lub wolframu o grubości 0,3 μm, która zwiększa wartość modułu Younga zwiększając tym samym adhezję [2,6,13].

### 2.3. Otrzymywanie powłok DLC

Powłoki DLC wytwarzane są z wykorzystaniem różnorodnych technik osadzania. Na strukturę oraz własności powłok diamentopodobnych ogromny wpływ ma zarówno metoda jak i parametry procesu osadzania. Poprzez ich zmiany możemy kontrolować, np. grubość syntezowanej warstwy lub jej skład chemiczny. Badania Aisenberga i Chabota zapoczątkowały dynamiczny rozwój metod CVD oraz PVD. Dzięki nim obecnie dostępna jest szeroka gama różnych odmian tych metod, m.in. PACVD czy PLD [2,6,7,18].

PAPVD, czyli fizyczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmą jest jedną z nowych technologii, która ma coraz większe znaczenie wśród procesów nanoszenia cienkich powłok [6,20]. Proces ten podobnie jak konwencjonalna metoda PVD odbywa się pod ciśnieniem  $10 \div 10^{-5}$  Pa przy temperaturze od 150 do 500°C. Mechanizm tego procesu opiera się na

zastosowaniu dużych gęstości mocy prądu, dzięki którym wyparowany materiał zostaje prawie całkowicie zjonizowany. W ten sposób tworzy się plazma o bardzo wysokiej energii. Naparowanie metalu przy wspomaganie plazmą prowadzi do osadzenia na podłożu bardzo cienkich warstw rzędu kilku mikrometrów. W celu uzyskania równomiernie naniesionej powłoki element pokrywany obraca się ze stałą prędkością wokół własnej osi [10,17]. Metodę tę stosuje się, m.in. do osadzania powłok na narzędziach medycznych oraz implantach [17].

## 2.4. Zastosowanie powłok DLC

Powłoki DLC dzięki swoim własnościom stanowią alternatywę dla tradycyjnych powłok. Znakomite własności trybologiczne powłok DLC, takie jak niski współczynnik tarcia czy dobre własności mechaniczne, np. wysoka twardość, przełożyły się na coraz powszechniejsze ich wykorzystywanie. Obecnie powłoki diamentopodobne są stosowane w wielu różnych gałęziach przemysłu, np. w elektronice, optyce i motoryzacji [8,9].

Od elementów maszyn i silników takich jak tłoki, przekładnie zębate itp. wymaga się długotrwałego przenoszenia dużych obciążeń trybologicznych i eksploatacji w ciężkich warunkach [22]. Z tego powodu coraz częściej pokrywane są powłokami diamentopodobnymi [10]. Gwarantują one nie tylko poprawę własności mechanicznych, ale również chemicznych. Jest to szczególnie ważne ponieważ, np. niektóre łożyska toczne pracują w warunkach, gdzie wymagana jest odporność na korozję [6].

Od lat prowadzone są również badania i prace nad ulepszeniem narzędzi do obróbki drewna, aby zapobiegać ich szybkiemu zużyciu się. W tym celu pokrywa się je odpornymi na zużycie cienkimi warstwami DLC. Narzędzia te to głównie noże płaskie do strugarek, które mogą się ukruszyć lub szybko stępić. Jest to uwarunkowane niejednorodnością drewna. Procesy grafityzacji zachodzące na powierzchni, które charakteryzują DLC obniżają znacząco opory skrawania, ułatwiając obróbkę drewna [6].

Materiały na narzędzia medyczne i implanty powinny być przede wszystkim biokompatybilne, ale także odporne na korozję. Równie ważne jest zachowanie wysokich własności mechanicznych oraz jak najlepszej adhezji, jednorodności materiału, wysokiej jakości. W przypadku implantów oraz endoprotez stawów czy elementów sztucznego serca, które pozostają w stałym kontakcie z krwią ważnym kryterium jest zapewnienie ich długiej żywotności w organizmie [7,13,17].

Stan narzędzi medycznych długotrwanie używanych w wielu szpitalach budzi zastrzeżenia. Na wielu z nich widoczne są efekty postępującej korozji (rys. 3). Rozwiązaniem tego problemu okazały się powłoki diamentopodobne o dużo lepszych własnościach niż dotychczas najczęściej stosowane materiały, czyli tytan i stale nierdzewne [17]. Pokrycie powłokami DLC zarówno w przypadku narzędzi chirurgicznych (rys. 4) jak i stomatologicznych (wierćta stomatologiczne do cięcia protez) zwiększa kilkukrotnie odporność na zużycie [17].

Analizując warunki eksploatacji endoprotez kolanowych czy stawowych największe znaczenie ma uzyskanie jak najmniejszego współczynnika tarcia. Powłoki diamentopodobne w porównaniu ze stopem Co-Cr-Mo, powszechnie stosowanym do wytwarzania endoprotez, wykazują znacznie lepsze własności eksploatacyjne, np. mniejszy współczynnik intensywności zużycia [23,24]. Endoprotezy można również powlekać powłokami W-DLC, które charakteryzuje duża biokompatybilność oraz stabilność w organizmie człowieka [23].





Rysunek 3. Stan narzędzi medycznych bez powłoki DLC po dłuższej eksploatacji [17]  
Figure 3. State of medical tools without coating DLC after a long life [17]



Rysunek 4. Narzędzia medyczne ze stali pokryte powłoką DLC [17]  
Figure 4. Medical stainless steel tools coated with DLC [17]

### 3. PRACA WŁASNA

#### 3.1. Metodyka badań

Badania wykonano na próbkach ze stali stopowej narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 o składzie chemicznym podanym w tablicy 1 i twardości 56 HRC, pokrytych w procesie PACVD powłoką DLC. W celu zapewnienia odpowiedniej jakości powierzchni próbki ze stali poddano szlifowaniu mechanicznemu oraz polerowaniu ( $R_a=0,03 \mu\text{m}$ ). Celem uzyskania wysokiej adhezji warstwy DLC naniesiono metaliczną warstwę przejściową na bazie Cr metodą łukową.

W zakresie przeprowadzonych badań wykonano:

- badania przyczepności powłok do podłoża metodą „scratch test”;
- badania fraktograficzne powłok w elektronowym mikroskopie skaningowym;
- pomiar współczynnika tarcia analizowanych powłok.



Tablica 1. Skład chemiczny stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1  
 Table 1. Chemical composition of tool steel for hot working X40CrMoV5-1

Skład chemiczny		
Składniki	Wartość, %	
	Min	Max
Chrom	4,8	5,5
Fosfor	-	≤0,03
Krzem	0,8	1,2
Mangan	0,25	0,5
Molibden	1,2	1,5
Siarka	-	≤0,03
Wanad	0,8	1,15
Węgiel	0,35	0,42

### 3.2. Badania przyczepności powłok do podłoża metodą „scratch test”

Oceny przyczepności powłok do materiału podłoża dokonano metodą zarysowania (ang. *scratch test*) na urządzeniu CSEM REVETEST, w wyniku przemieszczenia diamentowego wgłębnika po powierzchni badanych próbek ze stopniowo wrastającym obciążeniem. Promień zaokrąglenia diamentowego wgłębnika stosowanego w badaniach przyczepności metodą *scratch test* wynosi 200 µm. Siłę tarcia, współczynnik tarcia, długość zarysowania wgłębnika oraz emisję akustyczną rejestrowano w trakcie zarysowania.

Badania wykonano stosując następujące parametry próby:

- zakres obciążenia: 0÷100 N,
- szybkość przyrostu obciążenia ( $dL/dt$ ): 100 N/min,
- szybkość przesuwu wgłębnika ( $dx/dt$ ): 10 mm/min.

Obciążenie krytyczne  $L_C$ , przy którym następuje utrata przyczepności powłoki do materiału podłoża wyznaczono na podstawie zarejestrowanych wartości emisji akustycznej i siły tarcia oraz obserwacji na mikroskopie świetlnym LEICA MEF4A uszkodzeń powstałych podczas badań *scratch test*.

#### **Badania fraktograficzne powłok w elektronowym mikroskopie skaningowym**

Obserwację struktury przełomów powłok przeprowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym SUPRA 35 firmy ZEISS wykorzystując do tworzenia obrazów detekcję elektronów wtórnych. Napięcie przyspieszające wynosiło 4 kV. Płytki przygotowano nacinając karby tarczą diamentową na urządzeniu firmy STRUERS, a następnie przed łamaniem oziębiono je w ciekłym azocie w celu wyeliminowania odkształcenia plastycznego i zapewnienia kruchego charakteru tworzonego przełomu.

#### **Określenie współczynnika tarcia**

Współczynnik tarcia określono w teście według metody kula-tarcza (ang. *ball-on-disk*). Testy były przeprowadzane w temperaturze pokojowej na urządzeniu T-01M przy następujących warunkach:

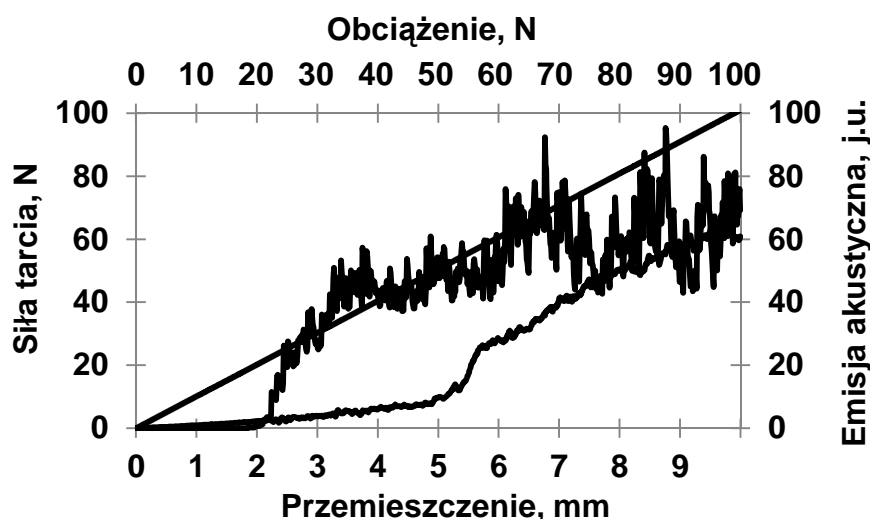
- prędkość poślizgu – 0,2 m/s (192 obr/min),
- obciążenie normalne – 19,62 N,
- promień tarcia – 10 mm,

- przeciwpróbka – kulka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średnicy 10 mm,
- droga tarcia – 1000 m,
- temperatura otoczenia –  $23^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ),
- wilgotność względna – 30% ( $\pm 5\%$ ).

## 4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

### 4.1. Wyniki badań przyczepności powłok do podłoża metodą „scratch test”

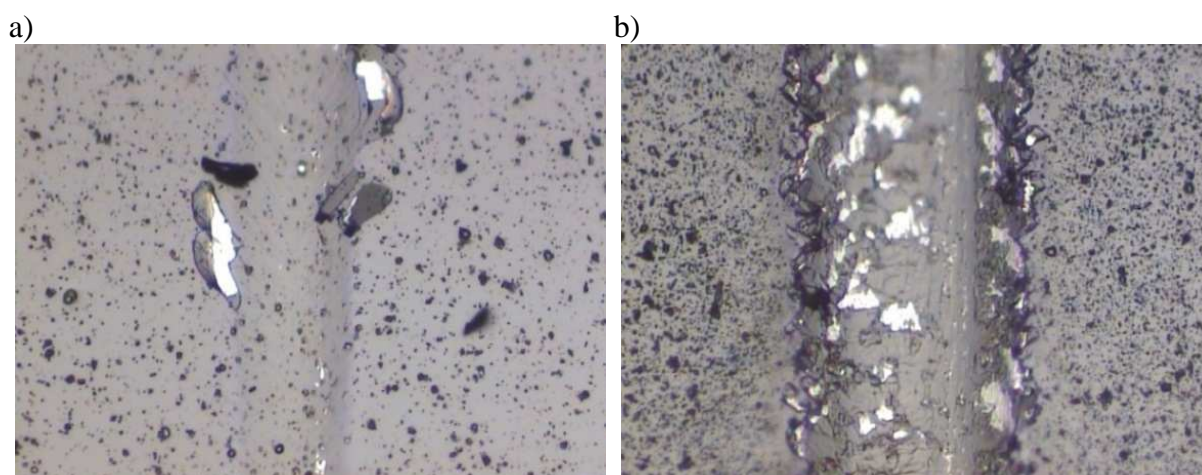
Na wykresie przedstawiającym wyniki badania przyczepności powłok do podłoża metodą „scratch test” (rys. 5) można zaobserwować w miarę stopniowy i powolny wzrost siły tarcia, która w końcowej fazie testu uzyskuje wartość około 65 N. Przy obciążeniu przekraczającym 20 N i przemieszczeniu diamentowego wglębniaka wynoszącym nieco ponad 2 mm zarejestrowano gwałtowny wzrost sygnału emisji akustycznej. Ten znaczny i nagły wzrost emisji akustycznej oznacza pojawienie się pierwszych pęknięć i wykruszeń powłoki DLC.



Rysunek 5. Wykres zależności emisji akustycznej (AE) i siły tarcia  $F_t$  od długości zarysowania dla powłoki DLC naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

Figure 5. The graph of the acoustic emission (AE) and the friction force  $F_t$  of the length of scratching the DLC coating deposited on the hot work tool steel X40CrMoV5-1 substrate

Powierzchnia powstałej rysy (rys. 6) w czasie analizy metodą „scratch test” zmienia się wraz ze wzrostem wartości obciążenia. Obrazy uzyskane przy użyciu mikroskopu świetlnego pozwalają zaobserwować, że przy obciążeniu  $L_{C1} = 9$  N pojawiają się pierwsze drobne odpryski i wykruszenia powłoki związane z uszkodzeniami kohezyjnymi (rys. 6a). Natomiast przy wartości obciążenia  $L_{C2} = 30$  N obserwuje się już wyraźną rysę oraz pogłębiające się znaczne wykruszenia i odpryski (rys. 6b) w jej wnętrzu, związane z delaminacją powłoki. Niewielkie odpryski są widoczne również przy zewnętrznych granicach rysy.



Rysunek 6. Ślady wgłębnika powstałe podczas próby zarysowania metodą „scratch test” na powierzchni powłoki DLC naniesionej na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 przy obciążeniu: a)  $L_{C1} = 9$  N, b)  $L_{C2} = 30$  N

Figure 6. Traces of indentation formed during the scratch test on the surface of the DLC coating deposited on the hot work toolsteel X40CrMoV5-1 substrate at the load: a)  $L_{C1} = 9$  N, b)  $L_{C2} = 30$  N

Obciążenie krytyczne  $L_{C1}$  (tab. 2) przy którym rozpoczynają się pierwsze uszkodzenia powłoki ma wartość 9 N. Przy tej wartości obciążenia pojawiają się wykruszenia, które powodują przerwanie ciągłości powłoki DLC. Obciążenie krytyczne  $L_{C2}$ , którego wartość wynosi 30 N jest wartością graniczną przy której występuje utrata przyczepności powłoki do materiału podłoża.

Tablica 2. Wyniki pomiarów obciążenia krytycznego badanych powłok

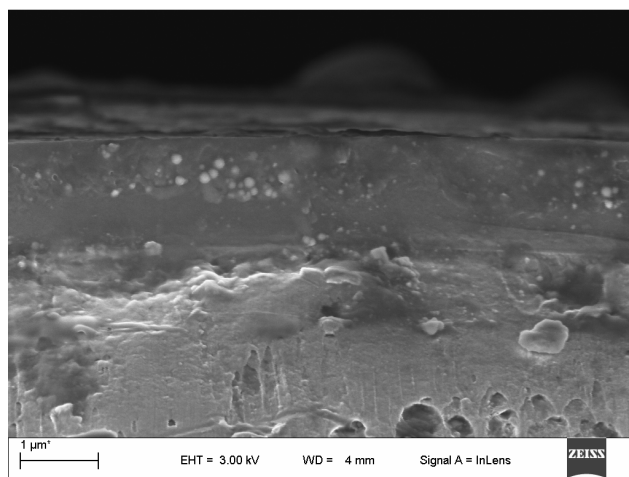
Table 2. Results of measurements of the critical load investigated coatings

Powłoka	Obciążenie krytyczne $L_{C1}$ , N	Obciążenie krytyczne $L_{C2}$ , N
DLC	9	30

#### 4.2. Badania fraktograficzne powłok w elektronowym mikroskopie skaningowym

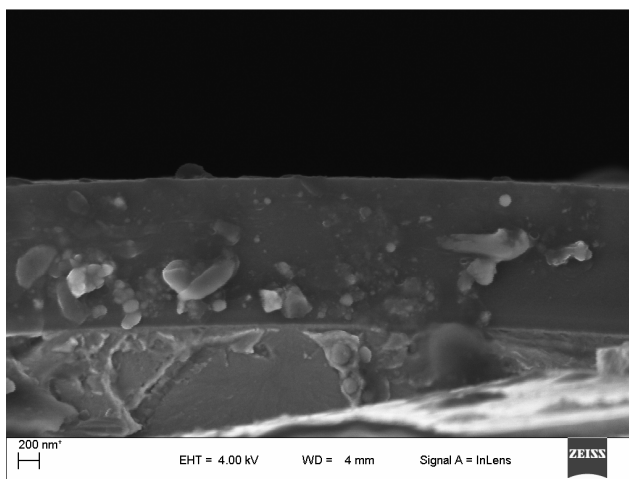
Powierzchnia powłoki DLC (rys. 7) nie jest jednorodna, ze względu na pojawiające się na jej powierzchni mikrocząstki w postaci narostów, które są pozostałością po procesie nanoszenia powłoki na materiał podłoża.

Wyraźnie widoczna jest granica warstwy przejściowej Cr (rys. 7) naniesionej na podłoże. Obraz przekroju powłoki DLC wskazuje na to, że jest ona jednorodna, a na badanym obszarze nie doszło do rozwarstwień. Ponadto warstwy Cr i DLC szczelnie przylegają do siebie i do podłoża, bez widocznych nieciągłości i pęknięć (rys. 8).



Rysunek 7. Struktura powłoki DLC naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

*Figure 7. The structure of the DLC coating deposited on the hot work tool steel X40CrMoV5-1 substrate*



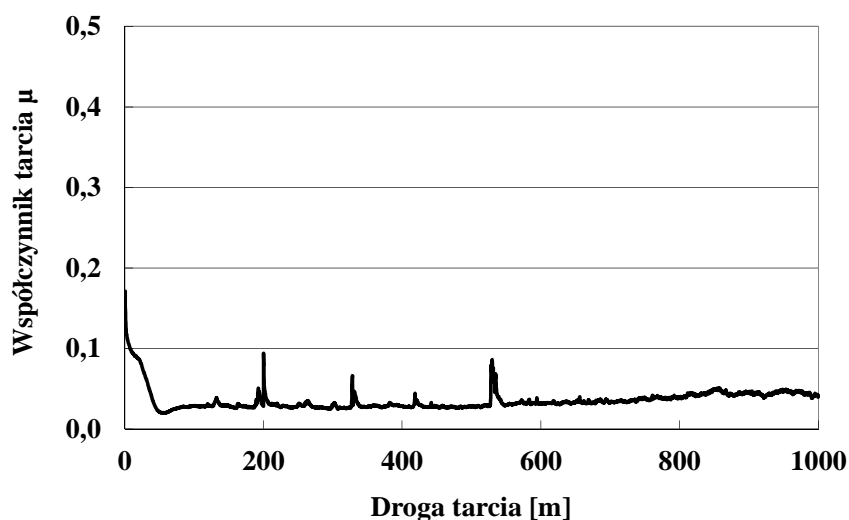
Rysunek 8. Struktura powłoki DLC naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

*Figure 8. The structure of the DLC coating deposited on the hot work tool steel X40CrMoV5-1 substrate*

### 4.3. Określenie współczynnika tarcia

W wyniku badań metodą kulka-tarcza stwierdzono, że na początku drogi tarcia wnoszącej 1000 m przy obciążeniu normalnym równym 19,62 N widoczny jest nagły i krótkotrwały wzrost współczynnika tarcia, powyżej wartości 0,1 (rys. 9).

Chwilowy wzrost współczynnika widoczny na wykresie w postaci niewielkich „pików” zarejestrowano również przy drodze tarcia równej 200 m, po przekroczeniu 300 m oraz 500 m, w tych przypadkach wartość współczynnika nie przekroczyła 0,1. Po przekroczeniu około 570 m następuje stabilizacja współczynnika tarcia do końca trwania testu i wynosi on od ok. 0,04 do 0,07.



Rysunek 9. Zależność współczynnika tarcia od drogi tarcia uzyskana dla powłoki DLC na podstawie badania metodą kulka-tarcza

*Figure 9. The dependence of the friction coefficient on sliding distance for DLC coatings obtained on the basis of ball-on-disk method*

## 5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań przedstawionych w pracy wyciągnięto następujące wnioski:

- warstwa przejściowa Cr nałożona na powierzchnię stali zwiększa adhezję powłoki DLC do materiału podłoża, na co wskazuje wartość obciążenia krytycznego  $L_{C1}$  oraz  $L_{C2}$ . Na obrazie struktury powłoki uzyskanym w skaningowym mikroskopie elektronowym można zaobserwować ściśle przylegające do siebie warstwy;
- obserwacja badanej powłoki za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego pozwoliła ustalić, że charakteryzuje się ona jednorodną strukturą. Nie zaobserwowano żadnych defektów, nieciągłości czy delaminacji warstwy DLC;
- badanie trybologiczne przeprowadzone w celu określenia współczynnika tarcia metodą kulka-tarcza wykazało, że współczynnik tarcia badanej powłoki jest niski i nie przekracza wartości 0,1. Najniższa zarejestrowana wartość to 0,04. Oznacza to wysoką odporność na zużycie w warunkach tarcia suchego, która charakteryzuje DLC;
- pierwsze pęknięcia i wykruszenia powłoki DLC pojawiają się przy obciążeniu przekraczającym 20 N i przemieszczeniu diamentowego wgłębnika wynoszącym nieco ponad 2 mm. Wskazuje na to gwałtowny wzrost sygnału emisji akustycznej na wykresie obrazującym wyniki badania. Na wykresie można również zaobserwować w miarę stopniowy i powolny wzrost siły tarcia, która w końcowej fazie testu uzyskuje wartość około 65 N.

## LITERATURA

1. L. Cademartiri, A.G. Ozin, A.M. Kłonkowski, Nanochemia, PWN, Warszawa, 2011.
2. M. Madej, D. Ozimina, Właściwości trybologiczne powłok DLC, Tribologia: tarcie, zużycie, smarowanie 3 (2012) 95-102.

3. K. Langer, J.J. Langer, Nowe „nano” wcielenie węgla, *Builder. Budownictwo, ludzie, opinie* 3 (2008) 76-78.
4. D. Ozimina, M. Madej, J. Kowalczyk, J. Suchanek, F. Taticek, M. Kolariikova, Zużycie powłok diamentopodobnych w zależności od rodzaju kompozycji powłokowej i materiałów pary trącej, *Tribologia: tarcie, zużycie, smarowanie* 3 (2012) 127-136.
5. J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R* 37/4-6 (2002)127-281.
6. L.A. Dobrzański, *Metaloznawstwo opisowe*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
7. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia*, PWN, Warszawa, 1996.
8. W. Mróz, S. Burdyńska, M. Jelinek, T. Kocurek, B. Major, A. Prokopiuk, T. Sakai, R.J. Sobiecki, Y. Suda, M. Woźniak, T. Wierzchoń, Osadzanie cienkich warstw typu DLC metodą ablacji laserowej, *Inżynieria Materiałowa* 27/1 (2006) 4-9.
9. A. Gilewicz, B. Warcholiński, Twarde powłoki ta-C otrzymane metodą impulsowego katodowego odparowania łukowego, *Inżynieria Materiałowa* 31/1 (2010) 50-53.
10. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, *Open Access Library* 5 (2011) 1-480.
11. strona internetowa: [http://rcin.org.pl/Content/18252/WA901\\_11258\\_M1\\_r1978-z1-21\\_Mater-Elektron-Tom\\_i.pdf](http://rcin.org.pl/Content/18252/WA901_11258_M1_r1978-z1-21_Mater-Elektron-Tom_i.pdf)
12. strona internetowa: [http://www.researchgate.net/post/What\\_is\\_the\\_basic\\_difference\\_between\\_optical\\_band\\_gap\\_and\\_electrical\\_band\\_gap](http://www.researchgate.net/post/What_is_the_basic_difference_between_optical_band_gap_and_electrical_band_gap)
13. K. Lukaszewicz, Kształtowanie struktury i własności powłok hybrydowych na rewersyjnie skręcanych matrycach do wyciskania, *Open Access Library* 10(16) (2012) 1-140.
14. A. Czyżniewski, W. Gulbiński, M. Panacielejko, G. Radnóczy, M. Szerencsi, Mikrostruktura i właściwości cienkich powłok węglowych modyfikowanych wolframem, *Inżynieria Materiałowa* 30/6 (2009) 529-532.
15. A. Piątkowska, Wpływ grubości warstwy DLC na właściwości tribologiczne w tarciu ślizgowym, *Tribologia: tarcie, zużycie, smarowanie* 3 (2012) 137-144.
16. M. Hakovirta, Hardmetal woodcutting tool tips coated with tetrahedral amorphous carbon, *Diamond and Related Materials* 8/7 (1999) 1225-1228.
17. M. Gołaska-Biel, Zastosowanie warstw diamentowych oraz powłok diamentopodobnych na narzędziach medycznych i implantach, *Prace Instytutu Odlewnictwa* 48/2 (2008) 5-18.
18. E. Staryga, Badanie własności elektronowych cienkich warstw diamentopodobnych, *Prace ITME* 49 (1997) 108-111.
19. B. Świczko-Żurek, *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2009.
20. D. Ozimina, M. Madej, Ocena właściwości powłok DLC stosowanych w układach biotribologicznych, *Tribologia: tarcie, zużycie, smarowanie* 3 (2009) 105-113.
21. P. Gupta, Synthesis, structure and properties of nanolayered DLC/DLC films, PhD thesis, B.E. Panjab University, Panjab, 2000.
22. A. Czyżniewski, Powłoki DLC w zastosowaniu do pokrywania elementów maszyn, *Inżynieria Materiałowa* 24/6 (2003) 435-438.
23. strona internetowa: [http://www.italcolor.pl/media\\_o\\_nas/GPD\\_4\\_2014-51](http://www.italcolor.pl/media_o_nas/GPD_4_2014-51). Części maszyn i narzędzia pokryte DLC pdf
24. R.D. Mansano, R. Ruas, A.P. Mousinho, L.S. Zambom, T.J.A. Pinto, L.H. Amoedo, M. Massi, Use of diamond-like carbon with tungsten (W-DLC) films as biocompatible material, *Surface and Coatings Technology* 202/12 (2008) 2813-2816.