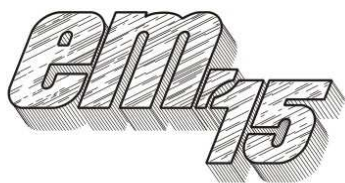


XII Międzynarodowa Konferencja - Electromachining 2015



UNIwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
Wydział Inżynierii Mechanicznej, Zakład Inżynierii Produkcji
STOWARZYSZENIE INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW
MECHANIKÓW POLSKICH – Koło Uczelniane UTP

85-789 Bydgoszcz, ul. Kaliskiego 7
tel. (0 52) 340-87-47, fax. (0 52) 340-82-45,
e-mail: tomasz.paczkowski@utp.edu.pl

Właściwości powłok węglowych uzyskiwanych w procesach fizycznego osadzania z fazy gazowej

Properties of the carbon coatings obtained in physical vapor deposition processes

MONIKA MADEJ¹
DARIUSZ OZIMINA²
MICHAŁ PAJĄK³

W pracy przedstawiono wyniki badań powłok diamentopodobnych otrzymywanych techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD na elementach ze stali SW7M. Przeprowadzono obserwacje struktury i topografii powierzchni oraz testy tribologiczne i korozyjne. Wyniki badań wykazały, że powłoki diamentopodobne wpływają na poprawę właściwości korozyjnych i tribologicznych, które mogą dodatkowo być intensyfikowane poprzez zastosowanie środków smarowych.

SŁOWA KLUCZOWE: fizyczne osadzanie z fazy gazowej, powłoki diamentopodobne, korozja, tarcie, zużycie.

This paper presents the results of diamond like carbon coatings deposited using the physical vapor deposition PVD process on SW7M steel. The topography and cross section analysis of the coatings were determined, the tribological and corrosion properties were tested. The results obtained during the tests carried out shown that the application of diamond coatings considerably improves tribological and corrosion properties. Additionally the use of lubricants resulted in an increase in the friction properties of the systems.

KEYWORDS: physical vapor deposition, diamond-like carbon coatings, corrosion, friction, wear.

Wstęp

Eksploatacja w warunkach zmiennych wymusza tribologicznych i korozyjnych powoduje niekorzystne zmiany struktury materiałów, które mogą być przyczyną utraty ważnych

właściwości użytkowych, a nawet całkowitej destrukcji elementów konstrukcyjnych maszyn i urządzeń [7]. Właściwości użytkowe wielu elementów części maszyn zależą nie tylko od możliwości przenoszenia obciążeń mechanicznych przez cały przekrój materiału, ale głównie od struktury i właściwości warstw powierzchniowych [3]. Wzrastające wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym spowodowały, że nieustannie podejmowane są próby wytwarzania nowych rodzajów lub modyfikacji zabezpieczeń przeciwzużyciowych, m.in. poprzez zmianę składu chemicznego powłoki lub technologii jej wytwarzania [2, 11]. Dla właściwego zabezpieczenia powierzchni i zredukowania procesów powodujących zużycie, warstwy wierzchnie i powłoki muszą spełniać następujące funkcje [13, 15]:

- zmniejszać zużycie,
- zapobiegać i redukować bezpośredni styk elementów metalowych,
- ułatwiać ruch styczny poprzez redukcję sił tarcia,
- powodować rozkład sił normalnych na możliwie największym obszarze nominalnej powierzchni styku,
- tłumić drgania i ruchy oscylacyjne.

Aby powłoka spełniała stawiane jej wymagania musi wykazywać odpowiednie kombinacje właściwości, m.in.: dużą wysoką twardość, odporność na ścinanie, zginanie, pękanie oraz dobrą adhezję do podłoża [12, 14]. Dużym problemem w projektowaniu powłok jest wytworzenie materiału łączącego wymienione właściwości. Oczekiwania te spełniają powłoki diamentopodobne o szczególnych właściwościach [4, 8]. Holmberg i współautorzy w pracy [9] przedstawili najważniejsze parametry powłok do zastosowań tribologicznych (rys. 1). W ostatnich latach nastąpił ogromny postęp w rozwoju tematyki badawczej i aplikacyjnej, dotyczącej materiałów węglowych. Obejmuje ona uzyskiwanie powłok diamentowych, diamentopodobnych DLC (*Diamond Like Carbon*) oraz nanoszenie ich metodami PVD i CVD [1, 5, 10, 16]. Węgiel tworzy

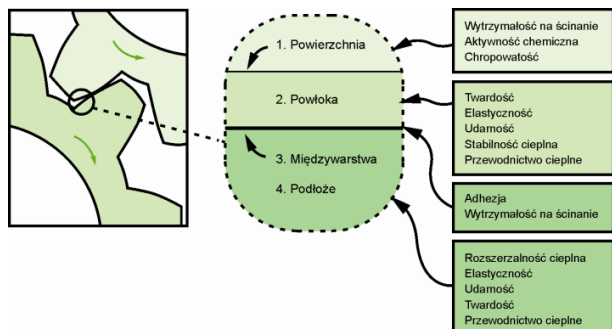
¹dr hab. inż. Monika Madej (mmadej@tu.kielce.pl)

²dr hab. inż. Dariusz Ozimina (ozimina@tu.kielce.pl)

³mgr inż. Michał Pająk (m.pajak.poczta@interia.pl)

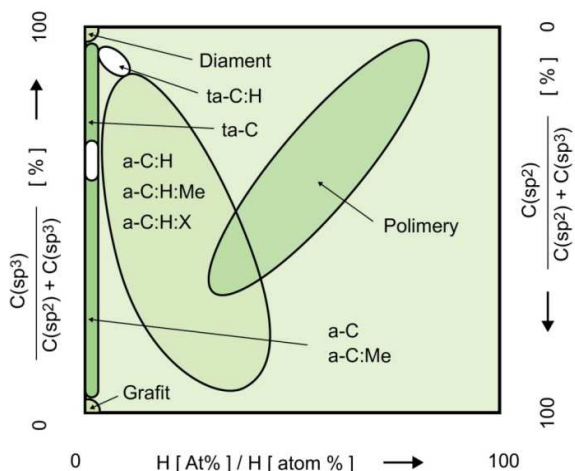
najwięcej związków chemicznych spośród wszystkich pierwiastków oraz posiada kilka odmian alotropowych.

Materiały węglowe odgrywają bardzo istotną rolę w nauce i technice, gdyż charakteryzują się unikatowymi właściwościami. Wynika to z tego, że mogą krystalizować w diamentowe lub grafitowe formy [4, 12, 16]. Dlatego z jednej strony cechuje je bardzo duża twardość i przewodność cieplna oraz rezystywność, charakterystyczne dla diamentu, a z drugiej strony posiadają właściwości zbliżone do grafitu, tj. są bardzo miękkie, dobrą wysoką smarowność i dużą przewodność elektryczną. Węgiel jest kluczowym składnikiem w syntezie cienkich warstw diamentowych, powłok diamentopodobnych, nanorurek, włókien węglowych oraz w przejściowych węglach metali.



Rys. 1. Czynniki determinujące właściwości tribologiczne powłoki [9]

Węgiel amorficzny to mieszanina wiązań sp^3 , sp^2 oraz sp^1 . Dodatkowo, cienkie warstwy amorficznego węgla - warstwy diamentopodobne DLC, mogą zawierać wodór. Struktura amorficznego węgla jest różnorodna, a właściwości zależą od sposobu wytwarzania. Bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości warstw węglowych jest także stosunek wiązań sp^2 , które występują w graficie do wiązań sp^3 , zawartych w strukturze diamentu. Węgiel amorficzny posiadający diamentowe wiązania sp^3 rozpowszechniony jest jako DLC. Rysunek 2 przedstawia typy węgla amorficznego, w funkcji koncentracji wodoru i wiązań kowalencyjnych [8].



Rys. 2. Typy węgla w zależności od zawartości procentowej wiązań sp^2 i sp^3 oraz wodoru [8]

W dzisiejszej nauce i technologii znaczącą rolę odgrywiają materiały bazujące na węglu, który może krystalizować w diamentowe lub grafitowe formy. Materiały węglowe dzięki unikatowym właściwościom znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach. Do najistotniejszych zalet należą [1, 4]:

- mała gęstość;
- bardzo duża odporność na promieniowanie elektromagnetyczne;

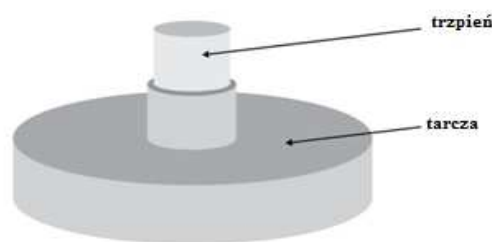
- dobra odporność termiczna;
- dobra biotolerancja;
- odporność na oddziaływanie kwaśnych i alkalicznych ośrodków zarówno ciekłych jak i gazowych.

Ze względu na swe szczególne właściwości powłoki diamentopodobne DLC znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, między innymi w przemyśle: elektronicznym – jako warstwy ochronne magnetycznych dysków twardych, a także matryc nośników CD i DVD; samochodowym jako elementy silnika: pierścienie tłokowe, sworzeń tłokowy, elementy sprzęgła, elementy pomp paliwowych: tłoki, podkładki, tuleje, zawory iglicowe; tekstylnym jako pokrycia elementów maszyn; w medycynie: na elementy mające kontakt z krwią: układ sercowo-naczyniowy (zastawki, stenty, pompy krwi) oraz jako wszczepy ortopedyczne: implanty stawów biodrowych, kolanowych, ramieniowych. Są również stosowane przy formowaniu wtryskowym jako pokrycia matryc oraz jako pokrycia mikro/nanomechanizmów, MEMS/NEMS [6, 11, 16].

Materiał i metodyka badań

■ Materiały

Do badań wytypowano materiały spełniające funkcje przeciwzużyciowe przeznaczone dla niesmarowanych i smarowanych metalowych węzłów tarcia pokrytych powłokami diamentopodobnymi DLC typu a-C:H:W z międzywarstwą TiN, uzyskanymi w procesach fizycznego osadzania z fazy gazowej, PVD. Wybór powłok diamentopodobnych DLC podyktowany był ich doskonałymi właściwościami oraz możliwościami bardzo szerokiego spektrum zastosowań. Niskotarciowe powłoki diamentopodobne są stosowane na elementy węzłów kinematycznych, natomiast powłoki TiN charakteryzują się bardzo dużą odpornością na zużywanie ścierne i są powszechnie stosowane na narzędzia. Ich zastosowanie jako międzywarstw powinno wpłynąć na poprawę adhezji, właściwości tribologicznych i korozyjnych. Powłoki nanoszono na tarczce i trzpienie ze stali HS6-5-2C (rys. 3), której skład chemiczny przedstawiono w tabeli 1. Stal HS6-5-2C przeznaczona jest do pracy na gorąco i może być poddawana obróbce cieplnej w wysokich temperaturach: hartowania – 1190–1230°C i odpuszczania – 550–650°C. Jej twardość po ulepszeniu cieplnym w temperaturach 500–550°C wynosi 65 HRC.



Rys. 3. Próbkki do badań

Procesy nanoszenia cienkich powłok przeciwzużyciowych PVD przebiegają w podwyższonych temperaturach, co powoduje odpuszczanie warstw przypowierzchniowych i zmniejszenie twardości. Poszczególne powłoki uzyskiwano w następujących procesach i temperaturach:

- a-C:H:W w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD metodą rozpylania jonowego w temperaturze $< 250^\circ\text{C}$,
- TiN w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD metodą parowania łukowego – Arc Evaporation w temperaturze 500°C , powłoka a-C:H:W – metodą rozpylania jonowego w temperaturze $< 250^\circ\text{C}$.

Tab. 1. Skład chemiczny stali HS6-5-2C

Pierwiastek	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	W	V	Co	Cu
Udział, %	0,82-0,92	max 0,4	max 0,5	max 0,03	max 0,03	3,5-4,5	max 0,4	4,5-5,5	6-7	1,7-2,1	max 0,5	max 0,3

■ Struktura i skład chemiczny

Podczas badań struktury posłużono się mikroskopem JSM 7100F firmy JEOL wyposażonym w detektor energii EDS. Badania obejmowały obserwację topografii powierzchni i przekrojów poprzecznych powłok, a mikroanaliza punktowa pozwoliła na zbadanie składu pierwiastkowego.

■ Badania tribologiczne

Najpopularniejszym urządzeniem do oceny właściwości tribologicznych skojarzeń materiałowych jest maszyna badawcza typu kula-tarcza. Badania tribologiczne przy użyciu testera T-01M, prowadzono przy następujących parametrach:

- skojarzenie trące: kulka ze stali 100Cr6 – tarcza ze stali HS6-5-2C, kulka ze stali 100Cr6 – tarcza ze stali HS6-5-2C z powłoką a-C:H:W lub TiN/a-CH:W,
- obciążenie $P = 10$ N,
- prędkość ślizgania $v = 0,1$ m/s,
- droga tarcia $s = 1000$ m.

Badania tribologiczne przeprowadzono również na teście T-17. Umożliwia on ocenę charakteru współczynnika tarcia i zużycia w funkcji liczby cykli zgodnie z normą [2]. Aparat T-17 przeznaczony jest do badania charakterystyk tribologicznych różnych skojarzeń współpracujących ze sobą ślizgowo w ruchu posuwisto-zwrotnym. Badania zrealizowano przy następujących parametrach:

- czas testu/liczba cykli: 50 000 s/50 000,
- amplituda: 12,7 mm,
- częstotliwość: 1 Hz;
- średnia prędkość poślizgu: 50 mm/s,
- obciążenie: 100 i 200 N,
- substancja smarowa: olej polialfaolefinowy PAO-8.

Testy tribologiczne realizowano w warunkach wilgotności względnej $55 \pm 5\%$ i temperaturze otoczenia $T_0 = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

■ Badania korozyjne

Pomiary polaryzacji i impedancji elektrod wykonano przy zastosowaniu zestawu do badań elektrochemicznych ATLAS 0531. Elektrochemiczne badania korozyjne realizowano w temperaturze 20°C w 3% wodnym roztworze NaCl. W pomiarach zastosowano układ trójelektrodowy. Elektrody pracujące o powierzchni $s = 0,390$ cm² stanowiły badane powłoki lub stal. Przeciwelektrodę o powierzchni $s = 1,5$ cm² wykonano z blachy platynowej. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową NEK. W badaniach zastosowano naczynie z otworem w ścianie bocznej. Charakterystyki woltamperometryczne sporządzono w zakresie od -800 mV do $+1600$ mV, przy częstotliwości próbkowania 1 mV i szybkości zmian potencjału 100 mV/min. Potencjał stacjonarny E_{kor} mierzono po upływie 20 minut od momentu zanurzenia próbki w 3% roztworze NaCl. Wartości j_{kor} i b_a , b_k wyznaczano metodą iteracyjną, przez dopasowanie do zarejestrowanych danych prądowo-napięciowych parametrów równania Butlera-Volmera (1):

$$j = j_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{-2,303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (1)$$

gdzie:

b_a , b_k – współczynniki Tafela dla reakcji anodowej i katodowej, j_{kor} – gęstość prądu korozji.

Wartości rezystancji polaryzacyjnej R_p obliczano wykorzystując równanie Sterna-Gearygo:

$$j_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k) R_p} \quad (2)$$

Pomiary impedancyjne prowadzono w układzie trójelektrodowym, przy potencjale obwodu otwartego, przy częstotliwościach od 10000 Hz do 0,01 Hz i amplitudzie sygnału 10 mV, rejestrując 5 punktów pomiarowych na dekadę. Rejestrację danych impedancyjnych rozpoczynano po 20 minutach od momentu zanurzenia badanej elektrody w 3% roztworze o temperaturze 20°C .

Najczęstszym sposobem analizy uzyskanych widm impedancyjnych jest dobór elektrycznego obwodu zastępczego, wykazującego podobną zależność impedancji od częstotliwości. Uzyskane dane analizowano przy zastosowaniu modelu zastępczego elektrody przedstawionego na rysunku 4, w którym zamiast pojemności zastosowano element stałofazowy CPE używany w opisie krzywych impedancyjnych (wykresy Nyquista) o spłaszczonych półokręgach. Admitancja CPE jest wyrażona równaniem:

$$Y_{CPE} = Y_o (j\omega)^n \quad (3)$$

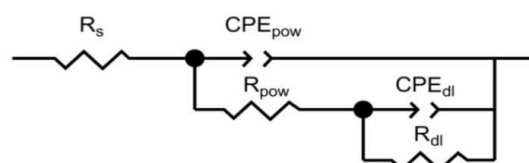
gdzie:

ω – częstotliwość kątową;

Y_o – wartość bezwzględna admitancji CPE ;

$n = \alpha/(\pi/2)$ – wykładnik potęgowy,

α – kąt fazowy CPE .



Rys. 4. Model zastępczy: CPE_{dl} - element stałofazowy, opisujący warstwę podwójną, CPE_{pow} - element stałofazowy, opisujący warstwę powierzchniową, R_s - rezystancja elektrolitu, R_{dl} - rezystancja przeniesienia ładunku przez warstwę podwójną, R_{pow} - opór elektrolitu w porach warstwy powierzchniowej

CPE opisuje dla $n = 1$ idealny kondensator, a idealny rezystor dla $n = 0$. W przypadku, gdy wartość współczynnika n jest równa 0,5 można przyjąć, że w procesie elektrodowym istnieją opory związane z dyfuzją reagentów. Wartość α odzwierciedla odchylenie właściwości charakteryzowanych warstw od cech idealnego dielektryka i pośrednio charakteryzuje stopień rozwinięcia powierzchni elektrody, im wartość α jest mniejsza od 1, tym powierzchnia jest bardziej rozwinięta.

Analiza i dopasowanie danych doświadczalnych do odpowiedzi modelu matematycznego opierała się na metodzie najmniejszych kwadratów. Do analizy danych impedancyjnych wykorzystano program ZView. Wyniki pomiarów impedancyjnych prezentowano w formie wykresów Nyquista

przedstawiających zależność składowej urojonej impedancji Z_y od składowej rzeczywistej Z_x oraz wykresów Bodego, ukazujących zmianę modułu impedancji $\log|Z|$ i kąta fazowego θ w funkcji częstotliwości f . Dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów prowadzono z oszacowaniem błędów do uzyskania sumy kwadratów $\chi^2 < 0,05$:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{|Z_x^{eks} - Z_x^{cal}|^2 + |Z_y^{eks} - Z_y^{cal}|^2}{|Z^{eks}|^2} \quad (4)$$

gdzie:
 Z_x^{eks} , Z_y^{eks} , $|Z^{eks}|$ – dane eksperymentalne dla rzeczywistej i urojonej składowej impedancji oraz modułu impedancji;
 Z_x^{cal} , Z_y^{cal} – dane wyliczone z zastosowaniem przyjętego modelu zastępczego elektrody.

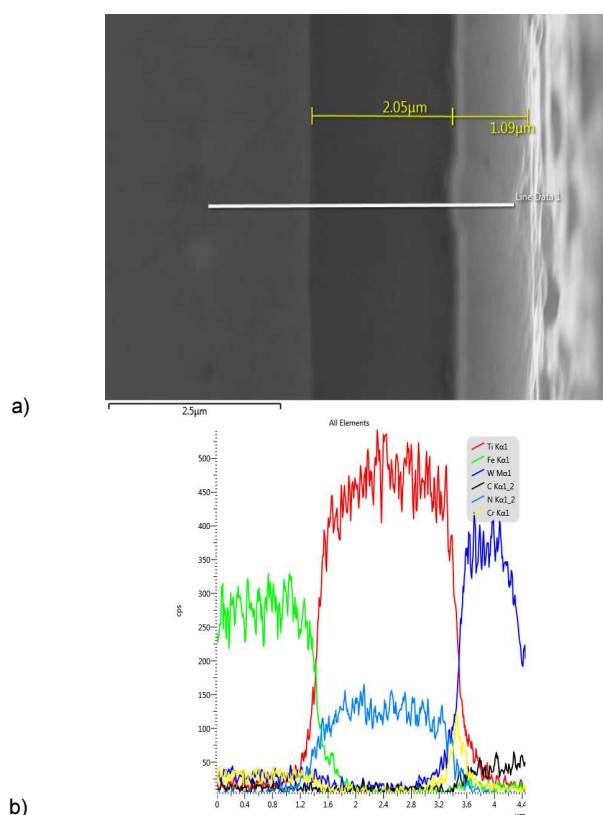
W wyniku dopasowania otrzymano parametry obwodu zastępczego elektrody w postaci:

- elementów stałofazowych: CPE_{dl} , CPE_{pow} ,
- rezystancji: R_s , R_{dl} , R_{pow} ,
- wykładników potęgowych: n_{dl} i n_{pow} .

Wyniki badań i dyskusja

Struktura i skład chemiczny

Badania struktury, przeprowadzone na elektronowym mikroskopie skaningowym, obejmowały obserwacje topografii powierzchni i przekrojów poprzecznych powłok. Na rysunku 5a przedstawiono przekrój poprzeczny powłoki z pomiarem jej grubości oraz na rysunku 5b – liniowy rozkład pierwiastków.



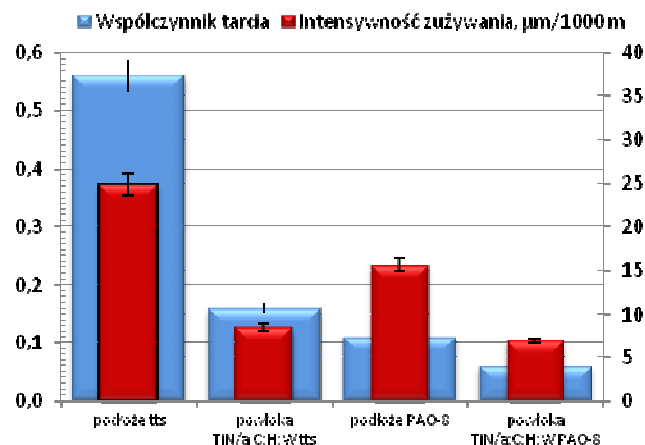
Rys. 5. SEM: a) mikrostruktura w przekroju poprzecznym powłoki TiN/a-C:H:W z pomiarem grubości; b) analiza liniowa rozkładu pierwiastków

Obraz SEM topografii powierzchni powłok diamentopodobnych pokazuje, że badane powłoki charakteryzują się niejednorodnością struktury - powłoki posiadają wyraźne wtrącenia węgla wolframu, będącego komponentem war-

stwy powierzchniowej. Przekroje poprzeczne powłok dwuwarstwowych TiN/a-C:H:W umożliwiły określenie ich grubości wynoszącej odpowiednio dla powłok TiN 0,96 μm , a dla powłoki a-C:H:W 1,09 μm .

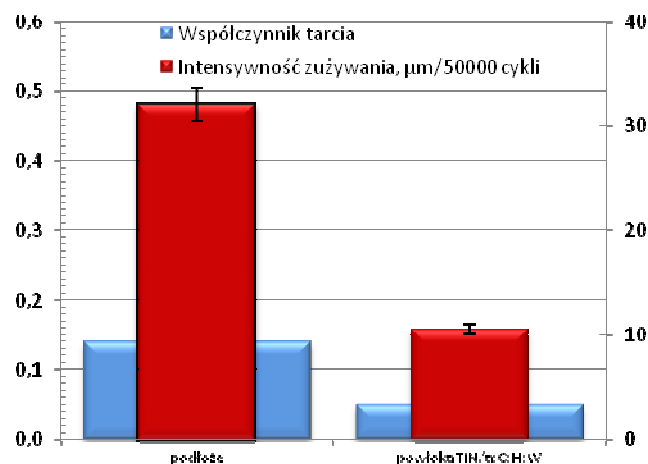
Badania tribologiczne

Wartości współczynników tarcia i intensywności zużycia uzyskane dla materiału podłoża – stali SW7M oraz powłok w warunkach tarcia technicznie suchego oraz smarowania olejem polialfaolefinowym PAO-8 przedstawiono na rysunkach 6 i 7.



Rys. 6. Współczynniki tarcia i intensywności zużycia stali i powłok podczas smarowania PAO-8. Aparat T-01M

Przy stałych parametrach obciążenia i prędkości elementów węzła tarcia w skojarzeniu ze stalową próbką na testerze tribologicznym T-01M stwierdzono zdecydowanie większe wartości współczynnika tarcia i intensywności zużycia dla podłoża niż powłoki TiN/a-C:H:W (rys. 6). Zastosowanie środka smarowego w postaci oleju polialfaolefinowego PAO-8 wpłynęło na poprawę właściwości tribologicznych badanych systemów. Przy ustalonej wielkości oporów tarcia intensywność zużycia węzła tarcia na drodze $s = 1000\text{ m}$ wyniosła odpowiednio dla stali 25 μm podczas tarcia technicznie suchego i 16 μm podczas tarcia ze smarowaniem PAO-8, natomiast dla powłoki TiN/a-C:H:W 9 μm podczas tarcia technicznie suchego i 7 μm podczas tarcia ze smarowaniem PAO-8.



Rys. 7. Współczynniki tarcia i intensywności zużycia stali i powłok podczas smarowania PAO-8. Aparat T-17

Rysunek 7 przedstawia charakterystyki tribologiczne dla stali SW7M oraz stali SW7M z powłoką TiN/a-C:H:W zarejestrowane podczas badań tribologicznych na maszynie T-17 z zastosowaniem oleju polialfaolefinowego PAO-8.

Wyniki pokazują, że dla powłoki TiN/a-C:H:W uzyskano mniejsze wartości współczynnika tarcia oraz intensywności zużycia w porównaniu do podłoża.

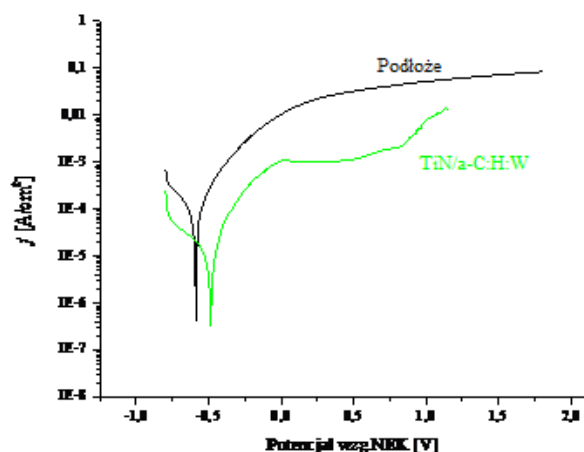
Zestawienia przedstawione na rysunkach 6 i 7 pokazują, że badane powłoki posiadają zdecydowanie lepsze parametry tribologiczne niż stal, zarówno podczas tarcia technicznie suchego jak i smarowania olejem polialfaolefinowym. Badania z zastosowaniem PAO-8 wskazują, że w układach tribologicznych z powłokami TiN/a-C:H:W intensyfikuje się działanie przeciwdrożdżycowe powłok. W wyniku testów przeprowadzonych na aparatach T-01M oraz T-17 stwierdzono, że najmniejszy współczynnik tarcia zarejestrowany został dla powłoki TiN/a-C:H:W w warunkach tarcia smarowania olejem syntetycznym PAO-8, w skojarzeniu z trzpieniem ze stali HS6-5-2C, w ruchu posuwisto-zwrotnym.

■ Badania korozyjne

Elektrochemiczne badania stałoprądowe obejmowały badania polaryzacyjne polegające na wyznaczaniu gęstości prądu korozji i rejestracji charakterystyk woltamperometrycznych (rys. 8 i 9) korodującej elektrody badanej o powierzchni $0,390 \text{ cm}^2$ oraz elektrody z powłoką. W ocenie właściwości korozyjnych próbek zestawiono wartości j_{kor} , R_p , R_{dl} i szerokość występowania stanu pasywnego (tab. 2).

Tab. 2. Wyniki analizy krzywych polaryzacji

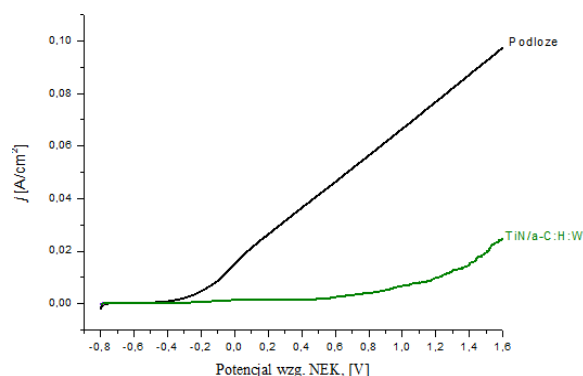
Materiał próbki / Parametr	Podłoże	Powłoka TiN/a-C:H:W
Gęstość prądu korozyjnego j_{kor} [A/cm ²]	$58,6 \cdot 10^{-6}$	$13,3 \cdot 10^{-6}$
Współczynnik Tafela dla reakcji anodowej b_a [mV]	107	195
Współczynnik Tafela dla reakcji katodowej b_k [mV]	146	486
Potencjał korozyjny E_{kor} [mV]	-589	-509
Opór polaryzacji R_p [Ω·cm ²]	458,8	4607



Rys. 8. Charakterystyki woltamperometryczne otrzymane w roztworze 3% NaCl w temperaturze 20°C dla podłoża oraz powłoki TiN/a-C:H:W

Oporność korozyjna badanych powierzchni elementów z powłokami oraz elementami bez pokrycia w 3% roztworze NaCl jest różna. Wyniki zestawione w tabeli 2 pokazują, że gęstość prądu korozji stali jest ponad 4-krotnie większa niż dla powłoki TiN/a-C:H:W. Wartości współczynników Tafela b_a i b_k świadczą o kontroli katodowej

procesu korozji, a charakterystyki prądowo-napięciowe elektrody stalowej i powłok diamentopodobnych wskazują na aktywno-pasywne zachowanie powłok (rys. 8).



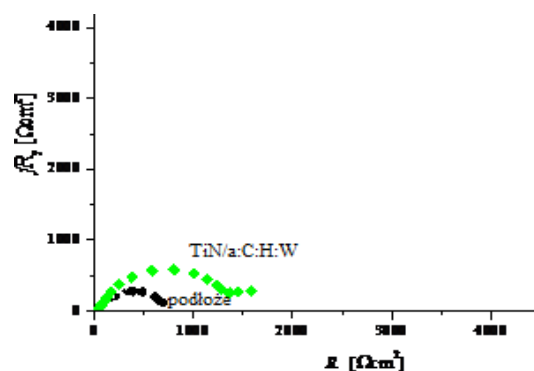
Rys. 9. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne

Na podstawie rysunków 8 i 9 oraz zestawienia w tabeli 2 wynika, że mniejszą gęstość prądu korozyjnego, potencjału korozyjnego i największą wartość rezystancji polaryzacyjnej otrzymano dla próbek stalowych pokrytych powłoką TiN/a-C:H:W. Poddane badaniom polaryzacyjnym powłoki mają zdecydowanie lepsze parametry odporności korozyjnej, wyrażone poprzez charakterystyki woltamperometryczne w porównaniu do materiału podłoża – stali HS6-5-2C.

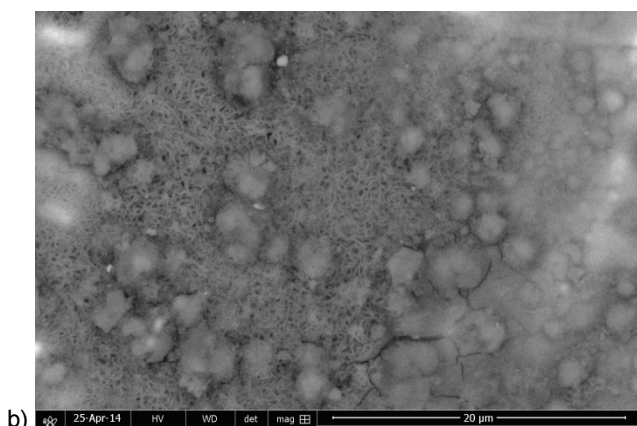
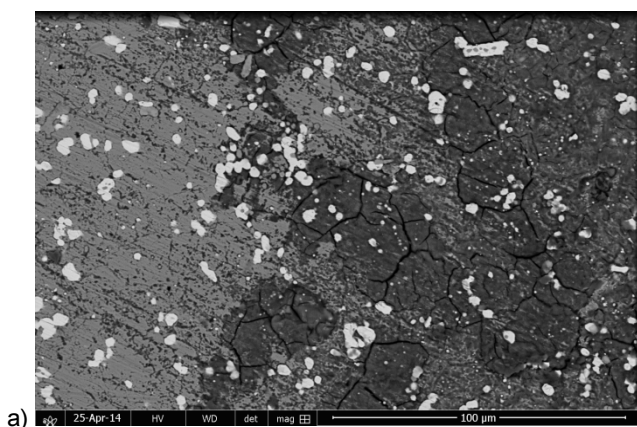
W dalszej części badań zweryfikowano wyniki stosując metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Analizę danych impedancyjnych badanych powłok diamentopodobnych przeprowadzono przy zastosowaniu obwodu zastępczego (rys. 4). Wyniki dopasowania przedstawiono w tabeli 3. Próbkę po testach korozyjnych poddano obserwacji na elektronowym mikroskopie skaningowym (rys. 11).

Tab. 3. Parametry obwodów zastępczych

Parametry obwodu zastępczego	Podłoże	Powłoka TiN/a-C:H:W
R_e [Ωcm ²]	8,1	20,0
CPE_i [mFs ⁿ⁻¹ /cm ²]	$1,36 \cdot 10^{-3}$	0,049
n_i	0,76856	0,90631
R_i [Ωcm ²]	19,4	20,11
CPE_{dl} [mFs ⁿ⁻¹ /cm ²]	0,995	0,21
n_{dl}	0,70868	0,7040
R_{dl} [Ωcm ²]	370,1	1593



Rys. 10. Wykresy Nyquista dla podłoża oraz powłoki TiN/a-C:H:W



Rys. 11. Obrazy SEM uszkodzeń po testach korozyjnych w roztworze 3% NaCl w temperaturze 20°C dla: a) podłoża oraz b) powłoki TiN/a-C:H:W

Otrzymane krzywe impedancji próbki stalowej oraz krzywe dla powłoki mają zbliżone kształty (rys. 10). Są to łuki będące fragmentami spłaszczonych półokręgów. Wyniki pomiarów impedancji w szerokim zakresie częstotliwości wykazały, że odporność na korozję charakteryzowana przez wartość R_p , jest znacznie wyższa dla powłok w porównaniu ze stalą. Również zakres potencjałowy występowania stanu pasywnego jest zdecydowanie szerszy dla powłok TiN/a-C:H:W.

Obrazy uszkodzeń korozyjnych dla stali oraz powłoki TiN/a-C:H:W przedstawiono na rysunku 11. Na powierzchni próbek stalowych (rys. 11a) i próbek z powłoką TiN/a-C:H:W korodujących w 3% roztworze NaCl w temperaturze 20°C widać warstwę produktów korozji z uszkodzeniami w postaci pęknięć i wżerów korozyjnych. Obrazy morfologii powierzchni próbek z powłoką TiN/a-C:H:W pokazują mniejszą ilość uszkodzeń i są one zdecydowanie mniejsze w porównaniu z próbką stalową.

Podsumowanie

Zaprezentowane w pracy wyniki badań i analizy pozwalają na sformułowanie wniosków końcowych.

Obserwacje struktury i analizy składu wykazały zgodność budowy powłok z zakładaną podczas procesów ich wytwarzania. W wyniku przeprowadzonych obserwacji i badań potwierdzono skład elementarny powłok, ich grubość, zidentyfikowano ich budowę oraz rozmieszczenie poszczególnych faz.

Wyniki badań tribologicznych, pokazały, że stosowane w badaniach powłoki węglowe charakteryzowały się umiarkowanym zużyciem oraz relatywnie małym współczynnikiem

tarcia podczas tarcia technicznie suchego. Po zastosowaniu środka smarowego - oleju polialfaolefinowego PAO-8 charakterystyki te uległy poprawie. Zastosowanie powłok na elementach współpracujących tarciami smarowanych PAO-8 spowodowały zmniejszenie oporów ruchu oraz zużycia powierzchni par trących w porównaniu do elementów bez powłoki.

Powszechną przyczyną nietribologicznych procesów zużycia materiałów jest korozja. Elektrochemiczne badania korozyjne wykazały, że poddane badaniom polaryzacyjnym i impedancyjnym powłoki mają zdecydowanie lepsze parametry odporności korozyjnej niż elementy stalowe.

LITERATURA

1. Abdollah M., Yamaguchi Y., Akao T., Inayoshi N., Miyamoto N., Tokoroyama T., Umehara N., Deformation-wear transition map of DLC coating under cyclic impact loading, *Wear*, 274-275, 435-441, 2012.
2. ASTM 732-82. Reciprocating pin-on-flat evaluation of friction and wear properties of polymeric materials for use in total joint prostheses.
3. Burakowski T., *Aerologia. Podstawy teoretyczne*. Wydawnictwo ITEe - PIB, Radom 2013.
4. Donnet C., Erdemir A. (Ed.), *Tribology of Diamond-like Carbon Films - Fundamentals and Applications*, Springer, New York, 2008.
5. Druet K., Badania zużycia powłok DLC w skojarzeniu kula-tarcza obrotowa („ball-on-disk”), *Tribologia*, 4, 67-76, 2010.
6. Gangopadhyay A., Sinha K., Uy D., McWatt D., Zdrodowski R., Simko S., Friction, wear, and surface film formation characteristics of diamond-like carbon thin coating in valvetrain application, *Tribol. T.*, 54, 104-114, 2010.
7. Gajewski M., Kasińska J., Barwicki L., Degradacja struktury i uszkodzenia rur kotłowych ze stali 13CrMo4-5 (15HM). *Energetyka, problemy energetyki i gospodarki paliwowej – energetycznej*, 11, 680–683, 2011.
8. German VDI 2840 Standards Report, 2006.
9. Holmberg K., Ronkainen H., Matthews M., *Tribology of thin coatings*. *Ceram. Int.*, 26, 787–795, 2000.
10. Madej M., The effect of TiN and CrN interlayers on the tribological behavior of DLC coatings. *Wear*, 317, 1-2, 179-187, 2014.
11. Madej M., Właściwości systemów tribologicznych z powłokami diamentopodobnymi. Monografia 46. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2013.
12. Madej M., Ozimina D., Właściwości tribologiczne powłok diamentopodobnych smarowanych cieczami jonowymi. *Tribologia*, 4, 73-84, 2014.
13. Madej M., Ozimina D., Kurzydowski K., Płociński T., Wieciński P., Styp-Rekowski M., Some operational features of coating obtained with PACVD method, *Journal of Machine Engineering*, 2, 53–66, 2012.
14. Michalczyński R., Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszyński W., The lubricant-coating interaction in rolling and sliding contacts. *Tribol. Int.*, 42, 554-560, 2009.
15. Stachowiak A., Zwierzycki W., Wpływ warunków wymuszeń na zużywanie tribokorozyjne stali AISI 304 w 0,5M roztworze H₂SO₄. *Tribologia*, 6, 211-218, 2011.
16. Zdravecká E., Tiainen V., Kontinen Y., Franta L., Vojs M., Marton M., Ondáč M., Tkáčová J., Relationships between the fretting wear behavior and mechanical properties of thin carbon films. *Vacuum*, 86, 675-680, 2012.