

Politechnika Świętokrzyska  
Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn

# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

mgr inż. Artur Kalinowski

## **WŁAŚCIWOŚCI EKSPLOATACYJNE POWŁOK DLC PODDANYCH TEKSTUROWANIU LASEROWEMU**

Promotor:  
prof. dr hab. inż. Norbert Radek

Promotor pomocniczy:  
dr inż. Piotr Sęk

Kielce 2026



*Składam serdeczne podziękowania  
panu prof. dr hab. inż. Norbertowi Radkowi  
za udzielenie cennych wskazówek  
oraz pomoc przy pisaniu niniejszej pracy*



# Spis treści

Wstęp .....	9
1. Powłoki przeciwzużyciowe – właściwości i potencjalne zastosowania .....	11
1.1. Właściwości eksploatacyjne warstw wierzchnich.....	11
1.2. Powłoki węglowe i ich charakterystyka.....	13
2. Metody wytwarzania tekstury na powierzchni materiału .....	45
3. Charakterystyka laserowej mikroobróbki powierzchni .....	51
3.1. Ogólne wiadomości dotyczące teksturowania laserowego .....	53
3.2. Wpływ mikroobróbki laserowej na SEP .....	58
3.3. Teksturowanie powłok DLC .....	60
4. Wnioski z analizy literatury .....	67
5. Cele pracy .....	71
6. Materiały.....	75
7. Aparatura badawcza.....	81
7.1. Stanowiska badawcze do mikroobróbki laserowej .....	82
7.2. Badania stanowiskowe uszczelnień czołowych .....	85
8. Technologia laserowej mikroobróbki powłok DLC .....	91
8.1. Współczynnik absorpcji powłoki DLC.....	91
8.2. Dobór parametrów procesu teksturowania laserowego .....	97
8.3. Dobór kształtu tekstury .....	106
9. Wyniki badań i dyskusja.....	109
9.1. Struktura geometryczna powierzchni.....	109
9.2. Morfologia warstw powierzchniowych.....	114
9.3. Przyczepność powłok.....	122
9.4. Nanotwardość.....	127
9.5. Mikrotwardość .....	131
9.6. Testy tribologiczne.....	133

9.7. Swobodna energia powierzchniowa i kąt zwilżania .....	151
9.8. Odporność korozyjna .....	160
9.9. Uszczelnienia czołowe .....	167
10. Model matematyczny obiektu badań .....	171
10.1. Analiza czynnikowa .....	172
10.2. Metodyka .....	174
10.3. Wyniki pomiarów .....	175
10.4. Analiza wyników .....	179
11. Wnioski .....	191
Bibliografia .....	197
Streszczenie .....	211
Abstract .....	213

## Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń

$\kappa$	dyfuzyjność cieplna	m <sup>2</sup> /s
$\Phi_L$	średnica plamki wiązki laserowej	μm
$E_{IT}$	moduł Younga	N/m <sup>2</sup>
$H_{IT}$	twardość instrumentalna	MPa
$W_{adh}$	praca adhezji	J
$W_{koh}$	praca kohezji	J
$A_0$	współczynnik absorpcji	-
$Ae$	emisja akustyczna	%
$Al$	obszar oddziaływania skupionej wiązki laserowej	μm <sup>2</sup>
$CVD$	(ang. <i>Chemical Vapour Deposition</i> ) osadzanie chemiczne z fazy gazowej	
$d$	średnica wiązki laserowej	μm
$DLC$	Diamond-Like Carbon	
$E$	moduł Younga	GPa
$E_{kor}$	potencjał korozyjny	V
$F$	fluencja promieniowania laserowego	J/cm <sup>2</sup>
$f$	częstotliwość powtarzania	kHz
$HV$	twardość w skali Vickersa	
$I_e$	energia pojedynczego impulsu	μJ
$I_{kor}$	gęstość prądu korozyjnego	μA/cm <sup>2</sup>
$P$	moc lasera	W
$PVD$	(ang. <i>Physical Vapour Deposition</i> ) osadzanie fizyczne z fazy gazowej	
$Q_{wd}$	wskaźnik wycieku przez uszczelnienie	-
$Ra$	średnie arytmetyczne odchylenie profilu	μm
$Rq$	średnie kwadratowe odchylenie profilu	μm
$Rsk$	współczynnik skośności profilu chropowatości	
$Rt$	maksymalna wysokość chropowatości	μm
$Rz$	Średnia wysokość profilu chropowatości	μm
$s$	droga tarcia	m

$S_a$	średnie arytmetyczne odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia	$\mu\text{m}$
$SEM$	skaningowy mikroskop elektronowy	
$SGP$	struktura geometryczna powierzchni	
$Sku$	współczynnik skupienia rozkładu wysokości topografii (rzędnych) powierzchni	-
$S_p$	maksymalna wysokość wzniesienia powierzchni od powierzchni średniej	$\mu\text{m}$
$sp^2$	typ hybrydyzacji orbitali atomowych charakterystyczny dla grafitu	
$sp^3$	typ hybrydyzacji orbitali atomowych charakterystyczny dla diamentu	
$S_q$	średnie kwadratowe odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia	$\mu\text{m}$
$Ssk$	współczynnik skośności rozkładu wysokości topografii (rzędnych) powierzchni	-
$S_v$	maksymalna głębokość wgłębienia powierzchni od powierzchni średniej	$\mu\text{m}$
$SWC$	strefa wpływu ciepła	
$Sz$	wysokość chropowatości powierzchni według 10 punktów	$\mu\text{m}$
$v$	prędkość liniowa mikroobróbki laserowej	$\text{mm/s}$
$v_{kor}$	szybkość korozji	$\text{mm/rok}$
$W$	całkowity ubytek (liniowy lub wagowy)	$\text{mg}$
$\gamma_{ds}$	Składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej	$\text{mJ/m}^2$
$\gamma_{ps}$	Składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej	$\text{mJ/m}^2$
$\gamma_s$ lub $SEP$	swobodna energia powierzchniowa,	$\text{J/m}^2$
$\lambda$	współczynnik przewodności cieplnej	$\text{W/mK}$
$\mu,$ $\mu_{wd}$	współczynnik tarcia	-
$\sigma$	odchylenie standardowe	
$\eta$	lepkość dynamiczna	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
$\theta$	kąt zwilżania powierzchni	$^\circ$
$\omega$	prędkość kątowna	$1/\text{s}$

## Wstęp

Własności użytkowe części maszyn zależą w dużej mierze od struktury i właściwości warstw powierzchniowych. W związku z ciągłym rozwojem technologicznym wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym są coraz wyższe. Powoduje to konieczność wytwarzania nowych rodzajów materiałów, modyfikację właściwości aktualnie wykorzystywanych także poprzez nanoszenie powłok o wymaganych właściwościach na powierzchnię danego materiału. Zmiana właściwości mechanicznych może być realizowana poprzez zmianę składu chemicznego powłoki, jak również poprzez jej obróbkę zarówno mechaniczną jak i cieplną. Dzięki takiemu procesowi można również zmienić właściwości powierzchniowe materiału. Jest to istotne w przypadku np., gdy materiał ma odpowiednią wytrzymałość, lecz niedostateczną twardość, odporność na zużycie itd.

Stosowanie powłok DLC (ang. *Diamond-like Carbon coatings*) jest powszechnie uznanym sposobem poprawy parametrów tribologicznych i mechanicznych warstw wierzchnich w procesach eksploatacji maszyn i narzędzi. Są one wykorzystywane m.in. w przemyśle samochodowym, w inżynierii biomedycznej, szczególnie w układach mikro oraz nanoelektromechanicznych (ang. *MEMS – microelectromechanical systems* i *NEMS - nanoelectromechanical systems*), a także w wielu rozwiązaniach skojarzeń tribologicznych. Powłoki DLC charakteryzują się wysoką twardością, odpornością na ścinanie, pękanie, zginanie oraz szczególnie w przypadku DLC z wyższą zawartością wiązań  $sp^3$  słabą adhezją do podłoża, związaną z wysokimi naprężeniami wewnętrznymi.

W przypadku większości aktualnych zastosowań na powierzchniach powłok DLC nie są wytwarzane tekstury, jednak przez ich zastosowanie można oczekiwać poprawy właściwości tribologicznych w szczególnych zastosowaniach, a także umożliwienia ich lepszego dopasowania do konkretnych wymagań. Teksturowanie laserowe powierzchni jest metodą pozwalającą na powtarzalne i szybkie tworzenie struktur i mikrowgłębień na powierzchniach elementów maszyn w systemach tribologicznych. Ta metoda mikroobróbki może być również zastosowana do powłok diamentopodobnych. Pomimo dość obszernej ilości literatury omawiającej wykorzystywanie powłok DLC, istnieje niewiele badań dotyczących właściwości eksploatacyjnych powłok DLC teksturowanych laserowo. Kolejną zaletą zastosowania powłok DLC jest fakt, że mogą one być nakładane w niskich temperaturach (poniżej 200 °C). Pozwala to na nakładanie tych powłok na szeroką gamę materiałów – od odlewów, po części samochodowe, również te wykonane z włókna węglowego, a także na inne materiały, które pod wpływem wysokiej temperatury mogłyby utracić swoje właściwości eksploatacyjne [1,2].

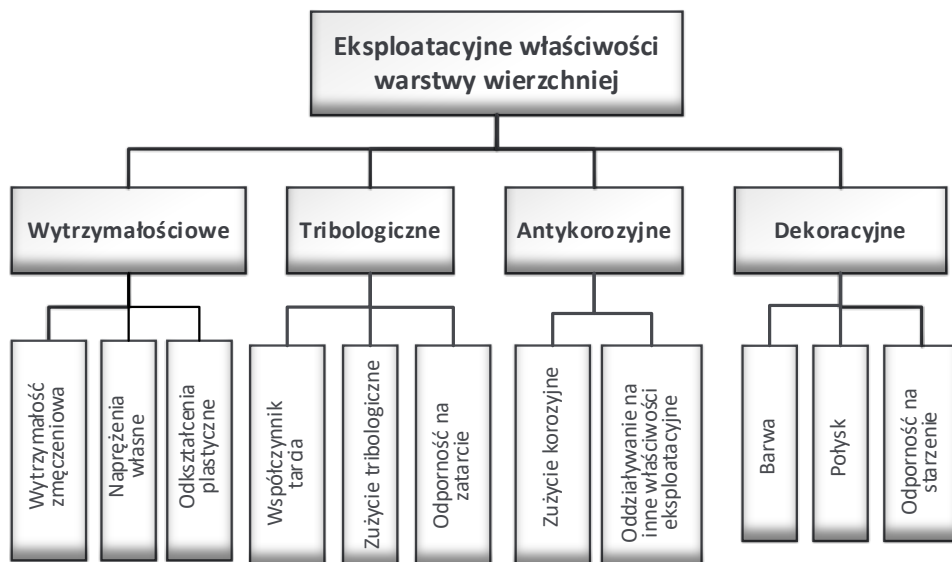
# **1. Powłoki przeciwzużyciowe – właściwości i potencjalne zastosowania**

Współczesny przemysł stawia coraz wyższe wymagania wytrzymałościowe elementom maszyn i narzędzi. Muszą one pracować w trudnych warunkach eksploatacyjnych, często narażone na intensywne zużycie mechaniczne, tarcie czy korozję. Jednym z najskuteczniejszych sposobów wydłużenia ich żywotności oraz poprawy parametrów pracy jest stosowanie powłok przeciwzużyciowych, które dzięki swoim właściwościom chronią powierzchnię przed niekorzystnym oddziaływaniem czynników zewnętrznych. Powłoki te znajdują szerokie zastosowanie m.in. w narzędziach skrawających, elementach silników, łożyskach, przekładniach zębatych, a także w medycynie, gdzie służą do pokrywania narzędzi chirurgicznych oraz endoprotez. Rozwój technologii nanoszenia powłok umożliwia uzyskanie warstw o zróżnicowanej strukturze i właściwościach dostosowanych do specyficznych wymagań aplikacyjnych. Dzięki ich stosowaniu możliwe jest nie tylko zwiększenie trwałości i niezawodności elementów, ale także ogólna poprawa wydajności procesów technologicznych oraz redukcja kosztów eksploatacji.

## **1.1. Właściwości eksploatacyjne warstw wierzchnich**

Warstwy wierzchnie projektowane są z myślą o zapewnieniu optymalnych właściwości eksploatacyjnych, uwzględniając specyficzne warunki środowiska ich pracy oraz oddziaływanie różnorodnych czynników, zarówno zewnętrznych, jak i wewnętrznych. W trakcie eksploatacji

właściwości tych warstw ulegają stopniowej zmianie, co bezpośrednio przekłada się na efektywność działania oraz funkcjonalność całego elementu. Odpowiednie projektowanie i dobór warstw pozwalają więc nie tylko na poprawę trwałości, ale również na utrzymanie wysokiej wydajności przez cały przewidywany okres użytkowania. Na rysunku 1.1 przedstawiony został podział właściwości eksploatacyjnych warstw wierzchnich. Do właściwości wytrzymałościowych zaliczane są takie parametry jak wytrzymałość zmęczeniowa, naprężenia własne czy odkształcenia plastyczne na zimno. Do właściwości tribologicznych zaliczane są takie parametry jak współczynnik tarcia, odporność na zużycie i zatarcie. Mogą być one różne w zależności od środowiska w jakim dany element się znajduje czy np. od sposobu smarowania. Wytrzymałość zmęczeniowa to największe naprężenie jakie dana próbka może wytrzymać po osiągnięciu ustalonej granicznej liczby cykli. Cykle te wyznaczone są przy wykorzystaniu wykresów zmęczeniowych Wöhlera [3]. W kontekście projektowania konstrukcji maszyn, właściwości dekoracyjne są mniej istotne w porównaniu do kryteriów funkcjonalnych i eksploatacyjnych. Głównym celem inżynierskim pozostaje osiągnięcie optymalnej wydajności, trwałości oraz niezawodności, co powoduje, że aspekty estetyczne ustępują priorytetowości technicznych parametrów użytkowych. W kontekście eksploatacji najważniejsza jest wysoka wytrzymałość, odporność na zużycie tribologiczne i korozyjne oraz odpowiedni współczynnik tarcia. Dzięki optymalizacji warunków eksploatacji oraz zastosowaniu procesów poprawiających właściwości użytkowe, następuje wydłużenie okresu trwałości danego elementu.

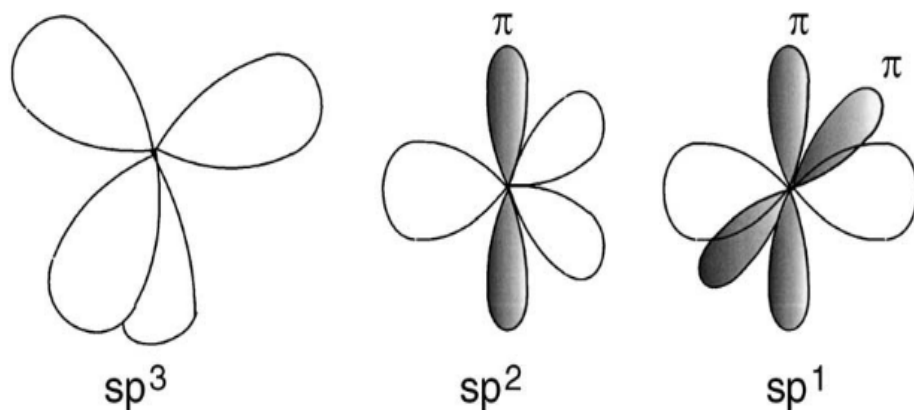


Rys. 1.1. Najważniejsze właściwości eksploatacyjne warstwy wierzchniej [4]

## 1.2. Powłoki węglowe i ich charakterystyka

Powłoki węglowe stanowią jedną z najważniejszych i najczęściej stosowanych grup powłok ochronnych w nowoczesnej inżynierii materiałowej. Ich unikalne właściwości, takie jak wysoka twardość, niski współczynnik tarcia, wysoka odporność na zużycie oraz dobre przewodnictwo elektryczne, czynią je niezwykle atrakcyjnymi w wielu zastosowaniach technologicznych. Powłoki węglowe można podzielić na dwie główne grupy ze względu na ich strukturę: amorficzne (bezpostaciowe) oraz krystaliczne. Powłoki z amorficznego węgla stanowią mieszaninę atomów węgla o różnym stopniu hybrydyzacji, głównie  $sp^2$  i  $sp^3$ , choć w pewnych przypadkach mogą pojawić się także wiązania  $sp$ . W strukturze tych powłok może być obecny również wodór. Dodawany jest przede wszystkim w celu pasywacji wolnych elektronów

(ang. *dangling bonds*), co prowadzi do zmniejszenia liczby defektów w strukturze powłoki. Obecność wodoru pomaga redukować wewnętrzne naprężenia, stabilizując strukturę i umożliwiając lepszą kontrolę stosunku wiązań  $sp^3$  do  $sp^2$  [5]. Wyróżniającym się typem powłok z amorficznego węgla są powłoki diamentopodobne (ang. *DLC coatings*). Istotnym parametrem wpływającym na właściwości mechaniczne powłok DLC jest stosunek wiązań  $sp^2$  (charakterystycznych dla grafitu) do wiązań  $sp^3$  (występujących w diamentcie). W powłokach DLC dominuje udział wiązań  $sp^3$ , co zapewnia im wysoką twardość i odporność na ścieranie – właściwości zbliżone do diamentu. Proporcje wiązań  $sp^2/sp^3$  oraz zawartość wodoru zależą od metody wytwarzania, umożliwiając dostosowanie powłok do różnych zastosowań. W hybrydyzacji  $sp^3$  każdy atom węgla tworzy cztery wiązania  $\sigma$ , skierowane do wierzchołków czworościanu, co zapewnia silne, trwałe połączenia. W hybrydyzacji  $sp^2$  atom węgla posiada trzy orbitale  $sp^2$  w jednej płaszczyźnie (o kątach  $\sim 120^\circ$ ), a czwarty orbital  $p$  (niezhybrydowany) jest prostopadły do tej płaszczyzny. Boczne nakładanie się orbitali  $p$  prowadzi do powstania zdelokalizowanego układu wiązań  $\pi$ . W przypadku hybrydyzacji  $sp$  atom węgla może tworzyć jedno wiązanie potrójne i jedno pojedyncze lub dwa wiązania podwójne, co nadaje mu geometrię liniową. Orbitale  $sp$  tworzą wiązania  $\sigma$  rozmieszczone wzdłuż jednej osi, a dwa niezhybrydowane orbitale  $p$  uczestniczą w tworzeniu wiązań  $\pi$  poprzez boczne nakładanie się z odpowiednimi orbitalami sąsiednich atomów [6,7]. Rysunek 1.2 graficznie przedstawia budowę wiązań zhybrydowanych  $sp$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$ .



Rys. 1.2 Zhybrydizowane wiązania  $sp^1$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$  [6]

Dzięki wiązaniom  $\sigma$  występujących w diamentach, powłoki diamentopodobne uzyskują wysoką wytrzymałość i twardość. Szerokość przerwy energetycznej dla diamentu wynosi 5,47 eV, co powoduje, że jest on zaliczany do izolatorów. Wykazuje się on również największą gęstością atomową, a także niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej [8]. Grafit z kolei posiada silne wiązania  $\pi$  w płaszczyźnie poziomej i słabe wiązania van der Waalsa pomiędzy poszczególnymi warstwami. Odległość między przylegającymi warstwami atomów wynosi 3,35 Å. Grafit jest bardzo dobrym przewodnikiem elektrycznym i znany jest ze swoich dobrych właściwości smarnych.

Tabela 1.1 przedstawia porównanie cech, jakimi wykazują się te dwa typy hybrydyzacji występujące w odmianach alotropowych węgla. Grafit występuje w formie warstw o grubości jednego atomu węgla, ułożonych „jedna na drugiej”. Warstwy te nie są ze sobą połączone silnymi wiązaniami atomowymi co nadaje temu materiałowi dobre właściwości smarne [9].

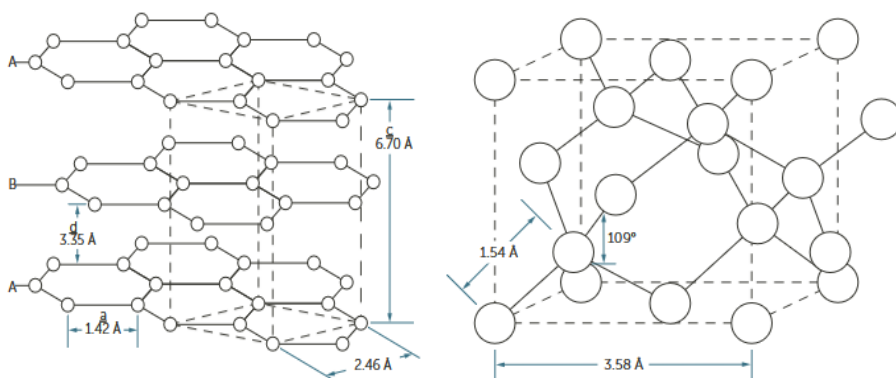
Tabela 1.1. Charakterystyka odmian hybrydyzacji węgla

rodzaj hybrydyzacji	$sp^2$	$sp^3$
struktura występowania	grafit	diament
struktura krystaliczna	heksagonalne ułożenie	regularne ułożenie w siatce trójwymiarowej
stabilność formy	forma stabilna	forma metastabilna
ilość powiązanych ze sobą atomów	każdy atom powiązany z trzema innymi	każdy atom powiązany z czterema innymi (każde z wiązań jest jednakowej długości)
wiązania chemiczne	silne wiązania kowalencyjne na płaszczyźnie oraz słabe wiązania normalne do płaszczyzny	równej długości
przewodność elektryczna	dobra	brak
przewodność świetlna	nie przewodzi światła widzialnego, jest absorberem	przewodzi światło widzialne, wysoki współczynnik refrakcji
przewodność cieplna	dobra	bardzo dobra – więcej wiązań kowalencyjnych niż w graficie
właściwości smarne	dobrze	słabe

Źródło: opracowanie własne na podstawie [7]

W warunkach atmosferycznych panujących na Ziemi grafit jest stabilną formą węgla, natomiast diament jest formą metastabilną. Oznacza to, że w tych warunkach diament nie jest formą o najniższej energii. Ilość wiązań kowalencyjnych wpływa znacząco na zdolność przewodzenia ciepła – diament posiada więcej wiązań chemicznych tego typu co oznacza, że wykazuje się on znacznie lepszym przewodnictwem cieplnym w porównaniu do grafitu. Foton padający na strukturę diamentu nie może

wzbudzić żadnego atomu węgla (ponieważ elektrony są powiązane silnymi wiązaniami kowalencyjnymi), a może jedynie ulec zjawisku refrakcji, stąd ta odmiana alotropowa wykazuje wysoką przepuszczalność światła w paśmie widzialnym. Z kolei fotony padające na powierzchnię grafitu są w większości pochłaniane, stąd jest on dobrym absorberem. Dzięki swojej strukturze krystalicznej grafit jest również bardzo dobrym przewodnikiem elektrycznym. Struktura krystaliczna grafitu i diamentu przedstawiona została na rysunku 1.3.



Rys. 1.3. Struktura krystaliczna grafitu (z lewej) i diamentu (z prawej) [10]

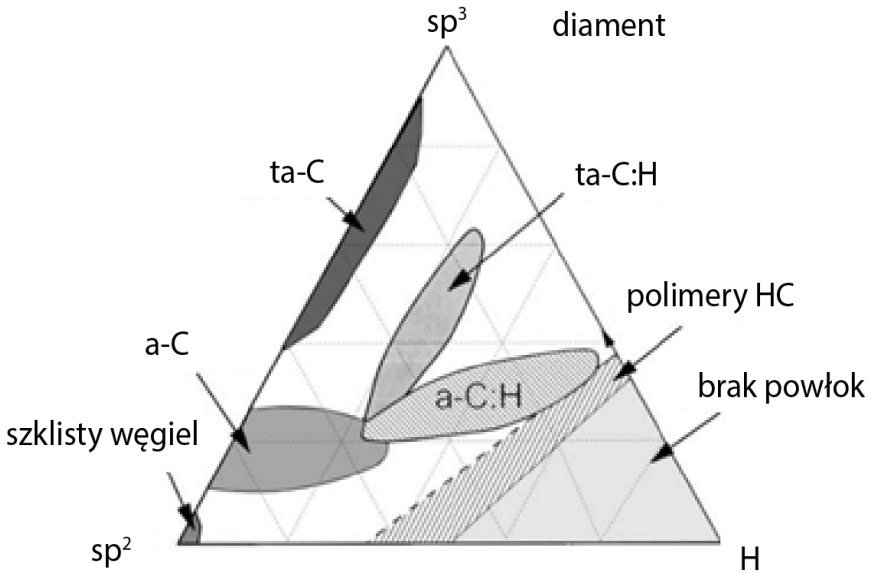
Termin „DLC” obejmuje wszystkie materiały na bazie węgla amorficznego z przewagą wiązań tetragonalnych o wysokiej zawartości wiązań zhybrydowanych  $sp^3$ . Wyróżnia się następujące typy powłok DLC [11,12]:

- ta-C – jest to tetraedryczny amorficzny niewodnorniony węgiel posiadający bardzo wysoką zawartość wiązań  $sp^3$  (80-90%) występujących w diamentach,

- ta-C:H – powłoki te posiadają około 70% wiązań  $sp^3$  oraz domieszkę wodoru o zawartości 25-35%,
- a-C – powłoki DLC niewodornione z udziałem wiązań  $sp^3$  nie większym niż 30%,
- a-C:H – są to powłoki amorficzne zawierające od 20 do 40% wodoru.

Powłoki DLC nanoszone są za pomocą metod próżniowych. Do najczęściej stosowanych technik należą metoda PVD (ang. *Physical Vapor Deposition* – fizyczne osadzanie z fazy gazowej) oraz PACVD (ang. *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* – chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmą). Skład poszczególnych odmian amorficznego węgla przedstawia diagram fazowy wiązań amorficznych stopów węgla i wodoru zamieszczony na rysunku 1.4. Można wyróżnić wiele odmian powłok typu a-C (amorficzny węgiel) z nieuporządkowanymi wiązaniami charakterystycznymi dla grafitu. Jest to np. węgiel szklisty. Materiały te znajdują się w lewym dolnym rogu diagramu. Węglowodorowe polimery takie jak np. polietylen oraz polipropylen znajdują się w prawym rogu diagramu. Aby zwiększyć udział wiązań  $sp^3$  w powłokach DLC zaczęto stosować wyspecjalizowane metody nanoszenia, m.in. napyłanie jonowe. Metody nanoszenia takie jak PECVD (chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmą) pozwalają na uzyskanie składu fazowego powłoki DLC w proporcjach wiązań przedstawionych w centrum diagramu. Jeśli udział wiązań  $sp^3$  znacznie przewyższa liczbę wiązań  $sp^2$  (powyżej 80%), to taki typ powłoki nazywa się tetraedrycznym amorficznym węglem (ta-C). Jeśli zawiera on również określoną ilość atomów wodoru, nazywa się wtedy uwodornionym

tetraedrycznym amorficznym węglem (ta-C:H). Powłoki a-C mogą być domieszkowane metalami, natomiast powłoki a-C:H metalami lub niemetalami.



Rys. 1.4. Diagram fazowy wiązań amorficznych stopów węgla i wodoru [13]

Właściwości mechaniczne (takie jak np. moduł elastyczności czy twardość) powłok DLC są zbliżone do właściwości mechanicznych diamentu, przy czym produkcja tych powłok wymaga znacznie mniejszych środków finansowych. Pozwala to na zastosowanie ich na szerszą skalę w przypadku rozwiązań przemysłowych. Tabela 1.2. przedstawia porównanie niektórych właściwości mechanicznych odmian amorficznego węgla z grafitem, diamentem, C60 i polietylenem [14]. Powłoki DLC charakteryzują się wysokimi naprężeniami własnymi. W strukturze materiału powstają znaczne siły wewnętrzne już podczas procesu osadzania. Wynika to

m.in. z szybkiego nanoszenia i schładzania oraz różnic w rozszerzalności cieplnej między podłożem a powłoką. Takie naprężenia mogą prowadzić do pękania, odspajania lub złuszczenia się powłoki, dlatego istotne jest stosowanie metod redukujących te naprężenia, np. poprzez optymalizację parametrów osadzania lub zastosowanie warstw pośrednich [15].

Tabela 1.2. Porównanie niektórych właściwości mechanicznych odmian amorficznego węgla z grafitem, diamentem, C60 i polietylenem [14]

Właściwości Material	Sp <sup>3</sup> , %	H, %	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	Przerwa energetyczna, eV	Twardość, GPa
<b>Diament</b>	100	0	3 515	55	100
<b>Grafit</b>	0	0	2 267	0	1,5
<b>C60</b>	0	0		1,6	
<b>Szklisty C</b>	0	0	1,3 – 1,55	0,01	3
<b>Odparowany C</b>	0	0	1,9	0,4 - 0,7	3
<b>Napyłony C</b>	5	0	2,2	0,5	
<b>ta-C</b>	80	0	3,1	2,5	80
<b>a-C:H twardy</b>	40	30 - 40	1,6 – 2,2	1,1 – 1,7	10-20
<b>a-C:H miękki</b>	60	40 - 50	1,2 – 1,6	1,7 – 4	<10
<b>Ta-C:H</b>	70	30	2,4	2,0 – 2,5	50
<b>Polietylen</b>	100	67	0,92	6	0,01

Powłoki DLC wykazują również stosunkowo wysoką przepuszczalność promieniowania w paśmie promieniowania światła widzialnego oraz podczerwonego, natomiast stosunkowo wysoki stopień pochłaniania w paśmie ultrafioletowym [11].

Podsumowując, na właściwości eksploatacyjne powłok DLC wpływają następujące czynniki:

- rodzaj powłoki (poziom uwodornienia, stosunek wiązań  $sp^3$  do  $sp^2$ ),
- rodzaj styku tribologicznego,

- charakter obciążenia,
- czynniki atmosferyczne,
- temperatura pracy,
- grubość i skład chemiczny powłoki,
- technologia nanoszenia powłoki.

Powłoki DLC typu a-C wykazują twardość rzędu kilku GPa, natomiast powłoki DLC ta-C mogą wykazywać się twardością nawet powyżej 60 GPa. Moduł Younga również w przypadku powłok DLC a-C wynosi kilkadziesiąt GPa, natomiast dla DLC ta-C – kilkaset GPa [16]. Charakterystyczne właściwości grafitu, który posiada jeden z najniższych współczynników tarcia występujących w przyrodzie pozwalają na szerokie spektrum zastosowania powłok DLC. Uwzględnienie rodzaju tarcia (np. suchego lub płynnego) oraz typu styku (liniowego, punktowego lub powierzchniowego) umożliwia optymalizację powierzchni powłoki DLC, co przyczynia się do zmniejszenia tempa zużycia materiału. Charakter obciążenia określa czas oddziaływania obciążenia oraz naprężenia jednostkowe – są to zmienne znacząco wpływające na długość cyklu eksploatacji pary tribologicznej. Środowisko, w jakim pracuje dana para tribologiczna może mieć charakter neutralny (nieoddziałujący chemicznie na współpracujące powierzchnie) lub korozyjny – sprzyjający reakcjom chemicznym prowadzącym do degradacji, korozji i przyspieszonego zużycia elementów. Istnieje wiele badań udowadniających, że powłoki DLC zwiększają odporność materiału na korozję [17–19].

Temperatura pracy ma istotny wpływ na intensywność procesów zużycia tribologicznego. W przypadku powłok DLC zwykle nie powinna ona przekraczać około 200°C. Wynika to z faktu, że powyżej tej granicy dochodzi

do stopniowej degradacji struktury powłoki, co skutkuje utratą jej korzystnych właściwości mechanicznych oraz tribologicznych [20]. Grubość powłoki wpływa na jej trwałość i odporność na zużycie. Zbyt cienkie powłoki mogą nie zapewniać wystarczającej ochrony, podczas gdy zbyt grube mogą prowadzić do problemów z ich adhezją do powierzchni [17]. W przypadku nakładania powłok DLC kluczowe dla dobrej adhezji powłoki jest również odpowiednie przygotowanie powierzchni. Dodanie pierwiastków (np. wodoru, krzemu czy metali takich jak tytan, wolfram) do powłoki DLC może poprawić jej właściwości eksploatacyjne – np. obecność wodoru może zmniejszyć naprężenia wewnętrzne, poprawiając wytrzymałość powłoki [21]. Powłoki DLC mają niską stabilność termiczną. Dodatek krzemu poprawia ten parametr, a wprowadzenie dodatków metalicznych może poprawić przewodność cieplną i elektryczną oraz modyfikować właściwości mechaniczne powłoki [11,22]. Lokalne nagrzewanie tych powłok powoduje konwersję wiązań  $sp^3$  do  $sp^2$  (grafityzację), co wpływa na pogorszenie się ich właściwości przeciwzużyciowych [22–24]. W zależności od rodzaju procesu nanoszenia powłok wykorzystywane są różne prekursorzy gazowe i różne metody odparowywania materiału.

Obecnie wyróżnia się kilkadziesiąt odmian i modyfikacji metod fizycznego nanoszenia powłok z fazy gazowej [25]. Istnieją również techniki łączące zalety obydwóch procesów. W prawie wszystkich metodach PVD powłoka powstaje ze strumienia zjonizowanej plazmy na stosunkowo zimnym podłożu (200-400 °C). W tych metodach materiał w postaci atomów lub jonów pochodzi z grafitowych katod (targetów), które są odparowywane lub erodowane. Strumień cząstek kierowany jest elektrycznie. Spośród metod PVD, często wykorzystywane do nakładania powłok DLC jest osadzanie

łukowe oraz napyłanie jonowe i laserowe. Powłoki otrzymywane tą metodą charakteryzują się dobrą przyczepnością, wysoką czystością oraz jednorodnością chemiczną. Możliwe jest również nanoszenie powłok o różnej grubości. W przypadku metod CVD (ang. *Chemical Vapor Deposition*) materiał do nałożenia powłoki doprowadzany jest na podłoże w postaci lotnych związków chemicznych i osadzany przez zachodzące reakcje chemiczne. Stosuje się tu gazy węglowodorowe (np. metan) które ulegają rozkładowi pod wpływem wysokiej temperatury lub aktywacji plazmowej, tworząc osadzoną warstwę DLC.

Istnieją również techniki łączące zalety obydwóch procesów, a także metody nanoszenia wspomagane plazmą. W tej metodzie stosuje się prekursor w postaci gazowej, które ulegają reakcji chemicznej. Plazma (gaz zjonizowany) jest wykorzystywana do aktywacji tych gazów, co umożliwia osadzanie materiału przy niższych temperaturach niż w tradycyjnym CVD. Dzięki temu można uzyskać powłoki o lepszych właściwościach adhezyjnych oraz kontrolować ich skład chemiczny. Do metod PACVD zaliczane są te wykorzystujące fale radiowe (RF), wyładowania prądu stałego (ang. *DC Discharge*), jonizator Penninga (PIG) oraz metody samowyładowcze [26]. Powłoki DLC mogą być również nakładane na powierzchnię przy wykorzystaniu implantacji jonów węgla na powierzchni osadzania (PBIID – ang. *Plasma Based Ion Implantation and Deposition*) [25]. Charakterystykę wytwarzanych powłok i procesów, w wyniku których wytwarzana jest dana powłoka DLC przedstawia tabela 1.3.

Tabela 1.3. Metody nanoszenia powłok DLC i ich charakterystyka [27]

Proces		Struktura DLC	Charakterystyka
PACVD	Metoda wykorzystująca fale radiowe	a-C:H	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gładkie i o niskim współczynniku tarcia,</li> <li>• zdolne do tworzenia warstw na podłożu izolacyjnym,</li> <li>• nieznacznie słabsza przyczepność.</li> </ul>
	Metoda PIG	a-C:H	<ul style="list-style-type: none"> <li>• możliwość tworzenia grubych warstw,</li> <li>• kontrolowana grubość folii i naprężenia,</li> <li>• nieco gorsza dystrybucja grubości powłoki.</li> </ul>
	Metoda samowyladowcza	a-C:H	<ul style="list-style-type: none"> <li>• doskonale pokrycie,</li> <li>• możliwość tworzenia powłok wewnętrznych,</li> <li>• wysoka szybkość osadzania i gęstość wypełnienia,</li> <li>• nieznacznie niższa przyczepność.</li> </ul>
PVD	Metoda łuku elektrycznego	ta-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• twardość zbliżona do diamentu,</li> <li>• niskie tarcie w środowiskach tarcia płynnego,</li> <li>• trudność w tworzeniu grubych warstw i wrażliwość na jakość powierzchni.</li> </ul>
	Metoda napyłania jonowego	a-C, ta-C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• możliwość nakładania przewodzących elektryczność powłok DLC,</li> <li>• niska twardość.</li> </ul>

Metody wyladowania jarzeniowego w zdekompresowanym gazie są wspomagane prądem stałym (DC) lub falami radiowymi (RF). Polega to na zastosowaniu zasilania o wysokiej częstotliwości albo prądu stałego do materiału bazowego, który w tym wypadku jest katodą, a anodą jest potencjał zerowy. W procesie tym wykorzystywany jest acetylen  $C_2H_2$ ,

bądź metan  $CH_4$ . Powłoka DLC domieszkowana wodorem otrzymywana jest w wyniku emisji jonów bądź molekuł w atmosferze plazmy gazu węglowodorowego, które następnie odkładają się na powierzchni materiału bazowego o niższej temperaturze. Nakładanie powłoki przy wykorzystaniu jonizatora Penninga również polega na reakcji gazu węglowodorowego z plazmą, jednak tutaj ilość padających jonów węgla na materiał bazowy, a także ich energię można kontrolować. Osadzanie przy wykorzystaniu wiązki jonów jest jedną z najstarszych metod nakładania powłok DLC. W ten sposób zostały nałożone pierwsze cienkie powłoki DLC przez Aisenberga i Chabota [28]. Zasada działania nie jest skomplikowana – wiązka jonów uderza w obiekt z materiałem źródłowym, który w ten sposób jest rozpylany. Materiał następnie pokrywa podłoże umieszczone w odpowiedni sposób, w kierunku źródła. Katodowe osadzenie z łuku PVD jest to rzadko stosowana metoda, w której wytwarzany jest łuk elektryczny w próżni, poprzez chwilowy kontakt grafitowej katody z niewielką elektrodą wykonaną z węgla. W ten sposób generowana jest plazma o wysokiej zawartości jonów – do  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Napylenie jonowe to proces, w którym cienki film węglowy napyłany jest na materiał bazowy poprzez wykorzystanie napięcia prądu stałego na źródło par ze stałego grafitu. Jony „wybijają” atomy węgla z targetu wykonanego z grafitu, które następnie trafiają na podłoże materiału bazowego. Jest to najpopularniejszy sposób nakładania powłok DLC w przemyśle ze względu na jego efektywność i możliwość nakładania na różne podłoża. Aby podnieść wydajność napyłania stosowane są magnesy, które umieszcza się za targetem – zwiększa to stopień zjonizowania wytworzonej plazmy – proces ten nazywany jest napyłaniem magnetronowym. Interesującą alternatywną metodą nakładania powłok DLC

jest osadzanie laserem pulsacyjnym (PLD – ang. *Pulsed Laser Deposition*). Do odparowywania materiału wykorzystywany jest w tym przypadku laser ekscymerowy, wytwarzana jest plazma, która następnie osadza się na podłożu. Średnia energia jonów jest proporcjonalna do fluencji lasera, którego wiązka oddziaływała na dany punkt [29].

Wprowadzenie nieznacznych ilości innych pierwiastków (takich jak *Si, F, N, O, W, H, Nb, Cr, V, Co, Mo* czy *Ti*) do powłoki diamentopodobnej zmienia jej strukturę i właściwości, pomimo zachowania amorficznego charakteru. Na przykład domieszkowanie krzemem poprawia parametry tribologiczne, zwiększa trwałość w środowiskach wodnych i w podwyższonych temperaturach. Dodatek węglików metali lub metali poprawia adhezję powłoki, stabilność termiczną i zwiększa jej twardość [30]. H. Fuß i M. Frank omówili sposoby wytwarzania powłok DLC na skalę przemysłową [1]. Według autorów coraz częściej będzie wykorzystywane impulsowe napyłanie magnetronowe o dużej mocy - HiPIMS (ang. *high-power impulse magnetron sputtering*), łączące wysoki stopień jonizacji gazu i niską temperaturę podłoża podczas napyłania.

W licznych pracach naukowych przeanalizowano zastosowanie przeciwzużyciowych powłok DLC, koncentrując się na ich wyjątkowych właściwościach mechanicznych i tribologicznych [11,31–36]. Autorzy podkreślają, że powłoki te charakteryzują się wysoką twardością, niskim współczynnikiem tarcia oraz dobrą odpornością na zużycie, co czyni je doskonałym rozwiązaniem w warunkach intensywnego użytkowania [37–41]. Powłoki DLC w przypadku większości zastosowań mają niewielkie grubości (najcieńsze w granicach kilkudziesięciu nanometrów), zwykle są uwodornione i różnią się od siebie właściwościami

w zależności od zastosowanej metody i warunków ich wytwarzania. Przez to mają one różne nazwy (DLC, a-DLC, a-C, a-C:H, a-D, i-C). Madej [11] przeprowadziła analizę powłok DLC typu a:C:H oraz a:C:H:W w oparciu o badanie mikrostruktury, struktury geometrycznej powierzchni i pomiary adhezji. Powłoki zostały naniesione metodą PACVD na próbkach ze stopu CoCrMo. Wyniki pokazały, że trwałość eksploatacyjna próbek z tą powłoką zwiększyła się znacznie w porównaniu do próbek bez powłoki. Zbadano również zależność ilości wiązań  $sp^2$  do  $sp^3$  powłoki DLC nałożonej przy pomocy techniki chemicznego osadzania z fazy fazowej, wspomaganego plazmą PACVD od ilości doprowadzanego gazu węglowodorowego. Zwiększenie proporcji argonu w stosunku do metanu w plazmie prowadzi do zmniejszenia ilości wiązań  $sp^2$  i zwiększenia udziału wiązań  $sp^3$  w strukturze DLC [33]. Skład powłoki był badany przy pomocy spektroskopii ramanowskiej. Badacze stwierdzili, że DLC jest dobrym materiałem do dalszych badań ultracienkich powłok z zastosowaniem laserów o dużej mocy. W artykule [35] przedstawiona została koncepcja zastosowania powłoki DLC jako międzywarstwy, na którą została nałożona powłoka z grafenu. Pozwoliło to na precyzyjną kontrolę nad właściwościami takiej powłoki, m.in. nad przewodnictwem prądu. Taka strukturyzacja powłok, według autorów, może mieć zastosowanie w zaawansowanych urządzeniach elektronicznych.

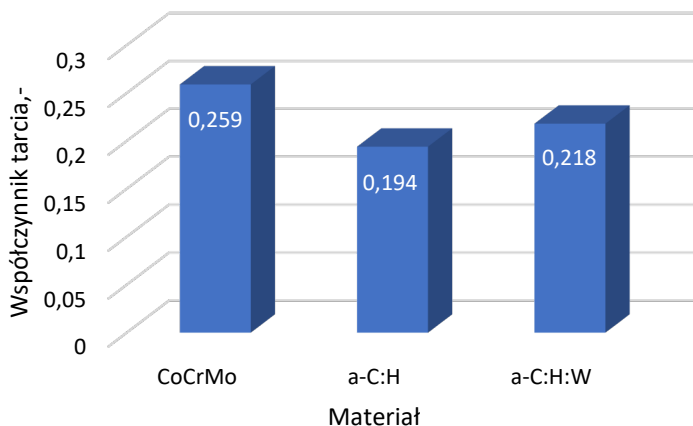
### **Właściwości tribologiczne powłok DLC**

Twardość powłok diamentopodobnych a-C:H zawiera się w granicach od 10 do 60 GPa, ich wewnętrzne naprężenia wynoszą do 10 GPa, współczynnik tarcia może wynosić nawet mniej niż 0,1. Cechują się wysoką

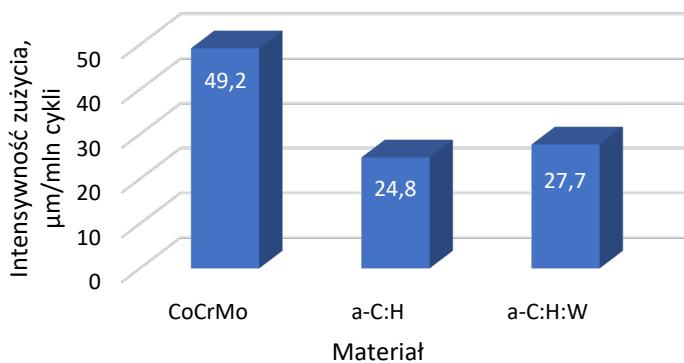
odpornością na ścieranie wynoszącą do  $10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/nm [42] i wysoką trwałością chemiczną. W celu zbadania właściwości tribologicznych stosuje się testery tribologiczne, które umożliwiają symulację różnych warunków pracy. W zależności od specyfiki badanego materiału oraz przyjętych celów eksperymentu, testy mogą być realizowane w warunkach tarcia technicznie suchego, płynnego lub granicznego. Pozwala to na analizę interakcji między stykającymi się powierzchniami, a także ocenę odporności materiału na zużycie oraz zmianę właściwości w wyniku działania obciążeń mechanicznych. W celu zwiększenia adhezji powłok DLC do podłoża stosowane są międzywarstwy z innych materiałów. Przykładowo, pozytywny wpływ warstw pośrednich z CrN i TiN, na właściwości tribologiczne powłoki DLC opisany został w pracy [43]. Próbkę została nałożona przy wykorzystaniu metody PVD. Przeprowadzono analizę struktury, topografii powierzchni, składu chemicznego oraz właściwości tribologicznych w warunkach tarcia technicznie suchego. Wykazano, że zastosowanie międzywarstw wpływa m.in. na obniżenie chropowatości powierzchni. Proces azotowania podłoża może również wpłynąć korzystnie na właściwości eksploatacyjne tych powłok. Autorzy [36] porównali właściwości tribologiczne powłoki DLC nałożonej metodą napyłania magnetronowego PVD na próbkach ze stali AISI 4140 poddanej procesowi azotowania i bez tego procesu. Przeprowadzone badania tribologiczne potwierdziły, że powłoki DLC zmniejszyły współczynnik tarcia, a zużycie masowe było mniejsze w warunkach tarcia płynnego. Najwyższą twardością wykazały się próbki, które zostały poddane procesowi azotowania przed nałożeniem powłoki DLC. Z kolei w pracy [44] udowodniono, że proces azotowania powierzchni zwiększa adhezję powłoki DLC

do podłoża. W artykule [45] badacze sprawdzili jak zmiany poszczególnych parametrów badania (takich jak nacisk czy ilość cykli) wpływają na zmianę deformacji powłoki do zużycia. Opracowano mapę przejścia między deformacją a zużyciem dla powłok DLC, uwzględniając maksymalne normalne obciążenie i liczbę cykli identyfikując strefy plastycznej deformacji podłoża, strefę tłumienia deformacji i strefę zużycia powłoki DLC. Mapa ta dostarcza narzędzia do przewidywania i oceny zachowania powłok DLC w różnych warunkach obciążeń i w zależności od liczby cykli. Autorzy artykułu [32] przeprowadzili badania, w których mierzony był współczynnik tarcia oraz rezystancja elektryczna kilku typów powłok DLC. Stwierdzili oni, że parametry te w dużej mierze zależą od właściwości powłoki takich jak jej grubość, wykończenie, mikrostruktura, naprężenia miejscowe oraz zwilżalność. Badane parametry zmieniają się także wraz ze zużyciem powłoki, co według autorów pozwala na zastosowanie elektronicznych urządzeń do monitorowania zużycia tych powłok na danych elementach, niezależnie od tego w jakich warunkach środowiskowych się one znajdują. Dzięki temu można w łatwy sposób przewidzieć i zaplanować cykl eksploatacji danego elementu.

W artykule [46] autorzy omówili wyniki badań powłok DLC a-C:H oraz a-C:H:W nałożonych na podłożu z CoCrMo przy wykorzystaniu procesu PACVD. Badania zostały przeprowadzone w warunkach tarcia technicznie suchego oraz płynnego ze smarowaniem roztworem Ringera. Wykonany został pomiar adhezji powłoki metodą zarysowania. Wyniki badań współczynnika tarcia i intensywności zużywania przedstawione zostały na rysunkach 1.5 i 1.6.



Rys. 1.5. Wykres zmian współczynnika tarcia w zależności od badanego materiału powłokowego [46]



Rys. 1.6. Wykres zmian współczynnika intensywności zużywania w zależności od badanego materiału powłokowego [46]

Największą wartość współczynnika tarcia uzyskano dla stopu CoCrMo i wynosiła ona około 0,259. Najstabilniejszym skojarzeniem testowym były elementy z powłoką a-C:H współpracujące z polietylenem, dla których

wartość współczynnika tarcia wynosiła  $\mu = 0,194$ , a dla elementów z powłoką a-C:H:W,  $\mu = 0,218$ . Najniższe zużycie masowe uzyskano dla współpracujących elementów z powłoką a-C:H, a największą dla materiału bazowego - stopu CoCrMo.

W badaniu [47] opisano metodologię pomiaru zużycia nieteksturowanych powłok DLC domieszkowanych chromem lub tytanem w skojarzeniu kula-tarcza obrotowa. Próby zostały zrealizowane w temperaturze około 21°C, maksymalnym nacisku w styku kula – powierzchnia płaska wynoszącym 1 GPa, a także przy średniej prędkości ślizgania wynoszącej 0,08 m/s. Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że w warunkach eksperymentu powłoki DLC modyfikowane tytanem ma większą odporność na zużycie. W pracy [48] powłoki DLC a-C:H zostały poddane analizie struktury, a także właściwości tribologicznych. Dokonano analizy twardości i chropowatości powierzchni. Powłoka DLC została nałożona przy wykorzystaniu procesu PVD na podłożu ze stali nierdzewnej 4H13. Grubość powłoki wynosiła 1,1  $\mu\text{m}$ , współczynnik tarcia 0,16, chropowatość powierzchni  $R_a = 0,60 \div 0,66 \mu\text{m}$ . W opracowaniu [49] omówione zostały właściwości tribologiczne powłok DLC nałożonych na powierzchnię z materiału ceramicznego przy użyciu napyłania magnetronowego. Zmierzona została siła adhezji powłoki z podłożem, chropowatość powierzchni oraz mikrotwardość. Grubość powłoki wynosiła 3  $\mu\text{m}$ . Testy zostały przeprowadzone w warunkach tarcia technicznie suchego. Stwierdzono, że nałożona powłoka charakteryzowała się bardzo wysoką adhezją do podłoża (powyżej 60 N), a także zmniejszyła chropowatość powierzchni oraz zwiększyła jej mikrotwardość. Podczas badań pod różnym obciążeniem stwierdzono, że wraz ze zmianą obciążenia (od 20 N do 80 N)

współczynnik tarcia w przypadku próbki bez powłoki DLC malał z około 0,4 do około 0,3, natomiast w przypadku powłoki DLC, był on na relatywnie takim samym poziomie – około 0,18.

Powłoki DLC wykazują również korzystniejsze właściwości tribologiczne w przypadku warunków smarowania płynnego. W pracy [50] zbadany został wpływ smarowania wodnego powłok DLC na ich współczynnik tarcia. Cząsteczki wody znajdujące się na powierzchni współpracujących powłok diamentopodobnych zapobiegają tworzeniu się międzywarstwowych kowalencyjnych wiązań węglowych co wpływa korzystnie na długość czasu współpracy tych powierzchni bez zwiększenia się siły tarcia. Przy niewielkiej ilości cząsteczek wody znajdujących się na powierzchni powłok DLC występuje zjawisko ich dyfuzji do powłoki, dzięki czemu obserwowane jest smarowanie hydrodynamiczne. Utrudnia to wystąpienie niekorzystnego zjawiska grafityzacji powierzchni. W pracy [51] powłoki DLC zostały poddane badaniom tribologicznym w środowisku wodnym. Zastosowano domieszkowanie krzemu, a także nałożono kilka warstw powłoki. Wykazano, że podczas pracy w środowisku wodnym na początku testu współczynnik tarcia powłoki był niewiele wyższy niż w warunkach tarcia suchego (0,08 w porównaniu do 0,05). Jednak w/w współczynnik tarcia wraz z czasem trwania testu wzrastał osiągając najwyższą wartość 0,13. Z kolei intensywność zużycia była zauważalnie niższa w środowisku wodnym. Tanaka i in. [52] opublikowali badanie poruszające temat tarcia i zużycia powłok DLC w środowisku wodnym i w otoczeniu powietrza. Zbadane zostały trzy typy powłok: DLC, DLC zawierające domieszkę fluoru (F-DLC) i DLC zawierające domieszkę krzemu (Si-DLC). Powłoki zostały nałożone

na podłoże z WC-Co przy wykorzystaniu techniki PACVD. Autorzy stwierdzili, że w przypadku F-DLC współczynnik tarcia był niższy w środowisku wodnym, niż w otoczeniu powietrza, natomiast w przypadku Si-DLC, wartość współczynnika tarcia była prawie identyczna w obu środowiskach i wynosiła poniżej 0,1. Tempo zużycia powłok była niższa w środowisku wodnym i wynosiła ok.  $10^{-8}$  mm<sup>3</sup>/Nm. W pracy [53] również omówiono właściwości powłok DLC w środowisku wodnym. Jednowarstwowe powłoki naniesione zostały na stop Ti6Al4V metodą PACVD. Przeprowadzone testy ukazały znaczne zużycie ściernych próbek w porównaniu do badań tych samych próbek w środowisku atmosferycznym, o wilgotności około 25%. Wykazane nadmierne zużycie było spowodowane zjawiskiem penetracji defektów w powłoce DLC przez cząsteczki wody. Autorzy artykułu zasugerowali, by do takich zastosowań używać wielowarstwowych powłok DLC, co w znacznym stopniu zmniejszyłoby występowanie tego zjawiska.

W pracy [54] porównano własności eksploatacyjne trzech różnych typów powłok DLC (a-C:H:W, a-C:H i ta-C) nałożonych technologią PVD na powłoki ze stali CF170 poddanej azotowaniu. Współczynnik tarcia oscylował w granicach  $0,10 \div 0,17$ , gdzie dla DLC a-C:H:W wynosił 0,10, a dla DLC ta-C – 0,17. Współczynnik tarcia próbki samej stali CF170 wynosił od 0,65 do 0,96. Największą twardość osiągnięto dla stali poddanej azotowaniu z powłoką ta-C, wynosiła ona 42,3 GPa, powłoka DLC a-C:H wykazała się największą siłą adhezji spośród próbek wynoszącą 51 N. W pracy [55] omówiono budowę i właściwości tribologiczne grubych powłok DLC oraz sprawdzenie czy wzrost ich grubości korzystnie wpływa na polepszenie ich właściwości w wyższych temperaturach. Grubości powłok

wynosiła 44,4  $\mu\text{m}$  i praktycznie nie zmieniała się ona pod wpływem obróbki cieplnej. Do ich naniesienia wykorzystano metody PECVD. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że takie powłoki zachowują dobre właściwości mechaniczne i tribologiczne w temperaturze poniżej 500°C. Po wyżarzaniu do temperatur 400°C twardość powłoki wyniosła 15 GPa, a po wyżarzeniu do 500°C, twardość wyniosła 9 GPa, a obciążenie krytyczne wyniosło 52 N. Współczynnik tarcia powłoki w kontakcie ze stalową przeciwpróbką w temperaturze 500°C wyniósł 0,31, intensywność zużycia przy podwyższeniu temperatury do 400°C zwiększała się prawie liniowo, natomiast powyżej tej temperatury malała. Dzięki ograniczonym naprężeniom występującym na granicy powłoki i podłoża, grube powłoki DLC mogą być według autorów nakładane na elementy maszyn pracujące pod wysoką temperaturą. Z kolei w pracy [56] opisano właściwości tribologiczne grubszych (do 55  $\mu\text{m}$ ) powłok DLC w środowisku smarnym. Taka grubość powłoki pozwala elementom wykonanym nawet z miękkich stali na przenoszenie wysokich obciążeń. Do badania wykonano trzy próbki o różnej grubości powłoki DLC nałożone przy użyciu techniki PACVD na stali 42CrMo4. Wykorzystano próbki z powłoką DLC o różnej twardości – od 7,84 GPa do 21,58 GPa, a także ich połączenie. Badania tribologiczne wykonane zostały przy użyciu testera typu *pin-on-disc* w warunkach tarcia technicznie suchego, następnie użyto oleju SAE 10W-60 oraz wody demineralizowanej. W przypadku powierzchni spolerowanych, powłoki DLC wykazały nadmierne zużycie zmęczeniowe w środowisku smarnym, natomiast próbki z powierzchnią niepoddaną szlifowaniu nie wykazały zużycia zmęczeniowego, jednak wykazywały się większym współczynnikiem tarcia. Zużycie zmęczeniowe według autorów artykułu

było spowodowane naprężeniami związanymi z „rozrywaniem” filmu olejowego. Porównanie własności tribologicznych w różnych środowiskach zostało zrealizowane w pracy [57]. Autorzy nałożyli przy wykorzystaniu napyłania magnetronowego powłoki kompozytowe TiN/TiCN/DLC na podłoże z materiału Inconel 600, składające się głównie z niklu (73,1%), chromu (16,15%), żelaza (9,46%) oraz niewielkiej domieszki manganu, siarki, węgla, fosforu i krzemu. Wszystkie warstwy wykazywały strukturę krystaliczną, a mikrotwardość powłoki wynosiła 39,8 GPa. Najmniejszy współczynnik tarcia powłoka wykazywała w środowisku smarowania olejowego i wynosił on 0,09 przy obciążeniu 2 N, a największy podczas tarcia technicznego suchego w atmosferze – 0,17 przy obciążeniu 10 N. W pracy [58] autorzy zbadali właściwości przeciwzużyciowe nanocząstek diamentu (CND – ang. *carbon nanodiamonds*) i nanoskrętek – płatów grafenu owiniętych dookoła nanocząstek diamentu (CNS – ang. *carbon nanoscroll*) znajdujących się pomiędzy powierzchnią z DLC i a-SiO<sub>2</sub>. Badanie dowiodło, że CNS skutecznie zmniejszają współczynnik tarcia. Dzięki nanoskrętkom rodzaj tarcia zmieniany jest ze ślizgowego na toczny.

### **Właściwości antykorozyjne powłok DLC**

Powłoki diamentopodobne DLC wykazują właściwości antykorozyjne, a ich funkcja ochronna zależy przede wszystkim od tego czy powłoka nie jest uszkodzona. W pracy [31] wykonane zostały elektrochemiczne badania korozyjne powłok DLC a-C:H:W z międzywarstwą TiN, nałożonych na stal SW7M przy pomocy techniki PVD. Parametry korozyjne dla próbki z powłoką DLC były następujące:

- gęstość prądu korozyjnego  $j_{kor} - 13,3 \cdot 10^{-7} \text{ A/mm}^2$ ,
- potencjał korozyjny  $E_{kor} - -509 \text{ mV}$ ,
- opór polaryzacji  $R_p - 46,07 \text{ } \Omega \cdot \text{mm}^2$ .

Badania wykazały, że próbki z nałożonymi powłokami DLC wykazują wyższą odporność korozyjną, niż elementy stalowe bez tej powłoki. W pracy [59] zmierzono zdolność ochrony przeciw korozji i nadmiernemu zużyciu podłoży ze stali miękkich przez powłoki DLC nakładane przy użyciu metody PVD. Stwierdzono, że powłoki te, pomimo niewielkiej grubości (około  $1,5 \text{ } \mu\text{m}$ ) wykazują dobre właściwości antykorozyjne. Badanie [19] również porusza zagadnienie właściwości antykorozyjnych powłok DLC. Badacze w tym przypadku przeprowadzili eksperyment w środowisku wodnym z domieszką etanolu. Badania te były podyktowane coraz częstszym wykorzystywaniem biopaliw. Przez swoje właściwości korozyjne są one jednak silnym katalizatorem korozji. Przeprowadzone testy wykazały dobrą adhezję powłoki do podłoża. W przypadku nierdzewnej stali nie pokrytej powłoką, zwiększenie zawartości wody zwiększało korozyjność i współczynnik tarcia. W przeciwieństwie do podłoża z powłoką DLC, która pomimo występującej sporadycznej delaminacji zachowała swoje właściwości antykorozyjne i współczynnik tarcia (o 50% niższy, od próbki bez powłoki) niezależnie od stężenia wody w etanolu. Powłoki DLC zatem nadają się świetnie do zabezpieczania elementów mających kontakt z wodą i etanolem – np. wnętrza zbiorników na biopaliwa. Autorzy pracy [60] stwierdzili, że pomimo korzyści wynikających z zastosowania powłok DLC jako powłok antykorozyjnych, zmniejszenie ich porowatości powinno być przedmiotem dalszych badań. W [61] zbadano właściwości antykorozyjne powłok DLC z domieszką aluminium i tytanu w zmiennym stosunku

udziałowym. Dodatek tych substancji zwiększył odporność korozyjną powłoki DLC poprzez zmniejszenie jej porowatości i ograniczenie dyfuzji jonów do podłoża. Badanie w [18] porusza właściwości antykorozyjne dla powłok diamentopodobnych nałożonych na stal chromowo-molibdenową. Stwierdzono, że zwiększenie potencjału podłoża zwiększa twardość i właściwości ochronne powłoki, lecz jednocześnie sprzyja możliwości jej delaminacji. Kim i in. [62] przeprowadzili proces nakładania powłoki Si-DLC przy wykorzystaniu metody PACVD na podłożu ze stopu tytanu (Ti6Al4V). Do zbadania właściwości antykorozyjnych wykorzystano elektrolit o pH 7,4 zawierający 0,89% roztwór NaCl. Badania wykonano w temperaturze 34 °C. Domieszka krzemu zmniejszyła porowatość DLC, co korzystnie wpłynęło na właściwości antykorozyjne powłoki. Grubość powłoki DLC również wpływa na jej właściwości antykorozyjne [17]. Autorzy nałożyli powłokę DLC o grubości 37 μm na stal nierdzewną i stal austenityczną poddaną procesowi azotowania. Jej twardość wyniosła 12 GPa, a współczynnik tarcia – 0,09. Stwierdzone zostało, że dzięki warstwie azotu, a tym samym redukcji naprężeń i zwiększeniu siły adhezji powłoki DLC do podłoża nastąpiło zmniejszenie szybkości rozprzestrzeniania się korozji w powstałych wadach na powłoce.

### **Właściwości eksploatacyjne powłok DLC z domieszkami innych pierwiastków**

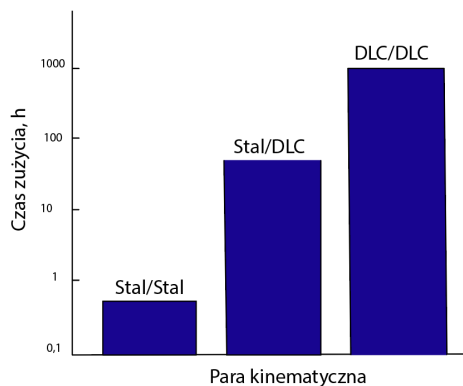
Autorzy w pracy [63] przeprowadzili badanie współczynnika tarcia oraz intensywności zużycia powłok DLC nałożonych przy pomocy napyłania magnetronowego na powierzchnię stali ANSI 304. Zbadano pary tribologiczne DLC/SiC i DLC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> współpracujące przy wybranych relatywnych wilgotnościach 30%, 50%, 70% i 90%. Stwierdzono, że wraz ze

wzrostem relatywnej wilgotności zmniejsza się współczynnik tarcia współpracujących par ciernych. Dla pary DLC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> najniższy współczynnik tarcia odnotowany został przy wilgotności 50% oraz wyższej niż 70%. W [64] zbadano właściwości tribologiczne kompozytu składającego się z DLC i dwusiarczku molibdenu (MoS<sub>2</sub>/DLC). W badaniu zostały nałożone powłoki DLC, MoS<sub>2</sub> oraz MoS<sub>2</sub>/DLC na podłoże wykonane z krzemu przy wykorzystaniu technologii napyłania magnetronowego. Z powodu specyfiki procesu nakładania (deformacja wiązań *sp*<sup>3</sup>), powłoki DLC wykazują się niską udarnością. Wykazano, że w przypadku hybrydowych powłok MoS<sub>2</sub>/DLC wiązania węglowe *sp*<sup>3</sup> w połączeniu z krystalizacją MoS<sub>2</sub> zmieniły twardość i moduł elastyczności warstwy powierzchniowej w sposób poprawiający jej właściwości tribologiczne. Współczynnik tarcia dla powłok DLC i MoS<sub>2</sub>/DLC był podobny, jednak powłoka hybrydowa utrzymała jego niską wartość najdłużej w przeprowadzonym teście. Powłoka hybrydowa ma również wyższy kąt zwilżenia od powłoki DLC (94,6° w porównaniu do 76,9°), co oznacza, że zwiększyła się jej hydrofobowość. Wprowadzenie MoS<sub>2</sub> do DLC zwiększyło adhezję powłoki do podłoża oraz poprawiło własności tribokorozyjne. Badanie [65] omawia właściwości cierne powłok Cr-GLC (ang. Graphite Like Carbon) i Cr-DLC. Oba typy powłok były domieszkowane chromem. Ich właściwości w środowisku smarnym zbadano wykorzystując ciecz jonową jako substancję smarną. Wyniki badania wykazały obniżenie o prawie 40% współczynnika tarcia w przypadku obu powłok. Lepsze właściwości tribologiczne wykazywały powłoki Cr-DLC. Siła adhezji w przypadku powłoki Cr-DLC wynosiła 44 N, a Cr-GLC 28,6 N, co oznacza, że powłoka DLC ma wyższą odporność na pęknięcie.

W środowisku smarowania cieczą jonową korozyjność tej cieczy wpłynęła na zwiększone zużycie ścierne i korozyjne powłoki Cr-GLC, a w przypadku powłoki Cr-DLC zaobserwowano jedynie zużycie ścierne.

## Przemysłowe zastosowanie powłok DLC

Jednym z przykładów użycia powłok DLC są łożyska o dużej rozpiętości średnic. Łożyska o średnicach sięgających powyżej 10 m stosuje się w konstrukcjach dźwigowych oraz w maszynach przystosowanych do prac ziemnych. W celu zwiększenia trwałości łożysk tocznych do maszyn specjalnych w niektórych przypadkach stosowane są na powierzchni bieżni powłoki diamentopodobne. Przykładami takich łożysk są łożyska CARB produkowane przez firmę SKF [66]. Łożyska te mogą być stosowane jako substytut łożysk rolkowo-walcowych w zastosowaniach ugięcia czopa lub wału. Rysunek 1.7 przedstawia porównanie wytrzymałości pracy par kinematycznych złożonych ze stali i stali z powłoką DLC wykonane przez firmę SKF. Wykres pokazuje jednoznacznie, że para kinematyczna złożona z powłok DLC wykazuje wyższą trwałość w porównaniu do stali.



Rys. 1.7. Czas zużycia łożyska w zależności od zastosowanego materiału pary kinematycznej [67]

Powłoki DLC mogą być używane w przemyśle elektronicznym jako materiały do produkcji superkondensatorów, ze względu na bardzo dobrą przewodność elektryczną [68,69]. DLC wykorzystywane jest również jako smar stały w łożyskach maszyn pracujących w próżni [70]. Powłoki DLC mogą być także używane do zastosowań militarnych – sprzętu wojskowego, a także broni [71]. Znalazły one zastosowanie również w przemyśle motoryzacyjnym [72]. W pracy [73] omówione zostało zagadnienie reakcji różnych typów powłok DLC z olejami stosowanymi w silnikach spalinowych. Powłoki DLC stosowane mogą być na pary tribologiczne w silnikach i przekładniach mechanicznych, gdy samo smarowanie olejami nie jest wystarczające. Autorzy tego artykułu stwierdzili, że powłoki W-DLC wchodzą w reakcje chemiczne z niektórymi dodatkami olejowymi, w przeciwieństwie do obojętnych dla tych olejów powłok a-C:H. Podobnym zagadnieniem zajmowali się Gangopadhyay i in. [74] – powłoki DLC zostały nałożone na powierzchnie pierścieni tłokowych przy wykorzystaniu różnych procesów. Badania zużycia zostały przeprowadzone w środowisku tarcia płynnego, przy wykorzystaniu oleju GF-4 SAE 5W-30. Wszystkie powłoki DLC wykazały zmniejszony współczynnik tarcia i mniejsze zużycie liniowe, jednak wartości te zmieniały się w zależności od typu powłoki i procesu naniesienia na podłoże. Zbadany został również wpływ powłok DLC nałożonych na tłoki silników spalinowych nowej generacji [75]. Jasiok i in. [76] zbadali wpływ naniesienia powłoki DLC na trwałość pary precyzyjnej wtryskiwacza paliwa – elementu układu wtryskowego typu Common Rail. Aktualnie ten typ układu wtryskowego jest najpopularniejszym stosowanym dla silników spalinowych

wysokoprężnych o zapłonie samoczynnym. Do przeprowadzonych badań wykorzystane zostały materiały stosowane do budowy rozpylacza wtryskiwacza elektromagnetycznego i jego iglicy. Wyniki tych badań pozwoliły stwierdzić, że powłoka DLC rzeczywiście wpływa korzystnie na właściwości pary tribologicznej, jednak tylko do określonej prędkości. Związane jest to z podatnością na oddziaływania dynamiczne, prowadzące do pęknięcia powłoki DLC i wbijanie się w miękką warstwę wierzchnią kawałków twardej powłoki. W pracy [77] zbadano wpływ powłoki DLC nałożonej na popychacze szklankowe silnika spalinowego. W warunkach tarcia technicznie suchego zaobserwowano zmniejszenie współczynnika tarcia. W warunkach tarcia granicznego zużycie przeciwpróbki ze stali było większe w parze tribologicznej z powłoką DLC niż w parze z samą stalą. Jest to spowodowane najprawdopodobniej twardością warstw powierzchniowych. W warunkach tarcia suchego przy wykorzystaniu spektroskopii ramanowskiej zaobserwowano widoczne zmiany związane z grafityzacją powłoki, które nie wystąpiły, gdy wykorzystywana była ciecz smarująca. Przeprowadzone badania mechanizmu zaworowego silnika w warunkach tarcia mieszanego pozwoliły stwierdzić, że zarówno spolerowane popychacze szklankowe i te z nałożoną powłoką DLC wykazały mniejszy współczynnik tarcia, w porównaniu do powierzchni stali bez obróbki. Jednak różnica ta nie była wystarczająca by stwierdzić przewagę z stosowania powłoki DLC. Praca [78] omawia właściwości powłoki DLC nałożonej na powierzchnię uszczelnienia czołowego silnika spalinowego Wankla. Zostało udowodnione, że w trakcie pracy na wysokich prędkościach obrotowych, powłoka DLC przyczynia się do znacznego zmniejszenia strat

mocy (o ponad 50% w zależności od prędkości obrotowej w porównaniu do powierzchni bez powłoki).

### **Zastosowanie powłok DLC w biomedycynie**

Istnieje wiele badań dotyczących sposobów aplikacji powłok DLC. Ich dobre właściwości tribologiczne znajdują zastosowanie również w medycynie. Używane są one m.in. w implantach mających kontakt z krwią (np. zastawki sercowe, czy stenty) oraz na powłoki w implantach mających za zadanie redukcję zużycia ludzkich stawów. Właśnie w tym drugim przypadku badacze otrzymują odmienne rezultaty dotyczące efektów wykorzystania tych powłok. W przypadku, gdy stosowane są powłoki DLC do implantów mających kontakt z krwią odnotowywana jest zwiększona ilość albumin do fibrogenów, co jest zjawiskiem korzystnym. Powłoki DLC do takich implantów są już stosowane na skalę komercyjną. Warto również dodać, że biowłaściwości powłok DLC mogą być modyfikowane przez domieszki odpowiednich pierwiastków chemicznych. Przykładowo, powłoki DLC dzięki temu mogą wykazywać właściwości antybakteryjne [79,80]. DLC jest również inhibitorem wydzielania się jonów metali z implantów medycznych [81]. Omówione zostały również zastosowania biomedyczne powłok DLC z domieszką srebra i krzemu [82]. W przeprowadzonym badaniu powłoka DLC domieszkowana srebrem oraz krzemem została nałożona na stop tytanu (Ti6Al7Nb) przy wykorzystaniu technologii RF PACVD. Wykonane zostały badania biogodności i właściwości mechanicznych. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości srebra w powłoce zmniejszała się zawartość krzemu co w konsekwencji wpłynęło na zmniejszenie się twardości powłoki, zwiększone namnażanie bakterii

i zmniejszoną biokompatybilność. Odkryto również, że srebro łączy się wiązaniami chemicznymi z tlenem i krzemem, a najlepszą biokompatybilnością i twardością charakteryzuje się powłoka DLC-Si/Ag z zawartości 2,94% krzemu i 1,36% srebra. Powłoka z takim udziałem procentowym dodatków, wykazuje działanie bakteriobójcze i może być wykorzystywana w zastosowaniach medycznych. Patnaik i in. [83] prezentują wyniki badań właściwości przeciwzużyciowych powłok DLC/CrN i AlCrN/CrN na Ti6Al4V do zastosowania na implanty biodra. Głównymi procesami zużycia zaobserwowanymi dla powłoki DLC/CrN było pęknięcie przy nadmiernych naprężeniach, natomiast w przypadku powłoki AlCrN/CrN wystąpiło intensywne zużycie adhezyjne i zużycie przez zatarcie. Zaobserwowano tutaj również zwiększone wydzielanie się cytotoksycznych związków wanadu. Dzięki zawartości atomów węgla powłoka DLC wykazała się mniejszym współczynnikiem tarcia i większą mikrotwardością na współpracujących powierzchniach. Autorzy tym samym stwierdzili, że powłoka DLC/CrN jest odpowiednia do zastosowania na implanty bioder.

### **Stosowanie powłok DLC na powierzchni robocze narzędzi**

Powstały również publikacje, w których przeprowadzano badania wpływu na własności wytrzymałościowe różnych narzędzi m.in. ceramicznych. Grigoriev i in. [84] przeprowadzili eksperyment mający na celu sprawdzenie efektywności nakładania powłok DLC na narzędzia tnące wykonane z materiałów ceramicznych  $Al_2O_3$  z TiC, przy użyciu technologii PVD i PACVD. Ceramiczne narzędzia tnące pokryte powłoką DLC przeznaczone były do toczenia stali hartowanych na łożyska ze stali 102Cr6. Dzięki temu zabiegowi trwałość narzędzi ceramicznych wzrosła

o 140%. Badacze stwierdzili jednak, że jest to wynik średniozadowalający i należy przeprowadzić dalsze badania w kierunku zwiększenia udziału zhybrydowanych wiązań  $sp^3$  w powłoce, a także możliwość zwiększenia grubości tych powłok bez negatywnego wpływu na wytrzymałość powłoki m.in. na łuszczenie. W publikacjach [85,86] poruszono zagadnienie stosowania powłok DLC na narzędzia tnące wykonane z węglika spiekanego. Zużycie niepowlekanego powłoką DLC narzędzia nastąpiło do 55 razy szybciej w zależności od materiału jaki był przecinany. Zagadnieniem stosowania powłok DLC na narzędzia do cięcia zajmowali się również inni badacze [87]. Zostały porównane dwa typy powłok – DLC oraz WC/C nałożone na materiał ceramiczny  $Al_2O_3/TiCN$ . Materiałem obrabianym przez narzędzia pokryte tymi powłokami była stal AISI 52100 o twardości 62 HRC. Stwierdzono, że spośród tych dwóch powłok, powłoka DLC charakteryzowała się znacznie wyższą mikrotwardością, jednak to powłoka WC/C okazała się mieć większą odporność na zużycie przez łuszczenie oraz większą siłą adhezji powłoki do podłoża. Vila i in. [88] przedstawili pomysł zwiększenia trwałości uszczelki z materiałów ceramicznych  $Si_3N_4$ . Do naniesienia powłok DLC wykorzystana została metoda PECVD, a grubość powłoki wyniosła ok. 1,5  $\mu m$ . Próbkami były pierścienie z  $Si_3N_4$ . Wykazano, że powłoki posiadały dobrą szczelność, a także bardzo mały współczynnik tarcia ( $\mu \sim 0,001$ ).

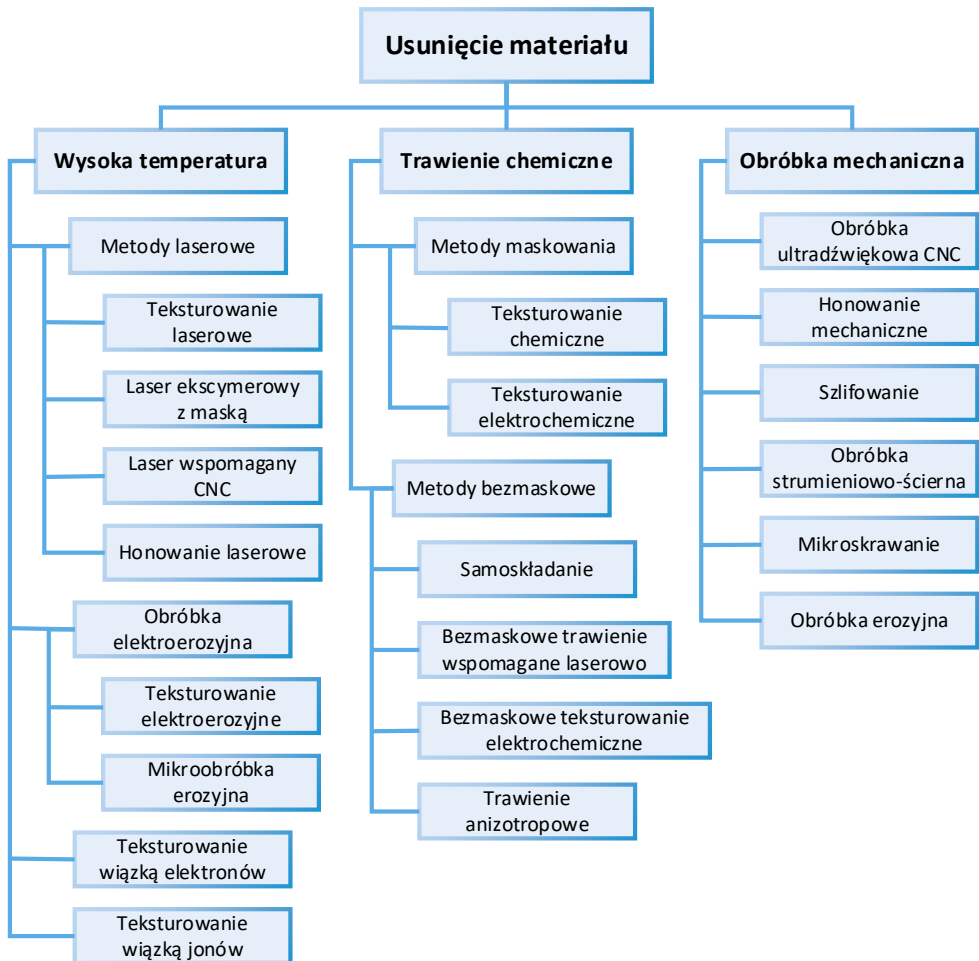
## **2. Metody wytwarzania tekstury na powierzchni materiału**

W procesie modyfikacji powierzchni materiałów, teksturowanie stanowi jedną z metod optymalizacji ich właściwości i funkcjonalności umożliwiając precyzyjne dostosowywanie do specyfiki danego zastosowania. Doskonałym przykładem jest wytworzenie mikrokanalików na powierzchni pracujących w warunkach tarcia płynnego – struktury te pełnią funkcję miniaturowych magazynów smaru, co znacząco obniża współczynnik tarcia i przekłada się na zredukowane zużycie elementów w systemach tribologicznych [89]. Teksturowanie może również wpływać na zwilżalność powierzchni, umożliwiając zwiększenie jej hydrofobowości (odpychanie wody) lub hydrofilowości (łatwiejszego zwilżania), co jest użyteczne w różnych zastosowaniach, od tworzenia samooczyszczających się powierzchni po kontrolę przepływu cieczy smarujących [90,91].

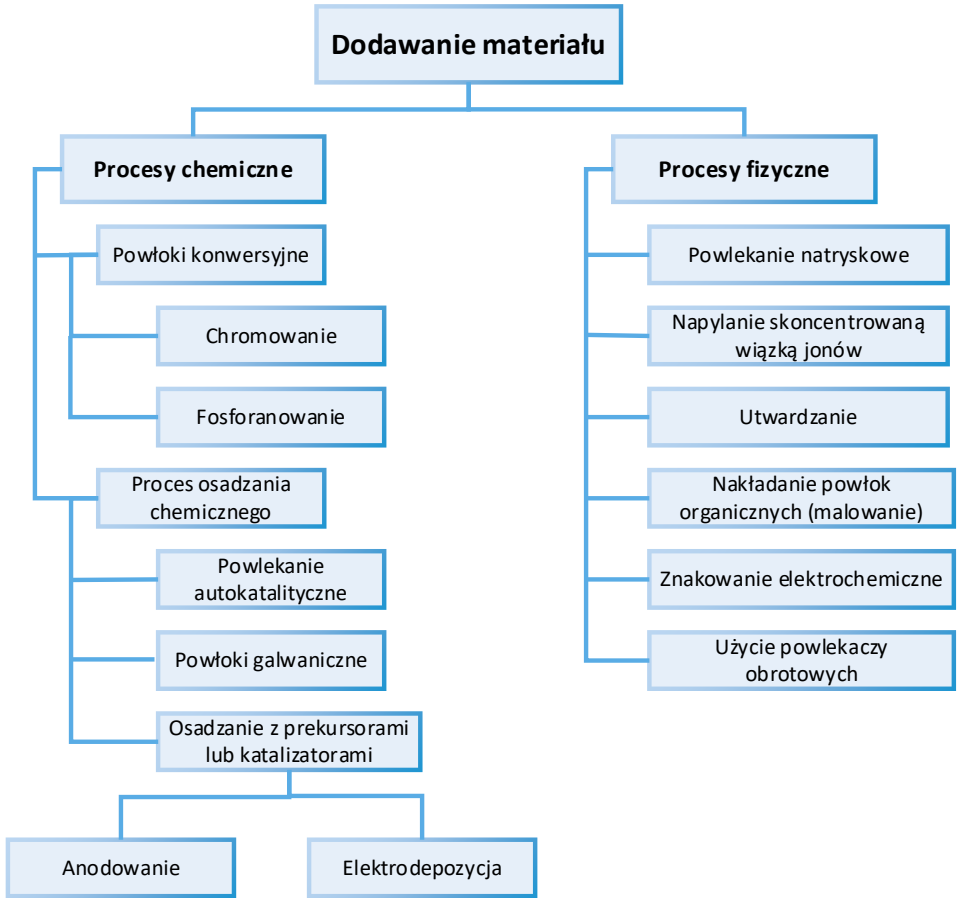
Odpowiednio ukształtowana tekstura może wspomagać rozpraszanie ciepła (np. poprzez zwiększenie powierzchni wymiany ciepła) albo wręcz przeciwnie – zmniejszać wymianę ciepła w przypadku materiałów izolacyjnych [92]. Teksturowanie wpływa również na zdolność do adhezji z innymi materiałami, klejami czy powłokami. Może zwiększać przyczepność (np. w celu poprawy przylegania powłok ochronnych) albo zmniejszać ją (w przypadku, gdy pożądane jest odrywanie się zanieczyszczeń od jej powierzchni). Mikro i nanotekstury na powierzchni potrafią rozpraszać, odbijać bądź pochłaniać światło w kontrolowany sposób, co wykorzystuje się m.in. w panelach słonecznych, optyce precyzyjnej czy systemach antyrefleksyjnych [93]. Istnieje wiele nowoczesnych metod

służących do wytworzenia tekstur na powierzchni materiału obrabianego [94]. Metody te można zasadniczo sklasyfikować do czterech głównych kategorii. Pierwsza kategoria opiera się na selektywnym usuwaniu materiału (rysunek 2.1) – tekstura jest wytwarzana poprzez usuwanie materiału z powierzchni, w rezultacie tworząc wgłębienia. Do takich metod zaliczane są metody wysokotemperaturowe (np. obróbka laserowa i obróbka elektroerozyjna), metody wykorzystujące trawienie chemiczne (przy użyciu substancji chemicznych z którymi powłoka ma bezpośredni kontakt) oraz metody wykorzystujące obróbkę mechaniczną przy użyciu maszyn skrawających, a także przy użyciu obróbki strumieniowo-ściernej – np. *water-jet* lub poprzez obróbkę ultradźwiękową CNC. Do drugiej kategorii zaliczane są metody, w których wytwarzanie tekstury odbywa się poprzez dodawanie materiału (rysunek 2.2). Obejmuje ona techniki, w których kształt tekstury jest wykonany przez nakładanie naddatku materiału na daną powierzchnię. Do tego stosowane są procesy chemiczne oraz fizyczne (np. napylenie jonowe czy powlekanie natryskowe) [11]. Do trzeciej kategorii zaliczane są metody, w których wytwarzanie struktur opiera się na procesie przemieszczania materiału (rysunek 2.3) – w których następuje reorganizacja materiału w obrębie powierzchni, poprzez np. odkształcenia plastyczne, prowadząc do powstania nowych układów strukturalnych. Przykładowym sposobem wytworzenia tekstury przez przemieszczanie materiału są metody strumieniowo-ścierne [95]. Do ostatniej kategorii zaliczane są metody formowania struktur przez zużycie (rysunek 2.4), gdzie zmiany na powierzchni są wynikiem długotrwałej eksploatacji i stopniowego zużywania się materiału [94]. W tej kategorii zawarte są metody zarówno oparte na dyfuzji, konwersji chemicznej

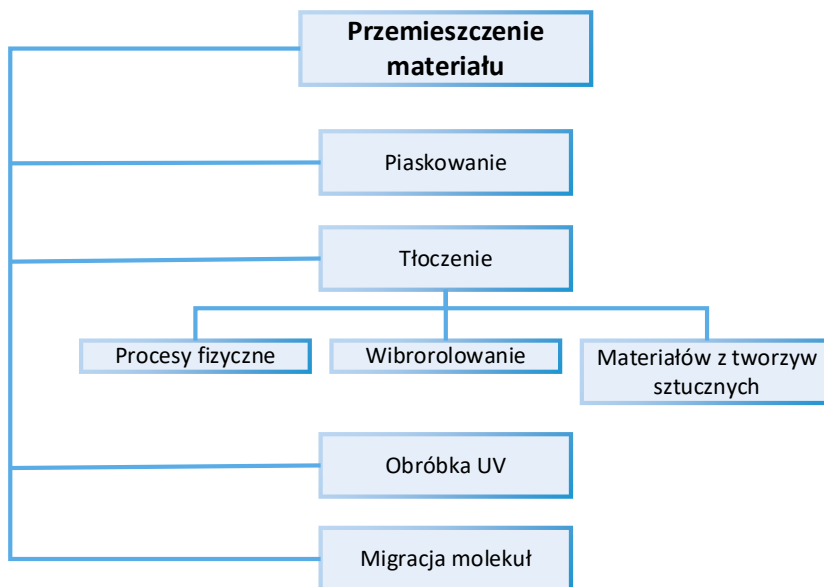
oraz procesach fizycznych, jak i techniki polegające na łączeniu faz o różnej twardości. Te metody pozwalają kształtować i modyfikować powierzchnię w sposób zapewniający kontrolowane zużycie, przekładając się na poprawę wydajności oraz trwałości elementów pracujących w różnych warunkach pracy [95].



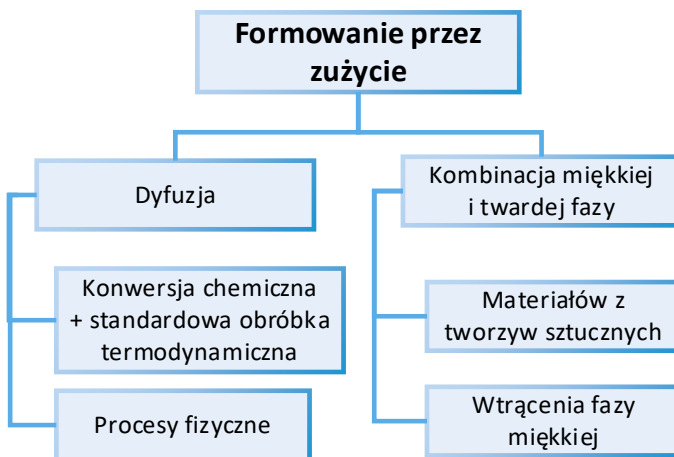
Rys. 2.1. Metody wytwarzania tekstury poprzez usunięcie materiału [94]



Rys. 2.2. Metody wytwarzania tekstury poprzez dodawanie materiału [94]



Rys. 2.3. Metody wytwarzania tekstury poprzez przemieszczanie materiału [94]



Rys. 2.4. Metody wytwarzania tekstury poprzez formowanie przez zużycie [94]



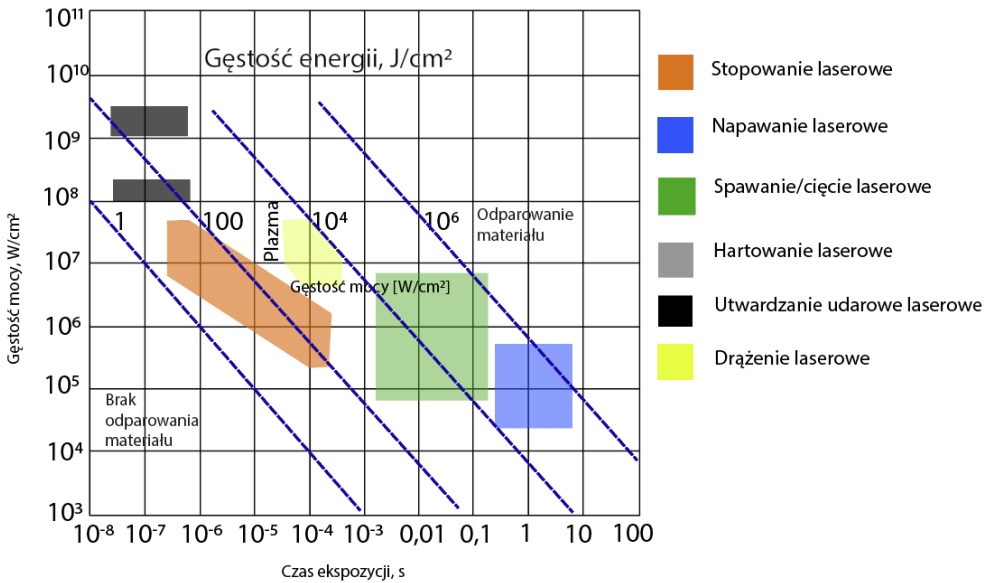
### **3. Charakterystyka laserowej mikroobróbki powierzchni**

Większość procesów technologicznych realizowanych za pomocą wiązki laserowej opiera się na cieplnym oddziaływaniu światła na materiały nietransparentne. W związku z tym można je opisać za pomocą modelu fizycznego, który składa się z kilku etapów [96]:

- absorpcja promieniowania, przekazywanie energii do sieci krystalicznej materiału,
- nagrzewanie,
- topnienie,
- parowanie,
- chłodzenie materiału.

Podczas tych procesów mogą również zachodzić zjawiska towarzyszące, takie jak powstawanie plazmy, emisja elektronów czy generowanie fali uderzeniowej. Właściwości obrabianego materiału mają kluczowy wpływ na efektywność modyfikacji laserowej. Do najistotniejszych parametrów należą: gęstość, pojemność cieplna, entalpia, przewodnictwo cieplne, dyfuzyjność cieplna oraz współczynnik absorpcji promieniowania laserowego. Absorpcyjność materiału jest determinowana nie tylko przez długość fali lasera, ale także przez sposób przygotowania powierzchni, temperaturę obrabianych elementów oraz czas oddziaływania promieniowania laserowego. Rysunek 3.1 schematycznie przedstawia zależność procesów zachodzących w metalach i stopach od gęstości mocy promieniowania laserowego oraz czasu oddziaływania wiązki na materiał. Odpowiedni dobór tych parametrów umożliwia realizację różnych procesów

technologicznych, z których większość opiera się na nagrzewaniu i topieniu warstwy wierzchniej. Laserowa mikroobróbka powierzchni obejmuje takie technologie jak: obróbka ubytkowa (cięcie, wiercenie, znakowanie), obróbka cieplna, spawanie, gięcie, kształtowanie oraz modyfikacja warstwy wierzchniej w tym teksturuwanie powierzchni.



Rys. 3.1. Gęstość mocy i czas oddziaływania promieniowania dla różnych metod obróbki laserowej [96]

Zastosowanie laserów w procesach obróbczych wiąże się z szeregiem korzyści, takich jak:

- brak zużycia wiązki laserowej w przeciwieństwie do narzędzi skrawających, takich jak frezy czy wiertła,
- możliwość efektywnego przenoszenia energii na duże odległości przy minimalnych stratach,

- wysoka powtarzalność wyników dzięki precyzyjnej kontroli parametrów procesu,
- łatwa automatyzacja obróbki,
- możliwość uzyskania dużych gęstości mocy,
- brak mechanicznego oddziaływania na materiał i system pozycjonowania.

Pojęcie tekstury można zdefiniować jako sekwencję regularnych wzorów, nieciągłości lub obszarów o odmiennych właściwościach niż inna część materiału. Może ona dotyczyć całego materiału bądź tylko jego fragmentu lub całej warstwy powierzchniowej i powstaje w wyniku efektu procesu technologicznego. Tekstura powierzchniowa wpływa na właściwości mechaniczne, fizyczne oraz tribologiczne materiału, dlatego dobór jej kształtu oraz typu jest istotny w inżynierii powierzchni.

### **3.1. Ogólne wiadomości dotyczące teksturowania laserowego**

Wytwarzanie tekstur może odbywać się na wiele sposobów. Jednymi z najbardziej obiecujących w kontekście dokładności wytwarzania tekstur są technologie wykorzystujące skoncentrowany strumień energii. By zachować pożądane właściwości i powtarzalność zjawisk technologicznych, istotne jest zachowanie regularności tekstury. Mikroobróbka laserowa zaliczająca się do technologii wiązkowej pozwala na wytwarzanie tekstur nawet w nanoskali, co diametralnie rozszerza jej uniwersalność od zastosowań przemysłowych po mikro i nanoelektronikę. Rodzaje tekstury możemy podzielić ze względu na ich lokalizację na tekstury

powierzchniowe (geometryczne, materiałowe) oraz tekstury objętościowe, które występują w przekroju prostopadłym do powierzchni materiału. Prócz mikroobróbki laserowej istnieją również m.in. technologie elektronowe, elektroerozyjne, natryskiwania cieplnego oraz implantacji jonów. Tworzona tekstura może mieć formę składającą się z [97]:

- wgłębień – np. kanaliki, rowki, wgłębienia kształtowe,
- obszarów o odmiennych właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych,
- obszarów o zróżnicowanej mikrogeometrii powierzchni,
- powłok gradientowych lub wielowarstwowych.

Wytworzona tekstura może „magazynować” środek smarny, a tym samym umożliwić smarowanie hydrodynamiczne. Wywołuje to tzw. efekt mikrozasobnikowy [98]. Szczeliny w teksturze mogą stanowić również kanały odprowadzające ciepło oraz mogą w nich gromadzić się cząstki zużycia, co wpływa korzystnie na stałą wartość współczynnika tarcia w czasie pracy pary ślizgowej [99]. Tekstury mogą być tworzone na różnych materiałach jak np. stopach tytanu [100], miedzi [101], ceramice [102], krzemie [103], stopach glinu [104], stali nierdzewnej [105,106], kwarcu [107]. Obróbka laserowa impulsami nanosekundowymi jest bardziej efektywna oraz mniej kosztowna w porównaniu do obróbki impulsami femto i pikosekundowymi. Według wielu autorów jest to najczęściej wybierany typ teksturuowania laserowego [108,109]. Impulsy femto i pikosekundowe pozwalają z kolei na szybszą obróbkę w warunkach otoczenia atmosferycznego [110,111].

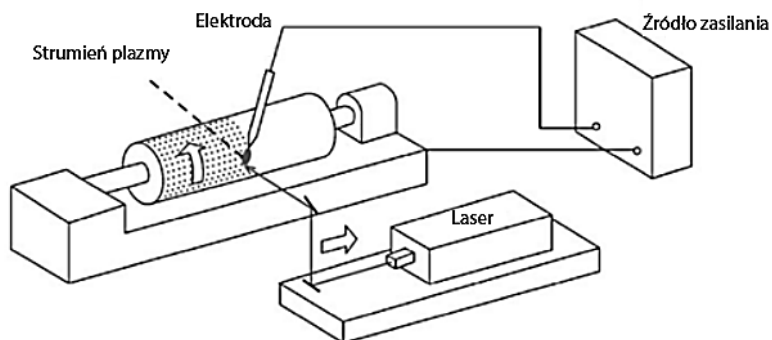
Metoda teksturuowania przy użyciu wiązki laserowej sprawdza się szczególnie w przypadku, gdy potrzebna jest wysoka dokładność wymiarowa

oraz gdy materiał jest trudny w obróbce standardowymi technologiami mechanicznymi. Zastosowanie teksturowania laserowego pozwala na nadanie pożądanej struktury geometrycznej oraz rozkładu właściwości fizykochemicznych i mechanicznych powierzchni [98]. Wytworzenie poprzez mikroobróbkę laserową odpowiedniej tekstury powierzchni pozwala na równomierne rozprowadzenie czynników smarnych w węzle tarcia poprzez zmagazynowanie tych czynników w jej zagłębieniach. Pozwala to również na gromadzenie się w nich niepożądanych cząstek ściernych. Wpływa to na zmniejszenie współczynnika tarcia, poprawę odporności na zużycie ściernie elementów ślizgowych i zatarcie oraz ogólne zwiększenie ich trwałości [112,113]. Udowodniono również, że teksturowanie laserowe zwiększa stabilność uszczelnień czołowych nawet 2,5 krotnie [114]. Proces teksturowania laserowego może również korzystnie wpłynąć na adhezję powłok do podłoża [115].

Badania dotyczące wykorzystania ablacji laserowej do teksturowania powłok łożysk ślizgowych zostały przeprowadzone m.in. w opracowaniu [116]. Teksturowanie powierzchni stali łożyskowej 100CrMn6 za pomocą ablacji laserowej poprawiło smarowanie w strefach współpracujących elementów ciernych, co spowodowało zmniejszenie sił tarcia, a tym samym zmniejszenie zużycia. Teksturę wykonano w kształcie czaszy o średnicy 30-50  $\mu\text{m}$  i głębokości 0,3-2,5  $\mu\text{m}$ . Twardość teksturowanej laserowo powierzchni zwiększyła się o ok. 60-75% w stosunku do twardości rdzenia. Nie stwierdzono również degradacji materiału poddanego temu procesowi. Teksturowanie laserowe może znaleźć zastosowanie w produkcji elementów wałów korbowych i łożysk ślizgowych, z wysoką powtarzalnością i kontrolą procesu [117]. Antoszewski i in. w pracy [118] przeprowadzili badania

laserowego teksturowania powierzchni pierścieni wykonanych z węgliku krzemu, które mogą być stosowane m.in. w silnikach spalinowych. W pracy [119] zbadano odporność na zużycie stali 41CrAlMo7 poddanej azotowaniu jarzeniowemu oraz teksturowaniu laserowemu. Dobrano najbardziej efektywny kształt i gęstość tekstury. Autorzy stwierdzili, że efekt zasobnikowy poprawił warunki współpracy pary tribologicznej. Tekstura wpłynęła również na zmniejszenie sumarycznego zużycia elementów skojarzenia o około 30% w stosunku do pary bez tekstury. Zauważono, że teksturowanie laserowe poprawiło warunki pracy pary tribologicznej, jednak do wytworzenia takiej tekstury niezbędny jest precyzyjny dobór parametrów procesu, a także dodatkowa obróbka wykańczająca polegająca na usunięciu wypływek. Vos i in. w pracy [95] omówili wybrane metody teksturowania powierzchni wykonywanej w celu zmniejszenia współczynnika tarcia i zużycia. Dzięki odpowiedniemu dobraniu takich parametrów jak głębokość i kształt czaszy, jej objętość, a także stosunek wgłębień do powierzchni można osiągnąć znaczne zmniejszenie współczynnika tarcia. Autorzy stwierdzili, że obiecującą alternatywą do teksturowania laserowego jest obróbka strumieniowa ze ścierniwem. Wskazują oni na szybkość procesu i brak powstawania wypływek po obróbce, jednak bardzo istotne jest precyzyjne umieszczenie matrycy. Parametry mikroobróbki laserowej powinny być dobierane doświadczalnie w zależności od wielu czynników takich jak rodzaj powierzchni obrabianej oraz charakterystyka pracy lasera. Jackson i in. [120] zbadali wpływ parametrów pracy lasera takich jak częstotliwość, długość fali na podłożu ze stali narzędziowej o grubości 0,2 mm. Największą prędkość obróbki otrzymano przy długości fali lasera

532 i 355 nm (absorpcja promieniowania materiału zwiększała się wraz ze zmniejszeniem się długości fali) wynosiła 5  $\mu\text{m}/\text{impuls}$ , a w przypadku długości fali 1064 nm maksymalna prędkość teksturowania wynosiła 1  $\mu\text{m}/\text{impuls}$ . Proces laserowego teksturowania może również wpłynąć na właściwości mechaniczne materiału obrabianego. W przypadku materiałów ze stali po procesie mikroobróbki na ich powierzchni może wystąpić wzrost twardości podłoża co spowodowane jest możliwym lokalnym zahartowaniem powierzchni [121]. Li i in. [122] zaprezentowali innowacyjny sposób tworzenia tekstury na podłożach walcowych. Zastosowali oni połączenie energii impulsu lasera i energii elektrycznej. Zsynchronizowali oni impulsy lasera z impulsami elektrycznymi przechodzącymi pomiędzy elektrodami. Gdy skierowana jest wiązka lasera na jedną z elektrod, pojawia się łuk plazmowy, który służy jako przewodnik dla wyładowania elektrycznego pomiędzy tymi elektrodami. Schemat stanowiska badawczego został przedstawiony na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Stanowisko badawcze do laserowego teksturowania z wykorzystaniem łuku plazmowego [122]

Morfologia powierzchni wgłębień była uzależniona głównie od polaryzacji elektrycznej, a także materiału. Teksturowane w ten sposób walce stalowe mogą być używane np. do produkcji blach stalowych. Kiedy blacha stalowa poddawana jest procesowi walcowania przez teksturowane walce, wzorce wytłoczeń są przenoszone na powierzchnię blachy. Takie wytłoczone tekstury nie tylko nadają estetyczny wygląd, ale również mogą modyfikować właściwości mechaniczne oraz funkcjonalność stali, wpływając na jej trwałość, odporność na zużycie oraz zdolność do dalszej obróbki.

### **3.2. Wpływ mikroobróbki laserowej na SEP**

Przy użyciu mikroobróbki laserowej można wpływać na swobodną energię powierzchniową (SEP), z którą związana jest bezpośrednio zwilżalność powierzchni materiałów. W celu zachowania jednorodności tego zjawiska na całej powierzchni, powłoki muszą wykazywać się regularną, trójwymiarową mikro/nanostrukturą [123]. Miarą zwilżalności powierzchni jest kąt zwilżania. W zależności od zastosowań pożądana jest wysoka lub jak najniższa zwilżalność powierzchni. Dobra zwilżalność powierzchni, a tym samym wysoka swobodna energia powierzchniowa jest wskazana m.in. w przypadku malowania, nakładania powłok czy w przypadku pracy powierzchni w środowisku smarnym. Natomiast w celach ochrony powierzchni przed korozją oraz wilgocią zwilżalność powierzchni powinna być jak najniższa. W celu zmiany SEP stosuje się różne procesy technologiczne. W celu jej zwiększenia najczęściej stosuje się obróbkę plazmową, płomieniową oraz chemiczną przy wykorzystaniu środków utleniających. Aby zwiększyć SEP można również doraźnie stosować

przemysłowe środki czyszczące, mające za zadanie usuwanie zabrudzeń olejowych i tłuszczowych. W celu obniżenia SEP stosuje się zwykle pokrywanie powłoką składającą się z substancji o niskiej swobodnej energii powierzchniowej (np. powłoki PTFE) [124]. Zwilżalność powierzchni opisuje w jaki sposób ciecz wchodzi w kontakt z powierzchnią ciała stałego. Profil zwilżalności może być określony poprzez wyliczenie SEP oraz przy użyciu cieczy polarnej i dyspersyjnej. SEP jest równa pracy niezbędnej do utworzenia powierzchni podczas rozdzielania dwóch faz w równowadze w odwracalnym procesie izotermicznym. Ma decydujące znaczenie w aspekcie zwilżalności powierzchni ciał stałych przez ciecze, więc jest ważnym parametrem w przypadku optymalizacji procesu nakładania powłoki a także pracy pary kinematycznej w środowisku smarowym. Jednostką SEP w układzie SI jest  $J/m^2$  [125].

Laserowe tekstuowanie powierzchni jest jedną z najszybszych i najbardziej efektywnych metod wytwarzania tekstur powierzchniowych. Wykazano, że jest możliwe, by powierzchnie krótko po tekstuowaniu laserowym wykazywały właściwości hydrofilowe, aby następnie w atmosferze otoczenia zmienić właściwości na superhydrofobowe [126]. Powłoki wykazujące właściwości hydrofobowe są coraz częściej stosowane m.in. w [127–133]:

- biomedycynie – przez swoje właściwości antybakteryjne,
- powłokach samoczyszczących,
- powłokach przeciwzarastaniowych w warstwy biologiczne (ang. *anti biofouling coatings*) – *biofouling* to gromadzenie się warstwy materii organicznej i nieorganicznej na powierzchni

materiału. Zjawisko to występuje szczególnie często w przypadku elementów infrastruktury wodnej,

- powłokach mających za zadanie oddzielenie oleju od wody.

Yang i in. [134] zbadali wpływ modyfikacji powierzchni wiązką lasera o czasie oddziaływania rzędu nanosekund na zwilżalność powierzchni ze stopów tytanu. Do badania wytworzono trzy mikrostruktury powierzchni – punkty, linie i siatkę. Zostało udowodnione, że zwilżalność powierzchni dzięki teksturoowaniu może być zwiększona. Dzieje się to przez gromadzenie się atomów węgla na powierzchni obrabianego materiału po kontakcie z powietrzem. Obróbka laserowa zwiększyła kąt zwilżania powierzchni z  $77,8^\circ$  do  $157,2^\circ$  dla tekstury punktowej,  $132,5^\circ$  dla tekstury liniowej i do  $153^\circ$  dla tekstury w kształcie siatki. Modyfikacja powierzchni poprzez teksturowanie i w efekcie zmniejszenie jej zwilżalności poprawiło również odporność na korozję [135].

### **3.3. Teksturowanie powłok DLC**

Teksturowanie laserowe powłok DLC stanowi obecnie obszar badań, który nie został jeszcze dostatecznie zgłębniony przez współczesną naukę. Analiza dostępnych publikacji w renomowanych bazach danych, takich jak Web of Science oraz Scopus, potwierdza, że temat ten budzi jedynie niewielkie zainteresowanie badawcze [136,137]. Ograniczona liczba wyników sugeruje istnienie istotnych luk w aktualnej wiedzy, co stwarza perspektywę rozwoju nowych, innowacyjnych badań w celu pełnego wykorzystania potencjału tej technologii. Bondarev i in. w pracy [138] wykazali słusność stosowania teksturowania laserowego powłok PVD

w zastosowaniach przemysłowych w środowisku tarcia technicznie suchego. Wykazano, że powłoka DLC a-C:H/WC po mikroobróbce laserowej uległa procesowi grafityzacji i oksydacji jedynie na grubości kilku nanometrów (przy średniej głębokości rowków tekstury 0,5  $\mu\text{m}$ ) oraz że w/w procesy nie wpływają na właściwości tribologiczne powłoki. Badacze pochodzący z Chin w pracy [139] wykonali proces tekstuowania laserowego na powierzchni próbek ze stopu tytanu. Następnie, przy wykorzystaniu metody PVD nałożono na nie powłoki DLC. Wykonane zostały badania tribologiczne symulujące warunki panujące na Księżycu, podczas których udowodniono, że w tych warunkach współczynnik tarcia próbek po nałożeniu powłok DLC uległ zmniejszeniu. Wykazali oni również, że gęstość tekstury znacznie wpływa na właściwości tribologiczne próbki. Poruszony został również problem przyczepności powłoki DLC do podłoża. Jak wiadomo powłoki DLC poprzez swoje właściwości oraz wysokie naprężenia wewnętrzne wykazują słabą adhezję do substratu. W celu zwiększenia adhezyjności powłoki na podłożu Ti6Al4V dokonano procesu nawęglania przed nałożeniem powłoki. Po tym procesie siła adhezji wzrosła ponad dwukrotnie w porównaniu do próbki bez tego procesu [140,141]. Teksturowanie laserowe powłok DLC może poprawić właściwości tribologiczne pierścieni uszczelniających. Badacze wykazali, że w porównaniu z gładką powierzchnią, eliptyczna mikrotekstura może skutecznie poprawić ich właściwości eksploatacyjne [142]. He i in. w pracy [143] omówili właściwości tribologiczne tekstuowanych powłok DLC w warunkach tarcia technicznie suchego oraz płynnego. Tekstura powłoki DLC naniesiona została przy użyciu metalowej siatki o określonym kształcie oraz gęstości oczek, przytwierdzonej na powierzchnię materiału podłoża,

przed procesem nakładania powłoki. W celu uzyskania równomiernego pokrycia całego podłoża powłoką DLC, metalowa siatka nie była na stałe przytwierdzona, a jej odległość od podłoża wynosiła 50-200  $\mu\text{m}$ . Nałożono również międzywarstwę z chromu, aby zwiększyć adhezję powłoki do podłoża. Grubość powłoki wynosiła od 0,5 do 0,8  $\mu\text{m}$ . Autorzy stwierdzili, że zmieniając odległość pomiędzy metalową siatką, a podłożem istnieje możliwość dokładnej regulacji głębokości tekstury. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzone zostało, że twardość i moduł elastyczności nieteksturowanej powłoki były mniejsze niż teksturowanej próbki. Ponadto tekstura zwiększyła twardość powłoki z 11 GPa do około 19 GPa. Kąt zwilżania powłoki z teksturą był również mniejszy w porównaniu do powłoki nieteksturowanej, co oznacza, że wraz ze zmniejszeniem się wartości kąta zwilżania zwiększyła się hydrofilowość powierzchni. Odpowiednio wysoka gęstość wgłębień sprzyja grafityzacji powierzchni tarcia, w związku ze zwiększonymi naprężeniami jednostkowymi i zmniejszeniem rzeczywistej powierzchni styku. Zarówno podczas tarcia technicznie suchego jak i płynnego próbki teksturowane wykazywały się niższym współczynnikiem tarcia. Do wytworzenia warunków tarcia płynnego zastosowano olej PAO 8. Powłoki teksturowane wykazały się znacznie niższą intensywnością zużycia. Spowodowane to jest prawdopodobnie efektem zasobnikowym tekstury – duża ilość zużytych cząstek zakumulowana została we wgłębieniach tekstury, a w przypadku jej braku cząstki te znajdowały się na powierzchni styku zwiększając prędkość zużycia powłoki. Cząstki zużycia, które zostały zmagazynowane w teksturze, poddane wielokrotnemu procesowi walcowania tworzyły tribofilm, który dodatkowo zmniejszył intensywność zużycia powłoki. Dodatkowo,

wysoki nacisk stykowy spowodowany obecnością cząstek zużycia obniżył temperaturę grafityzacji powłoki, co w konsekwencji doprowadziło do jej częściowej grafityzacji. Autorzy badania również wskazali, że zbyt duża powierzchnia mikrowgłębień powoduje zmniejszenie grubości powłoki, a tym samym szybsze zużycie w procesie tarcia ślizgowego. Zmagazynowane w mikrowgłębiach zgrafityzowane cząstki zużycia tworzyły dodatkową grafitową warstwę, co w połączeniu z warstwą filmu smarnego utworzyło efekt podwójnego smarowania (duplex). Jednak, aby to osiągnąć musi być zachowana odpowiednia gęstość mikrowgłębień, ponieważ gdy będzie ona zbyt mała, tekstura nie będzie w stanie zmagazynować wszystkich cząstek zużycia, a także film olejowy nie będzie wydajnie rozprowadzany na powierzchni roboczej próbek. W przypadku zbyt dużej gęstości mikrowgłębień zmniejszona zostanie powierzchnia styku, a tym samym zwiększony nacisk stykowy. To spowodowało zmniejszenie się grubości filmu smarnego i znaczne zwiększenie intensywności zużycia. Badacze w pracy [144] omówili odporność na zużycie oraz zdolność przenikania światła przez powłoki DLC nałożone na szklane podłoże o wysokim współczynniku przepuszczalności świetlnej. Do nałożenia powłoki wykorzystano napyłanie wiązką jonów. Wykonano nanoteksturę, która miała na celu zwiększenie odporności na zużycie, przy zachowaniu bardzo małej grubości powłoki i optycznej transparentności. Tekstura została wykonana przy pomocy trawienia wiązką jonów fullerenu C<sub>60</sub>. Przeprowadzone badania potwierdziły oczekiwania autorów dotyczące zwiększenia odporności na zużycie podłoża o strukturze amorficznej. Dokonano porównania powłoki nieteksturowanej i teksturowanej. Powłoka z nanoteksturą wykazała o 39% większą odporność na zużycie

przy zachowaniu wysokiej przepuszczalności światła widzialnego (wynoszącej 94-97%). Powłoka DLC korzystnie wpłynęła na współczynnik tarcia (spadek o około 80% – wyniósł on 0,08), intensywność zużycia spadła dziewięciokrotnie przy spadku optycznej przepuszczalności o zaledwie 1 %.

Podczas obróbki laserowej powłok DLC, przy wykorzystaniu impulsów femtosekundowych występują dwa zjawiska: fotoablacja oraz termoablacja. Ta pierwsza, występująca zwykle przy niskiej fluencji lasera (poniżej  $2 \text{ J/cm}^2$ ) polega na niszczeniu wiązań chemicznych przez absorpcję fotonów z wiązki laserowej, a następnie usunięciu materiału, ta druga, występująca przy fluencji lasera wyższej niż  $2 \text{ J/cm}^2$ , polega na odparowaniu materiału, który zaabsorbował odpowiednią ilość energii zamienioną na ciepło [145,146]. Obróbka laserowa może także wpływać na skład chemiczny powłoki DLC oraz jej grubość [147]. Dumitru w swoim badaniu [148] przedstawił sposób nakładania powłoki DLC przy wykorzystaniu wiązki laserowej (PLD – ang. *Pulsed Laser Deposition*). W zależności od parametrów procesu takich jak energia, stopień jonizacji podłoża, długość fali lasera, częstotliwości impulsów itd., możliwa jest kontrola proporcji wiązań zhybrydizowanych  $sp^3$  i  $sp^2$ . Proces teksturowania laserowego może być zrealizowany również przed nałożeniem powłoki. Arslan i in. w pracy [149] wykonali proces teksturowania laserowego podłoża ze stali AISI 52100. Wykonano teksturę w kształcie mikrowgłębień o średnicach od 50 do 150  $\mu\text{m}$  i o różnych gęstościach. Tekstura o średnicy 50  $\mu\text{m}$  i o gęstości mikrowgłębień 20% obniżyła współczynnik tarcia w testach tribologicznych, natomiast przy zastosowanej gęstości mikrowgłębień większej niż 30% i ich średnicy powyżej 0,67  $\mu\text{m}$ , wartość tego współczynnika zwiększała się. Ponadto zmniejszała się zdolność do przenoszenia obciążenia, co z kolei

zwiększało intensywność zużycia. Zagadnienie laserowej mikroobróbki powłok z amorficznego węgla przez laser pikosekundowy zostało poruszone m.in. w pracy [150]. Porównano efekt jego oddziaływania na powłokach DLC i powłokach grafitopodobnych GLC (ang. graphite-like carbon). Długość fali lasera wynosiła 532 nm, długość impulsu 10 ps. Dzięki spektroskopii ramanowskiej wykazano, że w miejscach oddziaływania wiązki lasera oraz strefy wpływu ciepła (SWC), wiązania  $sp^3$  zostały przekształcone w  $sp^2$ . W przypadku obróbki powłoki GLC wiązania pozostały nienaruszone. Długość impulsu lasera wpływała na typ procesu zachodzącego na powierzchni (ablacja, spalacja, delaminacja). Autorzy stwierdzili, że jest to bardzo obiecująca technika obróbki DLC. Proces mikroobróbki laserowej może również wpłynąć na właściwości mechaniczne powłok DLC. Autorzy badania [151] wykazali, że twardość powierzchni amorficznego węgla po pikosekundowej obróbce laserowej zwiększa się. Kononenko i in. w pracy [152] zbadali wpływ długości impulsu na powłoki DLC. Grubość grafityzacji warstwy zmniejszała się wraz z skróceniem czasu trwania impulsu lasera (rzędu nanosekund), lecz w przypadku impulsów ultrakrótkich (piko i femtosekundowych), nie odnotowano wpływu na grubość warstwy zgrafityzowanej. Efekty obróbki laserowej cienkich powłok (o grubości około 100 nm) z amorficznego węgla przedstawione zostały również w pracy [153]. Powłoki wykazywały wysoką zawartość wiązań  $sp^2$ . Do procesu obróbki został użyty pikosekundowy laser o długości fali 532 nm. Wykazano, że oddziaływanie promieniowania laserowego o energii mniejszej od energii ablacji spowodowało grafityzację powłoki. Zauważono również, że w porównaniu do powłoki węglowej niepoddanej obróbce, miejsca oddziaływania wiązki lasera wykazywały hydrofilowość. Zagadnieniem

strukturyzowania laserowego powierzchni DLC zajęli się również naukowcy w opracowaniu [154]. W ich badaniach współczynnik tarcia zwiększył się w porównaniu do powłoki niepoddanej obróbce laserowej. Tekstura w kształcie mikrowgłębień o odstępach 60  $\mu\text{m}$  została wykonana wiązką laserową pikosekundowym o czasie trwania impulsu 220 fs, długości fali 1028 nm i fluencji rzędu 0,78  $\text{J}/\text{cm}^2$ , 1,71  $\text{J}/\text{cm}^2$  i 2,86  $\text{J}/\text{cm}^2$ . Wraz ze wzrostem fluencji odnotowano zwiększoną zawartość węglowych pierścieni aromatycznych oraz zwiększenie stopnia ich nieuporządkowania. Miyaji i in. wykonali teksturę na powłoce DLC przy wykorzystaniu pikosekundowych impulsów laserowych o fluencji rzędu od 60 do 150  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  [155]. Zbadano również wpływ teksturowania laserowego powłok DLC nałożonych na podłoże ze stali 4H13. Powłoki a-C:H:W zostały nałożone przy wykorzystaniu technologii PVD [156]. Teksturowanie laserowe zrealizowane zostało przy stałej prędkości wiązki lasera wynoszącej 100 mm/s, zmieniając moc lasera od 0,5 do 5 W i częstotliwość impulsów od 400 do 66 kHz. Długość fali wiązki lasera wynosiła 343 nm. Wytworzono 4 kształty tekstury.

Ocena powierzchni powłoki po obróbce laserowej przy wykorzystaniu mikroskopu optycznego pozwoliła dobrać optymalne parametry pracy lasera dla tej powłoki wynoszące moc  $P = 3,5$  W oraz częstotliwość  $f = 66,6$  kHz. Zbadana została twardość podłoża i powłoki wynosząca odpowiednio 631 HV i 3491 HV. Przeprowadzono również pomiar współczynnika tarcia w środowisku smarowania olejem parafinowym. Wynosił on dla powłoki bez tekstury 0,09, natomiast dla powłoki z teksturą 0,03.

## 4. Wnioski z analizy literatury

Jednym z największych wyzwań przy teksturuwaniu warstw powierzchniowych jest dobranie odpowiednich parametrów obróbki, tak aby warstwa ta zachowywała swoje właściwości na całej powierzchni. Aby to osiągnąć proces teksturuwania musi się wykazywać powtarzalnością oraz dużą dokładnością. Mikroobróbka laserowa spełnia te cechy – przede wszystkim zapewnia bardzo dużą precyzyjność obróbki. Powłoki DLC charakteryzują się wyjątkową wszechstronnością zastosowań na tle innych materiałów stosowanych na powłoki. Każda z aplikacji obniża współczynnik tarcia pary trącej, a także zwiększa wytrzymałość materiału. Wiele badań naukowych udowodniło korzyści związane z wytworzeniem tekstury na warstwie powierzchniowej materiału. Użycie mikroobróbki laserowej jest niejednokrotnie tańsze od pozostałych metod, a ponadto w prosty sposób zachowywana jest dokładność procesu. Szybkość teksturuwania jest jego kolejną niezaprzeczalną zaletą. Bardzo istotną zaletą wytworzonej tekstury o kształcie regularnych rowków, mikrowgłębi i kanalików jest jej tzw. efekt mikrozasobnikowy. Są to miejsca, w których gromadzi się zapas środka smarnego, a także cząstki zużycia, co zmniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia zużycia ściernego. Zgromadzony zapas środka smarnego w mikrozasobnikach pozwala na eliminację problemu braku odpowiedniego smarowania w czasie rozruchu maszyn, a także podczas dużego ich obciążenia. Powoduje to zmniejszoną intensywność zużycia, co przekłada się na wydłużenie okresu eksploatacji. Warto również wspomnieć, że najbardziej widoczny efekt mikrozasobnikowy powłoki występuje w przypadku pracy pary tribologicznej w warunkach tarcia

płynnego i granicznego. Przedstawiono również inne metody wytwarzania tekstur na powierzchni materiałów. Możliwe jest m.in. tekstuowanie warstwy wierzchniej materiału, a następnie nałożenie powłoki DLC. Możliwe jest również zastosowanie siatek nakładanych na element przed nałożeniem powłoki DLC, a następnie przeprowadzenie procesu depozycji. Te alternatywne metody wiążą się jednak z dodatkowym skomplikowaniem procesu. Powłoki DLC mogą być bardzo cienkie – ich grubość może wynosić nawet kilka mikrometrów. Pozwala to na nakładanie powłok na elementy w ściśle określonych zakresach tolerancji. Odpowiednio dobrane parametry wiązki laserowej powinny pozwolić na ich modyfikację i wytworzenie tekstury, bez całkowitego usunięcia powłoki. Tutaj wskazaniem jest osiągnięcie jej głębokości mniejszej niż grubość samej powłoki. Badania naukowe potwierdziły możliwość tekstuowania laserowego powłok DLC, odnotowywana jest jednak grafityzacja powłoki w miejscu oddziaływania wiązki. Dlatego istotny jest jak najkrótszy czas trwania impulsu minimalizujący strefę wpływu ciepła. Ilość przeprowadzonych badań w kierunku zastosowania mikroobróbki laserowej w celu tekstuowania DLC jest niewystarczająca.

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury można sformułować następujące wnioski:

1. Brak jest prac naukowych opisujących badania wpływu tekstuowania laserowego powłok DLC na trwałość eksploatacyjną wytworzonych uszczelnień czołowych.
2. Do chwili obecnej brak jest szczegółowych informacji dotyczących bezpośredniego wpływu tekstuowania laserowego

powłok DLC na ich właściwości eksploatacyjne: współczynnik tarcia, zużycie masowe i swobodną energię powierzchniową.

3. W literaturze krajowej i światowej brakuje informacji dotyczących optymalizacji kształtu tekstury wykonanej mikroobróbką laserową na powierzchniach powłok DLC.
4. Badania nad mikroobróbką laserową powłok DLC koncentrują się głównie na laserach femtosekundowych w zakresie UV, pomijając inne długości fali, takie jak np. bliska podczerwień (ok. 1064 nm). Brakuje w literaturze również kompleksowych analiz wpływu wiązki laserowej o różnych długościach fali na powierzchnię powłok DLC oraz na ich właściwości eksploatacyjne. Szczegółowe zbadanie zjawisk zachodzących podczas mikroobróbki laserowej powłok DLC pozwoli na zaimplementowanie tej technologii w celu optymalizacji procesów technologicznych pod kątem wymaganych właściwości użytkowych, takich jak zwiększenie odporności na zużycie, zmniejszenie współczynnika tarcia czy poprawa zwilżalności powierzchni.



## 5. Cele pracy

### **Problem badawczy**

Problemem badawczym jest ocena właściwości eksploatacyjnych wytworzonych struktur powierzchniowych o pożądanych cechach przy użyciu technologii PVD i mikroobróbki laserowej.

### **Cele badań**

**Celem poznawczym** pracy jest dokonanie oceny wpływu parametrów mikroobróbki laserowej na tworzenie obszarów o zróżnicowanej mikrogeometrii na powierzchni powłok DLC, a następnie określenie ich wybranych właściwości eksploatacyjnych.

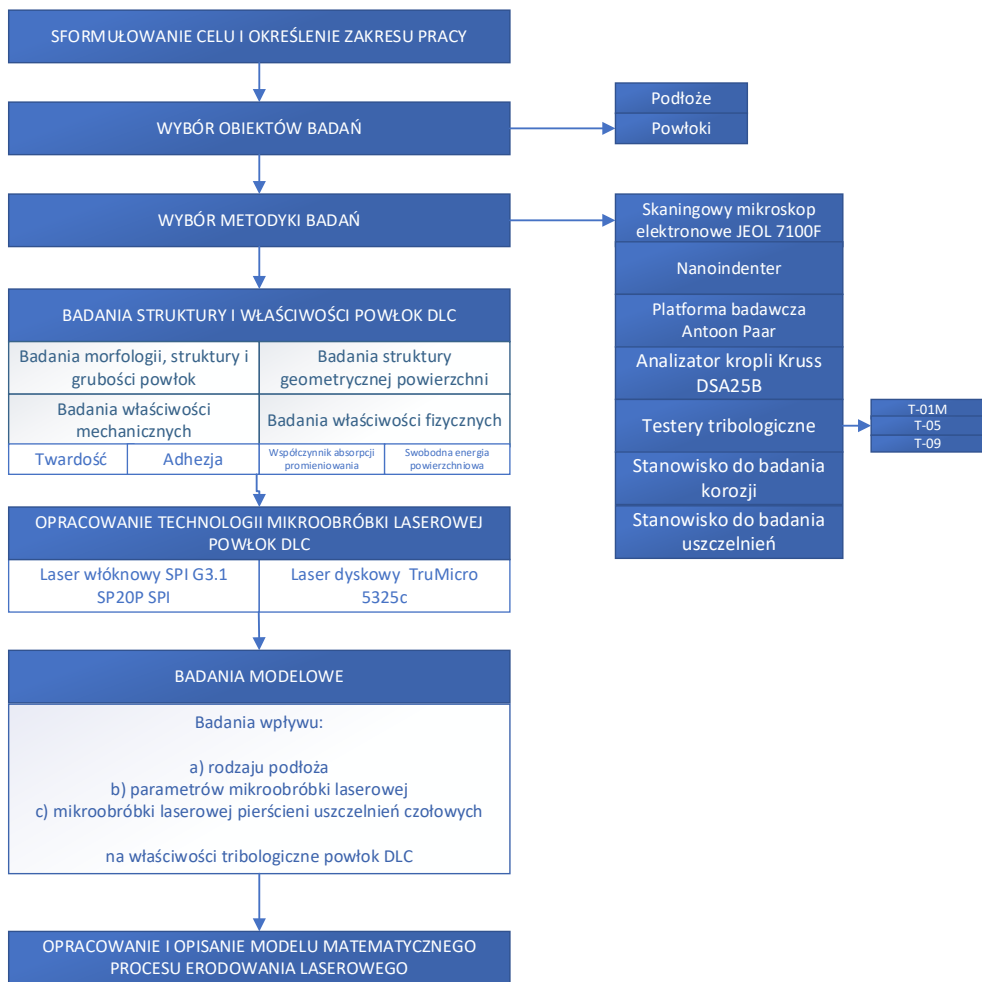
**Celem naukowym** jest wyznaczenie na bazie metodyki DoE modelu statystycznego opisującego związek pomiędzy wybranymi właściwościami eksploatacyjnymi, a podstawowymi parametrami mikroobróbki laserowej powłok diamentopodobnych. Opracowane i zweryfikowane modele empiryczne mogą przyczynić się do rozszerzenia praktycznej wiedzy przy projektowaniu podstawowych parametrów geometrycznych tekstury powierzchni.

**Celem aplikacyjnym** jest opracowanie procesu technologicznego projektowania i wytwarzania tekstury na powierzchni powłok DLC z przeznaczeniem na pierścienie uszczelnień czołowych.

Na potrzeby realizacji założonych celów postawiono następujące zadania badawcze:

1. Przegląd i analiza literatury.
2. Modyfikacja warstwy wierzchniej stali 4H13 oraz 100Cr6 poprzez naniesienie powłok DLC.
3. Analiza geometrii i morfologii.
4. Określenie grubości osadzonych warstw oraz ich właściwości fizykochemicznych i mechanicznych.
5. Opracowanie technologii mikroobróbki laserowej.
6. Badanie wpływu mikroobróbki laserowej na właściwości przeciwzużyciowe i eksploatacyjne - testy tribologiczne, pomiary swobodnej energii powierzchniowej i kąta zwilżania modyfikowanych laserowo powierzchni, badania uszczelnień czołowych i badania korozyjne.
7. Opracowanie modelu erodowania laserowego.

Plan badań przedstawiony został na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Schemat planu badań



## 6. Materiały

Stal jest jednym z najważniejszych i najczęściej stosowanych materiałów konstrukcyjnych w przemyśle. Jej popularność wynika z wyjątkowego połączenia wytrzymałości mechanicznej, trwałości, plastyczności oraz możliwości dostosowania właściwości poprzez odpowiednie procesy obróbki cieplnej i chemicznej. Dzięki swojej strukturze i zawartości węgla stal może być modyfikowana, również przy wykorzystaniu domieszek innych pierwiastków, co pozwala na uzyskanie różnych gatunków o zróżnicowanych cechach, takich jak odporność na korozję, twardość czy elastyczność.

Stal 100Cr6 charakteryzuje się wysoką zawartością węgla, co zapewnia jej dużą twardość i odporność na ścieranie. Jest to jedna z najczęściej stosowanych stali do produkcji wysoce obciążonych elementów tocznych. Z kolei stal 4H13 to stal nierdzewna ferrytyczna o podwyższonej odporności na korozję dzięki wysokiej zawartości chromu, co czyni ją odpowiednią do zastosowań w środowiskach agresywnych chemicznie. W połączeniu z powłokami DLC staje się jeszcze bardziej wszechstronna, oferując wyjątkowe właściwości tribologiczne i ochronę przed zużyciem. Wykorzystane do badania w niniejszej rozprawie próbki wykonane były ze stali 100Cr6 i 4H13 z powłoką DLC.

### **Stal 100Cr6**

Stal 100Cr6 jest stalą łożyskową stosowaną do produkcji łożysk niepracujących w środowisku korozyjnym. Wykazuje się średnią hartownością, skłonnością do odkształceń, dużą odpornością na ścieranie i zużycie zmęczeniowe oraz małą odpornością na odpuszczanie.

Posiada wysoką zawartość węgla (około 1%). Stosowana jest na elementy łożysk tocznych przeznaczenia ogólnego, na pierścienie, wałki, igły, kulki pracujące w temperaturze ok. 20°C i w środowisku niekorozyjnym. Skład chemiczny stali 100Cr6 przedstawia tabela 6.1, a jej właściwości mechaniczne według normy PN-EN ISO 683-17:2015-01 tabela 6.2.

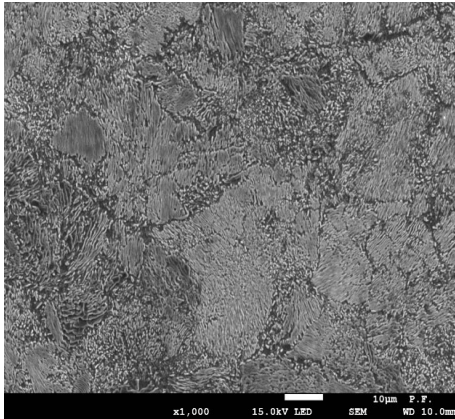
Tabela 6.1. Udział procentowy składników chemicznych stali 100Cr6 [157]

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Al</b>	<b>O</b>
0,93 -1,05	0,15 -0,35	0,25 -0,45	≤ 0,025	≤ 0,03	1,35 -1,60	≤ 0,10	≤0,30	≤ 0,050	≤ 0,0015

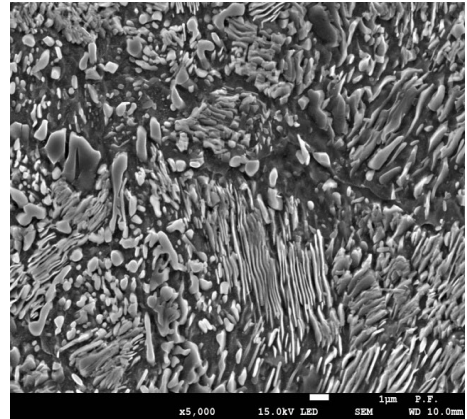
Tabela 6.2. Właściwości mechaniczne stali 100Cr6 [157]

<b>Moduł sprężystości, E, GPa</b>	<b>Twardość (po hartowaniu), HRC</b>	<b>Wytrzymałość na rozciąganie, Rm, MPa</b>	<b>Górna granica plastyczności, Re, MPa</b>
190–210	59-65	590-780	415

Na rysunkach 6.1 oraz 6.2 przedstawiona została mikrostruktura stali 100Cr6 zastosowanej jako materiał podłoża przy nanoszeniu powłok DLC. Zdjęcia wykonane zostały przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy Jeol. Widoczne są wyraźnie zróżnicowane obszary fazowe. Struktura martenzytyczna uwidacznia się jako stosunkowo drobna, iglasta struktura o chaotycznym ułożeniu.



Rys. 6.1. Mikrostruktura stali 100Cr6 w powiększeniu x1000



Rys. 6.2. Mikrostruktura stali 100Cr6 w powiększeniu x5000

### Stal 4H13

Stal 4H13 to martenzytyczna stal chromowa. Wykorzystywana jest jako materiał na narzędzia skrawające, pomiarowe, tnące, łożyska kulkowe czy na narzędzia chirurgiczne. Ma ona wysoką odporność na ścieranie oraz korozję. Stal ta podatna jest na pęknięcia naprężeniowe co uniemożliwia jej spawanie. Odporność na korozyjne oddziaływanie czynników atmosferycznych, czy nawet rozcieńczonych kwasów powoduje, że jest ona stosowana w przemyśle petrochemicznym, a także naftowym. Skład chemiczny oraz własności mechaniczne stali 4H13 przedstawione zostały w tabelach 6.3 i 6.4.

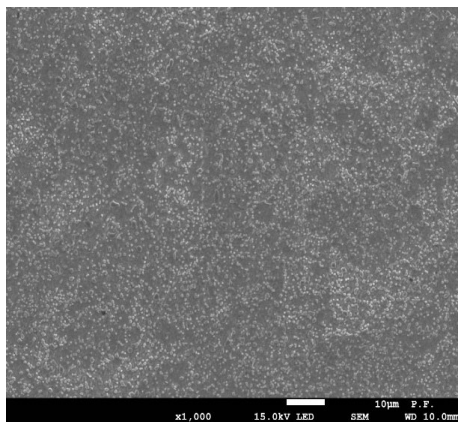
Tabela 6.3. Udział procentowy składników chemicznych stali 4H13 [158]

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>
0,36 -0,45	0,50 -0,80	0,60 -0,80	≤0,04	≤0,03	12,0- 14,0	≤0,6	0,6 - 0,7	0,2-0,3

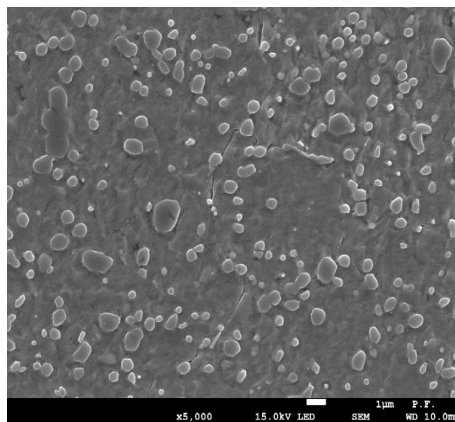
Tabela 6.4. Właściwości mechaniczne stali 4H13 [158]

Moduł sprężystości, E, GPa	Twardość (po hartowaniu), HRC	Wytrzymałość na rozciąganie, Rm, MPa	Górna granica plastyczności, Re, MPa
200-215	52-54	800-1000	650

Na rysunkach 6.3 oraz 6.4 przedstawiona została mikrostruktura stali 4H13 zastosowanej jako materiał podłoża przy nanoszeniu powłok DLC. Przedstawiona mikrostruktura jest typowa dla stali martenzytycznej 4H13 po standardowej obróbce cieplnej, gdzie widoczne są charakterystyczne węgliki chromu rozproszone w strukturze martenzytycznej.



Rys. 6.3. Mikrostruktura stali 4H13 w powiększeniu x1000



Rys. 6.4. Mikrostruktura stali 4H13 w powiększeniu x5000

## **Wytworzenie powłok DLC**

Powłoki z amorficznego uwodornionego DLC (a-C:H), zostały nałożone przy wykorzystaniu procesu PVD (napyłania jonowego) w temperaturze poniżej 300°C, przy temperaturze podłoża 350°C. Przygotowanie powierzchni próbek obejmowało szlifowanie oraz proces czyszczenia jonowego. Przed nałożeniem właściwej powłoki nałożone zostały międzywarstwy z wolframu i chromu, co zapewnia lepszą adhezję powłok do powierzchni bazowej [42]. Powłoki DLC wykonano we współpracy z zakładem ISKRA Zakład Maszyn i Łożysk Specjalnych Sp. z o.o. Zadeklarowana przez producenta grubość nakładanej powłoki DLC wynosiła 4 μm. Do nałożenia powłok wykorzystano urządzenie Hauser Flexicoat 1200. Służy ono do nakładania powłok DLC metodą PVD. Proces odbywa się w niskiej temperaturze, poniżej 300°C, co jest korzystne dla substratów wrażliwych na wysoką temperaturę. Urządzenie umożliwia precyzyjne kontrolowanie grubości i właściwości powłok dzięki zaawansowanemu systemowi monitorowania i kontroli procesu. Na rysunku 6.5 przedstawiono urządzenie do nakładania powłok DLC.



Rys. 6.5. Urządzenie do nakładania powłok DLC Hauser Flexicoat 1200

## 7. Aparatura badawcza

Do przeprowadzenia mikroobróbki laserowej powłok DLC i realizacji badań ich właściwości mechanicznych oraz fizykochemicznych wykorzystano następującą aparaturę badawczą:

- do realizacji mikroobróbki laserowej - lasery TruMicro 5325c oraz SPI G3.1 SP20P,
- do analizy mikrostruktury naniesionych powłok przed i po mikroobróbce laserowej - mikroskop elektroskaningowy JEOL JSM-7100F,
- do pomiaru twardości, modułu sprężystości (Younga) - platformę do badania właściwości mechanicznych firmy Anton Paar z głowicami pomiarowymi UNHT<sup>3</sup>,
- do zbadania przyczepności powłoki do podłoża - urządzenie Revetest Scratch Tester RST firmy Anton Paar,
- do pomiaru swobodnej energii powierzchniowej powłok DLC po mikroobróbce laserowej - analizator kropli Krüss DSA25B,
- do pomiaru SGP, a także głębokości tekstury użyto systemu pomiarowego Talysurf CCI firmy Taylor Hobson,
- do realizacji badań tribologicznych użyto testery: T-01M, T-05 i T-09 typu Falex,
- do zbadania odporności korozyjnej - trójelektrodowe naczynie elektrolityczne z roztworem NaCl,
- do oceny jakości i trwałości uszczelnień czołowych podczas pracy – stanowisko do badania uszczelnień czołowych.

## 7.1. Stanowiska badawcze do mikroobróbki laserowej

Do realizacji procesu mikroobróbki laserowej powłok diamentopodobnych wybrano dwa typy źródeł laserowych: pikosekundowy laser dyskowy emitujący wiązkę o długości fali w paśmie ultrafioletowym (laser TruMicro 5325c) oraz nanosekundowy laser włóknowy generujący wiązkę w paśmie podczerwieni (laser SPI G3.1 SP20P). Pierwotnie założono wykorzystanie lasera TruMicro 5325c jako głównego narzędzia badawczego, jednak jego awaria uniemożliwiła kontynuację prac badawczych, co wymusiło zmianę koncepcji eksperymentalnej i zastosowanie lasera SPI G3.1 SP20P w dalszych etapach badań.

### Laser TruMicro 5325c

Do przeprowadzenia procesu teksturowania laserowego próbek wykorzystany został pompowany diodowo laser dyskowy TruMicro serii 5000, model 5325c dostępny w laboratorium Centrum Laserowych Technologii Metali Politechniki Świętokrzyskiej i PAN. Jego średnia moc maksymalna wynosi 5 W, energia impulsu do 12,6  $\mu\text{J}$ , jakość wiązki  $M^2 < 1,3$ , minimalny czasu trwania impulsu 6,2 ps. Generacja trzeciej harmonicznej pozwala na osiągnięcie długości fali wiązki równej 343 nm. Kierowanie wiązką realizowane jest dwuetapowo przy pomocy głowicy skanującej XY intelliSCAN 14, (o aperturze 14 mm, obiektywie F-Theta o ogniskowej f-160 mm, średnicy plamki 18,2  $\mu\text{m}$ , długości Rayleigha 0,76 mm i maksymalnej prędkości znakowania 1,5 m/s) i stołu współrzędnościowego XYZ firmy Aerotech o zakresie ruchu osi XY 200 mm x 200 mm, osi Z 275 mm, nośności osi XY 70 kg, osi Z 10 kg, powtarzalności pozycjonowania dla wszystkich osi  $\pm 0,0001$  mm i rozdzielczości pomiaru

przemieszczenia  $0,5 \mu\text{m}$  dla osi XY i  $1 \mu\text{m}$  dla osi Z. Laser TruMicro 5325c przedstawiono na rysunku 7.1.



Rys. 7.1. Laser dyskowy TruMicro 5325c

Do głowicy skanującej dzięki oprogramowaniu TruTops PFO można zaimportować dowolny kształt zapisany w formacie grafiki wektorowej, który następnie jest konwertowany na polecenia ruchu głowicy skanującej, by kształt ten odwzorować wiązką lasera.

### **Laser SPI G3.1 SP20P**

W związku z awarią lasera pikosekundowego TruMicro 5325c i brakiem możliwości dokończenia zaplanowanych badań postanowiono wykonać próby doświadczalne oddziaływania promieniowania laserowego na powierzchnię powłoki DLC przy wykorzystaniu innego lasera dostępnego w laboratorium Centrum Laserowych Technologii Metali Politechniki

Świętokrzyskiej i PAN. Do dalszych badań wykorzystano laser włóknowy G3.1 SP20P firmy SPI o mocy średniej 20 W. Jego najważniejsze parametry techniczne zostały zaprezentowane w tabeli 7.1, a wygląd stanowiska badawczego na rysunku 7.2.

Tabela 7.1. Dane techniczne lasera włóknowego SPI G3.1 SP20P

<b>Długość fali</b>	1064 nm
<b>Średnia moc</b>	20 W
<b>Czas trwania impulsu</b>	15-220 ns
<b>Energia impulsu</b>	$\leq 0,55$ mJ
<b>Częstotliwość,</b>	30-290 kHz
<b>Jakość wiązki <math>M^2</math></b>	$<1,3$
<b>Głowica skanująca</b>	AF8210 Sino-Galvo



Rys. 7.2. Laser włóknowy SPI G3.1 SP20P

## 7.2. Badania stanowiskowe uszczelnień czołowych

Badania stanowiskowe uszczelnień czołowych polegają na ocenie jakości i trwałości uszczelnień czołowych podczas pracy połączenia. Celem takich badań jest zapewnienie, że uszczelnienia są w stanie wytrzymać zmienne warunki wpływające na ich pracę, takie jak wstrząsy, drgania, naciski i wahania temperatur, bez utraty szczelności i trwałości. Proces obejmuje symulację warunków użytkowania przez testy fizyczne i mechaniczne, a także ocenę stanu uszczelnień czołowych po określonym czasie eksploatacji. Zagadnienie rozkładu cieczy przenikającej szczelinę stanowi istotny obszar badań, zwłaszcza w kontekście oceny skuteczności uszczelnienia czołowego. Ciecz, która przedostaje się na całą szerokość bieżni, jest traktowana jako wyciek z uszczelnienia i stanowi kluczowy parametr jego efektywności eksploatacyjnej. W literaturze istnieje wiele badań naukowych, które analizują powiązania pomiędzy parametrami pracy uszczelnienia, a parametrami tekstury powierzchni. W pracy [160] analizowano rozwiązanie bezwymiarowego równania Reynoldsa dla pierścieni uszczelnienia czołowego, z których jeden miał powierzchnię teksturowaną. Tekstura składała się z szeregu okrągłych wgłębień o profilu będącym wycinkiem koła, gdzie promień wgłębienia jest kilkakrotnie większy od jego głębokości. Wyniki badań teoretycznych przedstawiono jako zależności bezwymiarowe, obejmujące stosunek głębokości wgłębienia do jego średnicy, stopień pokrycia powierzchni wgłębieniami (stosunek powierzchni wgłębieni do całkowitej powierzchni), ciśnienie bezwymiarowe oraz parametr uszczelnienia  $\Lambda$ . Parametr uszczelnienia  $\Lambda$  obliczany jest z zależności [160]:

$$\Lambda = \frac{6 \cdot \eta \cdot U \cdot r_p}{p_a \cdot C^2} \quad (7.1)$$

gdzie:

- $\eta$  - lepkość dynamiczna płynu,
- $U$  – prędkość ślizgania,
- $p_a$  – ciśnienie otoczenia,
- $C$  – odległość pomiędzy pierścieniami,
- $r_p$  – średnica wgłębienia.

Szeroko wykorzystywanym i ogólnym sposobem prezentowania wyników badań jest przedstawienie zależności współczynnika tarcia od parametru  $G$ . Parametr  $G$  jest bezwymiarowy i składa się z następujących elementów [97]:

$$G = \frac{\eta \cdot U \cdot \Delta r}{W} \quad (7.2)$$

gdzie:

- $\eta$  – lepkość dynamiczna medium,
- $U$  – prędkość,
- $W$  – siła nośna,
- $\Delta r$  – szerokość bieżni.

Modele teoretyczne charakteryzują się ogólnym podejściem i nie uwzględniają wszystkich czynników wpływających na zachodzące procesy w uszczelnieniach czołowych. W rezultacie bezwzględne wartości uzyskane z tych modeli nie mogą być bezpośrednio porównywane z wynikami eksperymentalnymi. Dlatego też należy wprowadza się miary względne, odnoszące wyniki do stanu uszczelnienia pozbawionego struktur powierzchniowych, przy czym zastosowano dwie miary oceniające efektywność pracy uszczelnienia:

- wskaźnik współczynnika tarcia:

$$\mu_{WD} = \frac{\mu_{DU_i}}{\mu_{DU_0}} \quad (7.3)$$

gdzie:

$\mu_{DU_i}$  – wartość współczynnika tarcia otrzymana w wyniku badania uszczelnienia z wgłębieniami  $U_i$ ,

$\mu_{DU_0}$  – wartość współczynnika tarcia otrzymana w wyniku badania uszczelnienia bez wgłębienia  $U_0$ ,

- wskaźnik wycieku przez uszczelnienie:

$$Q_{WD} = \frac{Q_{DU_i}}{Q_{DU_0}} \quad (7.4)$$

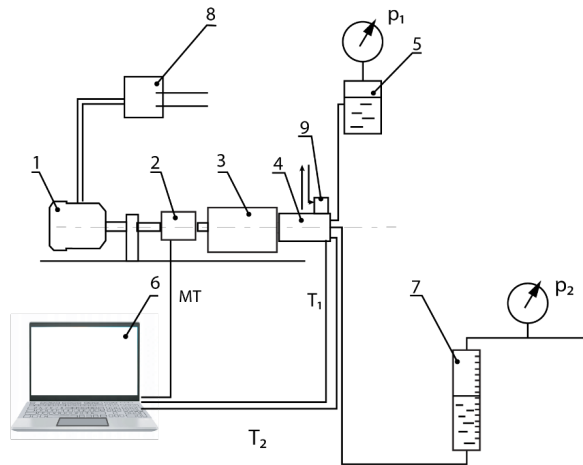
gdzie:

$Q_{DU_i}$  – wartość wycieku przez uszczelnienie otrzymana w wyniku badania uszczelnienia z wgłębieniami  $U_i$ ,

$Q_{DU_0}$  – wartość współczynnika tarcia otrzymana w wyniku badania uszczelnienia bez wgłębienia  $U_0$ .

W zaprezentowanych zależnościach wskaźniki oznaczone jako „ $W$ ” reprezentują miary względne, „ $D$ ” odnoszą się do wartości uzyskanych eksperymentalnie, natomiast „ $M$ ” – do wartości wyliczonych z modeli. Bezpośrednie porównanie wskaźników doświadczalnych i modelowych spełnia kryteria weryfikacji modelu, co potwierdzono we wcześniejszych badaniach. Wartości wskaźników tarcia odniesiono do parametru  $G$ , analogicznego do liczby Stribeck-Hersey, uznawanego za kryterium

podobieństwa uszczelnień czołowych. Ta bezwymiarowa liczba nazywana jest również parametrem obciążenia uszczelnienia. Badania modelowe zostały przeprowadzone na stanowisku badawczym przeznaczonym do badania uszczelnień czołowych znajdującym się w Laboratorium Tribologii Katedry Eksploatacji, Technologii Laserowych i Nanotechnologii. Stanowisko to umożliwia badanie oporów tarcia uszczelnienia, badanie wycieków przez uszczelnienie i badanie jego temperatury pracy. Schemat stanowiska został przedstawiony na rysunku 7.3.



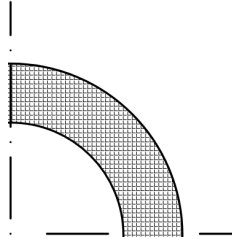
Rys. 7.3. Schemat stanowiska do badania uszczelnień czołowych: 1 – silnik, 2 – momentomierz, 3 – wrzeciono, 4 – komora badawcza, 5 – zbiornik wyrównawczy, 6 – komputer, 7 – miernik wycieków, 8 – falownik, MT – tor pomiaru momentu tarcia,  $T_1$ ,  $T_2$  – tory pomiaru temperatury pierścienia stałego i medium,  $p_1, p_2$  – ciśnienie odpowiednio na wewnętrznym i zewnętrznym promieniu pierścienia uszczelniającego [97]

Wycieki z uszczelnienia mierzono metodą objętościową z dokładnością do 1 ml, korzystając z zamkniętego układu pomiarowego. Do obsługi stanowiska wykorzystano dedykowane oprogramowanie

USZCZEL 1, umożliwiające bieżące śledzenie wyników badań (oporów tarcia oraz temperatur  $T_1$  i  $T_2$ ), ich rejestrację, a także graficzną prezentację przebiegów zmierzonych wielkości w funkcji czasu. Wartości wycieków uzyskane podczas poszczególnych pomiarów odniesiono do wyników referencyjnych, uzyskanych na uszczelnieniu ze ślizgową powierzchnią bez powłoki. Ze względu na niewielkie natężenia wycieków (rzędu kilku ml/h), przyjęto czas pracy uszczelnienia przy wybranych parametrach na poziomie 4 godzin. Każdy cykl pomiarowy powtarzano trzykrotnie. W celu zwiększenia dokładności pomiarów przestrzeń za uszczelnieniem wypełniono wodą, co umożliwiło rejestrowanie tzw. „przepływów powrotnych” (wycieków ujemnych), a zarazem ograniczyło do minimum możliwość odparowania wyciekającego medium. Badane uszczelnienie pracuje w obszarze tarcia mieszane lub z przejściowym z tarcia mieszanego w płynie. Wynika to z zakresu zmienności parametru pracy uszczelnienia.

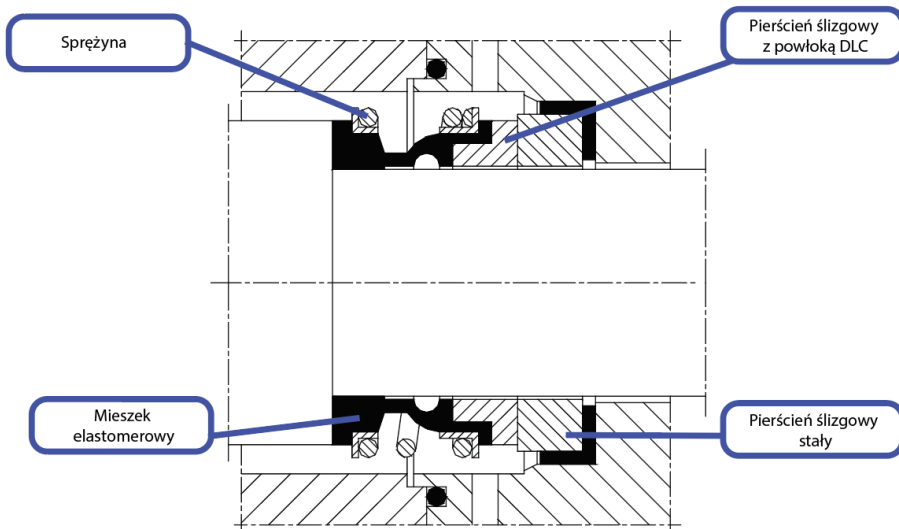
Zaplanowano i wykonano dwa cykle badań. Pierwsze polegało na badaniu oporów tarcia przy wykorzystaniu momentomierza. Została również oszacowana wartość oporów tarcia dla uszczelnienia pomocniczego, a pomiary wykonano dla każdego pierścienia trzykrotnie. Badanie przeprowadzone zgodnie z zasadą stałego docisku odpowiadającemu ciśnieniu w komorze badawczej 0,2 MPa oraz prędkości obrotowych wałka w zakresie 500-5000 obr/min ze skokiem 500 obr/min. W drugim badaniu dokonano pomiaru wycieków przez uszczelnienie. W komorze badawczej zachowano stałe ciśnienie 0,2 MPa, a prędkości obrotowe wałka wynosiły 500, 1500, 3000 oraz 4500 obr/min. Z powodu korzystnych parametrów pracy (ujemnego wycieku) wybrano

kształt tekstury pierścienia uszczelniającego z powłoką DLC przedstawiony na rysunku 7.4.



Rys. 7.4. Kształt tekstury na pierścieniu uszczelniającym

Obiektem badań jest zmodyfikowane uszczelnienie czołowe typu A1 firmy ANGA. Zamienione zostały pierścienie ślizgowe oryginalnie wykonane z materiału SiC na pierścienie wykonane ze stali 100Cr6 z powłoką DLC. Schemat uszczelnienia zaprezentowano na rysunku 7.5.



Rys. 7.5. Uszczelnienie modelowe stosowane w badaniach [97]

## **8. Technologia laserowej mikroobróbki powłok DLC**

Powłoki DLC naniesione zostały przy wykorzystaniu technologii PVD. Proces wytwarzania powłok został zrealizowany w ramach współpracy z przedsiębiorstwem ISKRA Zakład Maszyn i Łożysk Specjalnych Sp. z o.o. znajdującym się w Kielcach przy ulicy Mielczarskiego 43. Następnie zostały one poddane obróbce laserowej w celu wytworzenia na ich powierzchni tekstury. Aby dobrać optymalne parametry tego procesu dokonano analizy wpływu zmiany wybranych parametrów mikroobróbki laserowej (energii impulsu, prędkości mikroobróbki laserowej) na kształt i głębokość rowków zarówno dla lasera TruMicro 5325c jak i dla lasera SPI G3.1 SP20P.

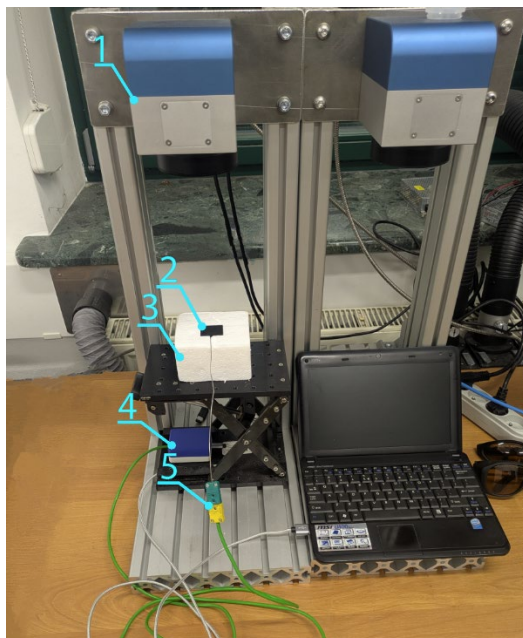
### **8.1. Współczynnik absorpcji powłoki DLC**

Większość prac naukowych dotyczących mikroobróbki laserowej powłok DLC opiera się na zastosowaniu laserów generujących długość fali w paśmie ultrafioletowym [161,162]. W celu weryfikacji sprawności mikroobróbki laserowej przy wykorzystaniu lasera generującego długość fali w paśmie podczerwieni (1064 nm) przeprowadzono eksperyment mający na celu wyznaczenie współczynnika absorpcji emitowanej fali elektromagnetycznej na powłoce DLC. W tabeli 8.1 przedstawiono porównanie wartości mocy zadanej lasera włóknowego o mocy maksymalnej 40 W, generującego wiązkę o długości fali 1064 nm, czyli takiej samej jak laser włóknowy SPI G3.1 SP20. Zakres mocy zadanej wynosił od 10 do 40 W.

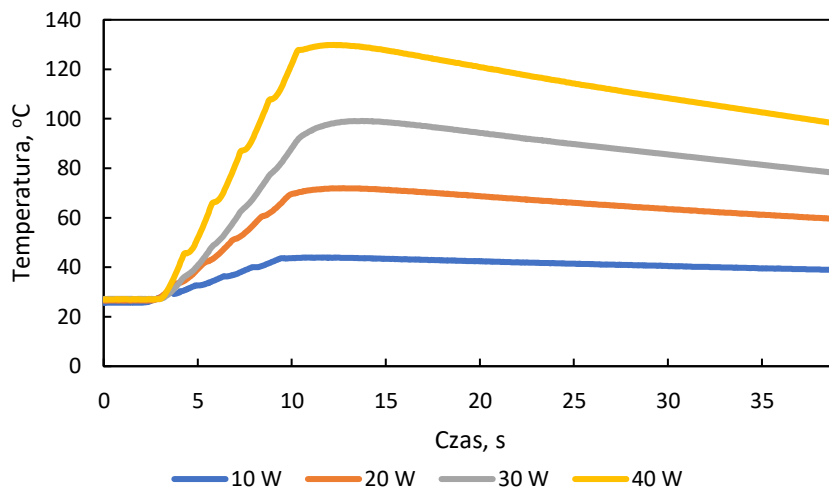
Tabela 8.1. Różnica pomiędzy mocą promieniowania laserowego zadaną a mocą zmierzoną

<b>Moc zadana, W</b>	<b>Moc zmierzona, W</b>	<b>Różnica, %</b>
10	11	5
20	22	6,3
30	32	7,5
40	43	7,5

Zmierzone wartości mocy nieznacznie różnią się od parametrów zadanych. Warte uwagi jest zwiększająca się różnica w wartości mocy zadanej przez oprogramowanie od wartości odczytanej z miernika mocy, które wzrasta wraz ze wzrostem mocy promieniowania lasera. Przy zadanej mocy 10 W wartość mocy zmierzonej wynosiła o 5 % więcej, a przy 30 W i 40 W różnica wynosiła 7,5%. Do zbadania absorpcyjności powłoki DLC wykorzystano termoparę typu K współpracującą z przetwornikiem termometrycznym typu MAX6675. Próbką została umieszczona w bloku izolowanym termicznie. Przetwornik połączony jest z układem do przesyłania danych zbudowanym w oparciu o mikrokontroler firmy Atmel wykorzystujący magistralę szeregową (rys. 8.1). Na środku powierzchni jednego z boków próbki został wywiercony otwór umożliwiający instalację termopary. Następnie przy pomocy rozogniskowanej wiązki promieniowania laserowego o regulowanej mocy 10 W, 20 W, 30 W oraz 40 W dokonano podgrzewania próbki przez 40 s, a następnie pozostawiono ją na stanowisku, by ochłodziła się samoczynnie. Czas próbkowania wynosił 500 ms. W celu porównawczym te same parametry badania zostały zastosowane do próbek o identycznych wymiarach wykonanych ze stali 4H13 i 100Cr6. Przebieg zmian temperatury próbki z powłoką DLC w zależności od mocy wiązki laserowej przedstawia rysunek 8.2.



Rys. 8.1. Stanowisko do badania absorpcji:  
 1 – głowica skaningowa lasera, 2 – próbka z powłoką DLC, 3 – blok izolowany termicznie,  
 4 – mikrokontroler, 5 – termopara



Rys. 8.2. Przebieg zmian temperatury próbki z powłoką DLC w zależności od mocy wiązki laserowej

Do badania wykorzystana została termopara płaszczowa typu K o klasie dokładności 1 wg. [163] i średnicy przewodu 0,35 mm. Jej zakres temperatur wynosi 0 - 800°C. Wykorzystując dane z termopary w czasie badania został wyliczony przyrost temperatury próbki. Ze względu na niewielki stosunek grubości powłoki DLC do grubości podłoża ze stali 4H13, wartość ciepła właściwego powłoki DLC została pominięta w obliczeniach. Ciepło właściwe dla stali 4H13 wynosi 460 J/kg·K. Masy badanych próbek wynosiły odpowiednio: 22,5225 g, 22,5227 g, 22,5224 g i 22,5228 g, a objętość każdej próbki wynosiła 2,25 cm<sup>3</sup>. Znajdowały się one w stanie równowagi termicznej. Przekształcając odpowiednio wzór (8.1) można obliczyć, ile energii przyjęła próbka w ciągu badania (8.2) [164].

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (8.1)$$

gdzie:

$Q$  – ciepło (ilość energii),

$m$  – masa,

$c$  – ciepło właściwe,

$\Delta T$  – zmiana temperatury.

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (8.2)$$

Znając moc oraz czas trwania badania można wyliczyć, ile energii zostało wygenerowane przez laser:

$$E_c = t \cdot P \quad (8.3)$$

gdzie:

$E_c$  – całkowita energia wygenerowana,

$t$  – czas trwania badania,

$P$  – moc promieniowania laserowego.

By wyznaczyć współczynnik absorpcji wykorzystano zależność łączącą parametry obróbki laserowej z temperaturą powierzchni, przy założeniu, że wszystkie stałe nie zależą od temperatury [165]:

$$\Delta T_s(z) = \sqrt{\frac{2}{e}} \cdot \frac{2AP\kappa}{\pi\nu\lambda d(z+z_0)} \quad (8.4)$$

gdzie:

$\Delta T_s(z)$  – temperatura powierzchni,

$A$  – współczynnik absorpcji,

$P$  – moc promieniowania laserowego,

$\kappa$  – dyfuzyjność cieplna  $\kappa=1,13 \cdot 10^{-5}$ ,

$\lambda$  - współczynnik przewodności cieplnej,

$\nu$  - prędkość liniowa mikroobróbki laserowej,

$d$  – średnica wiązki laserowej,

$z$  – głębokość, na której obliczana jest temperatura,

$z_0$  – pozorna głębokość źródła ciepła — czyli odległość od powierzchni, na której zakłada się, że energia cieplna zaczyna się rozchodzić, obliczana z zależności:

$$z_0 = \sqrt{\frac{\kappa d}{2e\nu}} \quad (8.5)$$

Temperaturę powierzchni pod wiązką (powierzchni bezpośrednio grzanej) znaleźć można wykorzystując warunek  $\Delta T_s(z=0)$ :

$$\Delta T_s(0) = \frac{4AP}{\pi\lambda} \sqrt{\frac{\kappa}{\nu d^3}} \quad (8.6)$$

Współczynnik absorpcji (8.7) jest stosunkiem faktycznie zaabsorbowanej energii przez badaną próbkę do energii wygenerowanej przez promieniowanie laserowe. Znając moc lasera oraz stałe materiałowe oraz ilość wygenerowanej i zaabsorbowanej energii przez materiał, wyliczony został współczynnik absorpcji  $A_0$  dla powłoki DLC. Wyniki zostały zaprezentowane w tabeli 8.2.

$$A_0 = \frac{\Delta T_s(0)\pi\lambda}{4P} \sqrt{\frac{\nu d^3}{\kappa}} \quad (8.7)$$

Tabela 8.2. Współczynnik absorpcji powłok i stali 100Cr6 i stali 4H13 w zależności od mocy oraz temperatury

Lp.	Moc, W	Temperatura, K	Współczynnik absorpcji		
			Powłoka DLC	Stal 4H13	Stal 100Cr6
1	11	18,39	0,61	0,41	0,45
2	22	45,48	0,62	0,43	0,45
3	32	71,99	0,64	0,44	0,46
4	44	102,92	0,68	0,44	0,46
<b>Wartość średnia</b>			<b>0,64 ± 0,03</b>	<b>0,43 ± 0,01</b>	<b>0,46 ± 0,01</b>

Z analizy tabeli 8.2 wynika, że współczynnik absorpcji nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem mocy lasera. Jego uśredniona wartość dla powłoki DLC wynosi  $0,64 \pm 0,03$ . Współczynnik absorpcji dla powłoki DLC był wyższy w odniesieniu do próbek wykonanych ze stali 4H13 (o około 33%) i stali 100Cr6 (o około 29%). Uśredniona wartość współczynnika absorpcji dla stali 4H13 wynosiła  $0,43 \pm 0,01$ , natomiast dla stali 100Cr6 wynosiła  $0,46 \pm 0,01$ .

## 8.2. Dobór parametrów procesu tekstutowania laserowego

Nalóżone powłoki DLC poddano procesowi mikroobróbki laserowej stosując gęstości mocy od najmniejszych niepowodujących dostrzegalnych zmian w powłoce do większych powodujących usunięcie powłoki. Istotnym parametrem obróbki jest czas trwania impulsu wiązki oraz fluencja. Od nich zależy, jaki proces będzie oddziaływał na materiał. Wysoka intensywność promieniowania, duża energia impulsu oraz jego krótki czas oddziaływania inicjują zjawisko absorpcji wielofotonowej – wiele fotonów przekazuje energię jednemu elektronowi podłoża. Dlatego mikroobróbka laserowa jest odpowiednią metodą strukturyzacji powłok DLC. Usunięcie materiału w miejscu oddziaływania wiązki następuje natychmiast z pominięciem jego termicznego stopienia (topienie nietermiczne). Aby proces ten miał miejsce potrzebna jest wysoka fluencja wiązki (gęstość powierzchniowa energii wiązki laserowej). Do mikroobróbki powłok DLC bez ich znacznej zmiany strukturalnej fluencja promieniowania laserowego powinna być wyższa niż  $0,32 \text{ J/cm}^2$  [166–169]. W przeciwnym przypadku następuje wolne podnoszenie temperatury materiału, zwiększenie się strefy wpływu ciepła, osłabienie wiązań chemicznych i grafityzację powłoki (konwersję wiązań  $sp^3$  do  $sp^2$ ) [22–24,167].

### Dobór parametrów tekstutowania laserem TruMicro 5325c

Aby wyznaczyć obszar oddziaływania wiązki pikosekundowego lasera TruMicro 5325c, a także charakterystykę jej zmienności, wykorzystany został analizator Koherent UV-PICO10. Została wyznaczona odległość robocza głowicy od materiału, pozwalająca na uzyskanie najmniejszej

średnicy plamki lasera. W celu odnalezienia optymalnych parametrów teksturowania laserowego dla wybranej powłoki przeprowadzony został eksperyment. Polegał on na ocenie oddziaływania impulsów lasera na powierzchnię powłoki przy różnych prędkościach mikroobróbki laserowej oraz przy stałej częstotliwości impulsów i mocy. Wykonano 5 powtórzeń dla każdej z 14 prędkości liniowych mikroobróbki laserowej. Ocenę jakości i ostateczny dobór parametrów, dokonano przez obserwację śladu oddziaływania wiązki lasera. Ocenę geometrii zrealizowano przy wykorzystaniu oprogramowania Mountains 8 do topografii powierzchni. W ocenie wzięto pod uwagę:

- głębokość rowka,
- obecność i kształt wypłytki,
- kształt rowka.

Do obliczenia fluencji promieniowania laserowego wykorzystano zależność [98]:

$$P_{sr} = \frac{P}{\text{dzietnik impulsów}}$$

$$I_e = \frac{P_{sr}}{f} \cdot 1000 \quad (8.4)$$

$$I_o = \frac{v}{f} \quad (8.5)$$

$$L_n = \frac{\varnothing_L}{I_o} \quad (8.6)$$

$$F = \frac{I_e \cdot 10^{-6}}{A_L \cdot 10^{-8}} \cdot 1 - \frac{I_o}{\varnothing_L} \quad (8.7)$$

gdzie:

$v$  – prędkość liniowa mikroobróbki laserowej,

$P_{sr}$  – średnia moc promieniowania laserowego,

$f$  – częstotliwość impulsów laserowych,

$I_e$  – energia pojedynczego impulsu,

$I_o$  – odległość pomiędzy środkami impulsów w ciągu,

$L_n$  – ilość impulsów przypadających na każdy punkt obrabianego materiału,

$F$  – fluencja promieniowania laserowego,

$\varnothing_L$  – średnica plamki wiązki laserowej w skupieniu,

$A_L$  – obszar oddziaływania skupionej wiązki laserowej.

Zarówno prędkość liniowa mikroobróbki  $v$ , moc lasera  $P$  i jego częstotliwość impulsów  $f$  są wartościami dobieranymi, natomiast średnia moc promieniowania laserowego  $P_{sr}$ , energia pojedynczego impulsu  $I_e$ , odległość między środkami impulsów w ciągu  $I_o$ , ilość impulsów przypadających na każdy punkt obrabianego materiału  $L_n$  oraz fluencja promieniowania laserowego  $F$  są wartościami wyliczonymi według zadanych wzorów. Korzystając z pracy [98] wyznaczono średnicę plamki laserowej w skupieniu  $\varnothing_L$  – 18,2  $\mu\text{m}$ , a obszar oddziaływania skupionej wiązki laserowej  $A_L$  według zależności (8.9) zgodnie ze specyfikacją lasera TruMicro 5325c [170]:

$$A_L = \frac{\pi}{4} \cdot \varnothing_L^2 = 259,2 \quad (8.9)$$

W celu doboru optymalnych parametrów procesu teksturowania laserowego przeprowadzone zostały próbne przejścia wiązki laserowej ze skrajnymi parametrami (maksymalną i minimalną mocą, maksymalną i minimalną częstotliwością oraz wysoką prędkością mikroobróbki laserowej do 1500 mm/s) w celu ustalenia zakresu parametrów, dla których mikroobróbka laserowa może być realizowana. Do badań wykorzystano następujące parametry mikroobróbki laserowej:

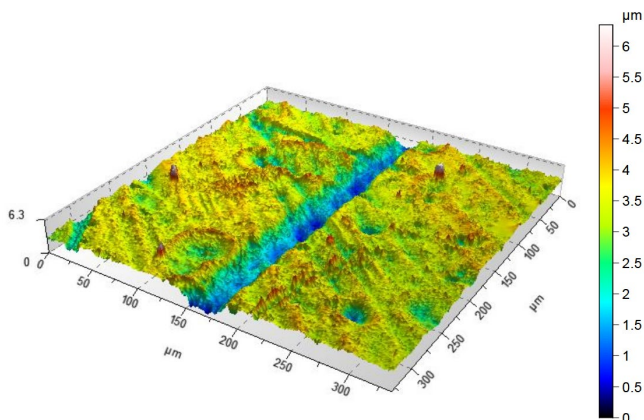
- 70% mocy lasera – nastawowa moc wynosząca 3,5 W,
- częstotliwość – 66,6 kHz,
- średnica plamki laserowej w skupieniu – 18,2  $\mu\text{m}$ .

Przy wykorzystaniu mikroskopu optycznego Talysurf dokonana została ocena topografii powierzchni – identyfikacja głębokości i kształtu rowków. Parametry mikroobróbki laserowej zostały przedstawione w tabeli 8.3.

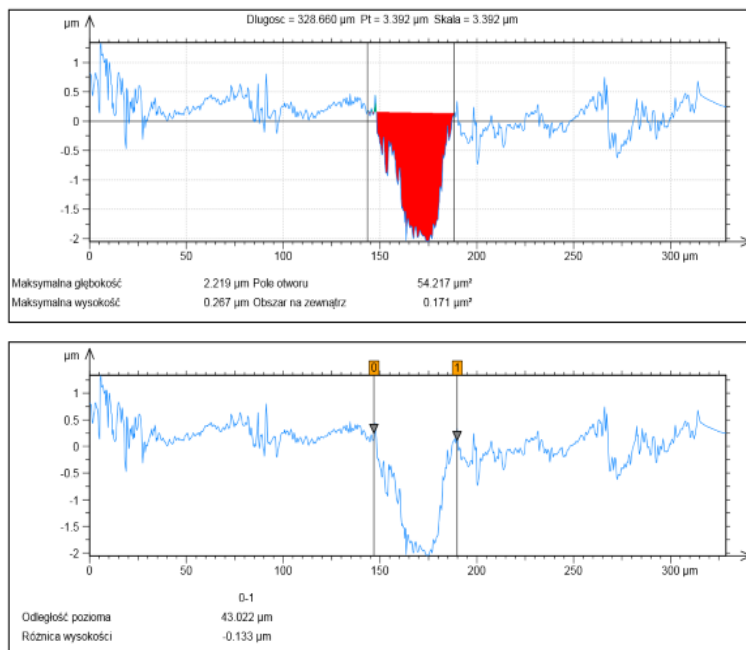
Tabela 8.3. Dobór parametrów pracy lasera TruMicro 5325c [89]

Lp.	v, mm/s	P, W	F, kHz	P <sub>sr</sub> , W	I <sub>o</sub> , $\mu\text{m}$	F, J/cm <sup>2</sup>	Maksymalna głębokość, $\mu\text{m}$	Pole otworu, $\mu\text{m}^2$	Odległość pozioma, $\mu\text{m}$
1	85	3,5	66,66	0,58	1,28	3,14	2,54 $\pm 0,124$	83,051 $\pm 2,271$	55,941 $\pm 3,561$
2	90	3,5	66,66	0,58	1,35	3,13	3,331 $\pm 0,258$	93,975 $\pm 2,570$	48,190 $\pm 2,022$
3	95	3,5	66,66	0,58	1,43	3,11	3,068 $\pm 0,204$	91,693 $\pm 2,951$	48,190 $\pm 3,105$
4	100	3,5	66,66	0,58	1,50	3,10	3,493 $\pm 0,209$	132,308 $\pm 5,422$	48,190 $\pm 2,264$
5	105	3,5	66,66	0,58	1,58	3,08	2,721 $\pm 0,103$	66,113 $\pm 2,46$	48,190 $\pm 2,055$
6	110	3,5	66,66	0,58	1,65	3,07	2,219 $\pm 0,084$	54,217 $\pm 1,721$	43,022 $\pm 3,354$
7	115	3,5	66,66	0,58	1,73	3,06	2,714 $\pm 0,089$	79,329 $\pm 3,534$	67,759 $\pm 5,331$
8	120	3,5	66,66	0,58	1,80	3,04	2,838 $\pm 0,208$	46,727 $\pm 1,200$	55,885 $\pm 4,042$
9	125	3,5	66,66	0,58	1,88	3,03	2,919 $\pm 0,175$	59,424 $\pm 1,880$	43,130 $\pm 2,251$
10	130	3,5	66,66	0,58	1,95	3,01	2,595 $\pm 0,170$	50,224 $\pm 1,749$	35,116 $\pm 1,540$
11	135	3,5	66,66	0,58	2,03	3,00	2,724 $\pm 0,085$	55,680 $\pm 2,138$	56,892 $\pm 3,830$
12	140	3,5	66,66	0,58	2,10	2,99	2,315 $\pm 0,182$	42,193 $\pm 2,172$	31,666 $\pm 1,821$
13	145	3,5	66,66	0,58	2,18	2,97	2,547 $\pm 0,182$	50,034 $\pm 1,404$	42,954 $\pm 1,932$
14	150	3,5	66,66	0,58	2,25	2,96	3,39 $\pm 0,138$	68,69 $\pm 2,791$	37,383 $\pm 2,243$

Topografia powierzchni i profil geometrii powierzchni wybranej próbki nr 6 zaprezentowane zostały na rysunkach 8.3 i 8.4.



Rys. 8.3. Topografia powierzchni próbki nr 6



Rys. 8.4. Profil geometrii powierzchni próbki nr 6 [89]

Biorąc pod uwagę wyniki badań z optycznej maszyny pomiarowej, wybrano parametry mikroobróbki nr 6, przy których maksymalna głębokość rowka wyniosła 2,219  $\mu\text{m}$ , a odległość pozioma 43,022  $\mu\text{m}$ . Pomiary z użyciem przyrządu optycznego Talysurf pozwoliły na analizę rowka wykonanego w procesie mikroobróbki laserowej (rys. 8.3 i 8.4).

### **Dobór parametrów pracy lasera włóknowego SPI G3.1 SP20P**

Pierwszym etapem doboru optymalnych parametrów mikroobróbki laserowej przy wykorzystaniu lasera włóknowego było wyznaczenie odległości roboczej głowicy od materiału. Pozwoliło to na uzyskanie najmniejszej średnicy plamki lasera. Aby wyznaczyć obszar oddziaływania wiązki wykorzystano zależność [171]:

$$\varnothing_L = \frac{4\lambda f_o M^2}{\pi D} \quad (8.10)$$

gdzie:

$\varnothing_L$  – średnica wiązki laserowej w skupieniu,

$M^2$  – jakość wiązki – 1,3,

$\lambda$  – długość fali,

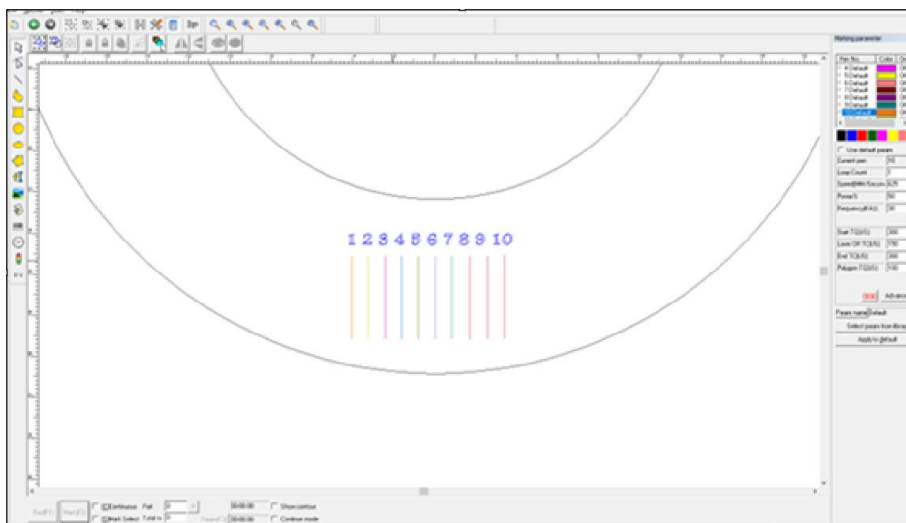
$f_o$  – ogniskowa soczewki skupiającej – 160 mm,

$D$  – średnica wiązki wchodzącej na powierzchnię soczewki – 10 mm.

Średnica wiązki w skupieniu wynosiła 28,19  $\mu\text{m}$ . Wykorzystując zależność 8.10 wyliczony został obszar oddziaływania skupionej wiązki dla lasera SPI:

$$A_L = \frac{\pi}{4} \cdot \varnothing_L^2 = 624,1 \quad (8.11)$$

Oddziaływanie impulsu lasera włóknowego SPI o takiej samej energii jak w przypadku lasera TruMicro 5325c ( $8,75 \mu\text{J}$ ) nie spowodowało istotnego wpływu na powierzchnię próbki z powłoką DLC i ubytku masy ablacyjnej. Związane jest to zależnością absorpcji powłoki DLC od długości fali promieniowania – absorpcja ta jest wyższa dla długości fali w paśmie ultrafioletu niż dla podczerwieni [172]. Od energii impulsu wynoszącej  $32 \mu\text{J}$  badanie powierzchni pod mikroskopem optycznym wykazało pojawienie się wgłębienia. Zadanie energii impulsu większej niż  $128 \mu\text{J}$  powodowało całkowite usunięcie powłoki w związku z tym uśredniono wartość energii impulsu do  $80 \mu\text{J}$  i przy stałej mocy i częstotliwości dobierano prędkość liniową. Do określenia parametrów mikroobróbki powłoki DLC wykorzystane zostało oprogramowanie EzCAD [173]. Interfejs oraz program wykorzystany do doboru parametrów procesu przedstawia rysunek 8.5.



Rys. 8.5. Dobór parametrów pracy lasera SPI przy wykorzystaniu oprogramowania EzCad

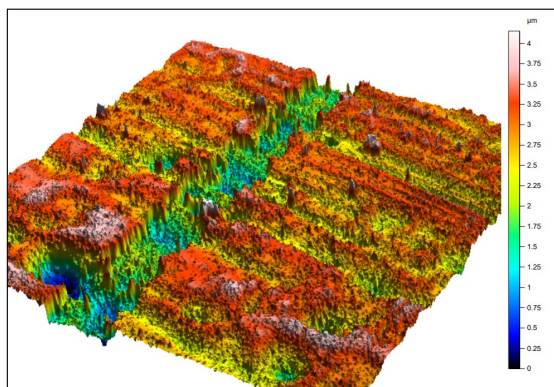
Reasumując wymagana energia impulsu dla lasera SPI była prawie 10-krotnie wyższa w porównaniu do lasera generującego długość fali w paśmie UV. Badania były realizowane dla jednego przejścia wiązki lasera. Następnie wytworzone rowki zostały poddane analizie kształtu i głębokości, podobnie jak w przypadku lasera TruMicro 5325c.

Przy stałej energii impulsu wynoszącej 80  $\mu\text{J}$ , badaną zmienną była prędkość liniowa mikroobróbki laserowej wynosząca od 400 mm/s do 625 mm/s. Dla każdego zestawu parametrów wykonano 5 pomiarów. W tabeli 8.4 przedstawiono parametry mikroobróbki laserowej oraz wynikową powierzchnię wykonanych rowków.

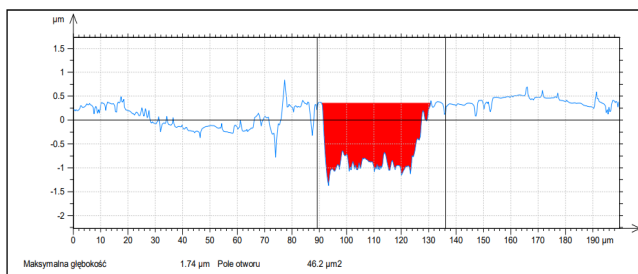
Tabela 8.4. Parametry mikroobróbki laserowej przy wykorzystaniu lasera SPI

Lp.	v, mm/s	P, W	f, kHz	Pśr, W	Ie, $\mu\text{J}$	f, $\text{J}/\text{cm}^2$	Maksymalna głębokość, $\mu\text{m}$	Pole otworu, $\mu\text{m}^2$	Odległość pozioma, $\mu\text{m}$
1	400	10	30	2,40	80	3,72	2,62 $\pm 0,128$	83,051 $\pm 1,731$	55,941 $\pm 3,612$
2	425	10	30	2,40	80	3,35	3,45 $\pm 0,267$	93,975 $\pm 5,532$	48,19 $\pm 2,20$
3	450	10	30	2,40	80	2,97	3,12 $\pm 0,208$	91,693 $\pm 4,894$	48,19 $\pm 2,49$
4	475	10	30	2,40	80	2,59	3,54 $\pm 0,212$	132,308 $\pm 3,771$	48,19 $\pm 2,631$
5	<b>500</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>2,40</b>	<b>80</b>	<b>2,21</b>	<b>1,74</b> <b><math>\pm 0,066</math></b>	<b>46,209</b> <b><math>\pm 1,272</math></b>	<b>48,19</b> <b><math>\pm 2,811</math></b>
6	525	10	30	2,40	80	1,83	2,28 $\pm 0,086$	54,217 $\pm 1,485$	43,022 $\pm 3,072$
7	550	10	30	2,40	80	1,45	1,95 $\pm 0,064$	79,329 $\pm 2,551$	67,759 $\pm 3,255$
8	575	10	30	2,40	80	1,07	1,91 $\pm 0,140$	46,727 $\pm 1,922$	55,885 $\pm 3,384$
9	600	10	30	2,40	80	0,69	1,92 $\pm 0,115$	59,424 $\pm 2,221$	43,13 $\pm 2,755$
10	625	10	30	2,40	80	0,31	1,98 $\pm 0,129$	50,224 $\pm 1,594$	35,116 $\pm 1,474$

Spośród wybranych parametrów mikroobróbki najmniejszą głębokość rowka odnotowano dla zestawu parametrów nr 5. Topografię powierzchni próbki po przejściu wiązki laserowej przedstawiają rysunki 8.6 i 8.7.



Rys. 8.6. Topografia powierzchni powłoki DLC po przejściu wiązki laserowej z parametrami mikroobróbki laserowej nr 5



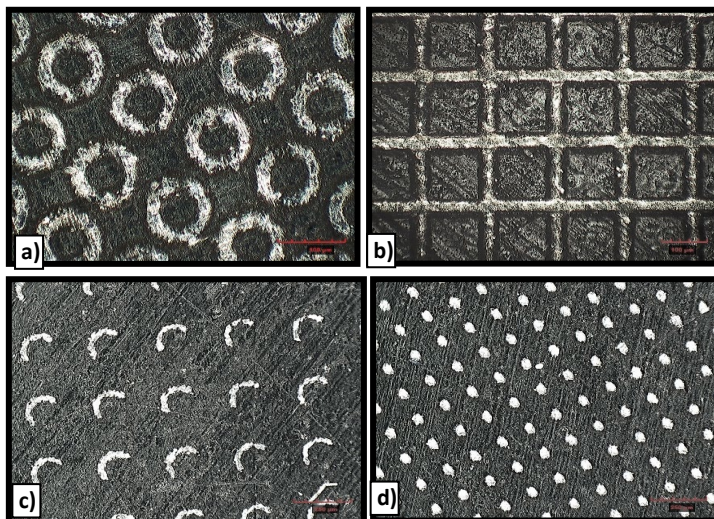
Rys. 8.7. Maksymalna głębokość rowka w powłoce DLC po przejściu wiązki laserowej z parametrami mikroobróbki laserowej nr 5

Z przeprowadzonych badań wynika, że stosując mikroobróbkę laserem SPI z odpowiednimi parametrami pracy, można uzyskać znacznie mniejszą głębokość tekstury na powłoce DLC, niż w przypadku lasera UV. Jak wynika z rysunku 8.7, głębokość rowka wynosi maksymalnie 1,74 µm, co oznacza,

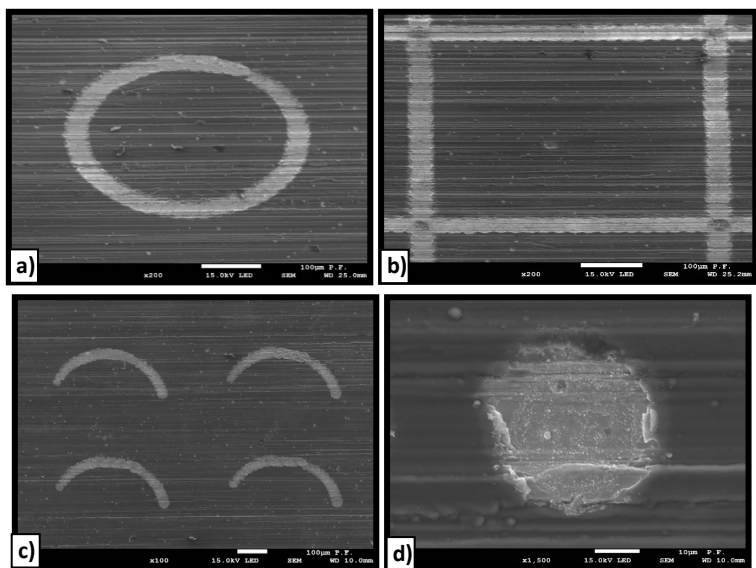
że głębokość rowka jest mniejsza niż grubość powłoki, która zawiera się na poziomie ok. 4,2  $\mu\text{m}$ .

### 8.3. Dobór kształtu tekstury

Dobór odpowiednich parametrów procesu teksturowania laserowego ukierunkowany jest na kształt profilu tekstury, głównie jej szerokości i głębokości. Do badania stworzono sześć rodzajów tekstur zaprojektowanych za pomocą oprogramowania CAD. Fotografie tekstur wytworzonych laserem TruMicro 5325c zostały przedstawione na rysunku 8.8. Fotografie wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego Hirox KH-8700. Fotografie tekstur wytworzonych laserem SPI przedstawione zostały na rysunku 8.9. Fotografie wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM 7100F.



Rys. 8.8. Kształty tekstury wytworzone przy użyciu lasera TruMicro 5325c:  
a) okręgi, b) siatka, c) półokręgi, d) punkty



Rys. 8.9. Kształty tekstury wytworzone przy użyciu lasera SPI G3.1:  
a) okręgi, b) siatka, c) półokręgi, d) punkty

Po procesie mikroobróbki laserowej wykonanej przy użyciu laserów TruMicro 5325c i SPI G3.1 SP20P, próbki zostały poddane analizie za pomocą mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Do określenia geometrii wytworzonych mikrowgłębień wykorzystany został profilometr optyczny Talysurf wyprodukowany przez firmę Taylor Hobson. Do pomiaru wykorzystuje on metodę koherentnej interferometrii korelacyjnej o rozdzielczości 0,01 nm i zakresie 2,2 mm. Każda próbka została zbadana pod kątem głębokości tekstury oraz objętości usuniętego w procesie ablacji laserowej materiału. Zarówno w przypadku próbek wykonanych przy użyciu lasera TruMicro 5325c oraz SPI G3.1 SP20 najwyższą precyzję oraz równomierność głębokości rowków odnotowano dla kształtów ortogonalnych – siatki. Ponadto, odnotowano wysoką jakość odwzorowania tekstury w kształcie punktów. Punkty wytworzone zostały na

powierzchni powłoki DLC poprzez dobór odpowiednio wysokiej prędkości liniowej mikroobróbki laserowej oraz zadanie odpowiedniej częstotliwości w taki sposób by laser pracujący w trybie impulsowym wytworzył równomierną teksturę. Dzięki regularnemu wzorowi w formie siatki na powierzchni, może nastąpić równomierne rozłożenie warstwy smarnej oraz zredukowanie współczynnika tarcia podczas pracy uszczelnienia. Tego rodzaju mikrotekstura przyczynić się może również do zwiększenia odporności na zatarcie oraz odporności na zużycie ściernie, co ma szczególne znaczenie w warunkach eksploatacji pierścieni uszczelnień czołowych. Możliwe jest uzyskanie uszczelnienia, które cechuje się dużą trwałością i niezawodnością, co w efekcie prowadzi do wydłużenia trwałości eksploatacyjnej całego systemu tribologicznego.

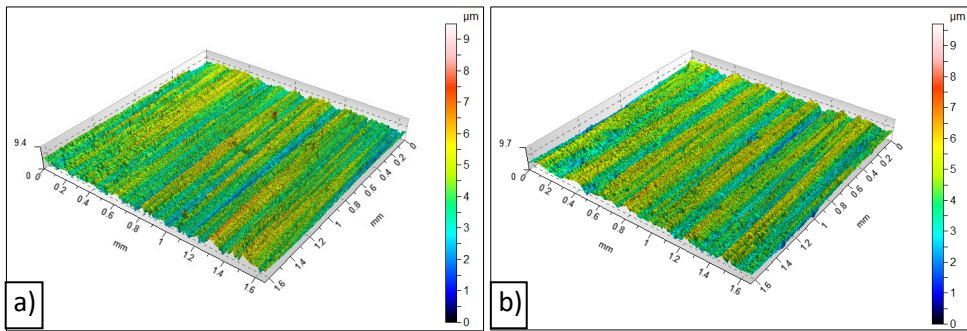
## **9. Wyniki badań i dyskusja**

W rozdziale przedstawione zostały wyniki badań próbek z powłokami DLC, które zostały poddane mikroobróbce przy użyciu lasera włóknowego SPI G3.1 SP20P. Badania morfologii przeprowadzono w celu określenia składu chemicznego badanej próbki, jak i również określenia grubości nałożonej na podłoże powłoki. Badania tribologiczne przeprowadzono w celu określenia rodzaju tarcia, wartości współczynnika tarcia współpracujących ze sobą materiałów, a także w celu sprawdzenia ich odporności na zużycie. Zbadano wpływ procesu mikroobróbki laserowej na powłokę DLC. Próbki poddano również badaniom mającym na celu określenie ich właściwości eksploatacyjnych: badaniom mikro i nanotwardości, pomiarom przyczepności, badaniom swobodnej energii powierzchniowej i kąta zwilżania oraz badaniom wpływu teksturowania powierzchni pierścieni uszczelnień czołowych.

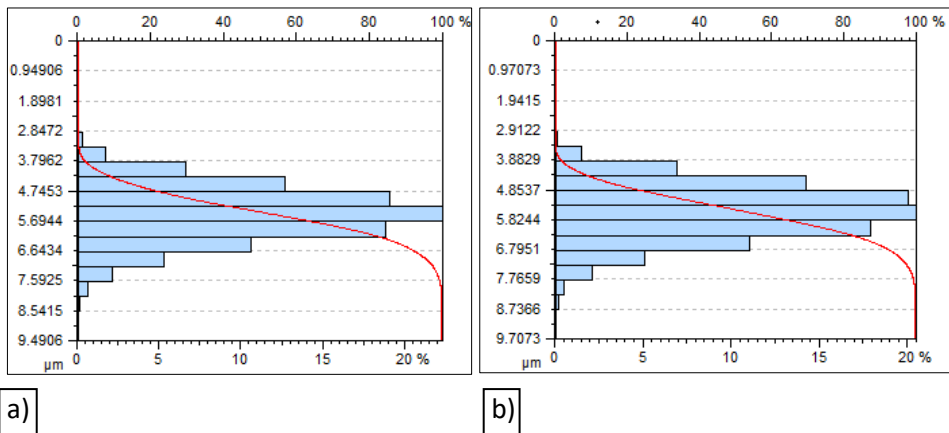
### **9.1. Struktura geometryczna powierzchni**

Powłoki DLC są materiałami o unikalnych właściwościach, takich jak wysoka twardość, niski współczynnik tarcia, odporność na zużycie oraz biokompatybilność. Chropowatość powierzchni powłok DLC odgrywa kluczową rolę w ich zastosowaniach, wpływając na właściwości tribologiczne oraz interakcje z innymi materiałami. Amorficzna struktura oznacza brak granic ziaren, co sprawia, że powłoki DLC cechują się niską chropowatością powierzchni. Badania struktury geometrycznej powierzchni (SGP) zostały zrealizowane przy wykorzystaniu systemu pomiarowego

Talysurf CCI firmy Taylor Hobson. Do analizy zastosowano filtr S ( $\lambda_s$ ) typu Gaussowskiego o wartości  $2,5 \mu\text{m}$  oraz filtr L ( $\lambda_c$ ) typu Gaussowskiego o wartości  $0,25 \text{ mm}$ . Rysunek 9.1 przedstawia przykładowe obrazy izometryczne struktury geometrycznej powierzchni S-L (chropowatości) powłok DLC, natomiast rysunek 9.2 przedstawia rozkład rzędnych z krzywymi nośności powłok DLC dla powierzchni S-L (chropowatości).



Rys. 9.1. Obrazy izometryczne powierzchni S-L (chropowatości) powłoki DLC na podłożu ze stali: a) 4H13, b) 100Cr6



Rys. 9.2. Rozkład rzędnych i krzywe nośności powierzchni S-L (chropowatości) powłok: a) DLC/4H13, b) DLC/100Cr6

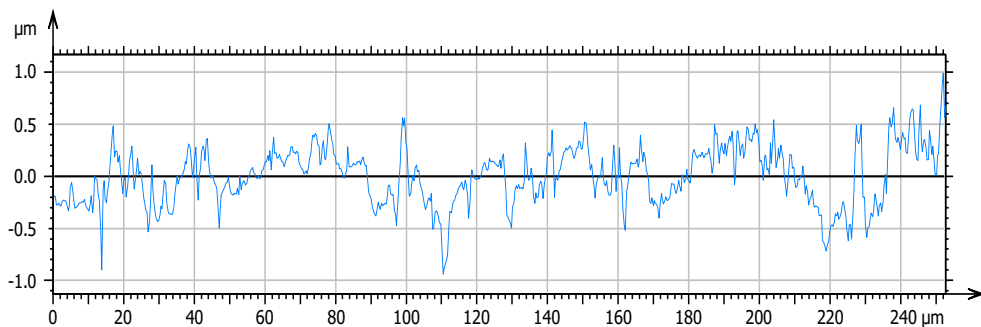
Tabela 9.1 przedstawia zestawienie uśrednionych parametrów opisujących strukturę geometryczną powierzchni dla powłok DLC naniesionych na dwa różne rodzaje stali: 4H13 oraz 100Cr6. Parametry SGP obliczono z 30 pomiarów. Wartość średniego kwadratowego odchylenia wysokości powierzchni ( $Sq$ ) jest nieznacznie wyższa dla powłoki DLC na stali 100Cr6 w porównaniu do powłoki DLC na stali 4H13, co świadczy o większym rozrzucie wysokości na powierzchni w porównaniu do powłoki na stali 4H13. Ujemne wartości skośności ( $Ssk$ ) dla obu próbek oznaczają, że powierzchnie cechują się przewagą zagłębień nad wystającymi wzniesieniami (nierówności ponad płaszczyznę średnią). Tego typu mikrostruktura może sprzyjać efektowi mikrozasobnikowemu, co jest korzystne w zastosowaniach tribologicznych.

Wysokie wartości współczynnika nachylenia powierzchni – kurtozy ( $Sku$ ) uzyskano dla wszystkich badanych powłok świadczą o małym rozproszeniu rzędnych powierzchni. Parametry takie jak najwyższe wzniesienie ( $Sp$ ) i najniższe wgłębienie ( $Sv$ ) pozostają zbliżone dla obu analizowanych powłok co oznacza, że topografia powierzchni pod względem ekstremów jest porównywalna. Średnia arytmetyczna wysokość powierzchni również jest większa dla powłoki DLC na stali 100Cr6 ( $Sa = 0,32 \mu\text{m}$ ), niż dla powłoki DLC na stali 4H13 ( $Sa = 0,28$ ) co potwierdza jej nieznacznie wyższą chropowatość. W przypadku próbek ze stali 4H13 i stali 100Cr6 wykonano po 10 pomiarów SGP. Próbki ze stali 4H13 miały średnią wartość arytmetycznego odchylenia profilu chropowatości  $Sa$  rzędu  $0,6112 \mu\text{m}$  z odchyleniem standardowym wynoszącym  $0,0314 \mu\text{m}$ , a próbki ze stali 100Cr6 posiadały parametr  $Sa$  wynoszący  $0,5148 \mu\text{m}$  z odchyleniem standardowym wynoszącym  $0,0536 \mu\text{m}$ .

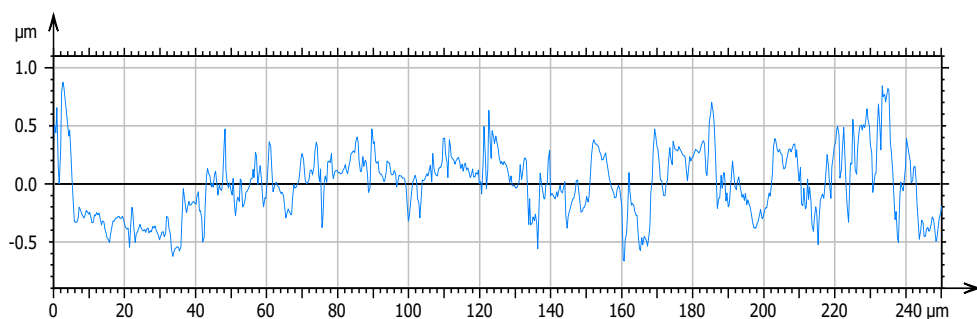
Tabela 9.1. Uśrednione wartości parametrów struktury geometrycznej powierzchni S-L (chropowości)

Parametry SGP	Powłoka			
	DLC/4H13	Odchylenie standardowe	DLC/100Cr6	Odchylenie standardowe
Sq, $\mu\text{m}$	0,362	0,03	0,4182	0,04
Ssk	-0,2753	0,03	-0,3498	0,04
Sku	4,672	0,30	4,185	0,35
Sp, $\mu\text{m}$	2,279	0,20	2,127	0,22
Sv, $\mu\text{m}$	2,386	0,25	2,441	0,27
Sz, $\mu\text{m}$	4,665	0,35	4,567	0,38
Sa, $\mu\text{m}$	0,2782	0,0218	0,3233	0,0302

W przypadku próbek ze stali 4H13 i stali 100Cr6 wykonano po 10 pomiarów chropowości powierzchni. Próbki ze stali 4H13 miały parametr chropowości Ra rzędu 0,4841  $\mu\text{m}$  przy odchyleniu standardowym wynoszącym 0,0489  $\mu\text{m}$ , a próbki ze stali 100Cr6 posiadały parametr chropowości Ra = 0,4925  $\mu\text{m}$  przy odchyleniu standardowym wynoszącym 0,0383  $\mu\text{m}$ . Rysunki 9.3 i 9.4 przedstawiają przykładowe profile chropowości powierzchni dla powłoki DLC nałożonej na podłoża ze stali 4H13 i ze stali 100Cr6. W tabeli 9.2 zestawiono uśrednione parametry profilu chropowości badanych powłok DLC. Parametry profilu chropowości obliczono z 30 pomiarów. Poszczególne pomiary chropowości realizowano na różnych próbkach, co zapewniało niezależność wyników. Z analizy uzyskanych danych wynika, że ważnym czynnikiem kształtującym strukturę geometryczną powłoki jest właściwe przygotowanie podłoża przed jej naniesieniem. We wszystkich badanych przypadkach nałożenie powłoki DLC przyczyniło się do obniżenia chropowości powierzchni próbek w porównaniu do materiału wyjściowego.



Rys. 9.3. Profil chropowości powierzchni powłoki DLC na podłożu ze stali 4H13



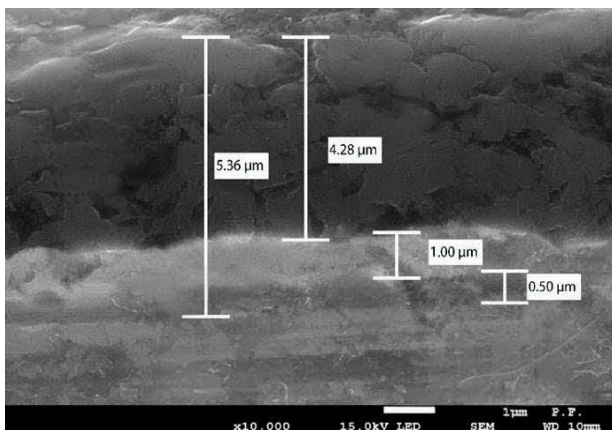
Rys. 9.4. Profil chropowości powierzchni powłoki DLC na podłożu ze stali 100Cr6

Tabela 9.2. Średnie parametry chropowości powłoki DLC na podłożu ze stali 4H13 oraz stali 100Cr6

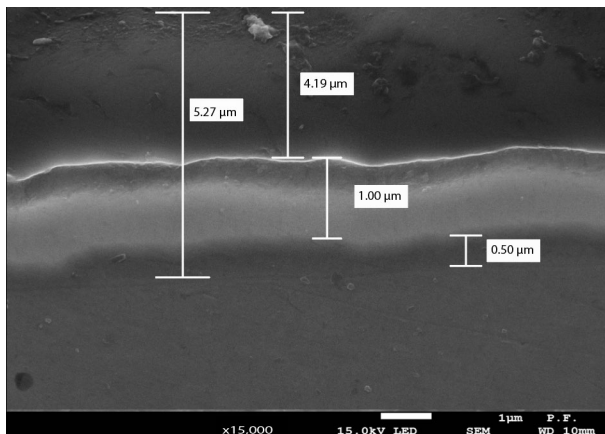
Parametry chropowości	Powłoka			
	DLC/4H13	Odchylenie standardowe	DLC/100Cr6	Odchylenie standardowe
<b>Rz, µm</b>	1,345	0,10	1,485	0,12
<b>Rt, µm</b>	1,345	0,12	1,435	0,13
<b>Ra, µm</b>	0,2010	0,0153	0,1983	0,0161
<b>Rq, µm</b>	0,2441	0,0181	0,2459	0,0194
<b>Rsk</b>	0,3509	0,0357	0,2577	0,0341

## 9.2. Morfologia warstw powierzchniowych

Powłoki DLC mają strukturę amorficzną. Oznacza to, że atomy węgla w powłoce nie są uporządkowane w regularną, powtarzalną sieć krystaliczną, jak ma to miejsce np. w diamencie czy graficie. Adhezja powłok DLC do podłoża stalowego jest jednym z wyzwań technologicznych, ponieważ bezpośrednie osadzanie DLC na powierzchni stali często skutkuje niską przyczepnością i ryzykiem odspajania się powłoki pod wpływem obciążeń mechanicznych czy termicznych. W celu zwiększenia przyczepności powłok DLC do powierzchni zastosowano międzywarstwy z wolframu i chromu. Rysunek 9.5 przedstawia mikrostrukturę powłoki DLC na przekroju poprzecznym badanych próbek na podłożu ze stali 4H13, a rysunek 9.6 mikrostrukturę na podłożu ze stali 100Cr6. Zdjęcia zostały wykonane przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową JEOL JSM-7100F. Widoczna jest linia rozgraniczająca powłokę oraz warstwy pośrednie i podłoże. Powłoka w obu przypadkach nie posiada mikropęknięć. Analiza mikrostrukturalna wykazała jednorodność powłoki oraz brak defektów strukturalnych, co potwierdza wysoką jakość procesu PVD. W wyniku przeprowadzonej analizy mikrostruktury można również określić grubość poszczególnych warstw. Grubość samej warstwy DLC w przypadku próbki z podłożem ze stali 4H13 wynosi około 4,28  $\mu\text{m}$ , natomiast w przypadku próbki z podłożem ze stali 100Cr6 około 4,19  $\mu\text{m}$ . Grubość warstwy wolframu wynosi około 1  $\mu\text{m}$ , a grubość warstwy chromu około 0,5  $\mu\text{m}$ .



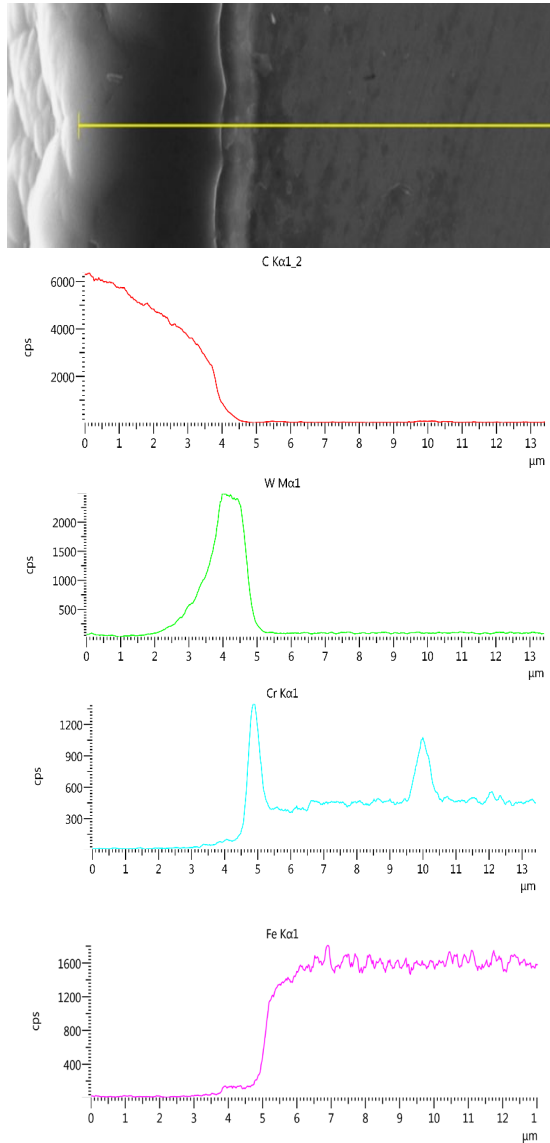
Rys. 9.5. Mikrostruktura powłoki DLC na podłożu ze stali 4H13



Rys. 9.6. Mikrostruktura powłoki DLC na podłożu ze stali 100Cr6

Rysunek 9.7 przedstawia mikrostrukturę oraz rozkład liniowy pierwiastków w powłokach DLC. Przedstawia on grubość powłoki w funkcji CPS (ang. *counts per second*), co oznacza liczbę wystąpień na sekundę. Wyższa wartość CPS skorelowana jest z wyższym stężeniem danego pierwiastka. Z analizy wykresu rozkładu liniowego pierwiastków wynika

wzrost zawartości węgla, przy powierzchni próbki co potwierdza obecność powłoki DLC.

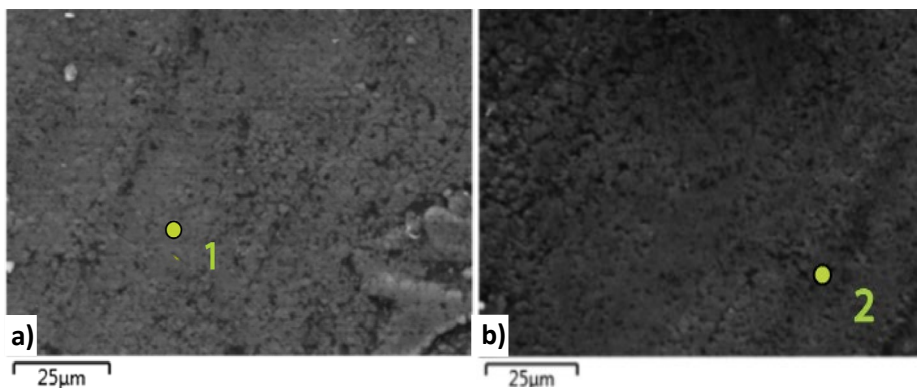


Rys. 9.7. Mikrostruktura i rozkład liniowy pierwiastków w próbce z powłoką DLC na podłożu ze stali 4H13 [99]

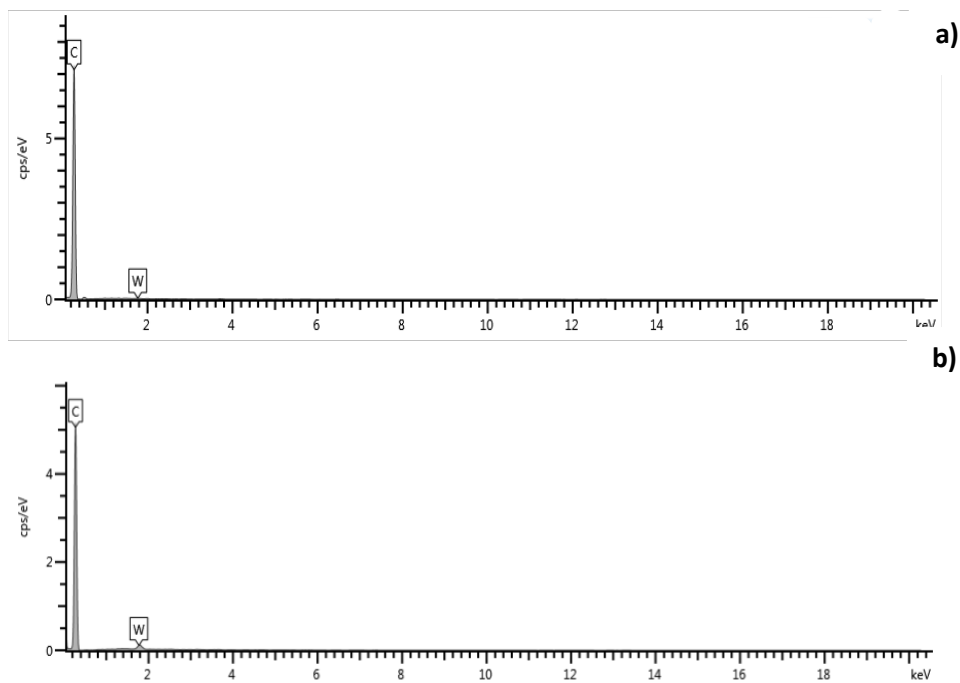
Analizując rysunek 9.7 można zaobserwować obszary z wyższą koncentracją wolframu i chromu, co potwierdza istnienie warstw pośrednich, które mają za zadanie poprawić przyczepność powłoki do podłoża. Z analizy wykresów liniowych rozkładu pierwiastków wynika, że powłoki DLC mają połączenie dyfuzyjne z materiałem podłoża. Wykres (rys. 9.7) rozkładu liniowego pierwiastków dostarcza informacji, że głównymi składnikami stali 4H13 są żelazo oraz chrom.

### **Analiza EDS**

Do analizy EDS wykorzystano mikroskop skaningowy firmy JEOL JSM-7100F z emisją polową wraz z detektorem EDS firmy OXFORD X Max. Dokonano analizy powłoki DLC oraz nałożonych międzywarstw. Punkty analizy spektralnej dla powłok DLC nałożonych na podłoże ze stali 100Cr6 i 4H13 (oznaczone jako „1” i „2”) zostały ulokowane w reprezentatywnych obszarach powłoki (rysunek 9.8). Obraz mikroskopowy wykazuje jednorodną, drobnoziarnistą strukturę powłoki bez widocznych defektów czy nieciągłości. Rysunek 9.9 przedstawia widmo charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego powłok DLC nałożonych na próbki ze stali 4H13 i 100Cr6 dla poszczególnych punktów. Analiza EDS na dwóch różnych gatunkach stali wykazała, że badana powłoka DLC składa się głównie z węgla (ok. 99%) z minimalną domieszką wolframu (poniżej 1%).



Rys. 9.8. Punkty analizy składu chemicznego powłoki DLC na podłożu ze stali:  
a) 4H13, b) 100Cr6



Rys. 9.9. Widmo charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego powłok DLC o podłożu ze stali: a) 4H13, b) 100Cr6

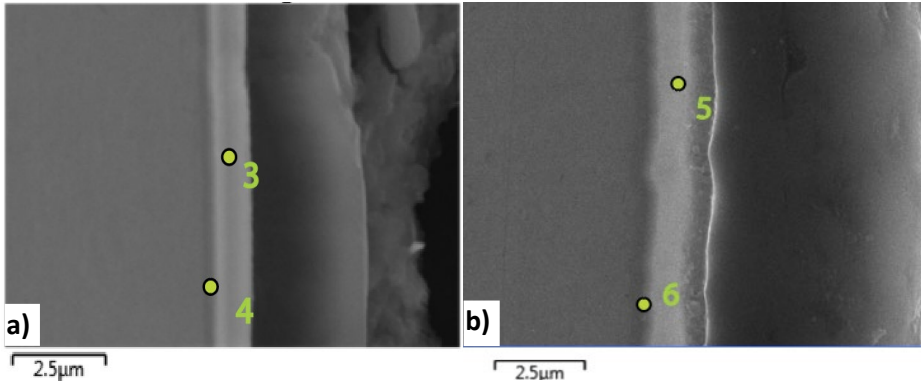
W tabeli 9.3 przedstawiono skład chemiczny powłoki DLC w wybranych punktach pomiarowych dla obu próbek (rys. 9.8). Wysoka zawartość węgla (99,74%) potwierdza, że wytworzone powłoki DLC są wysokiej czystości. Śladowa obecność wolframu może wynikać z zastosowanej metody depozycji – wolfram został wykorzystany jako pierwiastek poprawiający adhezję powłoki do podłoża lub wpływający na jej właściwości mechaniczne.

Tabela 9.3. Skład chemiczny powłoki DLC w procentach atomowych w punkcie pomiarowym

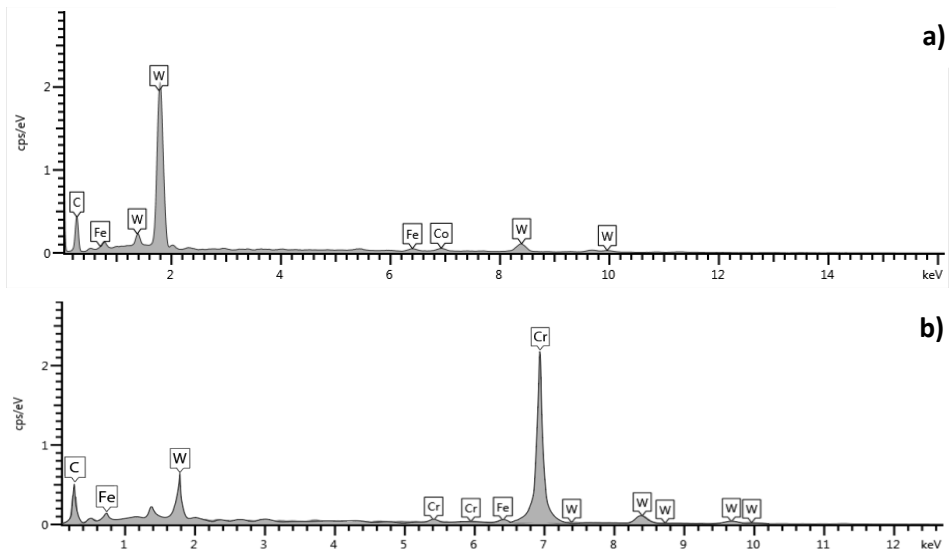
<b>Punkt</b> \ <b>Pierwiastek</b>	<b>C</b>	<b>W</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>
<b>1</b>	99,74	0,26	0,00	0,00
<b>2</b>	99,21	0,79	0,00	0,00

Punkty analizy spektralnej międzywarstw na przekroju poprzecznym próbki zostały przedstawione na rysunku 9.10. Widmo promieniowania rentgenowskiego międzywarstw nałożonych na próbki ze stali 4H13 i 100Cr6 dla poszczególnych punktów przedstawiono na rysunkach 9.11 i 9.12. Międzywarstwy systemu powłokowego wykazują znacząco odmienny skład chemiczny od składu chemicznego powłoki DLC, co przedstawiono w tabeli 9.4. Między podłożem a powłoką DLC zastosowano międzywarstwy z wolframu i chromu. Ma to na celu poprawę adhezji – tworzona jest struktura, która zapewnia silne wiązanie zarówno z podłożem, jak i z powłoką DLC. Stopniowa zmiana składu chemicznego od podłoża do warstwy wierzchniej powłoki minimalizuje również naprężenia na granicach międzyfazowych, zmniejszając ryzyko delaminacji powłoki.

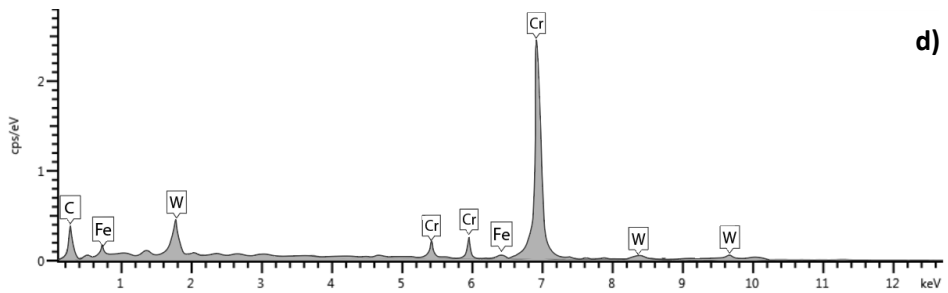
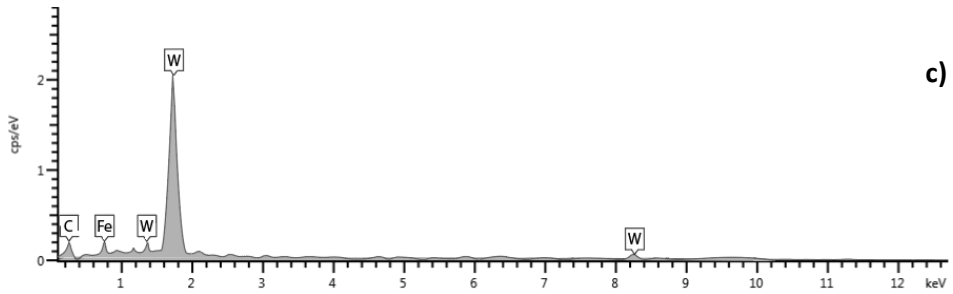
Obecność wolframu i chromu w międzywarstwach ogranicza dyfuzję pierwiastków z podłoża do powłoki DLC podczas eksploatacji w podwyższonych temperaturach.



Rys. 9.10. Punkty pomiarowe na przekroju poprzecznym powłoki DLC na podłożach ze stali: a) 4H13, b) 100Cr6



Rys. 9.11. Widmo charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla międzywarstw na próbkach z powłoką DLC nałożoną na podłoże ze stali 4H13: a) w punkcie 3, b) w punkcie 4



Rys. 9.12. Widmo charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla międzywarstw na próbkach z powłoką DLC nałożoną na podłoże ze stali 100Cr6: c) w punkcie 5, d) w punkcie 6

Tabela 9.4. Skład chemiczny międzywarstw w procentach atomowych w poszczególnych punktach pomiarowych

Punkt pomiarowy \ Pierwiastek	Pierwiastek				
	C	Cr	Co	Fe	W
3	46,75	0,68	3,31	0,00	49,26
4	42,22	45,45	4,00	2,16	6,17
5	44,90	0,70	3,10	0,00	51,30
6	41,80	44,80	4,10	2,40	6,90

### 9.3. Przyczepność powłok

Test adhezji powłoki do podłoża polegał na wykonaniu rysy za pomocą odpowiednio dobranego penetratora przy stopniowym wzroście siły normalnej z jednoczesnym pomiarem siły oporu stawianego przez materiał (siły stycznej) i jednoczesnej rejestracji wielkości wgłębienia, która informuje o powstawaniu uszkodzeń w postaci pęknięć lub złuszczeń warstwy. Mierzona była siła krytyczna – najmniejsza siła normalna, powodująca utratę adhezji powłoki z podłożem. Jest ona przyjmowana za miarę tej adhezji. Badania wykonano dla pięciu próbek dla powłok DLC na podłożu ze stali 4H13 oraz stali 100Cr6. W obu przypadkach powłoki DLC były nałożone na międzywarstwy z wolframu i chromu. Parametry testu były następujące:

- długość rysy – 9,5 mm,
- maksymalne obciążenie – 100 N,
- szybkość narastania obciążenia – 50 N/min.

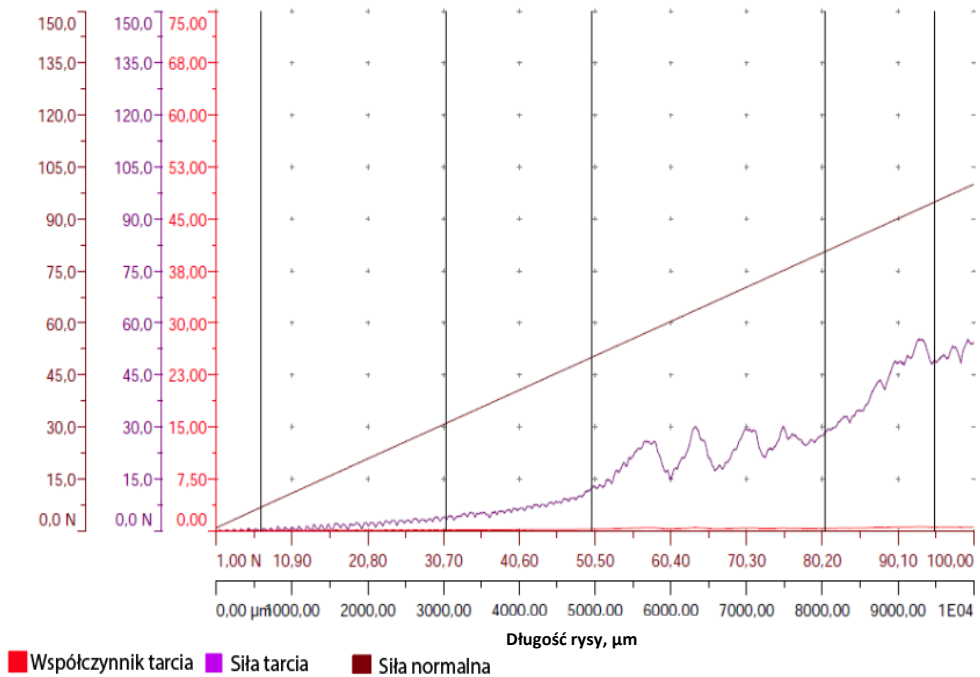
Pomiar wartości sił krytycznych został zrealizowany poprzez obserwacje powstałych rys pod mikroskopem, analizę zmiany zarejestrowanego współczynnika tarcia  $\mu$  oraz sygnału emisji akustycznej AE. W tabeli 9.5 przedstawiono wartości sił krytycznych dla powłok DLC na podłożu ze stali 100Cr6 dla 5 próbek oraz stali 4H13 dla 5 próbek. W przypadku stali 4H13 pierwsze pęknięcia pod obciążeniem powłoki zostały zarejestrowane przy przyłożonym uśrednionym obciążeniu wynoszącym 7,71 N. Pierwsze odpryski – wykruszenia przy krawędzi rysy nastąpiły przy średnim obciążeniu 10,95 N. Zerwanie powłoki nastąpiło przy uśrednionym obciążeniu 75,90 N. W przypadku stali 100Cr6 pierwsze pęknięcia na powierzchni zostały zarejestrowane przy średnim obciążeniu 9,35 N.

Pierwsze odpryski – wykruszenia powłoki DLC następowały przy uśrednionym obciążeniu wynoszącym 10,08 N, a trwałe uszkodzenie powłoki następowało przy uśrednionym obciążeniu wynoszącym 76,21 N.

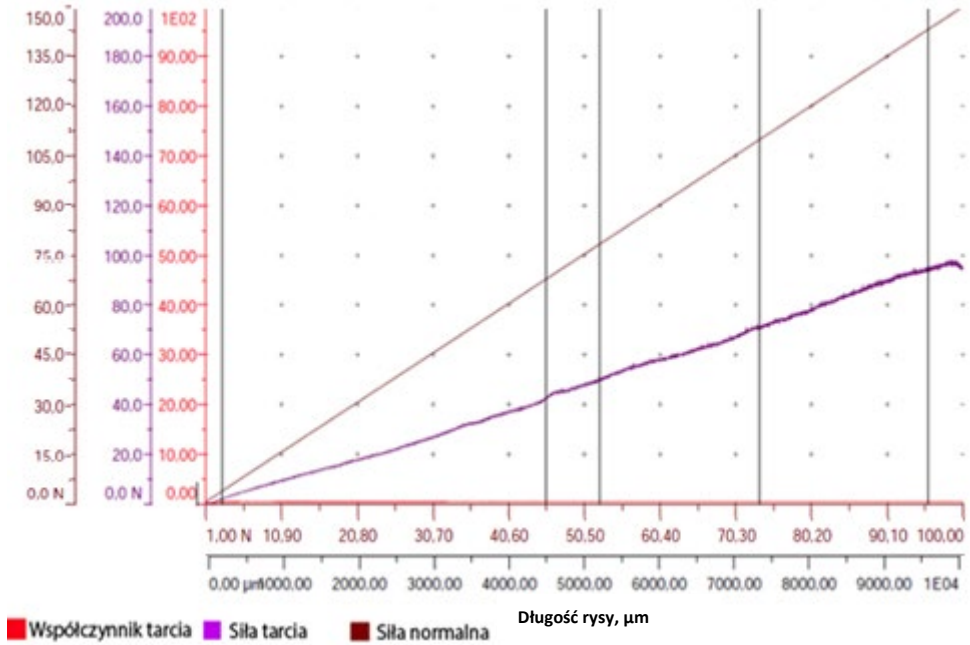
Tabela 9.5. Wartości sił krytycznych powłok DLC na podłożu ze stali 4H13 i stali 100Cr6

Odcinek / nr pomiaru	Parametr (próbka)	Siła krytyczna (DLC/100Cr6), N	Siła krytyczna (DLC/4H13), N
Lc1	1	9,28	7,76
	2	9,20	7,70
	3	9,32	7,52
	4	9,36	7,86
	5	9,58	7,71
	<b>średnia</b>	<b>9,35 ± 0,127</b>	<b>7,71 ± 0,110</b>
Lc2	1	10,00	10,94
	2	10,21	10,92
	3	10,22	10,88
	4	9,96	11,12
	5	10,02	10,90
	<b>średnia</b>	<b>10,08 ± 0,110</b>	<b>10,95 ± 0,086</b>
Lc3	1	76,21	75,48
	2	75,13	75,38
	3	76,55	75,47
	4	76,52	76,76
	5	76,65	76,40
	<b>średnia</b>	<b>76,21 ± 0,560</b>	<b>75,90 ± 0,569</b>

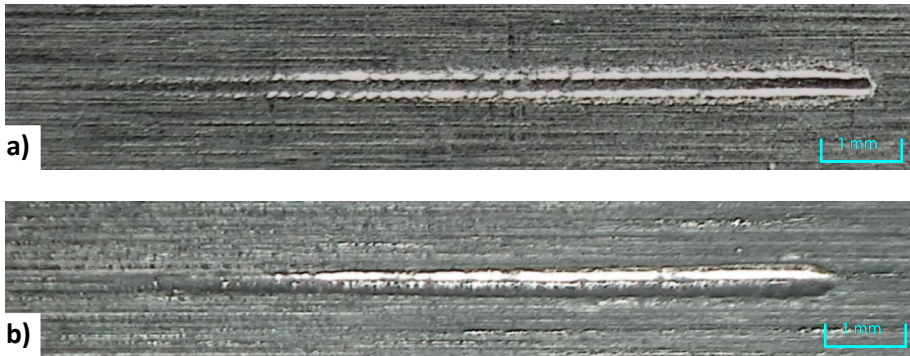
Rysunki 9.13 i 9.14, przedstawiają przykładowe zależności siły tarcia w funkcji siły normalnej i drogi penetratora dla powłok DLC na stali 100Cr6 i stali 4H13. Rysunek 9.15 przedstawia przykładowe obrazy rys po teście zarysowania powłok DLC wytworzonych na podłożach ze stali 4H13 i stali 100Cr6.



Rys. 9.13. Zależność siły tarcia w funkcji siły normalnej i drogi penetratora dla powłoki DLC na podłożu ze stali 100Cr6

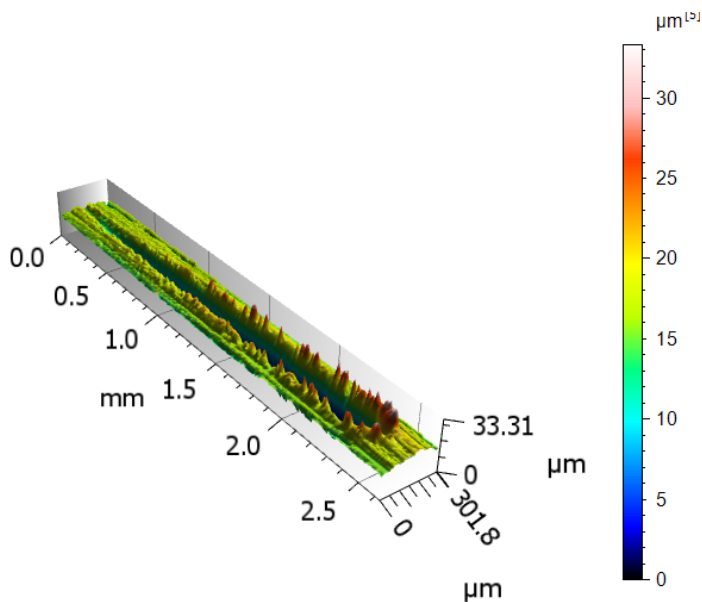


Rys. 9.14. Zależność siły tarcia w funkcji siły normalnej i drogi penetratora dla powłoki DLC na podłożu ze stali 4H13



Rys. 9.15. Widok powierzchni powłok DLC na podłożu ze stali: a) 4H13, b) 100Cr6

Rysunek 9.16 przedstawia przykładowy widok 3D rysy po teście zarysowania – powłoka DLC na stali 100Cr6, wykonany przy wykorzystaniu oprogramowania Mountains.



Rys. 9.16. Przykładowy widok 3D rysy po teście zarysowania – powłoka DLC na stali 100Cr6

Pomiary z użyciem systemu pomiarowego Talysurf pozwoliły na obserwację profilu poprzecznego zarysowań badanych powłok DLC (rysunek 9.16). Badanie profili wykazało, że proces zarysowania powłok przeciwzużyciowych diamentowym wgłębnikiem prowadzi do powstawania pęknięć adhezyjnych. Dowodem na to jest wyraźne nagromadzenie materiału powłokowego wzdłuż krawędzi powstałego śladu.

Analizując dane z przeprowadzonych badań można stwierdzić, że powłoki DLC posiadały bardzo dobrą przyczepność do materiału podłoża. Wyższą przyczepnością wykazała powłoka DLC nałożona na podłoże ze stali

100Cr6 – średnia wartość z pięciu pomiarów siły krytycznej wyniosła 76,21 N. Niższą przyczepnością wykazała się powłoka DLC nałożona na podłoże ze stali 4H13, którego średnia wartość siły krytycznej (z pięciu pomiarów) była nieznacznie mniejsza i wyniosła 75,90 N. Przyczepność powłoki DLC wytworzonej na stali 4H13 była mniejsza o około 0,5 % w odniesieniu do powłoki na stali 100Cr6. Przeprowadzone badania przyczepności wykazały bardzo zbliżone zachowanie się powłok DLC, a zarazem niewielki wpływ zastosowanych materiałów podłoża na przyczepność powłok. Na podobną wartość wyników mogło przyczynić się zastosowanie międzywarstw z wolframu i chromu na oba rodzaje próbek.

#### **9.4. Nanotwardość**

Wytwarzanie powłok o wymaganych właściwościach mechanicznych jest dużym wyzwaniem badawczym. W procesie produkcyjnym należy określić kontrolowane parametry oraz właściwości jakie oczekujemy od powstałej powłoki. Mnogość kontrolowanych parametrów i ich wartości sprawiają, że duża liczba kombinacji wpływa na wysokie koszty produkcji. Optymalizacja parametrów wytwarzania jest kluczowa dla ekonomiczności zastosowanej technologii.

Zbadano nanotwardość wytworzonych powłok i ich moduł sprężystości wzdłużnej (modułu Younga). Zasada wykonania pomiaru metodą instrumentalnej indentacji polega na tym, że po każdym pełnym cyklu składającym się z obciążenia i odciążenia próbki kreślony jest wykres obciążenia wgłębnika w funkcji jego przemieszczenia, będącego głębokością penetracji [120]. Wyznaczenie właściwości mechanicznych jest oparte

na metodzie Olivera i Parra [122]. Metoda ta umożliwia obliczenie modułu sprężystości wzdłużnej badanego materiału bezpośrednio z powstałej krzywej obciążenia z zależności [122]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \sqrt{A}} \quad (9.1)$$

gdzie:

$E_r$  – zredukowany moduł sprężystości równy  $\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$ ,

$E_i$  – moduł Younga badanego materiału,

$\nu$  – współczynnik Poissona badanego materiału,

$\nu_i$  – współczynnik Poissona materiału węgelnika (dla diamentu  $\nu = 0,07$ ),

$E$  – moduł Younga materiału węgelnika (dla diamentu  $E = 1141$  GPa),

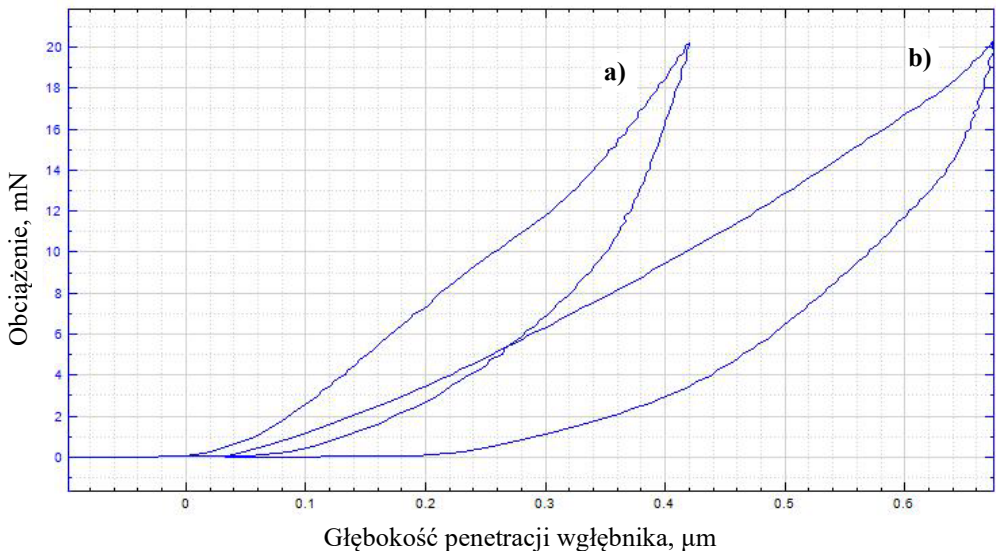
$S$  – sztywność kontaktowa (tangens kąta nachylenia krzywej odciążania),

$A$  – powierzchnia kontaktu przy uwzględnieniu odkształcenia trwałego.

Pomiary nanotwardości oraz modułu Younga wykonano za pomocą nanotwardościomierza firmy Anton Paar, który znajduje się w Laboratorium CENWIS Politechniki Świętokrzyskiej. Badania dla próbek z powłoką DLC na podłożu ze stali 4H13 i stali 100Cr6 przeprowadzono przy następujących parametrach:

- węgelnik Berkovicha,
- obciążenie liniowe maks. 20 mN,
- szybkość obciążenia i odciążenia 20 mN/min,
- przerwa pomiędzy cyklami 5 s.

Badanie zostało zrealizowane zgodnie z normą ISO 14577. Test polegał na obciążaniu i następnie odciążaniu węgelnika oddziałującego na próbkę przy jednoczesnym pomiarze głębokości jego penetracji. Na rysunku 9.17 przedstawiono krzywe pomiarowe, które odzwierciedlają zmiany przemieszczenia węgelnika w funkcji obciążenia na powierzchni powłoki DLC naniesionej na podłoże ze stali 4H13 i stali 100Cr6. Z analizy wykresów nanotwardości można odczytać jej wartość, która jest ilorazem maksymalnej siły oraz powierzchni styku. Można również obliczyć wartość modułu sprężystości – jest to miara zdolności odzyskania pierwotnego kształtu materiału po usunięciu obciążenia. Moduł sprężystości można wyznaczyć wykorzystując nachylenie krzywej odkształcenia.



Rys. 9.17 Wyniki badania nanotwardości dla powłoki DLC naniesionej na podłoże ze stali: a) 100Cr6, b) 4H13

Maksymalna głębokość penetracji węgelnika wyniosła w przypadku powłoki DLC na podłożu ze stali 100Cr6 około 390 nm. Natomiast dla powłoki DLC naniesionej na stal 4H13 maksymalna głębokość penetracji węgelnika wyniosła około 690 nm. Zarówno wartość modułu sprężystości jak i nanotwardości była wyższa dla powłoki DLC nałożonej na stali łożyskowej 100Cr6, niż dla stali nierdzewnej 4H13. Wyniki pomiarów nanotwardości i modułu sprężystości wzdłużnej Younga wraz z odchyleniem standardowym zamieszczone zostały w tabeli 9.6.

Tabela 9.6. Wyniki pomiarów nanotwardości i modułu Younga powłok DLC

<b>Parametry</b>	<b>Lp.</b>	<b>Nanotwardość, GPa</b>	<b>Wartość średnia, GPa</b>	<b>Moduł Younga, GPa</b>	<b>Wartość średnia, GPa</b>
<b>Material</b>					
DLC /4H13	1	6,117	6,121 ± 0,030	62,807	62,470 ± 0,266
	2	6,182		62,794	
	3	6,132		62,501	
	4	6,099		62,393	
	5	6,095		62,239	
	6	6,101		62,086	
DLC /100Cr6	1	7,012	7,041 ± 0,030	81,723	84,776 ± 2,015
	2	7,043		87,714	
	3	7,058		82,698	
	4	7,025		85,020	
	5	7,101		85,507	
	6	7,008		85,995	

Przedstawione w tabeli 9.6 wyniki badań ukazują porównanie właściwości mechanicznych powłok DLC naniesionych na dwa różne podłoża: stal łożyskową 100Cr6 oraz stal nierdzewną 4H13.

Powłoka DLC naniesiona na stal 4H13 wykazuje średnią nanotwardość wynoszącą 6,121 GPa przy niskim odchyleniu standardowym 0,030 GPa. Wartości poszczególnych pomiarów wahają się od 6,095 GPa do 6,182 GPa, co świadczy o jednorodności powłoki. Moduł Younga dla tej powłoki wynosi średnio 62,470 GPa z odchyleniem standardowym równym 0,266 GPa, co również wskazuje na dobrą powtarzalność wyników. Powłoka DLC naniesiona na stal 100Cr6 wykazuje wyższą nanotwardość, jej średnia wartość wynosi 7,041 GPa przy odchyleniu standardowym 0,019 GPa. Oznacza to, że w/w powłoka ma o około 15% wyższą twardość niż powłoka DLC na stali 4H13. Średnia wartość modułu Younga dla powłoki naniesionej na stal 100Cr6 wynosi 84,776 GPa.

## 9.5. Mikrotwardość

Pomiary mikrotwardości różnią się od pomiarów nanotwardości m.in. skalą, na jakiej prowadzone jest badanie. W przypadku pomiarów mikrotwardości, skala jest kilkukrotnie większa niż w przypadku badania nanotwardości, co oznacza, że mierzy się większe siły i deformacje. W celu zbadania mikrotwardości powłoki na próbkach ze stali 100Cr6 i stali 4H13 wykonano po 6 prób przy wykorzystaniu metody Vickersa.

Parametry testów były następujące:

- obciążenie maksymalne: 500 mN,
- szybkość obciążenia: 1000 mN/min,
- szybkość odciążenia: 1000 mN/min.

W tabeli 9.7 przedstawione zostały wyniki badań mikrotwardości dla próbek z powłoką DLC na podłożu ze stali 4H13 i 100Cr6. Powłoka DLC

na stali 100Cr6 wykazuje wyższą średnią mikrotwardość, ale większą zmienność wyników. Powłoka DLC na stali 4H13 charakteryzuje się niższą mikrotwardością, ale bardziej stabilnymi wynikami, co może sugerować jednorodną budowę powłoki. Moduł Younga powłoki DLC jest wyższy na stali 4H13. Na podstawie wyników badań mikrotwardości można stwierdzić, że powłoki DLC nałożone na stali 100Cr6 wykazują wyższą twardość niż powłoki DLC nałożone na stali 4H13. Zmierzona mikrotwardość samej stali 4H13 wynosiła ok. 2,1 GPa, natomiast stali 100Cr6 ok. 2,5 GPa. Mikrotwardość powłoki DLC na stali 4H13 wynosi około 4,25 GPa i była większa ponad dwukrotnie od mikrotwardości stali 4H13, natomiast mikrotwardość powłoki DLC nałożonej na stal 100Cr6 wynosi 6,345 GPa i była wyższa ponad dwuipółkrotnie od mikrotwardości stali 100Cr6.

Tabela 9.7. Wyniki badań mikrotwardości dla próbki z powłoką DLC na podłożu ze stali 4H13 i 100Cr6

Parametry Material	Lp.	Mikrotwardość, GPa	Wartość średnia, GPa	Moduł Younga, GPa	Wartość średnia, GPa
DLC /100Cr6	1	5,834	6,345 ± 1,087	133,137	118,876 ± 12,397
	2	4,969		100,934	
	3	7,533		132,144	
	4	7,611		126,595	
	5	5,125		107,816	
	6	6,999		112,631	
DLC /4H13	1	4,473	4,250 ± 0,150	122,912	126,638 ± 4,899
	2	4,376		117,983	
	3	4,297		127,868	
	4	4,206		127,877	
	5	4,118		130,355	
	6	4,03		132,833	

Porównując otrzymane wartości nanotwardości i mikrotwardości można stwierdzić, że mikrotwardość powłok DLC jest niższa niż ich nanotwardość. Ponadto powłoka DLC nałożona na stal 100Cr6 jest twardsza od powłoki DLC nałożonej na stal 4H13. Może mieć to związek z tym, że gdy jest większa głębokość indentacji wgłębnika powłoki, twardsze podłoże (stal 100Cr6) może wpływać na wynik pomiaru. Przy nanotwardości obciążenie jest znacznie mniejsze, co może prowadzić do innych zachowań materiału, przy których większą rolę odgrywa efekt powierzchniowy, granice ziaren czy inne mikroskalowe niejednorodności w materiale. Wybór podłoża ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne powłok DLC.

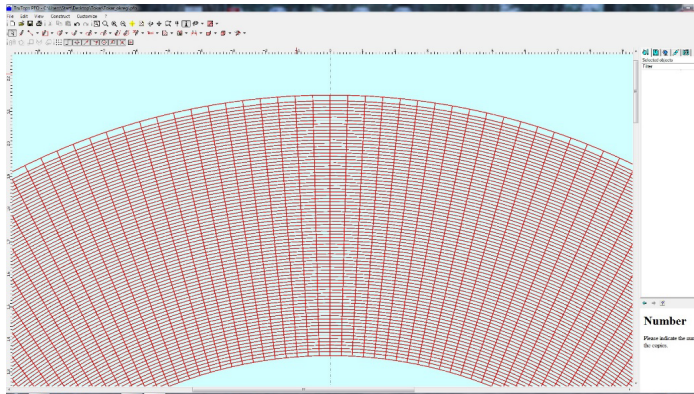
## **9.6. Testy tribologiczne**

Głównym celem wykonywania testów tribologicznych jest analiza i interpretacja wpływu tarcia na trwałość i działanie materiałów eksploatacyjnych. Pozwala to na identyfikację i ocenę przyczyn awarii i zużycia. W celu zbadania wpływu teksturowania laserowego powłok DLC na opory tarcia oraz odporność na zatarcie wykorzystano testery tribologiczne T-01M, T-05 i T-09.

### **Wyznaczenie współczynnika tarcia próbek teksturowanych laserem TruMicro 5325c**

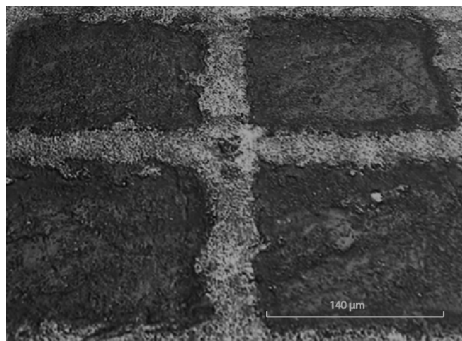
Po doborze optymalnych parametrów procesu mikroobróbki laserowej powłok DLC przy wykorzystaniu lasera TruMicro 5325c, przystąpiono do wyznaczenia współczynnika tarcia powłok DLC przed i po teksturowaniu. Do tego celu wykorzystano tester tribologiczny T-01M. Zgodnie z kartą technologiczną w/w testera wykonano próbki ze stali 100Cr6 i nałożono na

nie międzywarstwy z wolframu i chromu oraz powłokę DLC metodą PVD. Na powierzchni próbek wykonano teksturę w kształcie siatki (rysunek 9.18).



Rys. 9.18. Kształt tekstury na powierzchni próbki z powłoką DLC

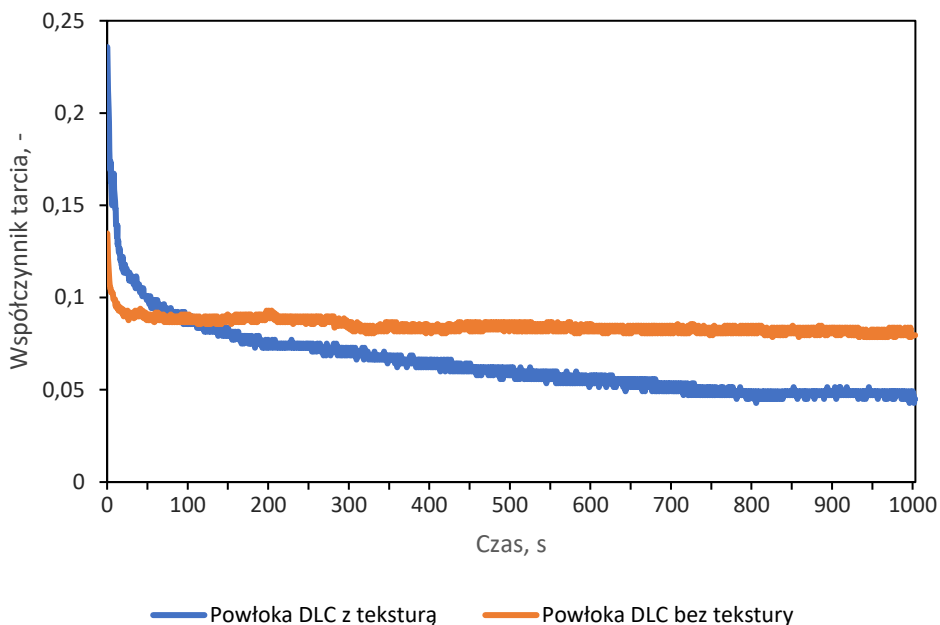
Rysunek 9.19 przedstawia widok tekstury na powierzchni próbki z powłoką DLC do testera. Zdjęcie wykonane zostało przy użyciu mikroskopu optycznego.



Rys. 9.19. Widok tekstury na powierzchni próbki z powłoką DLC

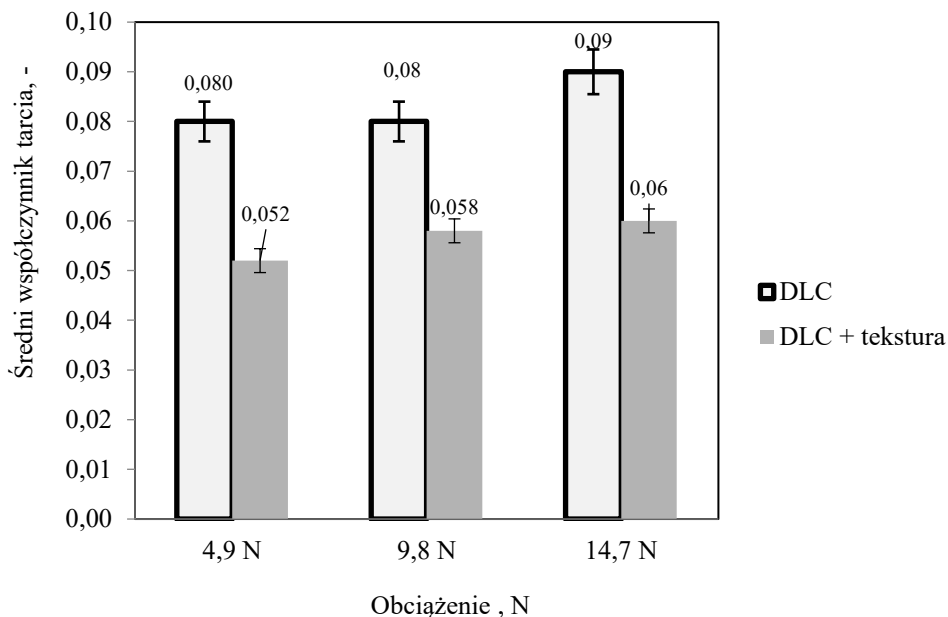
W kolejnym etapie przeprowadzono badania tribologiczne, wykorzystując tester T-01M w skojarzeniu typu trzpień-tarcza. Zamiast standardowego trzpienia zastosowano kulkę łożyskową o średnicy  $\varnothing$  6,3 mm ze stali 100Cr6, która została ścięta w taki sposób, by uzyskać płaską, kolistą powierzchnię o średnicy 4,5 mm. Kulka została zamocowana w specjalnej oprawce, co pozwalało na ustawienie jej płaskiej powierzchni równoległe do współpracującego pierścienia. Badania obejmowały dwie serie eksperymentów, których celem była ocena skuteczności zastosowanej metody badawczej. W eksperymentach porównywano opory tarcia podczas pracy maszyny testowej z użyciem pierścieni zarówno z teksturą, jak i bez niej. Przeprowadzono badanie próbek z teksturowaną i nieteksturowaną powłoką DLC nałożoną na podłoże ze stali 100Cr6 przy obciążeniach: 4,9 N, 9,8 N i 14,7 N i ciągłym smarowaniu olejem parafinowym. Parametry testu tribologicznego były następujące: czas testu 1000 s, prędkość liniowa 0,8 m/s. Zmiany współczynnika tarcia w czasie dla próbki teksturowanej i nieteksturowanej dla obciążenia 9,8 N przedstawia rysunek 9.20. Z analizy wykresu (rys. 9.20) wynika, że oba przebiegi współczynnika tarcia do ok. 50 s testu wykazują jego wysokie wartości. Początkowo wynosi on dla próbki z teksturowaną powłoką DLC około 0,23, a dla próbki z powłoką DLC ok. 0,14. Po okresie docierania, współczynnik tarcia dla teksturowanej powłoki DLC systematycznie spada i utrzymuje się na niższym poziomie niż dla powłoki DLC. Ponadto dla powłoki DLC bez tekstury współczynnik tarcia stabilizuje się na wyższym poziomie i nie wykazuje dalszego trendu spadkowego. Teksturowanie laserowe powłok DLC prowadzi do wyraźnego obniżenia wartości współczynnika tarcia

w warunkach tarcia płynnego w porównaniu do powierzchni nieteksturowanej.



Rys. 9.20. Wyniki testu tribologicznego dla powłoki DLC z teksturą i bez tekstury

Na rysunku 9.21 przedstawione zostały średnie wartości współczynnika tarcia dla próbek z powłoką DLC z teksturą i bez tekstury. Współczynnik tarcia dla powierzchni teksturowanej nieznacznie wzrasta wraz z obciążeniem, jego wartości są wyraźnie niższe niż dla powierzchni nieteksturowanej i wynoszą od 0,052 do 0,06. Dla każdego obciążenia teksturowanie powierzchni powłoki DLC skutkuje istotnym obniżeniem średniego współczynnika tarcia w stosunku do w/w powłoki nieteksturowanej.



Rys. 9.21. Średnie wartości współczynnika tarcia

### Badanie oporów tarcia

Tester T-05 typu rolka – klocek został wykorzystany do wyznaczania współczynnika tarcia w styku rozłożonym. Testy tribologiczne zostały zrealizowane dla próbek z powłoką DLC nałożoną na podłoża ze stali 4H13 i stali 100Cr6. Badania przeprowadzono dla próbek teksturowanych i nieteksturowanych w środowisku smarowania olejem do wrzecion Total DROSERA MS10. Charakterystyka w/w oleju została przedstawiona w tabeli 9.8.

Tabela 9.8. Karta charakterystyki oleju Total DROSERA MS10 [174]

<b>Rodzaj oleju (środek smarny)</b>	olej do obrabiarek
<b>Zastosowanie</b>	przewodnice obrabiarek, obwody hydrauliczne, skrzynki podające, przekładnie wszystkich typów, wrzeciona o wysokiej i bardzo wysokiej rotacji (gatunki 5, 10, 15 i 22)
<b>Specyfikacje międzynarodowe (ISO)</b>	ISO-L-HM, HG • ISO-L-G • ISO-L-CKB, CKC, CKE • ISO-L-FC, FD
<b>Lepkość dynamiczna w temp.40°C, Pa·s</b>	$8,41 \cdot 10^{-3}$

Badania zostały zrealizowane przy następujących parametrach pracy testera T-05:

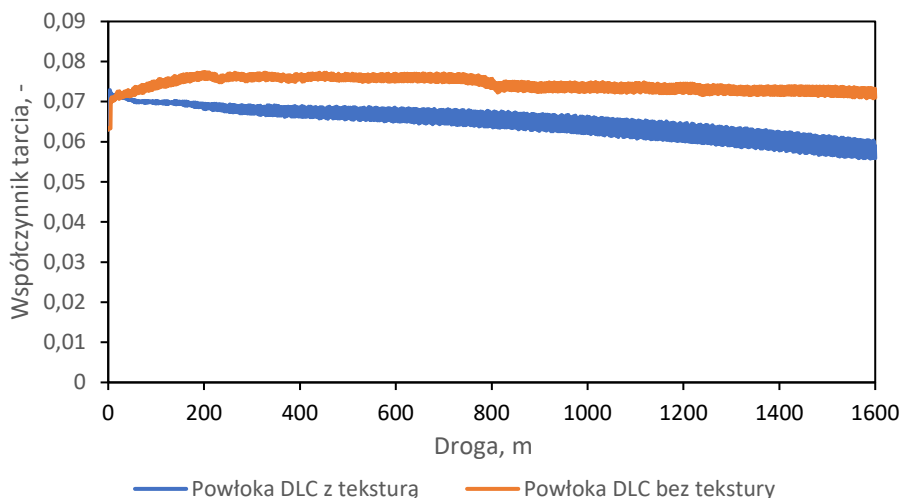
- obciążenie – 14,7 N,
- styk – rozłożony,
- rodzaj ruchu – ślizgowy,
- średnica rolki – 17,5 mm,
- droga tarcia – 1600 m,
- czas trwania testu – 2000 s,
- temperatura otoczenia –  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ,
- wilgotność względna –  $50 \pm 5\%$ .

Przebiegi wyznaczonego współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia w warunkach tarcia płynnego dla próbek z powłokami DLC nieteksturowanymi i teksturowanymi laserowo nałożonymi na stal 4H13 i 100Cr6 zostały przedstawione na rysunkach 9.22 i 9.23. Natomiast wykresy (rysunki 9.24 i 9.25) przedstawiają zależność współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia w warunkach tarcia technicznie suchego dla w/w materiałów.

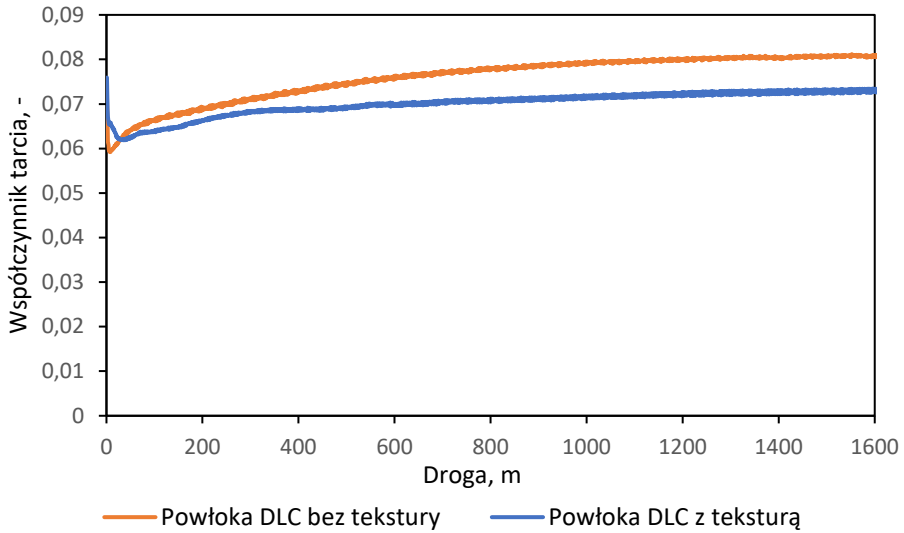
Analizując przebiegi (rysunki 9.22 i 9.23) przedstawiające zmianę współczynnika tarcia w funkcji drogi dla próbki z powłoką DLC teksturowaną laserowo i nieteksturowaną nałożoną na stal 4H13 i stal 100Cr6 w warunkach tarcia płynnego można stwierdzić, że dla próbek teksturowanych laserowo odnotowywany jest niższy współczynnik tarcia przez cały okres trwania testu. Można zauważyć, że wraz z upływem czasu trwania testu, a tym samym przebytej drogi tarcia, współczynnik tarcia maleje. Na początku testu próbki nieteksturowanej (DLC/4H13) nastąpił wzrost współczynnika tarcia z 0,068 do 0,078, by po przebyciu drogi około 800 m ustabilizować się do wartości oscylującej w granicach 0,073. Współczynnik tarcia próbki teksturowanej na początku testu wynosił około 0,072 i zmniejszał się przez cały przebieg testu, aby na koniec osiągnąć wartość ok. 0,06. W przypadku próbki z powłoką DLC bez tekstury nałożoną na stal 100Cr6 wartość współczynnika tarcia wzrastała przez cały okres testu by ustabilizować się przy wartości 0,08. Natomiast dla próbki teksturowanej laserowo wartość współczynnika tarcia na koniec testu wyniosła ok. 0,066.

Rysunki 9.24 i 9.25 przedstawiają zmianę współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia w warunkach tarcia technicznie suchego dla próbek z powłoką DLC nieteksturowanych i teksturowanych laserowo nałożonych na podłoże ze stali 4H13 oraz ze stali 100Cr6. Z analizy wykresów (rys. 9.24 i 9.25) wynika, że wzrost współczynnika tarcia próbek z powłoką DLC bez tekstury był wolniejszy niż dla próbek z w/w powłoką teksturowanych laserowo. Dla próbki z powłoką DLC teksturowaną laserowo (podłoże ze stali 4H13) początkowo wartość współczynnika tarcia wynosiła ok. 0,058 następnie wzrastała, by w końcowej fazie testu osiągnąć wartość na poziomie 0,119. Z kolei w przypadku próbki z powłoką DLC

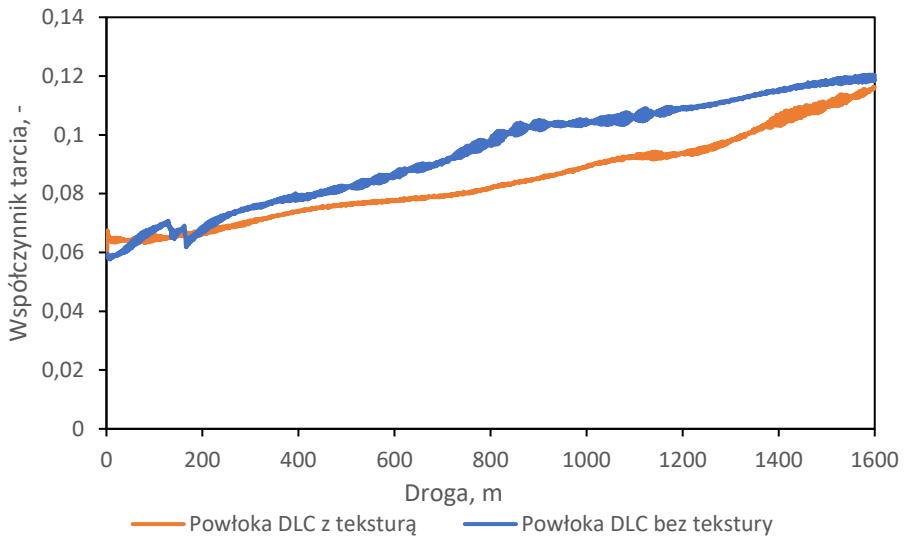
nieteksturowaną (podłoże ze stali 4H13) wartość początkowa współczynnika tarcia wynosiła 0,062 i wzrastała w mniejszym tempie, by ostatecznie na końcu testu osiągnąć wartość ok. 0,116. Zbliżoną charakterystykę osiągnięto podczas badań powłoki DLC nałożonej na stal 100Cr6, gdzie współczynnik tarcia w czasie przebiegu całego testu wzrastał. Dla obu materiałów podłoża współczynnik tarcia w warunkach tarcia technicznie suchego dla próbek z powłoką DLC teksturowaną laserowo okazał się wyższy niż dla próbek nieteksturowanych. Z kolei na niższą wartość współczynnika tarcia w przypadku tarcia płynnego miał wpływ „efekt mikrozasobnikowy”, dzięki któremu czynnik smarujący gromadzący się w mikrozasobnikach spowodował wytworzenie „klina smarnego” pomiędzy próbką i przeciwpróbką. Powyższe badania wykazały, że teksturowanie laserowe powierzchni jest wskazane w przypadku, gdy para tribologiczna pracuje w warunkach tarcia płynnego.



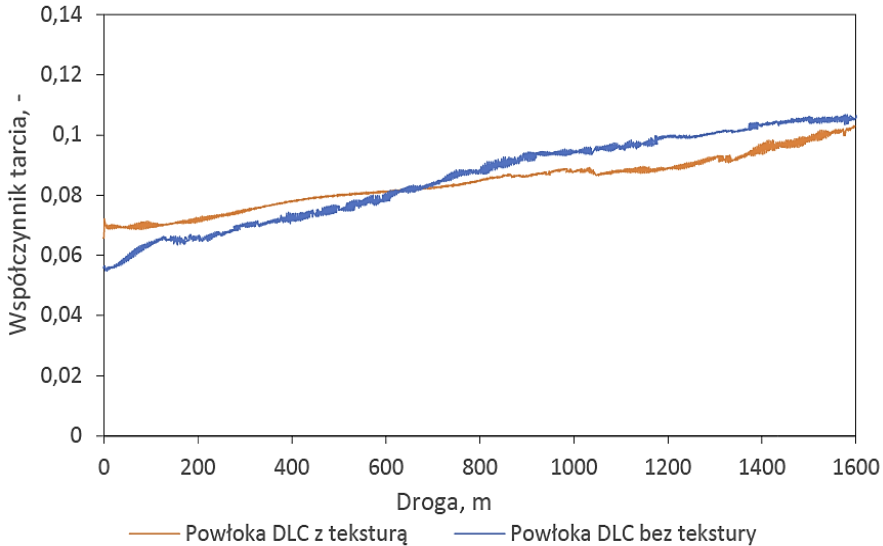
Rys. 9.22. Zależność współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia w warunkach tarcia płynnego (DLC/4H13)



Rys. 9.23. Zależność współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia w warunkach tarcia płynnego (DLC/100Cr6)



Rys. 9.24. Zależność współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia w warunkach tarcia technicznie suchego (DLC/4H13)



Rys. 9.25. Zależność współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia w warunkach tarcia technicznie suchego (DLC/100Cr6)

## Badanie odporności na zatarcie

Badania odporności powłok DLC na zatarcie wykonane zostały przy wykorzystaniu testera T-09 według normy *PN-75/M-04308 - Badanie odporności na zużycie przez tarcie na maszynie FALEX*. Węzeł tarcia składa się z wałka oraz dwóch pryzm. Badanie wykonano na próbkach ze stali 4H13 i stali 100Cr6 na które zostały nałożone powłoki DLC.

Badanie polegało na pomiarze siły powodującej zacieranie próbek z powłoką DLC poddaną procesowi mikroobróbki laserowej (teksturowaniu) i bez tej mikroobróbki. Wykorzystane zostały próbki w kształcie pryzm oraz przeciwpróbki w kształcie wałka o średnicy  $\varnothing = 6,3$  mm. Test tribologiczny realizowany był w warunkach tarcia płynnego

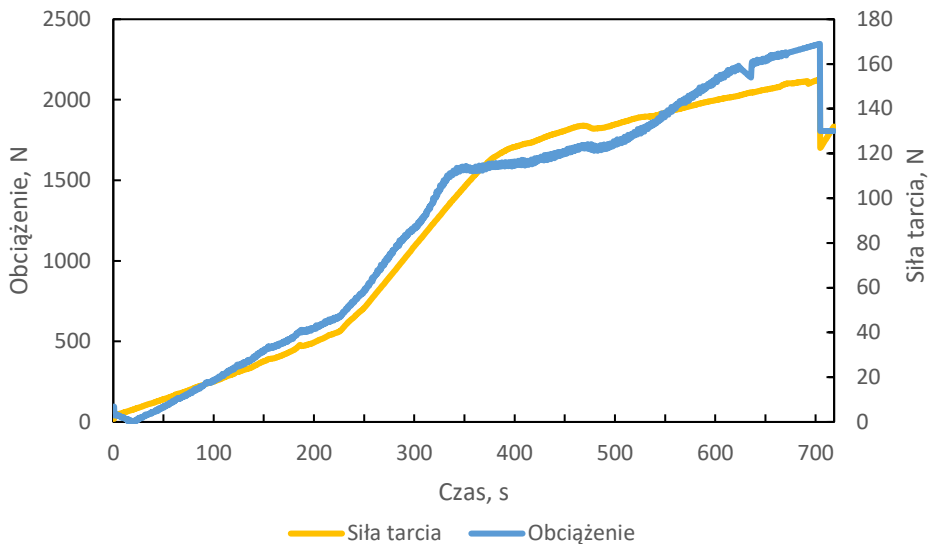
– wykorzystano smarowanie zanurzeniowe w oleju do wrzecion, podobnie jak w przypadku testów tribologicznych na testerze T-05.

Wyniki badań odporności na zacieranie zostały ocenione wizualnie na podstawie obserwacji powierzchni próbek po zatarciu. Przykładowe fotografie próbek po testach tribologicznych przedstawia rysunek 9.26. Zatarcie powierzchni trących można zdefiniować jako maksymalną siłę nacisku działającą na obracającą się przeciwpróbkę w kształcie walca i ściskaną przez dwie próbki w kształcie pryzm, która powoduje ścięcie kołka mocującego próbkę lub zerwanie przeciwpróbki. Wraz ze wzrostem siły obciążającej parę ślizgową rośnie siła tarcia która, gdy osiągnie odpowiednio wysoką wartość powoduje zerwanie miedzianego kołka, co z kolei kończy test. Na otrzymanym wykresie można odczytać wartość siły zatarcia (obciążenie) oraz jej zmianę w czasie.

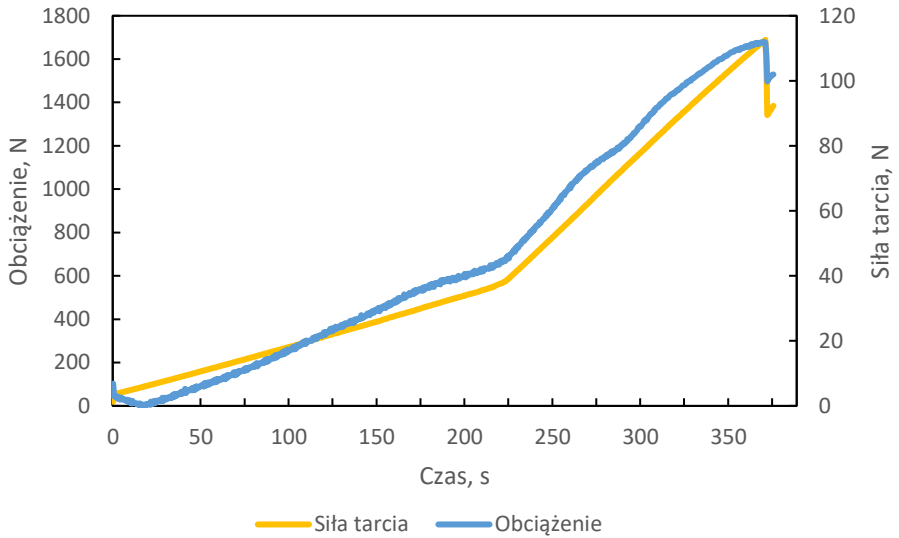


Rys. 9.26. Wygląd próbek do testera T-09 po testach tribologicznych:  
a) próbka z powłoką DLC teksturowaną laserowo, b) przeciwpróbka z powłoką DLC teksturowaną laserowo, c) próbka z powłoką DLC bez tekstury, d) przeciwpróbka z powłoką DLC bez tekstury

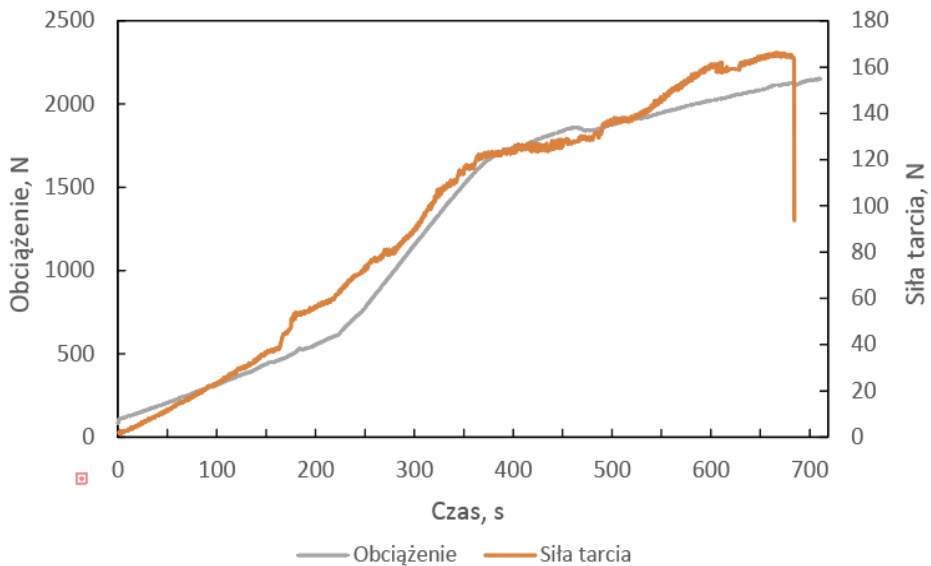
Rysunki 9.27 i 9.28 przedstawiają przykładowe wykresy zależności siły tarcia i obciążenia w funkcji czasu dla próbek ze stali 4H13 z powłoką DLC teksturowaną laserowo i bez tekstury. Rysunki 9.29 i 9.30 przedstawiają przykładowe wykresy zależności siły tarcia i obciążenia w funkcji czasu dla próbek ze stali 100Cr6 z powłoką DLC teksturowaną laserowo i bez tekstury. Tabele 9.9 i 9.10 przedstawiają średnie wartości sił zatarcia (wraz z odchyleniem standardowym) wyznaczone dla 10 próbek teksturowanych i 10 próbek nieteksturowanych laserowo dla powłok DLC na wybranych gatunkach stali.



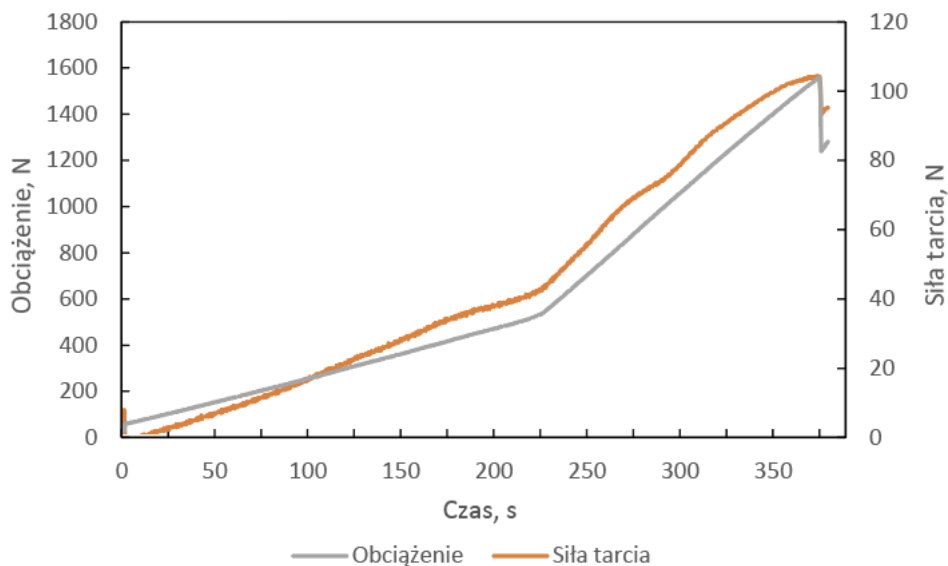
Rys. 9.27. Przykładowy wykres zależności siły tarcia i obciążenia w funkcji czasu w warunkach tarcia płynnego dla próbki DLC/4H13 z teksturą



Rys. 9.28. Przykładowy wykres zależności siły tarcia i obciążenia w funkcji czasu w warunkach tarcia płynnego dla próbki DLC/4H13 bez tekstury



Rys. 9.29. Zależność siły tarcia i obciążenia w funkcji czasu w warunkach tarcia płynnego dla próbki DLC/100Cr6 z teksturą



Rys. 9.30. Zależność siły tarcia i obciążenia w funkcji czasu w warunkach tarcia płynnego dla próbki DLC/100Cr6 bez tekstury

Na przedstawionych wykresach (rysunki 9.27 i 9.28) pokazano zależność siły tarcia i obciążenia od czasu podczas testu zatarcia próbek z powłoką DLC (podłoże ze stali 4H13) w warunkach tarcia płynnego. Wykres 9.27 dotyczy próbki z teksturą powierzchniową, natomiast wykres 9.28 próbki bez tekstury powierzchniowej. Na wykresie (rys. 9.27) widać, że zarówno siła tarcia jak i obciążenie rosną stopniowo, osiągając wartości maksymalne po upływie około 700 sekund odpowiednio: obciążenie zatarcia – około 2250 N, siła tarcia – 156 N. Przebieg wzrostu obu parametrów jest dość płynny, a gwałtowny spadek pod koniec przebiegu ukazuje moment zatarcia próbki. Na wykresie (rys. 9.28) dla próbki bez tekstury zarówno siła tarcia jak i obciążenie również wzrastają z czasem, jednak osiągają niższe wartości maksymalne – obciążenie wynosi 1650 N, a siła tarcia 110 N. Natomiast moment zatarcia następuje już po około 350 sekundach. Przebieg

wzrostu jest mniej stabilny, a wcześniejsze zatarcie wskazuje na mniejszą odporność na zużycie w porównaniu do próbki z powłoką DLC teksturowaną laserowo.

W przypadku próbki z powłoką DLC z teksturą na podłożu ze stali 100Cr6 (rys. 9.29), zarówno obciążenie, jak i siła tarcia stopniowo wzrastają przez cały czas trwania testu, osiągając wartości maksymalne po upływie około 680 sekund odpowiednio: obciążenie zatarcia – około 2300 N, siła tarcia – około 158 N. Czas zatarcia wynosi około 690 sekund. Dla próbki DLC bez tekstury nałożonej na podłożu ze stali 100Cr6 (rys. 9.30) zarówno obciążenie, jak i siła tarcia osiągają niższe wartości maksymalne – odpowiednio: około 1600 N i 105 N. Zatarcie następuje znacznie wcześniej, bo już po około 360 sekundach. Przebieg wzrostu parametrów jest mniej stabilny, co świadczy o mniejszej odporności na zużycie w porównaniu do próbki z powłoką teksturowaną laserowo.

Teksturowanie laserowe powierzchni powłok DLC na stali 4H13 oraz stali 100Cr6 wydłuża czas do zatarcia i pozwala na pracę przy wyższych obciążeniach oraz siłach tarcia. Jednak dla podłoża ze stali 100Cr6 zarówno wartości maksymalne obciążenia jak i siły tarcia są wyższe niż dla 4H13, co sugeruje, że powłoka DLC na 100Cr6 wykazuje nieznacznie większą odporność na zużycie niż na 4H13. W obu przypadkach tekstura powierzchni odgrywa kluczową rolę w poprawie właściwości tribologicznych umożliwiając skuteczniejsze zatrzymywanie smaru i odprowadzanie produktów zużycia, co powinno przełożyć się na dłuższą trwałość eksploatacyjną powłoki i wyższą wydajność w warunkach tarcia płynnego.

Tabela 9.9. Wyniki badań odporności na zacieranie powłok DLC nieteksturowanych i teksturowanych laserowo w warunkach tarcia płynnego (stal 4H13)

<b>Parametr</b> <b>Próbka</b>	<b>Lp.</b>	<b>Wartość siły zatarcia, N</b>	<b>Średnia wartość siły zatarcia, N</b>	<b>Odchylenie standardowe, N</b>
<b>DLC/4H13 z teksturą</b>	1	2321	2449,6	109,785
	2	2250		
	3	2489		
	4	2502		
	5	2476		
	6	2352		
	7	2589		
	8	2602		
	9	2516		
	10	2399		
<b>DLC/4H13 bez tekstury</b>	1	1725	1781,2	125,55
	2	1839		
	3	1650		
	4	1811		
	5	1512		
	6	1968		
	7	1920		
	8	1852		
	9	1745		
	10	1790		

Na podstawie wyników badań (tabela 9.9) można stwierdzić zauważalny wpływ teksturowania laserowego powłok DLC naniesionych na stal 4H13 na ich właściwości tribologiczne. W przypadku próbek teksturowanych

laserowo obserwuje się wyraźnie wyższe wartości siły obciążającej przy której dochodzi do zatarcia w porównaniu do próbek z powłoką DLC bez tekstury. Średnia wartość siły powodującej zatarcie dla próbek teksturowanych laserowo wynosi 2449,6 N i jest o około 32% wyższa w stosunku do próbek nieteksturowanych. Wynik ten został uzyskany na podstawie uśrednienia wyznaczonych wartości sił zatarcia z dziesięciu prób pomiarowych dla każdej grupy próbek (z teksturą i bez tekstury). Średnia wartość siły zatarcia dla próbek DLC/100Cr6 z teksturą wynosi 2458,8 N, natomiast dla próbek bez tekstury 1859,8 N (tabela 9.10). Odchylenie standardowe dla próbek z powłoką DLC z teksturą jest wyraźnie wyższe (278,252 N) niż dla próbek bez tekstury (98,47 N), co może wskazywać na większą zmienność wyników w grupie teksturowanej, ale jednocześnie na wyraźnie wyższą odporność na zacieranie.

Porównując wyniki badań dla powłok DLC można zauważyć, że zarówno średnie wartości siły zatarcia jak i wartości maksymalne siły zatarcia w/w powłok na stali 100Cr6 są wyższe w porównaniu do powłok DLC nałożonych na stali 4H13 (niezależnie od obecności tekstury). Oznacza to, że powłoka DLC na podłożu ze stali 100Cr6 wykazuje lepszą odporność na zatarcie niż na podłożu ze stali 4H13. W obu przypadkach laserowe teksturowanie powierzchni znacząco poprawia odporność na zatarcie – różnica między próbkami teksturowanymi a nieteksturowanymi wynosi około 600 N (dla stali 100Cr6) i 668 N (dla stali 4H13).

Tabela 9.10. Wyniki badań odporności na zacieranie powłok DLC nieteksturowanych i teksturowanych laserowo (DLC/100Cr6)

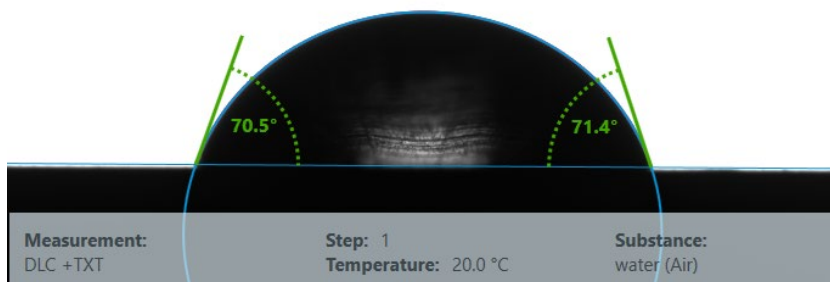
<b>Parametr</b> <b>Próbka</b>	<b>Lp.</b>	<b>Wartość zatarcia, N</b>	<b>Średnia wartość zatarcia, N</b>	<b>Odchylenie standardowe, N</b>
<b>DLC/100Cr6 z teksturą</b>	1	2118	2458,8	278,252
	2	2005		
	3	2480		
	4	2639		
	5	2789		
	6	2478		
	7	2965		
	8	2513		
	9	2284		
	10	2317		
<b>DLC/100Cr6 bez tekstury</b>	1	1925	1859,8	98,47
	2	1852		
	3	1987		
	4	1745		
	5	1869		
	6	1892		
	7	1899		
	8	1950		
	9	1848		
	10	1631		

## 9.7. Swobodna energia powierzchniowa i kąt zwilżania

Pomiary swobodnej energii powierzchniowej (SEP) i kąta zwilżania powierzchni teksturowanych przeprowadzono w laboratorium Katedry Eksploatacji, Technologii Laserowych i Nanotechnologii. Badania wykonano zgodnie z metodą Owensa-Wendta. Przedmiotem badań były próbki wykonane ze stali 4H13 oraz stali 100Cr6: bez powłoki, z powłoką DLC oraz z powłoką DLC po teksturowaniu laserowym. Przeprowadzone badania polegały na naniesieniu kropli wody oraz dijdometanu na powierzchnię próbek, a następnie dokonaniu pomiarów swobodnej energii powierzchniowej i kąta zwilżania przy wykorzystaniu oprogramowania komputerowego. Określono niezbędne do wyliczenia kąta zwilżania  $\theta$  proporcje wymiarowe kropli. Formowanie kropli pomiarowych zrealizowano przy wykorzystaniu mikropipety przy zadanej objętości kropli wynoszącej 2  $\mu\text{l}$ . Przykładowe fotografie nałożonych kropli zostały przedstawione na rysunkach 9.31 i 9.32.



Rys. 9.31. Kąt zwilżania wodą powłoki DLC bez tekstury



Rys. 9.32. Kąt zwilżania wodą powłoki DLC z teksturą

Tabela 9.11 przedstawia znane wartości swobodnej energii powierzchniowej dla wybranych cieczy pomiarowych, a także ich składowe polarne i dyspersyjne dla wody i diiodometanu (DIM). W przypadku DIM przesunięcia ładunków wynikające z różnic elektroujemności między atomami jodu i węgla są prawie zrównoważone. Składowa polarna napięcia powierzchniowego wynosi około  $2,3 \text{ mJ/m}^2$  w temperaturze pokojowej ( $20^\circ\text{C}$ ). Ta wartość jest bardzo niska w porównaniu do całkowitego napięcia powierzchniowego DIM, które wynosi około  $50,8 \text{ mJ/m}^2$  [175]. Oznacza to, że główny wkład do całkowitej energii powierzchniowej będzie pochodził od składowej dyspersyjnej, a w przypadku wody, która jest cieczą silnie polarną – od składowej polarnej. Te dwie składowe reprezentują różne typy oddziaływań międzycząsteczkowych, których nie da się sprowadzić do jednego mechanizmu. Do obliczenia swobodnej energii powierzchniowej należy uwzględnić je oddzielnie. Tabele 9.12 i 9.13 przedstawiają wyniki badań kąta zwilżania i SEP cieczy pomiarowych na powierzchni stali 4H13 i 100Cr6. Tabele 9.13 i 9.14 przedstawiają wyniki badań dla próbek z samą powłoką DLC i z powłoką DLC po teksturowaniu laserowym.

Tabela 9.11. Wartości SEP i jej składowych dla wody oraz dijdometanu [175]

Ciecz	SEP, mJ/m <sup>2</sup>	Składowa polarna, mJ/m <sup>2</sup>	Składowa dyspersyjna, mJ/m <sup>2</sup>
Woda	72,8	50,8	21,8
DIM	50,8	2,3	50,8

Tabela 9.12. Wartości kątów zwilżania, SEP oraz jej poszczególnych składowych dla stali 4H13

Seria pomiarowa	Kąt zwilżania woda, °	Kąt zwilżania DIM, °	Składowa dyspersyjna SEP, $\gamma_{ds}$ , mJ/m <sup>2</sup>	Składowa polarna SEP, $\gamma_{ps}$ , mJ/m <sup>2</sup>	SEP $\gamma_s$ , mJ/m <sup>2</sup>
1	76,76	64,50	25,99	8,57	34,56
2	75,77	63,94	26,31	8,98	35,29
3	70,08	61,83	27,52	11,59	39,11
4	69,27	56,26	30,73	10,74	41,47
5	73,17	58,69	29,33	9,19	38,52
6	72,55	63,89	26,34	10,69	37,03
<b>Wartość średnia</b>	<b>72,93</b>	<b>61,52</b>	<b>27,70</b>	<b>9,96</b>	<b>37,66</b>
<b>Odchylenie standardowe</b>	<b>2,72</b>	<b>3,06</b>	<b>1,76</b>	<b>1,10</b>	<b>2,34</b>

Tabela 9.13. Wartości kątów zwilżania, SEP oraz jej poszczególnych składowych dla stali 100Cr6

Seria pomiarowa	Kąt zwilżania woda, °	Kąt zwilżania DIM, °	Składowa dyspersyjna SEP, $\gamma_{ds}$ , mJ/m <sup>2</sup>	Składowa polarna SEP, $\gamma_{ps}$ , mJ/m <sup>2</sup>	SEP $\gamma_s$ , mJ/m <sup>2</sup>
1	79,85	75,86	19,66	14,46	34,12
2	79,14	74,13	19,34	13,15	32,49
3	75,13	75,89	18,78	15,01	33,79
4	78,13	72,13	19,99	14,36	34,35
5	77,53	71,58	19,55	14,64	34,19
6	79,27	73,41	19,59	14,79	34,38
<b>Wartość średnia</b>	<b>78,18</b>	<b>73,83</b>	<b>19,64</b>	<b>14,95</b>	<b>33,89</b>
<b>Odchylenie standardowe</b>	<b>1,56</b>	<b>1,66</b>	<b>0,37</b>	<b>0,60</b>	<b>0,65</b>

Tabela 9.14. Wartości kątów zwilżania, SEP oraz jej poszczególnych składowych dla powłoki DLC

Seria pomiarowa	Kąt zwilżania woda, °	Kąt zwilżania DIM, °	Składowa dyspersyjna SEP $\gamma_{ds}$ , mJ/m <sup>2</sup>	Składowa polarna SEP $\gamma_{ps}$ , mJ/m <sup>2</sup>	SEP $\gamma_s$ , mJ/m <sup>2</sup>
1	77,10	56,91	30,35	6,93	37,28
2	76,61	56,63	30,51	7,11	37,62
3	83,22	55,21	31,3	4,17	35,45
4	79,36	56,77	30,43	5,91	36,34
5	81,39	56,20	30,76	4,99	35,75
6	78,60	55,29	31,28	6,0	37,27
<b>Wartość średnia</b>	<b>79,38</b>	<b>56,17</b>	<b>30,77</b>	<b>5,85</b>	<b>36,62</b>
<b>Odchylenie standardowe</b>	<b>2,32</b>	<b>0,69</b>	<b>0,38</b>	<b>1,03</b>	<b>0,82</b>

Tabela 9.15. Wartości kątów zwilżania, SEP oraz jej poszczególnych składowych dla powłoki DLC z teksturą powierzchniową

Seria pomiarowa	Kąt zwilżania woda, °	Kąt zwilżania DIM, °	Składowa dyspersyjna SEP $\gamma_{ds}$ , mJ/m <sup>2</sup>	Składowa polarna SEP $\gamma_{ps}$ , mJ/m <sup>2</sup>	SEP $\gamma_s$ , mJ/m <sup>2</sup>
1	72,79	51,27	33,31	8,02	41,33
2	71,93	51,61	33,37	8,41	41,78
3	76,85	49,81	34,38	5,87	40,25
4	76,00	49,08	34,78	6,12	40,90
5	73,80	50,74	33,86	7,37	41,23
6	72,75	43,04	38,05	6,63	44,68
<b>Wartość średnia</b>	<b>74,02</b>	<b>49,26</b>	<b>34,63</b>	<b>7,07</b>	<b>41,70</b>
<b>Odchylenie standardowe</b>	<b>1,80</b>	<b>2,91</b>	<b>1,62</b>	<b>0,94</b>	<b>1,41</b>

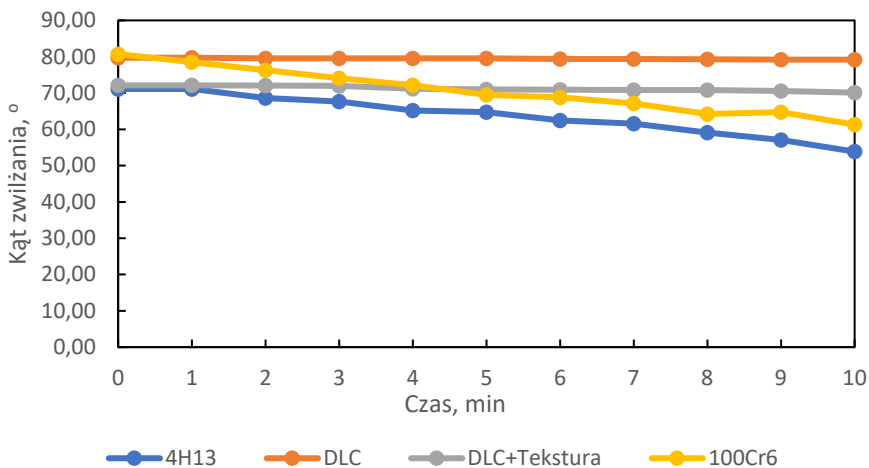
Tabela 9.16 zestawia wyniki badań swobodnej energii powierzchniowej dla badanych próbek. Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że nałożenie powłok DLC na podłoża ze stali 4H13 i stali 100Cr6 powoduje zmiany właściwości adhezyjnych. Świadczy o tym wzrost średniej

wartości kąta zwilżania wodą z  $72,93^\circ$  (dla stali 4H13) i z  $78,18^\circ$  (dla stali 100Cr6) do  $79,38^\circ$ . Potwierdza to również spadek kąta zwilżania diiodometanem z  $61,52^\circ$  (dla stali 4H13) i z  $73,83^\circ$  (dla stali 100Cr6) do  $56,17^\circ$ . Zastosowanie wody ultraczystej powoduje zwiększenie kąta zwilżania, co wskazuje na większą hydrofobowość powierzchni wobec cieczy polarnej, natomiast w przypadku zastosowania diiodometanu następuje obniżenie kąta zwilżania, co sugeruje łatwiejsze zwilżanie przez ciecz niepolarną. W przypadku powłoki DLC obserwuje się nieznaczny zmianę wartości swobodnej energii powierzchniowej z  $37,66 \text{ mJ/m}^2$  (dla stali 4H13) i  $33,89$  (dla stali 100Cr6) do  $36,62 \text{ mJ/m}^2$ . Wytworzenie tekstury na powierzchni powłoki DLC powoduje obniżenie kąta zwilżania z  $79,38^\circ$  do  $74,02^\circ$  (w przypadku wody) oraz z  $56,17^\circ$  do  $49,26^\circ$  dla diiodometanu, przy jednoczesnym wzroście swobodnej energii powierzchniowej do poziomu  $41,70 \text{ mJ/m}^2$ . Oznacza to, że teksturowanie laserowe nieznacznie zmniejsza efekt hydrofobowy powłoki DLC. W przypadku aplikacji, gdzie para tribologiczna pracuje w środowisku tarcia płynnego, zwiększenie hydrofilowości powierzchni jest zjawiskiem pożądanym.

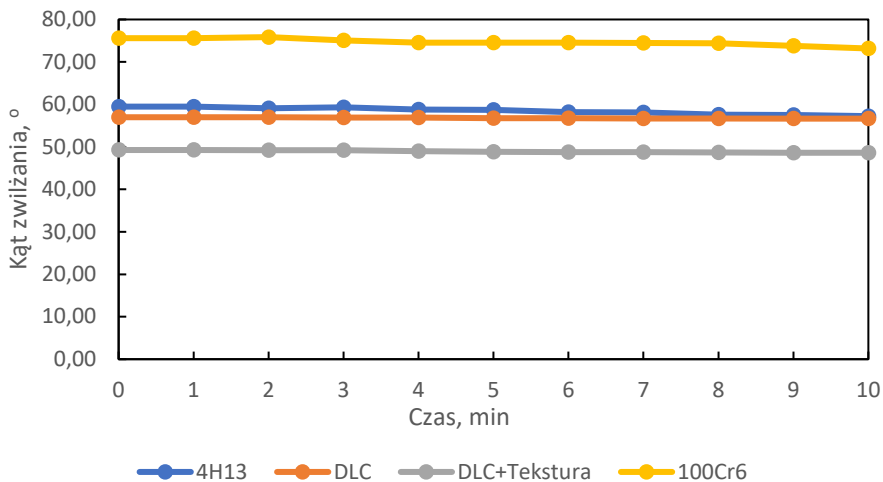
Tabela 9.16. Zestawienie wyników pomiarów kąta zwilżania i SEP dla badanych materiałów

Próbki	Kąt zwilżania, °		Swobodna energia powierzchniowa, $\text{mJ/m}^2$
	Woda	Dijodometan	
	Wartość średnia		Wartość średnia
<b>4H13</b>	$72,93 \pm 2,72$	$61,52 \pm 3,06$	$37,66 \pm 2,34$
<b>100Cr6</b>	$78,18 \pm 1,56$	$73,3 \pm 1,66$	$33,89 \pm 0,65$
<b>DLC</b>	$79,38 \pm 2,32$	$56,17 \pm 0,69$	$36,62 \pm 0,82$
<b>DLC/ tekstura</b>	$74,02 \pm 1,80$	$49,26 \pm 2,91$	$41,70 \pm 1,41$

W celu weryfikacji, czy dane materiały wykazują absorpcję cieczy wykonano badania mające na celu określenie wpływu czasu na kąt zwilżania. Przy wykorzystaniu goniometru naniesiono kroplę wody ultraczystej oraz kroplę diiodometanu na powierzchnię próbek i obserwowano zmianę wartości kąta zwilżania w czasie. Pomiar wykonywany był co 10 sekund, a całkowita długość pomiaru wynosiła 10 min dla każdej próbki. Rysunek 9.33 przedstawia zmianę kąta zwilżania cieczy polarnej (wody ultraczystej) w czasie dla czterech różnych próbek: stali 4H13, stali 100Cr6, powłoki DLC oraz powłoki DLC z teksturą powierzchniową. Krzywe kąta zwilżania w czasie dla stali 4H13 oraz stali 100Cr6 wykazują wyraźny trend spadkowy, co oznacza, że w miarę przebiegu testu powierzchnia staje się bardziej zwilżalna. Dla powłoki DLC wartość kąta zwilżania pozostaje niemal stała i na wysokim poziomie, co świadczy, że w/w powłoka wykazuje bardzo dobrą stabilność i nie ulega istotnym zmianom pod wpływem kontaktu z wodą. Natomiast powłoka DLC z teksturą powierzchniową wykazuje niewielki, ale zauważalny spadek kąta zwilżania w czasie do wartości ok.  $70,5^{\circ}$ . Rysunek 9.34 przedstawia zmianę kąta zwilżania diiodometanem w czasie dla czterech badanych rodzajów powierzchni, tj. stali 4H13, stali 100Cr6, powłoki DLC i powłoki DLC po teksturowaniu laserowym. Najwyższe wartości kąta zwilżania wykazuje stal 100Cr6, co wskazuje na mniejszą podatność tej powierzchni na zwilżanie przez diiodometan. Powłoka DLC wykazuje nieco niższy kąt zwilżania w odniesieniu do stali 4H13 i stali 100Cr6. Mikroobróbka laserowa powłoki DLC spowodowała obniżenie kąta zwilżania do wartości ok.  $49^{\circ}$ . Z analizy wykresu (rys. 9.34) wynika, że przebiegi kąta zwilżania w funkcji czasu wykazują się stabilnością.



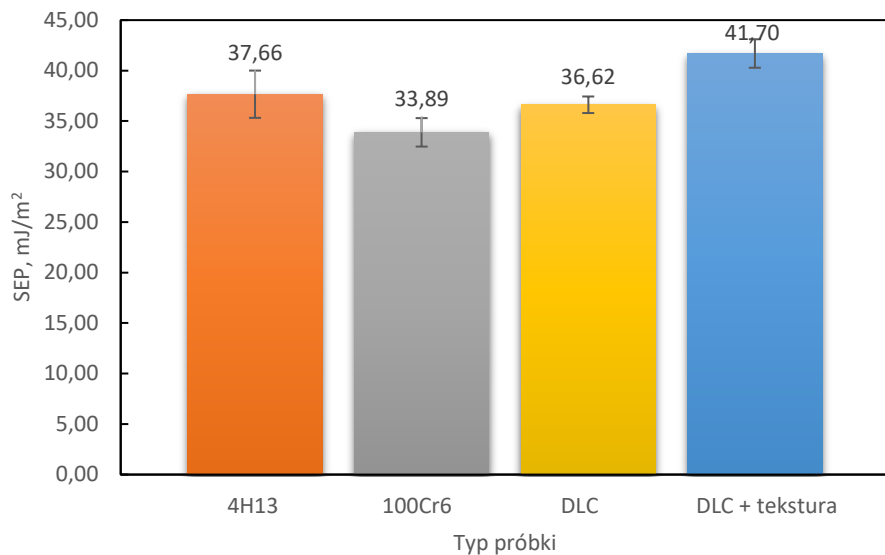
Rys. 9.33. Zmiana kąta zwilżania wodą dla czterech wariantów próbek



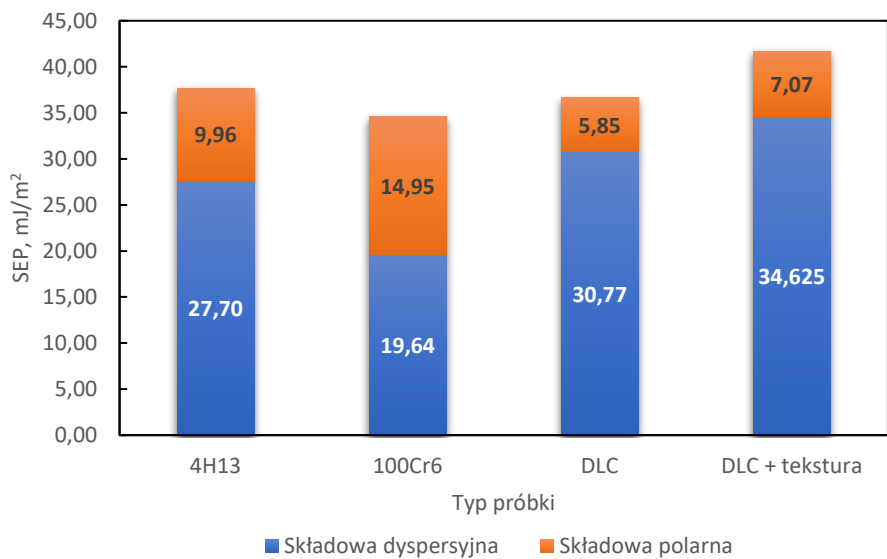
Rys. 9.34. Zmiana kąta zwilżania diiodometanem w funkcji czasu dla czterech wariantów próbek

Na rysunku 9.35 przedstawiono porównanie całkowitej SEP dla czterech materiałów. Wartość SEP dla stali 4H13 wynosi około 37,5 mJ/m<sup>2</sup>,

a dla stali 100Cr6 ok. 34 mJ/m<sup>2</sup>. Dla powłoki DLC obserwuje się wartość swobodnej energii powierzchniowej wynoszącą ok. 36,6 mJ/m<sup>2</sup>. W przypadku powłoki DLC teksturowanej laserowo wartość SEP wzrasta do poziomu ok. 41,7 mJ/m<sup>2</sup>, tym samym jest większa zarówno od stali 4H13 oraz powłoki DLC. Na rysunku 9.36 przedstawiono podział całkowitej swobodnej energii powierzchniowej na składową dyspersyjną oraz polarną. Z analizy wykresu (rys. 9.36) wynika, że dla stali 4H13 widoczny jest względnie duży udział składowej polarnej (ok. 10 mJ/m<sup>2</sup>), co sugeruje silniejsze oddziaływania międzyfazowe z polarnymi cząstkami na jej powierzchni. Dla stali 100Cr6 składowa dyspersyjna jest nieznacznie wyższa niż składowa polarna. Dla powłoki DLC udział składowej polarnej wynosi 5,85 mJ/m<sup>2</sup>, natomiast składowa dyspersyjna mieści się na poziomie wynoszącym ponad 30 mJ/m<sup>2</sup>. W przypadku powłoki DLC z teksturą obserwuje się wyraźny wzrost całkowitej SEP (ponad 41 mJ/m<sup>2</sup>) przy jednoczesnym zwiększeniu obu jej składowych (zarówno dyspersyjnej, jak i polarnej) w odniesieniu do powłoki DLC bez tekstury. Można wyciągnąć wniosek, że mikroobróbka laserowa wprowadza bardziej złożone oddziaływania powierzchniowe, tj.: z jednej strony wzmacnia efekt dyspersyjny, a z drugiej częściowo zwiększa składową polarną, wpływając tym samym na ogólną zwilżalność i potencjalną adhezję powierzchni.



Rys. 9.35. Porównanie wartości swobodnej energii powierzchniowej próbek

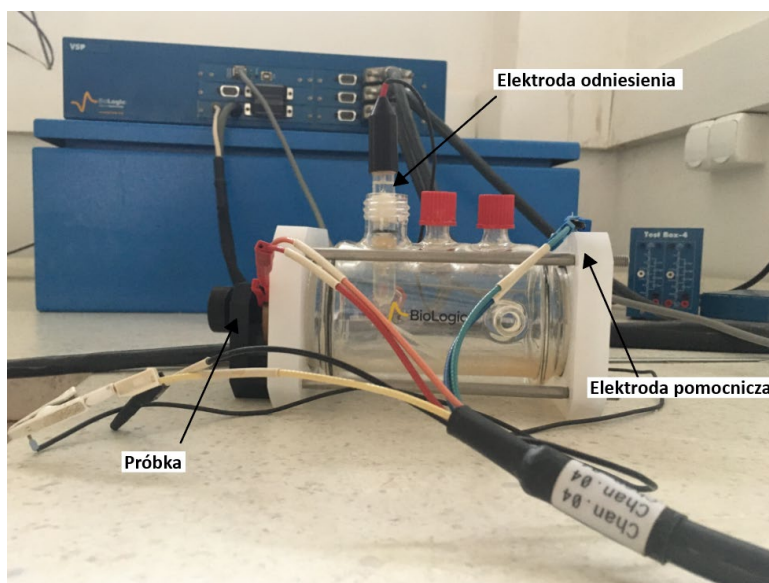


Rys. 9.36. Porównanie składowych swobodnej energii powierzchniowej próbek

## 9.8. Odporność korozyjna

Badania odporności korozyjnej zostały zrealizowane we współpracy ze słowackim Uniwersytetem Żylińskim. Wykorzystane zostały specjalistyczne urządzenia do badania odporności korozyjnej materiałów. Badania te mogły zostać zrealizowane dzięki współpracy międzyuczelnianej podczas mojego pobytu na w/w uniwersytecie w ramach programu CEEPUS nr PL-0007-20-2425.

Badania odporności korozyjnej zgodnie z PN-EN ISO 9227 przeprowadzone zostały przy użyciu trójelektrodowego naczynia elektrolitycznego przedstawionego na rysunku 9.37. Głównym celem tych pomiarów było zbadanie jakości i stabilności warstwy pasywnej utworzonej na powierzchni próbek znajdujących się w 3,5% roztworze NaCl o temperaturze  $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$  w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych.



Rys. 9.37. Stanowisko do badania odporności korozyjnej

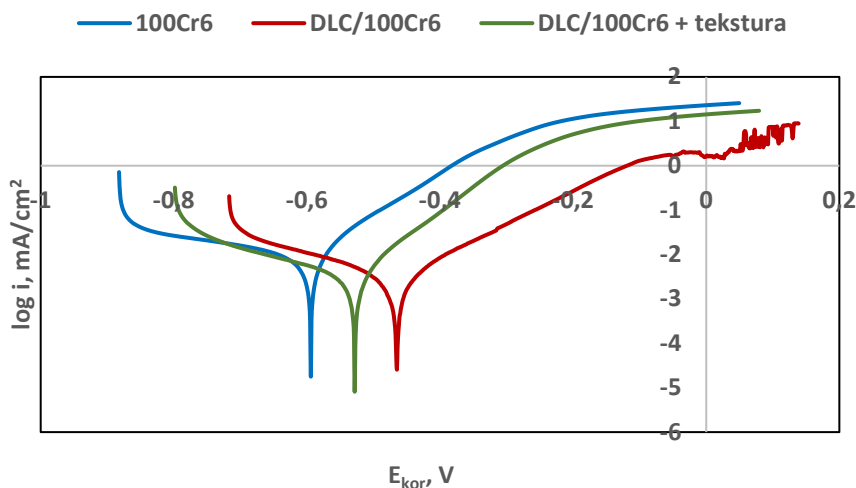
Do badania odporności korozyjnej przygotowano próbki o wymiarach 30 mm x 20 mm x 3 mm w następujących wariantach:

- próbki ze stali 4H13 i 100Cr6,
- próbki z powłoką DLC,
- próbki z powłoką DLC teksturowaną laserowo.

Metoda zapisu potencjodynamicznych krzywych polaryzacji elektrodowej umożliwia ocenę odporności korozyjnej metali, stopów oraz układów metal-powłoka ochronna lub warstwa wierzchnia. W wyniku zastosowania tej techniki pomiarowej uzyskuje się krzywą polaryzacji, której analiza w pobliżu potencjału korozyjnego pozwala na wyznaczenie wartości prądu korozyjnego oraz współczynników Tafela. Na podstawie tych parametrów możliwe jest określenie szybkości korozji materiału w danym środowisku korozyjnym, natomiast analiza krzywych w szerszym zakresie potencjałów umożliwia ocenę podatności materiału na korozję wżerową. Badanie przeprowadzono w konwencjonalnym układzie ogniwa trójelektrodowych z nasyconą kalomelową elektrodą odniesienia (*SCE*) i platynową elektrodą pomocniczą (*Pt*) przy użyciu systemu do pomiaru korozji BioLogic z jednostką pomiarową PGZ 100. Czas potrzebny do ustabilizowania potencjału pomiędzy próbką, a roztworem został ustalony na 10 min. Ekspozycja powierzchni próbki wynosiła 100 mm<sup>2</sup>. Pomiar polaryzacji potencjodynamicznej (*PP*) był rejestrowany z szybkością 1 mV/s. Zastosowano zakres potencjału od - 0,3 V do 0,7 V względem potencjału obwodu otwartego. Przeprowadzono trzy powtórzenia eksperymentu próbek ze stali 100Cr6 i stali 4H13 oraz dla próbek z powłoką DLC teksturowaną i nieteksturowaną, następnie wybrano reprezentatywne krzywe. Badania zrealizowano w 3,5 % roztworze NaCl.

Reprezentatywne krzywe PP dla badanych materiałów przedstawiono odpowiednio na rysunkach 9.38 i 9.39. Wartości parametrów PP podano odpowiednio w tabelach 9.17 i 9.18. Parametry *PP* tj.  $E_{kor}$  (potencjał korozyjny),  $I_{kor}$  (gęstość prądu korozyjnego) i  $v_{kor}$  (szybkość korozji) uzyskano jako wyniki ekstrapolacji Tafela [176] przy użyciu oprogramowania EC-LAB. Potencjał korozyjny to potencjał równowagi przy którym szybkość utleniania jest równa szybkości redukcji. Na krzywej polaryzacji  $E_{kor}$  można zlokalizować jako potencjał przejścia z katodowej do anodowej gałęzi krzywej.  $E_{kor}$  wyraża poziom stabilności termodynamicznej materiału w zastosowanym roztworze. Wyższa wartość  $E_{kor}$  oznacza wyższą stabilność termodynamiczną układu korozyjnego. Gęstość prądu korozji  $I_{kor}$  odzwierciedla kinetyczny aspekt procesu korozji. Jest to gęstość prądu przy potencjale korozji (przy tym potencjale gęstość prądu utleniania jest równa gęstości prądu redukcji). Szybkość korozji jest w bezpośrednim związku ilościowym z gęstością prądu korozji w oparciu o prawo Faradaya (wyższy  $I_{kor}$  oznacza wyższe  $v_{kor}$ ). Rysunek 9.38 przedstawia krzywe polaryzacji potencjodynamicznej dla 3 wariantów próbek: stali 100Cr6 bez powłoki, stali 100Cr6 z powłoką DLC i stali 100Cr6 z powłoką DLC teksturowaną laserowo. Dla stali 100Cr6 odnotowano najwyższy prąd korozyjny i najniższy potencjał korozji. Oznacza to, że koroduje ona szybciej niż próbki z powłoką DLC. Próbka z powłoką DLC wykazuje stabilniejszy i znacznie niższy  $I_{kor}$  wynoszący  $2,801 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , co w efekcie przekłada się na wzrost odporności korozyjnej. Powłoka DLC po teksturowaniu laserowym ma potencjał korozyjny zbliżony do powłoki DLC. Ponadto ma nieco wyższy prąd korozyjny (wynoszący  $2,916 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) i niestabilny przebieg krzywej przy wyższych potencjałach. Wzrost prądu

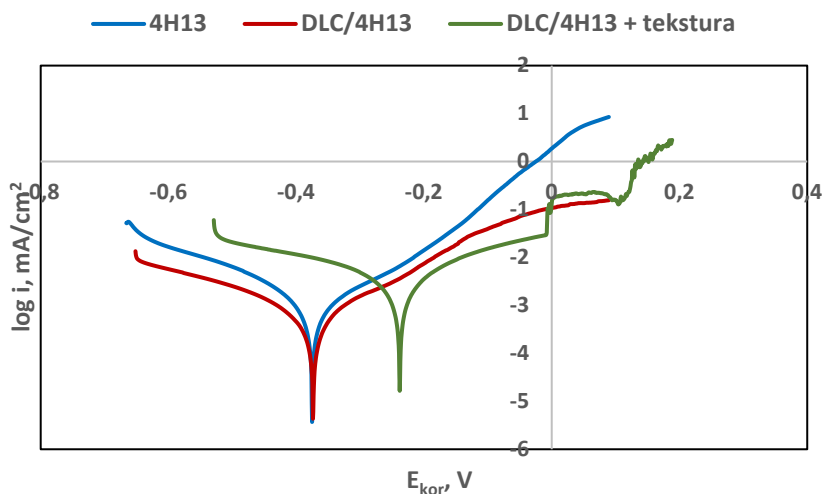
korozji przy wyższej wartości potencjału korozyjnego może sugerować początek korozji wżerowej lub niestabilność warstwy ochronnej. Możliwe jest w tym przypadku osłabienie odporności korozyjnej powłoki DLC wskutek mikroobróbki laserowej. Powłoka DLC jest bardziej odporna na korozję, ponieważ przyrost prądu anodowego jest niższy.



Rys. 9.38. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej dla próbek ze stali 100Cr6

Analizując krzywe polaryzacji potencjodynamicznej (rys. 9.39) można stwierdzić, że próbka ze stali 4H13 ma niski  $E_{kor} = -0,375 \text{ V}$ , co oznacza, że jest najbardziej podatna na korozję. Powłoka DLC posiada potencjał korozyjny przesunięty w stronę mniej ujemnych wartości, co wskazuje na lepszą odporność na korozję. Teksturowana laserowo powłoka DLC ma potencjał korozyjny zbliżony do powłoki DLC, ale niestabilność przy wyższych potencjałach korozyjnych sugeruje możliwe osłabienie ochrony przeciwkorozyjnej. Próbka z powłoką DLC wykazuje niższy prąd korozyjny  $I_{kor} = -0,373$ , niż stal 4H13, co w efekcie poprawia jej odporność

korozyjną. Powłoka DLC ma stabilny obszar pasywacji z niskimi wartościami prądowymi, co oznacza skuteczną ochronę antykorozyjną. Powłoka DLC po teksturowaniu laserowym wykazuje niestabilność w wyższych potencjałach korozyjnych, podobnie jak w przypadku próbek ze stali 100Cr6. W/w powłoka wykazuje nieregularny wzrost prądu korozji w wysokich potencjałach korozyjnych, co może oznaczać pojawienie się korozji wżerowej.



Rys..9.39. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej dla próbek ze stali 4H13

Tabela 9.17 przedstawia wartości potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ , gęstości prądu korozji  $I_{kor}$  oraz szybkości korozji  $v_{kor}$  dla próbek w których materiałem podłoża była stal 100Cr6. Dane jednoznacznie wskazują, że zastosowanie powłoki DLC znacząco poprawia odporność korozyjną stali 100Cr6. Potencjał korozyjny powłoki DLC wynosi  $E_{kor} = -0,463 \text{ V}$  i jest wyższy w porównaniu do stali 100Cr6 dla której  $E_{kor}$  wynosi  $-0,594 \text{ V}$ . Wzrost wartości potencjału korozyjnego sugeruje

zwiększoną odporność na procesy utleniania i opóźnienie początkowych etapów korozji. Ponadto zastosowanie powłoki DLC na powierzchni 100Cr6 znacząco obniża gęstość prądu korozyjnego  $I_{kor}$  z 8,606  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  do 2,801  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Obniżenie wartości tego parametru wskazuje na spowolnienie reakcji elektrochemicznych prowadzących do degradacji materiału, co bezpośrednio przekłada się na zmniejszenie szybkości korozji. Wartość  $v_{kor}$  dla powłoki DLC wynosi 0,032 mm/rok, co oznacza ponad trzykrotne zmniejszenie w porównaniu do stali 100Cr6 ( $v_{kor} = 0,101$  mm/rok). Laserowa mikroobróbka powłoki DLC powoduje częściowe pogorszenie jej właściwości ochronnych. Potencjał korozyjny teksturowanej laserowo powłoki DLC jest niższy niż powłoki DLC i wynosił  $E_{kor} = -0,529$  V. Gęstość prądu korozyjnego nieznacznie wzrosła do wartości 2,916  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , co wskazuje na zwiększenie podatności na procesy korozyjne. Efekt ten znajduje również odzwierciedlenie w zwiększeniu szybkości korozji ( $v_{kor} = 0,037$  mm/rok) w porównaniu do próbki z powłoką DLC. Przyczyną tego zjawiska mogą być zmiany struktury powłoki DLC w wyniku oddziaływania wiązki lasera, co może prowadzić do zwiększenia porowatości i zmniejszenia skuteczności bariery ochronnej.

Tabela 9.17. Wartości parametrów polaryzacji potencjodynamicznej (materiał podłoża: stal 100Cr6)

Material	Potencjał korozyjny, $E_{kor}$ , V	Gęstość prądu korozyjnego, $I_{kor}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Szybkość korozji, $v_{kor}$ , mm/rok
Stal 100Cr6	$-0,594 \pm 0,012$	$8,606 \pm 0,206$	$0,101 \pm 0,036$
DLC/100Cr6	$-0,463 \pm 0,016$	$2,801 \pm 0,156$	$0,032 \pm 0,048$
DLC/100Cr6 + tekstura	$-0,529 \pm 0,014$	$2,916 \pm 0,186$	$0,037 \pm 0,056$

Tabela 9.18 zestawia wartości potencjału korozyjnego, gęstości prądu korozyjnego oraz szybkości korozji dla próbek o podłożu ze stali 4H13. Wyniki badań wskazują, że zastosowanie powłoki DLC poprawia odporność korozyjną również w przypadku stali 4H13. Potencjał korozyjny próbki pokrytej powłoką DLC ( $E_{kor} = -0.373\text{ V}$ ) jest zbliżony do wartości uzyskanej dla stali 4H13 ( $E_{kor} = -0.375\text{ V}$ ). Nastąpiło wyraźne obniżenie wartości gęstości prądu korozyjnego z  $0,762\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  do  $0,517\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Wskazuje to na spowolnienie procesów elektrochemicznych prowadzących do degradacji materiału. W efekcie zastosowanie powłoki DLC skutkuje również zmniejszeniem szybkości korozji do wartości  $0,005\ \text{mm}/\text{rok}$ , co stanowi redukcję o około 38% względem stali 4H13. Z kolei powłoka DLC poddana mikroobróbce laserowej wykazuje odmienne zachowanie elektrochemiczne. Potencjał korozyjny uległ znacznemu przesunięciu w stronę bardziej dodatnich wartości ( $E_{kor} = -0,240\ \text{V}$ ), co może przyczynić się do poprawy odporności na korozję. Jednakże jednoczesny wzrost gęstości prądu korozyjnego ( $I_{kor} = 0,759\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) powłoki DLC teksturowanej laserowo w stosunku do powłoki DLC oraz zwiększenie szybkości korozji ( $v_{kor} = 0,008\ \text{mm}/\text{rok}$ ) wskazują na osłabienie bariery ochronnej warstwy powierzchniowej. Prawdopodobnym wyjaśnieniem tego efektu jest zwiększenie porowatości lub lokalne zmiany strukturalne powłoki DLC w wyniku oddziaływania powierzchniowego lasera, co doprowadza do intensyfikacji procesów korozyjnych.

Tabela 9.18. Wartości parametrów polaryzacji potencjodynamicznej  
(materiał podłoża: stal 4H13)

Material	Potencjał korozyjny, $E_{kor}$ , V	Gęstość prądu korozyjnego, $I_{kor}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Szybkość korozyjnej, $v_{kor}$ , mm/rok
<b>Stal 4H13</b>	$-0,375 \pm 0,007$	$0,762 \pm 0,096$	$0,008 \pm 0,001$
<b>DLC/4H13</b>	$-0,373 \pm 0,011$	$0,517 \pm 0,102$	$0,005 \pm 0,001$
<b>DLC/4H13 + tekstura</b>	$-0,240 \pm 0,020$	$0,759 \pm 0,082$	$0,008 \pm 0,001$

Porównując wyniki badań odporności korozyjnej dla obu gatunków stali można zauważyć istotne różnice. Stal 100Cr6 charakteryzuje się znacznie mniejszą odpornością na korozję niż stal 4H13, co potwierdzają wyższe wartości  $I_{kor}$  i  $v_{kor}$ . Nałożenie powłoki DLC na stal 100Cr6 i stal 4H13 powoduje istotną poprawę odporności korozyjnej, co przekłada się na redukcję gęstości prądu korozyjnego i szybkości korozyjnej. Stwierdzono również wpływ mikroobróbki laserowej na właściwości korozyjne powłoki DLC, który jest bardziej znaczący w przypadku stali 4H13, gdzie wzrost szybkości korozyjnej po teksturuwaniu laserowym jest bardziej widoczny.

## 9.9. Uszczelnienia czołowe

W celu zbadania pracy uszczelnienia z pierścieniami uszczelniającym pokrytymi powłoką teksturowaną laserowo powłoką DLC i bez tekstury, wykorzystano stanowisko badawcze do badań uszczelnień dostępne w Laboratorium Tribologii na Politechnice Świętokrzyskiej. Struktury powierzchniowe zostały wykonane na obrotowym pierścieniu ślizgowym zgodnie z optymalną geometrią w kształcie "siatki" o szerokości 0,01 mm. Procedura badania oporów tarcia zakładała czterogodzinną stabilizację stanowiska po której nastąpiła praca w dwugodzinnych cyklach

pomiarowych, realizowanych według ustalonego schematu przy stałym docisku pierścieni ślizgowych odpowiadającym ciśnieniu  $P_c = 0,2$  MPa w komorze badawczej i przy zakresie prędkości obrotowej  $n = 500 - 5000$  obr/min. W trakcie eksperymentu prowadzono ciągłą obserwację wartości momentu tarcia, a wyniki poszczególnych cykli były systematycznie rejestrowane. Pomiar momentu tarcia charakteryzuje się losowym rozkładem wyników; pojedyncze odczyty wykonywano z częstotliwością co 0,01 s, co przy czasie pomiarowym wynoszącym 100 s przekłada się na 10 000 próbek. Uśrednione wartości wyliczone zostały pomocą programu Stadgraphics. Tabela 9.19 przedstawia zestawienie wyników badań w cyklu badania wycieków uszczelnień czołowych z wgłębieniami (strukturami) oraz bez tych wgłębień w pierścieniach pokrytych powłoką DLC.

Tabela 9.19. Wskaźnik wycieku przez uszczelnienie dla uszczelnień czołowych z teksturowaną laserowo powłoką DLC i bez tekstury

Nr próby	Parametry pracy uszczelnienia			Wskaźnik wycieku przez uszczelnienie	
				$Q_{WD}$	
				Uszczelnienie z powłoką DLC	
	G	$P_c$	n	Z teksturą powierzchniową	Brak tekstury
	-	MPa	obr/min	$Q_{WD}$	$Q_{WD}$
1	2,22E-08	0,2	500	1,7	1,4
2	6,69E-08	0,2	1500	1,1	1,3
3	1,33E-07	0,2	3000	0,2	0,3
4	2,00E-07	0,2	4500	0,8	0,2
5	2,35E-07	0,2	5000	0,9	0,3

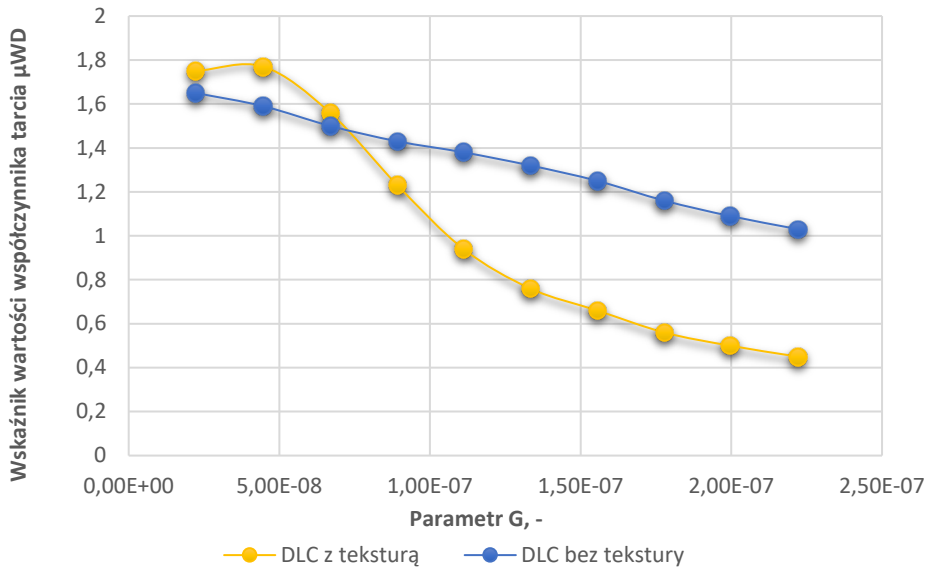
Tabela 9.20 zestawia wyniki badań uszczelnień czołowych w cyklu badania oporów tarcia z wgłębieniami oraz bez wgłębień w pierścieniach z powłoką DLC.

Tabela 9.20. Wskaźnik współczynnika tarcia dla uszczelnień czołowych z powłoką DLC z poszczególnymi liczbami struktur

Nr próby	Parametry pracy uszczelnienia			Wskaźnik współczynnika tarcia	
				$\mu_{WD}$	
	Uszczelnienie z powłoką DLC			Z teksturą powierzchniową	Brak tekstury
	G	P <sub>2</sub>	n		
-	MPa	obr/min	$\mu_{WD}$	$\mu_{WD}$	
1	2,22E-08	0,2	500	1,75	1,65
2	4,46E-08	0,2	1000	1,77	1,59
3	6,69E-08	0,2	1500	1,43	1,50
4	8,92E-08	0,2	2000	1,23	1,43
5	1,11E-07	0,2	2500	0,94	1,38
6	1,33E-07	0,2	3000	0,76	1,32
7	1,56E-07	0,2	3500	0,66	1,25
8	1,78E-07	0,2	4000	0,56	1,16
9	2,00E-07	0,2	4500	0,50	1,09
10	2,22E-07	0,2	5000	0,45	1,03

Z analizy przedstawionych danych wynika, że wpływ teksturowania laserowego na wartość oporów tarcia jest znaczący. Dla niskich wartości parametru  $G$  współczynnik tarcia jest wyższy dla powierzchni z naniesionymi strukturami niż dla powierzchni bez struktur. Jednak wraz ze wzrostem parametru  $G$  sytuacja ta się zmienia, a wartości współczynnika tarcia dla powierzchni z teksturą stają się korzystniejsze (niższe), niż dla powierzchni bez tekstury (rys. 9.40). Wszystkie przypadki, w których współczynnik tarcia jest mniejszy od jedności, odpowiadają sytuacjom, gdy zastosowanie tekstury powoduje zmniejszenie oporów tarcia względem powierzchni gładkiej. Co więcej, efekt ten staje się wyraźniejszy przy większej liczbie struktur na powierzchni pierścienia, co potwierdza wcześniejsze rozważania teoretyczne wskazujące na wzrost siły hydrodynamicznej. Można zatem stwierdzić, że w przypadku uszczelnień pracujących przy wyższych obciążeniach, zwiększenie liczby struktur

powierzchniowych może być efektywnym sposobem poprawy nośności uszczelnienia.



Rys. 9.40. Zależność wskaźnika współczynnika tarcia od parametru  $G$  dla pierścieni z powłoką DLC z teksturą powierzchniową oraz bez tekstury

## 10. Model matematyczny obiektu badań

W związku ze złożoną charakterystyką procesu mikroobróbki laserowej powłok DLC naniesionych różnymi metodami nie istnieje możliwość wiarygodnego prognozowania jego efektów wyłącznie o modelowanie numeryczne. Korzystniejszym rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie modeli matematycznych utworzonych z wyników planowanego eksperymentu. Jednym z najczęściej opisywanych modeli matematycznych procesu mikroobróbki laserowej jest nagrzewanie materiału przy wykorzystaniu wiązki laserowej. Modele te mają na celu dokładne opisanie cyklu nagrzewania, a następnie gwałtownego chłodzenia materiału. Zawarte są w nich takie parametry jak mod wiązki, jej kształt i czas oddziaływania impulsu laserowego [177]. Wyniki badania pozwolą na ocenę celowości stosowania tego procesu. Aby wykonać badanie wyznaczono statystyczne zależności pomiędzy podstawowymi parametrami mikroobróbki laserowej oraz jej efektami. Celem badania było również utworzenie modelu matematycznego mającego na celu odzwierciedlenie procesu teksturowania laserowego powłoki DLC naniesionej metodą napyłania jonowego.

Badany proces nie posiada ścisłego opisu teoretycznego. W związku z tym zastosowano metodykę powierzchni odpowiedzi RSM (ang. *Response Surface Methodology*) i ograniczono się do zastosowania modeli stopnia drugiego zgodnie z metodyką DoE (ang. *Design of Experiments*). Opracowany model pozwoli na ustalenie hierarchii ważności czynników kontrolowanych (wrażliwości procesu na dany czynnik) oraz wysterowanie za ich pomocą pożądaney wartości wielkości obserwowanej, czyli przeprowadzenia optymalizacji procesu.

## 10.1. Analiza czynnikowa

Proces teksturowania laserowego powłok DLC jest bardzo złożony, a na jego wynik wpływa wiele zmiennych. W procesie można wyróżnić wiele istotnych czynników wejściowych, które wpływają na ostateczny efekt teksturowania laserowego. Czynnikiem sterowalnymi są:

- energia impulsu laserowego,
- prędkość liniowa mikroobróbki laserowej,
- częstotliwość impulsów.

Wielkości decydujące o procesie mikroobróbki są związane z czynnikami sterowalnymi. Wielkości te to:

- gęstość mocy promieniowania,
- czas oddziaływania wiązki.

Dodatkowo na proces mikroobróbki laserowej wpływają pozostałe czynniki takie jak:

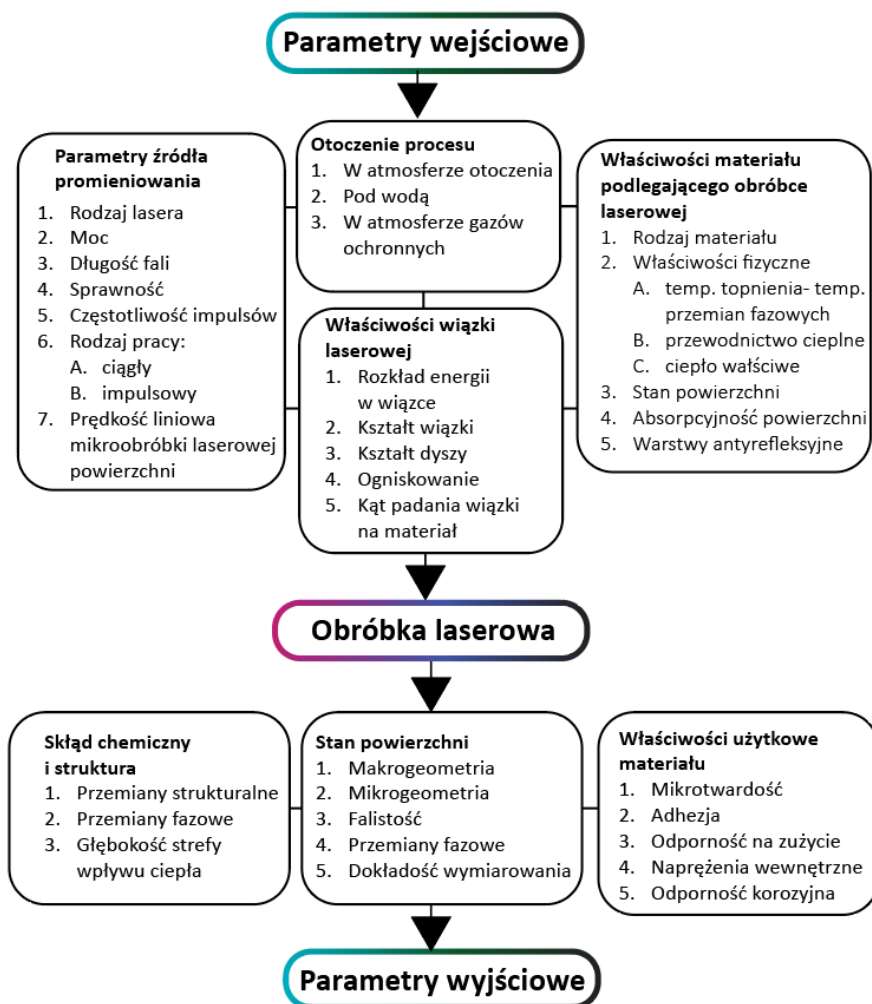
- długość fali wiązki laserowej,
- zastosowany układ optyczny,
- typ pracy lasera – ciągły lub impulsowy.

Wielkościami wejściowymi wpływającymi na proces mikroobróbki laserowej danego elementu są:

- rodzaj materiału podłoża,
- stan powierzchni,
- właściwości fizyczne materiału,
- absorpcyjność powierzchni.

W wyniku analizy literaturowej oraz przeprowadzonym pracom badawczym i doświadczalnym wybrano czynniki wpływające na stan

powłoki poddanej mikroobróbce laserowej i dokonano próby wyznaczenia modelu statystycznego, który miał na celu opis związku parametrów eksploatacyjnych (współczynnik tarcia, SEP, zużycie masowe) z parametrami procesu teksturowania (energia impulsu i prędkość liniowa mikroobróbki laserowej). Schemat analizy czynnikowej procesu mikroobróbki laserowej przedstawiono na rysunku 10.1



Rys. 10.1 Analiza czynnikowa procesu mikroobróbki laserowej

## 10.2. Metodyka

W zadanym procesie mikroobróbki laserowej powłoki DLC zbadano wpływ parametrów mikroobróbki laserowej na wybrane właściwości eksploatacyjne. Przyjęto dwa czynniki kontrolowane, tj. energię impulsu laserowego oraz prędkość liniową mikroobróbki laserowej. Energię impulsu laserowego oznaczono jako  $x_1$  a dopuszczalny zakres zmienności nastaw od 32  $\mu\text{J}$  do 128  $\mu\text{J}$ . Prędkość liniową mikroobróbki laserowej oznaczono jako  $x_2$ , a dopuszczalny zakres zmienności nastaw od 400 mm/s do 600 mm/s. Czas trwania pojedynczego impulsu lasera wynosiła 30 ns. Z uwagi na uwarunkowania technologiczne dla każdej wielkości kontrolowanej przyjęto po 5 nastaw rozmieszczonych w równych odstępach (tabela 10.1).

Tabela 10.1. Wartości rzeczywiste nastaw czynników kontrolowanych względem wartości kodowanych

Czynnik kontrolowany	J.m.	Symbol	Nastawy kodowane				
			-2	-1	0	+1	+2
energia impulsu laserowego, $I_e$	$\mu\text{J}$	$x_1$	32	56	80	104	128
prędkość liniowa mikroobróbki laserowej, $v$	mm/s	$x_2$	400	450	500	550	600

Jako wielkości obserwowane przyjęto zużycie masowe ( $y_1$ ), współczynnik tarcia ( $y_2$ ) oraz swobodną energię powierzchniową ( $y_3$ ). Zużycie masowe przyjęto jako ubytek masy próbki po teście wynoszącym 1000 m. Do obliczenia współczynnika tarcia wykorzystano tester T-01M. Parametry testu dla każdej próbki były następujące:

- prędkość 0,8 m/s,
- obciążenie 14,7 N,
- długość drogi tarcia 1000 m,
- środek smarny: olej do wrzecion DROSERA MS10.

Z uwagi na uwarunkowania wykonawcze, badania przeprowadzono według planu kompletnego  $5^2$  bez powtórzeń, co wiązało się z wykonaniem 25 testów. Dla każdej wielkości obserwowanej model prognostyczny identyfikowano stosując metodykę powierzchni odpowiedzi (RSM) wychodząc od pełnego modelu kwadratowego, a następnie metodą regresji krokowej wstecznej eliminując składniki statystycznie nieistotne. Kolejnym krokiem była ocena siły wpływu poszczególnych czynników za pomocą analizy wariancji (ANOVA) oraz diagnostycznie, test normalności reszt wynikowego modelu przeprowadzony metodą Ryana-Joinera (zmodyfikowana wersja testu Shapiro-Wilka). Dla każdej wielkości obserwowanej wizualizowane były przebiegi modelu prognostycznego oraz ustalane wartości czynników kontrolowanych skutkujące osiągnięciem wartości minimalnych i maksymalnych wielkości obserwowanych. Narzędziem analitycznym był program Minitab wersja 22.4.0.

### **10.3. Wyniki pomiarów**

Po przeprowadzeniu 25 testów mikroobróbki laserowej oraz wyznaczeniu dla uzyskanych próbek wartości wynikowych parametrów eksploatacyjnych zestawiono wyniki indywidualnie dla każdej wielkości obserwowanej w schemacie krzyżowym (tabele 10.2, 10.3, 10.4) oraz zbiorczo (tabela 10.5). Na rysunku 10.2 przedstawiono zdjęcie tekstury na powłoce DLC po teście tribologicznym wykonane mikroskopem elektroskanującym.

Tabela 10.2. Wartości wynikowe dla zużycia masowego  $y_1$ 

Prędkość mikroobróbki, mm/s	400	450	500	550	600
Energia impulsu, $\mu\text{J}$					
128	0,0035	0,0038	0,0034	0,0034	0,0034
104	0,0026	0,0026	0,0022	0,0021	0,0028
80	0,0022	0,0024	0,0021	0,0025	0,0024
56	0,0023	0,0019	0,0022	0,0023	0,0024
32	0,0025	0,0022	0,0021	0,0022	0,0022

Tabela 10.3. Wartości wynikowe dla współczynnika tarcia  $y_2$ 

Prędkość mikroobróbki, mm/s	400	450	500	550	600
Energia impulsu, $\mu\text{J}$					
128	0,064	0,078	0,074	0,073	0,077
104	0,067	0,068	0,066	0,067	0,074
80	0,067	0,067	0,065	0,072	0,073
56	0,068	0,071	0,068	0,068	0,075
32	0,075	0,067	0,069	0,071	0,076

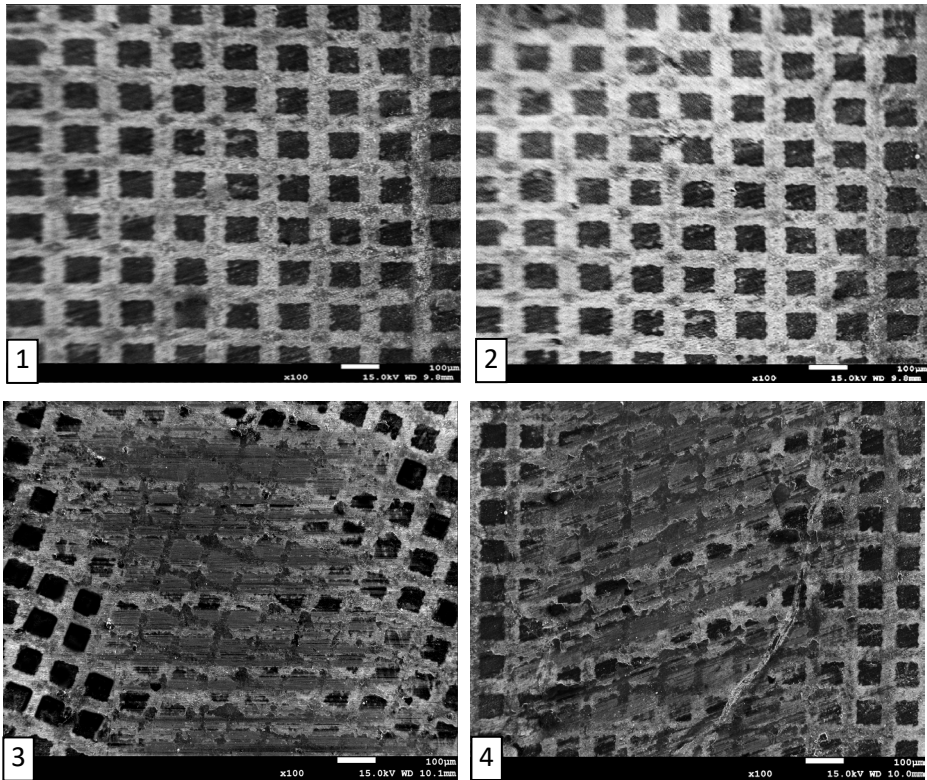
Tabela 10.4. Wartości wynikowe dla swobodnej energii powierzchniowej  $y_3$ 

Prędkość mikroobróbki, mm/s	400	450	500	550	600
Energia impulsu, $\mu\text{J}$					
128	41,52	41,86	42,18	42,32	42,3
104	41,79	41,99	42,01	43,18	43,18
80	42,11	42,93	43,12	43,41	44,01
56	43,56	43,59	43,79	44,25	44,96
32	44,08	45,01	45,64	45,74	45,68

Tabela 10.5. Wartości wynikowe w ujęciu zbiorczym

Lp.	Czynniki wejściowe		Wielkości obserwowane		
	Energia impulsu, $I_e$	Prędkość mikroobróbki, $v$	$\Delta m$	$\mu$	SEP
	$\mu\text{J}$	mm/s	g	-	mJ/m <sup>2</sup>
	Symbol				
	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
	Wartości				
1	128	400	0,0035	0,064	41,52
2	128	450	0,0038	0,078	41,86
3	128	500	0,0034	0,074	42,18
4	128	550	0,0034	0,073	42,32
5	128	600	0,0034	0,077	42,3
6	104	400	0,0026	0,067	41,79
7	104	450	0,0026	0,068	41,99
8	104	500	0,0022	0,066	42,01
9	104	550	0,0021	0,067	43,18
10	104	600	0,0028	0,074	43,18
11	80	400	0,0022	0,067	42,11
12	80	450	0,0024	0,067	42,93
13	80	500	0,0021	0,065	43,12
14	80	550	0,0025	0,072	43,41
15	80	600	0,0024	0,073	44,01
16	56	400	0,0023	0,068	43,56
17	56	450	0,0019	0,071	43,59
18	56	500	0,0022	0,068	43,79
19	56	550	0,0023	0,068	44,25
20	56	600	0,0024	0,075	44,96
21	32	400	0,0025	0,075	44,08
22	32	450	0,0022	0,067	45,01
23	32	500	0,0021	0,069	45,64
24	32	550	0,0022	0,071	45,74
25	32	600	0,0022	0,076	45,68

Po testach tribologicznych próbki zostały poddane obserwacjom mikroskopowym. Celem badań była analiza śladów tarcia oraz określenie mechanizmów zużycia. Zdjęcia (rys. 10.2) wykonane mikroskopem SEM przedstawiają powierzchnię próbki (pierścienia) do testera T-01M przed (rys. 10.2a) oraz po (rys. 10.2b) przeprowadzonym teście tribologicznym. Powłoka DLC teksturowana laserowo uległa widocznemu zużyciu ściernemu, widoczne są regularne ślady mikroskrawania i lokalny spalling powłoki.



Rys. 10.2 Obrazy SEM tekstury na powierzchni powłok DLC (powiększenie x100):  
1, 2 - przed testem tribologicznym, 3, 4 - po teście tribologicznym

## 10.4. Analiza wyników

### Zużycie masowe

Po identyfikacji pełnego modelu kwadratowego okazało się, że zużycie masowe zależy wyłącznie od formy kwadratowej energii impulsu laserowego  $x_1$  (tabela 10.6). Po usunięciu składników statystycznie nieistotnych uzyskano jednoczynnikowy model kwadratowy (tabela 10.7) mający współczynnik determinacji  $R^2 = 0.82$ . Analiza wariancji (ANOVA) modelu zredukowanego (tabela 10.8) wykazała, że wpływ liniowej części zależności jest około półtorakrotnie silniejszy niż części kwadratowej. Test normalności reszt (rysunek 10.3) wykonany metodą Ryana-Joinera zwrócił wartość  $p > 0.1$ , co oznacza niesprzeczność z założeniem o normalności rozkładu, a tym samym poprawność identyfikacji modelu przeprowadzonej za pomocą metody najmniejszych kwadratów.

Tabela 10.6. Współczynniki pełnego modelu kwadratowego dla zużycia masowego  $y_1$

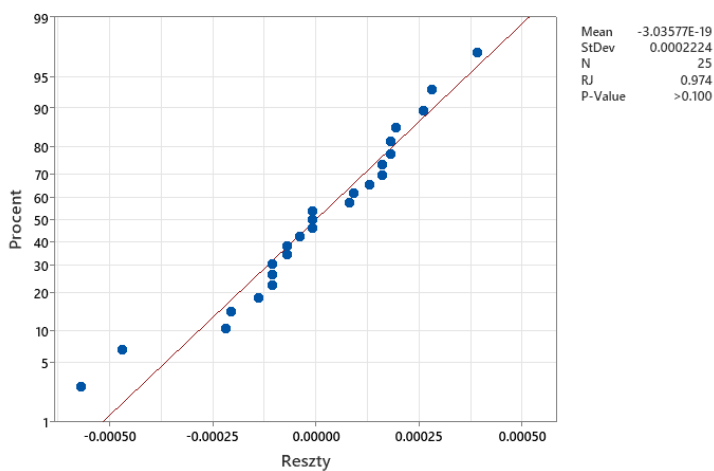
Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	Statystyka $t$	$p$
stała	0,002148	0,000092	23,43	0,000
$x_1$	0,000552	0,000066	8,36	0,000
$x_2$	-0,000008	0,000066	-0,12	0,905
$x_1 \cdot x_1$	0,000617	0,000112	5,53	0,000
$x_2 \cdot x_2$	0,000183	0,000112	1,64	0,118
$x_1 \cdot x_2$	-0,000028	0,000093	-0,30	0,768

Tabela 10.7. Współczynniki modelu zredukowanego dla zużycia masowego  $y_1$

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	Statystyka $t$	$p$
stała	0,002239	0,000072	30,93	0,000
$x_1$	0,000552	0,000066	8,40	0,000
$x_1 \cdot x_1$	0,000617	0,000111	5,56	0,000

Tabela 10.8. Analiza wariancji modelu zredukowanego dla zużycia masowego  $y_1$

Źródło zmienności	df	SS	MS	F	$p$
liniowe	1	0,000004	0,000004	70,57	0,000
kwadratowe	1	0,000002	0,000002	30,87	0,000
error	22	0,000001	0,000000		
total	24	0,000007			

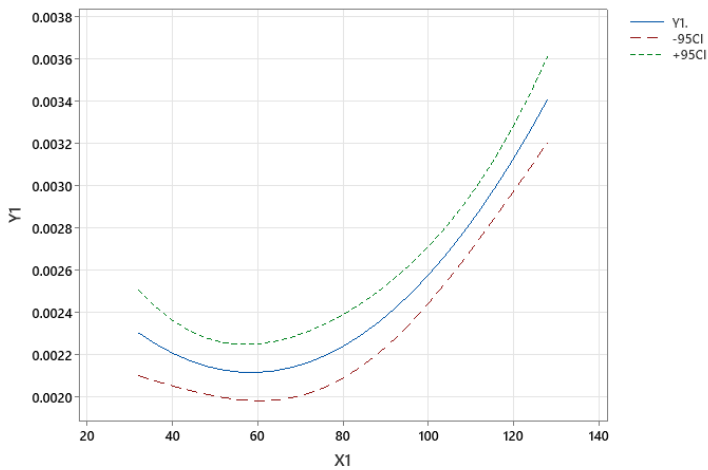


Rys. 10.3. Test normalności reszt modelu zredukowanego dla zużycia masowego  $y_1$

Ostatecznie model zredukowany dla zużycia masowego  $y_1$  przybrał postać:

$$y_1 = 0,003034 - 0,00003136 x_1 + 0,0000002679 x_1^2 \quad (10.1)$$

natomiast wizualizacja tego związku wraz z pasmami ufności 95% jest przedstawiona na rysunku 10.4.



Rys. 10.4. Model progностyczny zużycia masowego  $y_1$  wraz z pasmami ufności 95%

Jak wynika z powyższego przebiegu, minimalne zużycie występuje przy energii impulsu laserowego około 60  $\mu\text{J}$ , natomiast prędkość mikroobróbki laserowej nie ma istotnego wpływu.

## Współczynnik tarcia

Po identyfikacji pełnego modelu kwadratowego okazało się, że współczynnik tarcia zależy nieliniowo (kwadratowo) od energii impulsu laserowego  $x_1$ , zaś liniowo od prędkości mikroobróbki laserowej  $x_2$  (tabela 10.9). Po usunięciu składników statystycznie nieistotnych uzyskano jednoczynnikowy model kwadratowy (tabela 10.10) mający współczynnik determinacji zaledwie  $R^2 = 0,41$ . Oznacza to, że na wartość współczynnika tarcia mają silny wpływ także czynniki niekontrolowane. Analiza wariancji (ANOVA) modelu zredukowanego (tabela 10.11) wykazała, że wpływ składowej nieliniowej zależnej od energii impulsu lasera jest w przybliżeniu równy sile wpływu prędkości głowicy skanującej. Test normalności reszt (rysunek 10.5) wykonany metodą Ryana-Joinera zwrócił wartość  $p > 0,1$ , co oznacza niesprzeczność z założeniem o normalności rozkładu, a tym samym poprawność identyfikacji modelu przeprowadzonej za pomocą metody najmniejszych kwadratów.

Tabela 10.9. Współczynniki pełnego modelu kwadratowego dla współczynnika tarcia  $y_2$

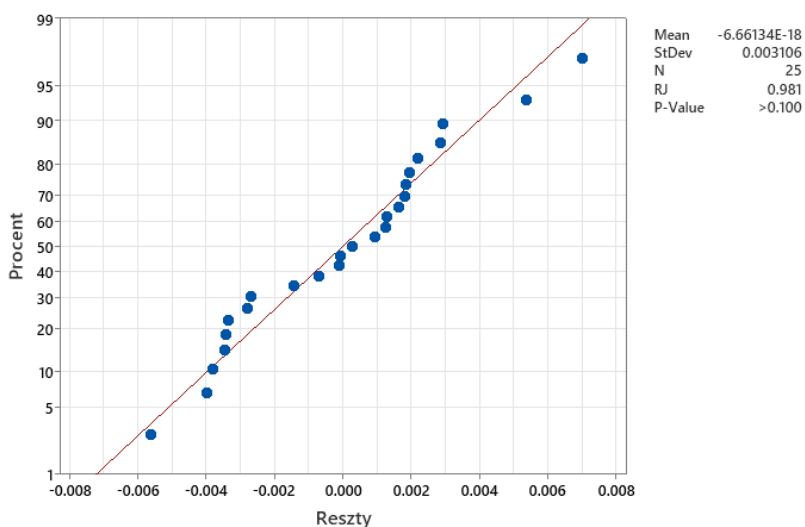
Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	Statystyka $t$	$p$
stała	0,0671	0,0013	54,10	0,000
$x_1$	0,00032	0,00089	0,36	0,724
$x_2$	0,00272	0,00089	3,04	0,007
$x_1 \cdot x_1$	0,0039	0,0015	2,57	0,019
$x_2 \cdot x_2$	0,0026	0,0015	1,74	0,098
$x_1 \cdot x_2$	0,0013	0,0013	1,00	0,324

Tabela 10.10. Współczynniki modelu zredukowanego dla współczynnika tarcia  $y_2$

Składnik	Współczynnik	Błąd standardowy	Statystyka $t$	$p$
stała	0,0685	0,0010	67,71	0,000
$x_1 \cdot x_1$	0,00272	0,00092	2,96	0,007
$x_2$	0,0039	0,0016	2,51	0,020

Tabela 10.11. Analiza wariancji modelu zredukowanego dla współczynnika tarcia  $y_2$

Źródło zmienności	df	SS	MS	F	$p$
$x_2$	1	0,000092	0,000092	8,79	0,007
$x_1 \cdot x_1$	1	0,000066	0,000066	6,28	0,020
error	22	0,000231	0,000011		
total	24	0,000390			

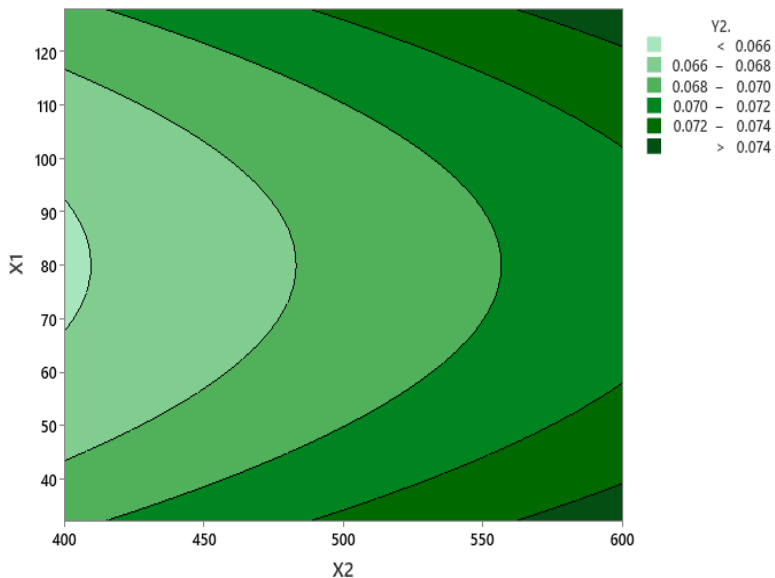


Rys. 10.5. Test normalności reszt modelu zredukowanego dla współczynnika tarcia  $y_2$

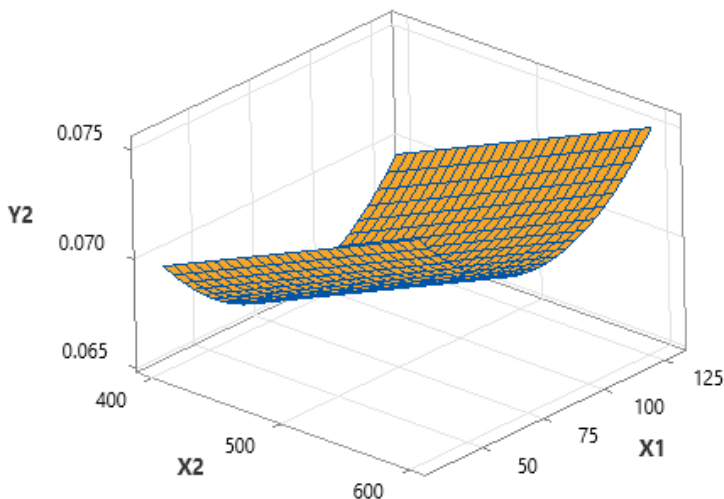
Ostatecznie model zredukowany dla współczynnika tarcia  $y_2$  przybrał postać:

$$y_2 = 0,0685 + 0,00272 x_1^2 + 0,0039 x_2 \quad (10.2)$$

natomiast wizualizacja tego związku jest przedstawiona na rysunku 10.6 oraz rysunku 10.7.



Rys. 10.6. Model prognostyczny współczynnika tarcia  $y_2$  – wykres poziomicowy



Rys. 10.7. Model prognostyczny współczynnika tarcia  $y_2$  – wykres 3D

Jak wynika z powyższego przebiegu, minimalna prognozowana wartość współczynnika tarcia jest osiągnięta dla energii impulsu około  $80 \mu\text{J}$  oraz prędkości mikroobróbki laserowej  $400 \text{ mm/s}$ , natomiast prognozowane wartości maksymalne osiągnięte są dla przy maksymalnej prędkości mikroobróbki laserowej tj.  $600 \text{ mm/s}$  i jednocześnie minimalnej ( $32 \mu\text{J}$ ) lub maksymalnej ( $128 \mu\text{J}$ ) energii impulsu laserowego.

### Swobodna energia powierzchniowa

Po identyfikacji pełnego modelu kwadratowego okazało się, że swobodna energia powierzchniowa zależy nieliniowo (kwadratowo) od energii impulsu laserowego  $x_1$ , zaś liniowo od prędkości mikroobróbki laserowej  $x_2$  (tabela 10.12). Po usunięciu składników statystycznie nieistotnych uzyskano dwuczynnikowy model kwadratowy bez interakcji

(tabela 10.13) mający współczynnik determinacji zaledwie  $R^2 = 0.96$ . Analiza wariancji (ANOVA) modelu zredukowanego (tabela 10.14) wykazała, że wpływ energii impulsu lasera jest ponad dwukrotnie silniejszy niż wpływ prędkości głowicy skanującej. Test normalności reszt (rys. 10.8) wykonany metodą Ryana-Joinera zwrócił wartość  $p > 0,1$ , co oznacza niesprzeczność z założeniem o normalności rozkładu, a tym samym poprawność identyfikacji modelu przeprowadzonej za pomocą metody najmniejszych kwadratów.

Tabela 10.12. Współczynniki pełnego modelu kwadratowego dla swobodnej energii powierzchniowej  $y_3$

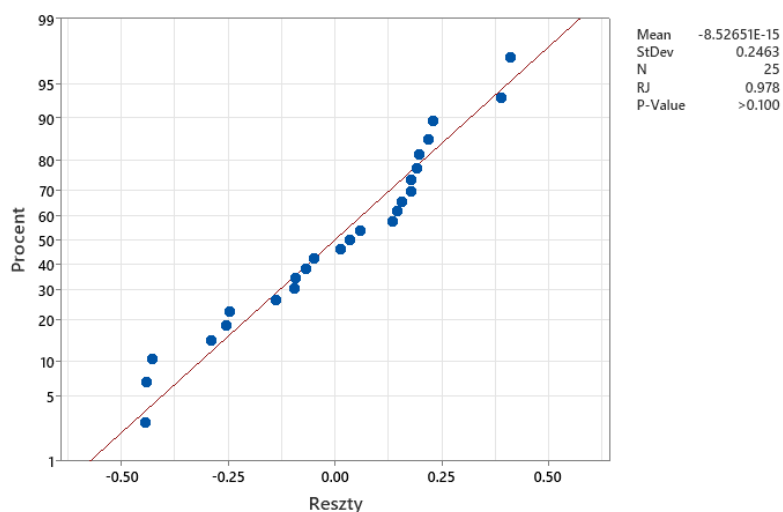
<b>Składnik</b>	<b>Współczynnik</b>	<b>Błąd standardowy</b>	<b>Statystyka <math>t</math></b>	<b><math>p</math></b>
stała	43,15	0,11	416,88	0,000
$x_1$	-1,598	0,075	-21,44	0,000
$x_2$	0,706	0,075	9,48	0,000
$x_1 \cdot x_1$	0,53	0,13	4,17	0,001
$x_2 \cdot x_2$	-0,08	0,13	-0,63	0,539
$x_1 \cdot x_2$	-0,13	0,11	-1,26	0,224

Tabela 10.13. Współczynniki modelu zredukowanego dla swobodnej energii powierzchniowej  $y_3$

<b>Składnik</b>	<b>Współczynnik</b>	<b>Błąd standardowy</b>	<b>Statystyka <math>t</math></b>	<b><math>p</math></b>
stała	43,106	0,083	525,27	0,000
$x_1$	-1,598	0,075	-21,45	0,000
$x_2$	0,706	0,075	9,49	0,000
$x_1 \cdot x_1$	0,53	0,13	4,18	0,000

Tabela 10.14. Analiza wariancji modelu zredukowanego dla swobodnej energii powierzchniowej  $y_3$

Źródło zmienności	df	SS	MS	F	p
$x_1$	1	31,904	31,9041	460,2	0,000
$x_2$	1	6,238	6,2375	90,0	0,000
$x_1 \cdot x_1$	1	1,209	1,2091	17,4	0,000
error	21	1,456	0,0693		
total	24	40,807			

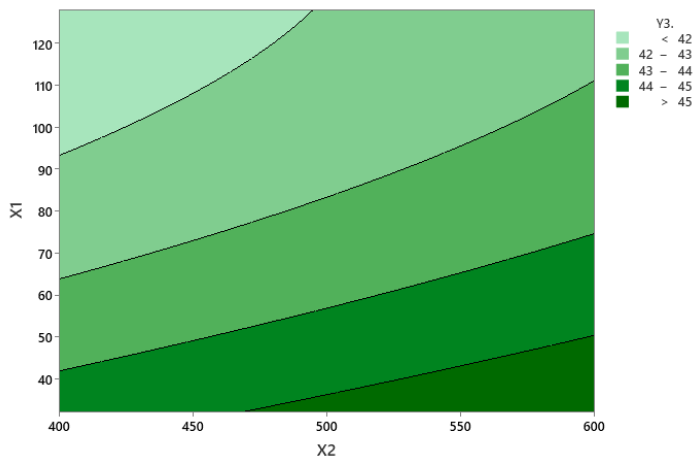


Rys. 10.8. Test normalności reszt modelu zredukowanego dla swobodnej energii powierzchniowej  $y_3$

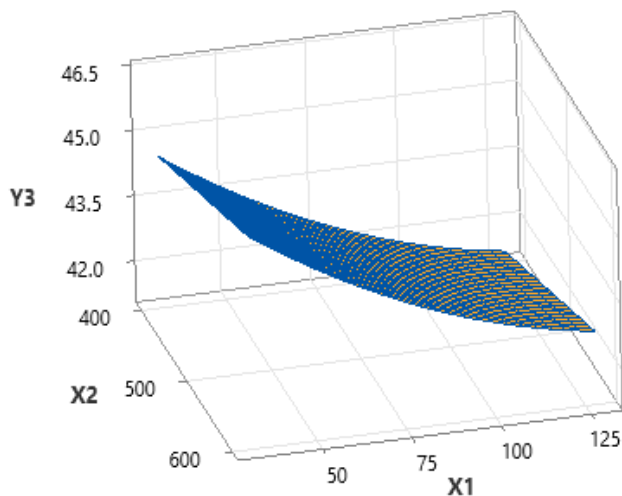
Ostatecznie model zredukowany dla swobodnej energii powierzchniowej  $y_3$  przybrał postać:

$$y_3 = 43,106 - 1,598 x_1 + 0,706 x_2 + 0,53 x_1^2 \quad (10.3)$$

Natomiast wizualizacja tego związku jest przedstawiona na rysunkach 10.9 oraz 10.10.



Rys. 10.9. Model prognostyczny swobodnej energii powierzchniowej  $y_3$  – wykres poziomicowy



Rys. 10.10. Model prognostyczny swobodnej energii powierzchniowej  $y_3$  – wykres 3D

Jak wynika z powyższego przebiegu, minimalna prognozowana wartość swobodnej energii powierzchniowej współczynnika jest osiągnięta dla maksymalnej energii impulsu tj. 128  $\mu\text{J}$  oraz minimalnej prędkości mikroobróbki laserowej 400 mm/s, natomiast prognozowana wartość maksymalna osiągnięta jest przy maksymalnej prędkości mikroobróbki laserowej tj. 600 mm/s i jednocześnie minimalnej (32  $\mu\text{J}$ ) energii impulsu laserowego.



## 11. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować wnioski poznawcze, utylitarne oraz zaproponować kierunki dalszych badań.

### **Wnioski poznawcze**

1. Skoncentrowanym strumieniem wiązki laserowej można skutecznie tworzyć tekstury na powierzchni powłok DLC i w ten sposób wpływać na ich właściwości użytkowe.
2. Wybrane parametry mikroobróbki laserowej powłok DLC pozwalają na uzyskanie dostatecznie wysokiej fluencji promieniowania laserowego, co w efekcie skutkuje brakiem zmian strukturalnych w/w powłok i zachowaniem ich właściwości przeciwzużyciowych.
3. Tekstutowanie laserowe powłok DLC może być realizowane przy wykorzystaniu lasera generującego długość fali w paśmie promieniowania ultrafioletowego, jak również w paśmie promieniowania podczerwonego.
4. Poprzez dobór odpowiednich parametrów pracy lasera możliwe jest precyzyjne kształtowanie tekstur na powierzchni powłok DLC. Można również kontrolować ich geometrię (np. głębokość).
5. Ocena jakościowa powłok DLC za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego osadzonych na dwóch gatunkach stali pozwoliła na stwierdzenie, że w/w powłoki składają się z trzech warstw: węgla, wolframu i chromu. Z analizy mikrostruktury powłok DLC wynika, że ich grubość wynosi od 5,25 do 5,45  $\mu\text{m}$ . Ponadto powłoki są pozbawione defektów strukturalnych tj. porów i mikropęknięć.

6. Istotnym czynnikiem wpływającym na strukturę geometryczną systemu powłokowego jest właściwe przygotowanie materiału podłoża. Nałożenie powłoki DLC na powierzchnie próbek we wszystkich badanych przypadkach spowodowało zmniejszenie się chropowatości powierzchni. Parametr chropowatości Ra dla powłoki DLC nałożonej na stal 4H13 wynosił  $0,2010 \pm 0,0153 \mu\text{m}$  i był niższy niż dla stali 4H13 ( $Ra = 0,4841 \pm 0,0489 \mu\text{m}$ ). W przypadku powłoki DLC nałożonej na stal 100Cr6 parametr chropowatości Ra wynosił  $0,1983 \pm 0,0161 \mu\text{m}$  i również był niższy niż Ra dla stali 100Cr6 ( $0,4841 \pm 0,0489 \mu\text{m}$ ).
7. Powłoki DLC naniesione na stal 4H13 i stal 100Cr6 posiadają podobną nanotwardość. Średnie wartości nanotwardości w/w powłok wynoszą odpowiednio 6,121 GPa i 7,041 GPa.
8. Średnia mikrotwardość powłoki DLC na podłożu ze stali 4H13 wynosi około 4,25 GPa i jest dwukrotnie większa w odniesieniu do mikrotwardości stali 4H13. Natomiast mikrotwardość powłoki DLC nałożonej na stal 100Cr6 wynosi 6,345 GPa i jest ponad 2,5 razy wyższa w stosunku do mikrotwardości stali 100Cr6.
9. Stal 100Cr6 charakteryzuje się znacznie mniejszą odpornością na korozję niż stal 4H13, co potwierdzają zmierzone wyższe wartości prądu korozyjnego i niższe potencjału korozyjnego. Nałożenie powłoki DLC na stal 100Cr6 powoduje istotną poprawę odporności korozyjnej, co przekłada się na redukcję gęstości prądu korozyjnego i szybkości korozji.
10. Zastosowanie mikroobróbki laserowej do strukturyzacji powierzchni powłok DLC poprawia niektóre właściwości eksploatacyjne powłok

w warunkach tarcia płynnego oraz powoduje zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej, co skutkuje hydrofilowością powierzchni w/w powłok.

11. Teksturowanie laserowe powoduje wzrost odporności na zacieranie powłok DLC w warunkach smarowania, co ma związek z efektem zasobnikowym powłoki i lepszym odprowadzaniem ciepła.
12. Zastosowanie chromu oraz wolframu jako międzywarstw zwiększa adhezję powłok DLC do podłoża. Przyczepność powłoki DLC na stali 4H13 wynosi 75,9 N, a przyczepność w/w powłoki na stali 100Cr6 wynosi 76,21 N.

### **Wnioski uylitarne**

1. Wpływ obecności tekstury powierzchniowej na wartość oporów tarcia w uszczelnieniach czołowych charakteryzuje się tym, że dla niskich wartości parametru  $G$  wartości współczynnika tarcia są wyższe dla pierścieni z powłoką DLC posiadających teksturę. Przy wyższych parametrach  $G$  wartości współczynnika tarcia dla powierzchni teksturowanej przyjmują niższą wartość niż dla powierzchni bez struktur powierzchniowych. Ta korzystna relacja pojawia się przy wyższych obciążeniach dla powierzchni posiadających większą liczbę struktur. Oznacza to, że w wysokoobciążonych uszczelnieniach stosowanie powierzchni z większą liczbą struktur może być sposobem na zwiększenie nośności uszczelnienia.
2. Na podstawie analizy wyników uzyskanych z eksperymentu planowanego, stwierdzono występowanie statystycznie istotnych zależności przyczynowo – skutkowych pomiędzy poszczególnymi parametrami procesu teksturowania (prędkość liniowa mikroobróbki

laserowej, energia impulsu), a wybranymi właściwościami tribologicznymi powłoki DLC. Na zużycie masowe statystycznie istotnie wpływa jedynie energia impulsu laserowego. Na współczynnik tarcia oraz SEP statystycznie wpływają obydwa parametry obróbki, przy czym na swobodną energię powierzchniową dwukrotnie silniej oddziałuje energia impulsu lasera niż prędkość liniowa mikroobróbki laserowej. Zbadane zależności pozwalają na prognozowanie efektów obróbki laserowej i dobór optymalnych parametrów dla badanego typu powłoki DLC.

### **Kierunki dalszych badań**

Kierunki dalszych badań powłok DLC teksturowanych laserowo powinny obejmować:

1. Udoskonalenie modeli matematycznych procesów mikroobróbki laserowej łącząc dane empiryczne z wynikami symulacji komputerowych dla różnych rodzajów powłok diamentopodobnych.
2. Analizę wpływu laserowego teksturowania na właściwości tribokorozyjne powłok DLC w tym na współczynnik tarcia i odporność na zużycie ściernie. Uzyskane wyniki pozwolą na głębsze zrozumienie synergii między zużyciem mechanicznym, a oddziaływaniami elektrochemicznymi.
3. Ocenę odporności na korozję powłok DLC (z teksturą i bez tekstury) w różnych środowiskach agresywnych (np. w  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ). W/w badania są kluczowe dla zapewnienia niezawodności i trwałości eksploatacyjnej wytworzonych warstw

powierzchniowych, które mogą znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu.

4. Badanie zmian strukturalnych powłok DLC po teksturowaniu laserowym (analiza zmiany udziału hybrydyzacji  $sp^2$  i  $sp^3$  w powłoce DLC za pomocą spektroskopii Ramana).
5. Za celowe wydaje się wykonanie tekstur na powierzchni powłoki DLC metodą obróbki elektroerozyjnej (EDM) i zbadanie ich właściwości użytkowych.



## Bibliografia

- [1] Fuß H.G., Frank M.: Industrial production of DLC coatings. W: Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, red.: Springer US, 2008, pp. 457–468.
- [2] Miyake K.: Characteristics and applications of diamond like carbon (DLC) films, Journal of the Vacuum Society of Japan, 60 (2017), pp. 428–436.
- [3] Neimitz A.: Mechanika pękania. Wydawnictwo Naukowe PWN, Kielce 1998.
- [4] Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D.: Inżynieria powierzchni materiałów. ASKLEPIOS, Gliwice 2018.
- [5] Harigai T., Imai T., Takikawa H., Kaneko S., Kunitsugu S., Niibe M., Kanda K., Kamiya M.: Characterization of Hydrogen-Free and Hydrogenated DLC Films, Carbon Related Materials, (2021), pp. 55–69.
- [6] Robertson J.: Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering: R: Reports, 37 (2002), pp. 129–281.
- [7] <https://ocw.mit.edu/courses/3-091-introduction-to-solid-state-chemistry-fall-2018> (dostęp z dnia 6.03.2025).
- [8] Noda M., Shinagawa T., Kawai S., Umeno M.: Microstructure and optical band gap control of DLC film deposited by pulsed discharge plasma CVD, Diamond and Related Materials, 17 (2008), pp. 646–649.
- [9] Broitman E., Neidhardt J., Hultman L.: Fullerene-like carbon nitride: A new carbon-based tribological coating. W: Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, red.: Springer US, 2008, pp. 620–653.
- [10] <https://poco.entegris.com/content/dam/poco/resources/reference-materials/brochures/brochure-graphite-properties-and-characteristics-11043.pdf> (dostęp z dnia 12.8.2025).
- [11] Madej M.: Właściwości powłok diamentopodobnych, Inżynieria Maszyn, 16 (2011), pp. 35–42.
- [12] Adamiec A., Paradecka A., Lukaszewicz B: Struktura i własności niskotarciowych powłok DLC, PSKN, (2015), pp. 1–14.
- [13] Jacob W., Möller W.: On the structure of thin hydrocarbon films, Applied Physics Letters, 63 (1993), pp. 1771–1773.
- [14] Robertson J.: Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering, 37 (2002), pp. 129–281.
- [15] Lemoine P., Quinn J.P., Maguire P.D., McLaughlin J.A.: Mechanical characterisation and properties of DLC films. W: Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, red.: Springer, 2008, pp. 83–101.

- [16] Wei Q., Sharma A.K., Sankar J., Narayan J.: Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition, *Composites, Part B* (1999), pp. 675–684.
- [17] Dalibón E.L., Escalada L., Simison S., Forsich C., Heim D., Brühl S.P.: Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings, *Surface and Coatings Technology*, 312 (2017), pp. 101–109.
- [18] Marin E., Lanzutti A., Nakamura M., Zanicco M., Zhu W., Pezzotti G., Andreatta F.: Corrosion and scratch resistance of DLC coatings applied on chromium molybdenum steel, *Surface and Coatings Technology*, 378 (2019), pp. 1–7.
- [19] Radi P.A., Vieira A., Manfroio L., Nass K.C. de F., Ramos M.A.R., Leite P., Martins G.V., Jofre J.B.F., Vieira L.: Tribocorrosion and corrosion behavior of stainless steel coated with DLC films in ethanol with different concentrations of water, *Ceramics International*, 45 (2019), pp. 9686–9693.
- [20] Olaitan Kolawole F., Kolade Kolawole S., Bernardo Varela L., Felix Owa A., Antonio Ramirez M., Paulo Tschiptschin A.: *Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings for Automobile Applications*. Hasselt 2020.
- [21] Pauleau Y.: Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates. W: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, red.: Springer, New York 2008, pp. 102–136.
- [22] Robertson J.: Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37 (2002), pp. 129–281.
- [23] Donnet Christophe., Erdemir A.: *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*, (2008), pp. 664.
- [24] Grill A.: Diamond-like carbon: state of the art, *Diamond and Related Materials*, 8 (1999), pp. 428–434.
- [25] Mattox D.M.: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Inc., Oxford 2010.
- [26] Moriguchi H., Ohara H., Tsujioka M.: History and Applications of diamond-like carbon manufacturing processes, *SEI Technical Review*, 82 (2016), pp. 52–58.
- [27] MORIGUCHI H., OHARA H., TSUJIOKA M.: History and Applications of Diamond-Like Carbon Manufacturing Processes FEATURED TOPIC, *Materials Science*, (2016), pp. 52–58.
- [28] Aisenberg S., Chabot R.: Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon, *Journal of Applied Physics*, 42 (1971), pp. 2953–2958.
- [29] Perera Y., Schlaghecken G., Gottmann J., Klotzbücher T., Kreuz E.W., Poprawe R.: Pulsed laser deposition (PLD) of diamond-like carbon (DLC) thin film on Polymethylmethacrylate (PMMA) and tool steels, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 21 (2001), pp. 30–34.

- [30] Grigoriev S.N., Volosova M.A., Vereschaka A.A., Sitnikov N.N., Milovich F., Bublikov J.I., Fyodorov S. V, Seleznev A.E.: Properties of (Cr,Al,Si)N-(DLC-Si) composite coatings deposited on a cutting ceramic substrate, *Ceramics International*, 46 (2020), pp. 18241–18255.
- [31] Madej M., Ozimina D., Pająk M.: Właściwości powłok węglowych uzyskiwanych w procesach fizycznego osadzania z fazy gazowej, *Mechanik*, 4 (2015), pp. 151–156.
- [32] Braceras I., Ibáñez I., Dominguez-Meister S., Velasco X., Brizuela M., Garmendia I.: Electro-tribological properties of diamond like carbon coatings, *Friction*, 8 (2020), pp. 456–461.
- [33] Haddock D., Parker T., Spindloe C., Tolley M.: Characterisation of Diamond-Like Carbon (DLC) laser targets by Raman spectroscopy, *Journal of Physics: Conference Series*, 713 (2016), pp. 1–6.
- [34] Fuß H.G., Frank M.: *Industrial production of DLC coatings*. Springer, New York 2008.
- [35] Zhao F., Afandi A., Jackman R.B.: Graphene diamond-like carbon films heterostructure, *Applied Physics Letters*, 106 (2005), pp. 1–7.
- [36] Kovacı H., Yetim A.F., Baran Ö., Çelik A.: Tribological behavior of DLC films and duplex ceramic coatings under different sliding conditions, *Ceramics International*, 44 (2018), pp. 7151–7158.
- [37] Tyagi A., Walia R.S., Murtaza Q., Pandey S.M., Tyagi P.K., Bajaj B.: A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 78 (2019), pp. 107–122.
- [38] Brittain R., Liskiewicz T., Morina A., Neville A., Yang L.: Diamond-like carbon graphene nanoplatelet nanocomposites for lubricated environments, *Carbon*, 205 (2023), pp. 485–498.
- [39] Jiadong S., Guozheng M., Cuihong H., Haidou W., Guolu L., Aobo W., Yunfan L., Qingsong Y.: The tribological performance in vacuum of DLC coating treated with graphene spraying top layer, *Diamond and Related Materials*, 125 (2022), pp. 108998–108998.
- [40] Song H., Ji L., Li H., Liu X., Zhou H., Liu L., Chen J.: Interface design for a-C:H film with super long wear life in high vacuum environment, *Tribology International*, 95 (2016), pp. 298–305.
- [41] Li Z., Guan X., Wang Y., Li J., Cheng X., Lu X., Wang L., Xue Q.: Comparative study on the load carrying capacities of DLC, GLC and CrN coatings under sliding-friction condition in different environments, *Surface and Coatings Technology*, 321 (2017), pp. 350–357.
- [42] Madej M.: *Właściwości systemów tribologicznych z powłokami diamentopodobnymi*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2013.
- [43] Madej M.: The effect of TiN and CrN interlayers on the tribological behavior of DLC coatings, *Wear*, 317 (2014), pp. 179–187.

- [44] Ghasemi M.H., Ghasemi B., Semnani H.R.M.: Wear performance of DLC coating on plasma nitrided Astaloy Mo, *Diamond and Related Materials*, 93 (2019), pp. 8–15.
- [45] Fadzli M., Abdollah B., Yamaguchi Y., Akao T., Inayoshi N., Miyamoto N., Tokoroyama T., Umehara N.: Wear Deformation-wear transition map of DLC coating under cyclic impact loading, *Wear*, (2011), pp. 435–441.
- [46] Madej M., Ozimina D.: Właściwości tribologiczne powłok DLC, *Tribologia*, 3 (2012), pp. 95–102.
- [47] Druet K.: Badania zużycia powłok DLC w skojarzeniu kula-tarcza obrotowa („ball-on-disk”), *Tribologia*, 4 (2010), pp. 67–76.
- [48] Radek N., Pietraszek J., Szczotok A., Fabian P., Kalinowski A.: Microstructure and tribological properties of DLC coatings. W: *Materials Research Proceedings, Terotechnology XI*, red.: Materials Research Forum LLC, Millersville, PA 17551 USA 2020, pp. 171–176.
- [49] Song W., Wang S., Lu Y., An L., Zhang Q., Sun K., Xin G., Song S.: Tribological performance of DLC-coated ceramics against cemented carbide under dry sliding conditions, *Ceramics International*, 47 (2021), pp. 16926–16934.
- [50] Chen H., Zhang G., Lu Z., Bai L.: Frictional behaviors of diamond-like carbon films under water lubrication: A molecular dynamics study, *Tribology International*, 153 (2021), pp. 1–11.
- [51] Li A., Chen Q., Wu G., Wang Y., Lu Z., Zhang G.: Probing the lubrication mechanism of multilayered Si-DLC coatings in water and air environments, *Diamond and Related Materials*, 105 (2020), pp. 107772.
- [52] Tanaka A., Suzuki M., Ohana T.: Friction and wear of various DLC films in water and air environments, *Tribology Letters*, 17 (2004), pp. 917–924.
- [53] Park S.J., Lee K.R., Ahn S.H., Kim J.G.: Instability of diamond-like carbon (DLC) films during sliding in aqueous environment, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008), pp. 247–251.
- [54] Xingguo Feng, Zhou Hui, Yugang Zheng, Zhang Kaifeng, Gou Shining: Structural, mechanical and tribological behavior of different DLC films deposited on plasma nitrided CF170 steel, *Diamond and Related Materials*, 116 (2021), pp. 1–13.
- [55] Wang J., Pu J., Zhang G., Wang L.: Architecture of superthick diamond-like carbon films with excellent high temperature wear resistance, *Tribology International*, 81 (2015), pp. 129–138.
- [56] Rübige B., Heim D., Forsich C., Dipolt C., Mueller T., Gebeshuber A., Kullmer R., Holecek R., Lugmair C., Krawinkler M., Strobl V.: Tribological behavior of thick DLC coatings under lubricated conditions, *Surface and Coatings Technology*, 314 (2017), pp. 13–17.
- [57] Cicek H.: Wear behaviors of TiN/TiCN/DLC composite coatings in different environments, *Ceramics International*, 44 (2018), pp. 4853–4858.

- [58] Zhao W., Duan F.: Friction properties of carbon nanoparticles (nanodiamond and nanoscroll) confined between DLC and a-SiO<sub>2</sub> surfaces, *Tribology International*, 145 (2020), pp. 1–9.
- [59] Hoche H., Pusch C., Oechsner M.: Corrosion and wear protection of mild steel substrates by innovative PVD coatings, *Surface and Coatings Technology*, 391 (2020), pp. 1–10.
- [60] Nery R.P.O.S., Bonelli R.S., Camargo S.S.: Evaluation of corrosion resistance of diamond-like carbon films deposited onto AISI 4340 steel, *Journal of Materials Science*, 45 (2010), pp. 5472–5477.
- [61] Xu X., Zhou Y., Liu L., Guo P., Li X., Lee K.R., Cui P., Wang A.: Corrosion behavior of diamond-like carbon film induced by Al/Ti co-doping, *Applied Surface Science*, 509 (2020), pp. 1–10.
- [62] Kim H.G., Ahn S.H., Kim J.G., Park S.J., Lee K.R.: Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005), pp. 35–41.
- [63] Xu P., Wang Y., Cao X., Nie X., Yue W., Zhang G.: The tribological properties of DLC/SiC and DLC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under different relative humidity: The transition from abrasive wear to tribo-chemical reaction, *Ceramics International*, 47 (2021), pp. 3901–3910.
- [64] Jiang A., Cao X., Wang Z., Ma J., Xiao J., Ma S.: Friction performance and corrosion resistance of MoS<sub>2</sub>/DLC composite films deposited by magnetron sputtering, *Results in Physics*, 25 (2021), pp. 1–10.
- [65] Yan M., Wang X., Zhang S., Zhang S., Sui X., Li W., Hao J., Liu W.: Friction and wear properties of GLC and DLC coatings under ionic liquid lubrication, *Tribology International*, 143 (2020), pp. 1–11.
- [66] <https://www.skf.com/sg/products/rolling-bearings/roller-bearings/carb-toroidal-roller-bearings> (dostęp z dnia 14.08.2022).
- [67] Pytko S., Pytko P.: Tribologia dla przemysłu i człowieka, *Tribologia*, 5 (2012), pp. 115–136.
- [68] He P., Ding Z., Zhao X., Liu J., Huang Q., Peng J., Fan L.Z.: Growth of carbon nanosheets on carbon nanotube arrays for the fabrication of three-dimensional micro-patterned supercapacitors, *Carbon*, 155 (2019), pp. 453–461.
- [69] Suttichart C., Boonyawan D., Nhuapeng W., Thamjaree W.: Synthesis and characterization of multi-wall carbon nanotubes/DLC incorporated composites as electrode materials for supercapacitor, *Diamond and Related Materials*, 100 (2019), pp. 1–10.
- [70] Vanhulsel A., Velasco F., Jacobs R., Eersels L., Havermans D., Roberts E.W., Sherrington I., Anderson M.J., Gaillard L.: DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications, *Tribology International*, 40 (2007), pp. 1186–1194.

- [71] Hegr E., Studeny Z., Nguyen H.C., Prochazka J., Adam J.: Evaluation of DLC coating for parts of weapons and military equipment, METAL, 29th International Conference on Metallurgy and Materials, (2020), pp. 1–10.
- [72] Van Der Kolk G.J.: Wear resistance of amorphous DLC and metal containing DLC in industrial applications. W: Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, red.: Springer US, 2008, pp. 484–493.
- [73] Podgornik B., Vižintin J.: Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications, Surface and Coatings Technology, 200 (2005), pp. 1982–1989.
- [74] Gangopadhyay A., Zrodowski R.J., Simko S.J.: Interactions of Diamond-Like Carbon Coatings with Fully Formulated Engine Oils, Tribology Transactions, 57 (2014), pp. 503–514.
- [75] Ferreira R., Almeida R., Carvalho Ó., Sobral L., Carvalho S., Silva F.: Influence of a DLC coating topography in the piston ring/cylinder liner tribological performance, Journal of Manufacturing Processes, 66 (2021), pp. 483–493.
- [76] Jasiok M.: Wpływ naniesienia powłoki DLC na trwałość wybranego elementu układu wtry skowego typu common rail, Autobusy, (2017), pp. 923–927.
- [77] Gangopadhyay A., Sinha K., Uy D., McWatt D.G., Zrodowski R.J., Simko S.J.: Friction, wear, and surface film formation characteristics of diamond-like carbon thin coating in valvetrain application, Tribology Transactions, 54 (2011), pp. 104–114.
- [78] Zhang S., Liu J., Zhou Y.: Effect of DLC coating on the friction power loss between apex seal and housing in small Wankel rotary engine, Tribology International, 134 (2019), pp. 365–371.
- [79] Hosseini S.I., Javaherian Z., Minai-Tehrani D., Ghasemi R., Ghaempanah Z., Firouzjah M.A., Shokri B.: Antibacterial properties of fluorinated diamond-like carbon films deposited by direct and remote plasma, Materials Letters, 188 (2017), pp. 84–87.
- [80] Ishihara M., Kosaka T., Nakamura T., Tsugawa K., Hasegawa M., Kokai F., Koga Y.: Antibacterial activity of fluorine incorporated DLC films, Diamond and Related Materials, 15 (2006), pp. 1011–1014.
- [81] Hauert R.: A review of modified DLC coatings for biological applications, Diamond and Related Materials, 12 (2003), pp. 583–589.
- [82] Swiatek L., Olejnik A., Grabarczyk J., Jedrzejczak A., Sobczyk-Guzenda A., Kaminska M., Jakubowski W., Szymanski W., Bociaga D.: Multi-doped diamond like-carbon coatings (DLC-Si/Ag) for biomedical applications fabricated using the modified chemical vapour deposition method, Diamond and Related Materials, 67 (2016), pp. 54–62.
- [83] Patnaik L., Ranjan Maity S., Kumar S.: DLC/CrN or AlCrN/CrN composite films: The better candidate in terms of anti-Wear performance and lesser ion release in hip implant, Materials Today: Proceedings, 44 (2021), pp. 1214–1220.

- [84] Grigoriev S., Volosova M., Fyodorov S., Lyakhovetskiy M., Seleznev A.: DLC-coating Application to Improve the Durability of Ceramic Tools, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28 (2019), pp. 4415–4426.
- [85] Dai M., Zhou K., Yuan Z., Ding Q., Fu Z.: The cutting performance of diamond and DLC-coated cutting tools, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000), pp. 1753–1757.
- [86] Brzezinka T.L., Rao J., Paiva J.M., Kohlscheen J., Fox-Rabinovich G.S., Veldhuis S.C., Endrino J.L.: DLC and DLC-WS<sub>2</sub> coatings for machining of aluminium alloys, *Coatings*, 9 (2019), pp. 1–15.
- [87] Sateesh Kumar C., Majumder H., Khan A., Patel S.K.: Applicability of DLC and WC/C low friction coatings on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiCN mixed ceramic cutting tools for dry machining of hardened 52100 steel, *Ceramics International*, 46 (2020), pp. 11889–11897.
- [88] Vila M., Carrapichano J.M., Gomes J.R., Camargo S.S., Achete C.A., Silva R.F.: Ultra-high performance of DLC-coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> rings for mechanical seals, *Wear*, 265 (2008), pp. 940–944.
- [89] Kalinowski A., Radek N., Sęk P., Pietraszek J., Orman Ł.: Selection of Process Parameters for Laser Texturing of DLC Coatings, *Materials Research Proceedings*, 24 (2022), pp. 46–51.
- [90] Paul R., Das S.N., Dalui S., Gayen R.N., Roy R.K., Bhar R., Pal A.K.: Synthesis of DLC films with different sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratios and their hydrophobic behaviour, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008), pp. 1–7.
- [91] Shum P.W., Zhou Z.F., Li K.Y.: To increase the hydrophobicity, non-stickiness and wear resistance of DLC surface by surface texturing using a laser ablation process, *Tribology International*, 78 (2014), pp. 1–6.
- [92] Foronda E., Ramírez-Gil F.J., Delgado-Mejía Á., Ballesteros L.M., Rudas J.S., Olmos-Villalba L.C.: Thermal enhancement of heat sinks with bio-inspired textured surfaces, *Thermal Science and Engineering Progress*, 46 (2023), pp. 1–14.
- [93] Xu Z., Matsui T., Matsubara K., Sai H.: Effect of multilayer structure and surface texturing on optical and electric properties of structural colored photovoltaic modules for BIPV applications, *Applied Energy*, 367 (2024), pp. 123347–123347.
- [94] Costa H.L., Hutchings I.M.: Some innovative surface texturing techniques for tribological purposes, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 229 (2015), pp. 429–448.
- [95] Wos S., Koszela W., Pawel P.: Selected Methods and Applications of Anti-Friction and Anti-Wear Surface Texturing, *Materials*, 14 (2021), pp. 1–11.
- [96] Radek N.: Tworzenie powłok o zróżnicowanych własnościach wybranymi technologiami elektroiskrową i laserową. Rozprawa doktorska, Politechnika Świętokrzyska. Kielce 2006.

- [97] Antoszewski B.: Warstwy powierzchniowe z teksturą: kształtowanie wybranymi technologiami wiązkowymi oraz właściwości tribologiczne. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2010.
- [98] Sęk P.: Wytwarzanie i własności powierzchni z teksturą. Rozprawa doktorska. Kielce 2014.
- [99] Kalinowski A.: Tribological properties of textured diamond-like carbon coatings, *Technical Transactions*, 1 (2023), pp. 1–6.
- [100] Rajab F.H., Liauw C.M., Benson P.S., Li L., Whitehead K.A.: Production of hybrid macro/micro/nano surface structures on Ti6Al4V surfaces by picosecond laser surface texturing and their antifouling characteristics, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 160 (2017), pp. 688–696.
- [101] Long J., Fan P., Zhong M., Zhang H., Xie Y., Lin C.: Superhydrophobic and colorful copper surfaces fabricated by picosecond laser induced periodic nanostructures, *Applied Surface Science*, 311 (2014), pp. 461–467.
- [102] Jagdheesh R.: Fabrication of a Superhydrophobic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface Using Picosecond Laser Pulses, *Langmuir*, 30 (2014), pp. 12067–12073.
- [103] Gao Y.F., Yu C.Y., Han B., Ehrhardt M., Lorenz P., Xu L.F., Zhu R.H.: Picosecond laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on crystalline silicon, *Surfaces and Interfaces*, 19 (2020), pp. 1–6.
- [104] Xing W., Li Z., Yang H., Li X., Wang X., Li N.: Anti-icing aluminum alloy surface with multi-level micro-nano textures constructed by picosecond laser, *Materials & Design*, 183 (2019), pp. 1–9.
- [105] Rajab F.H., Liauw C.M., Benson P.S., Li L., Whitehead K.A.: Picosecond laser treatment production of hierarchical structured stainless steel to reduce bacterial fouling, *Food and Bioproducts Processing*, 109 (2018), pp. 29–40.
- [106] Liu B., Jiang G., Wang W., Mei X., Wang K., Cui J., Wang J.: Porous microstructures induced by picosecond laser scanning irradiation on stainless steel surface, *Optics and Lasers in Engineering*, 78 (2016), pp. 55–63.
- [107] Tan B., Venkatakrisnan K., Tok K.G.: Selective surface texturing using femtosecond pulsed laser induced forward transfer, *Applied Surface Science*, 207 (2003), pp. 365–371.
- [108] Mohazzab B.F., Jaleh B., Fattah-alhosseini A., Mahmoudi F., Momeni A.: Laser surface treatment of pure titanium: Microstructural analysis, wear properties, and corrosion behavior of titanium carbide coatings in Hank's physiological solution, *Surfaces and Interfaces*, 20 (2020), pp. 1–11.
- [109] Wang Y., Zhao X., Ke C., Yu J., Wang R.: Nanosecond laser fabrication of superhydrophobic Ti6Al4V surfaces assisted with different liquids, *Colloid and Interface Science Communications*, 35 (2020), pp. 1–9.

- [110] Vorobyev A.Y., Guo C.: Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications, *Laser & Photonics Reviews*, 7 (2013), pp. 385–407.
- [111] Barnett R., Mueller S., Hiller S., Pérez-Willard F., Strickland J., Dong H.: Rapid production of pillar structures on the surface of single crystal CMSX-4 superalloy by femtosecond laser machining, *Optics and Lasers in Engineering*, 127 (2020), pp. 1–8.
- [112] Krzywicka M., Tofil S.: Wpływ laserowo kształtowanej tekstury na odporność na zacieranie, *Logistyka*, 6 (2014), pp. 6242–6219.
- [113] Voevodin A.A., Zabinski J.S.: Laser surface texturing for adaptive solid lubrication, *Wear*, 261 (2006), pp. 1285–1292.
- [114] Wan Y., Xiong D.S.: The effect of laser surface texturing on frictional performance of face seal, *Journal of Materials Processing Technology*, 197 (2008), pp. 96–100.
- [115] Neves D., Diniz A.E., de Lima M.S.F.: Efficiency of the laser texturing on the adhesion of the coated twist drills, *Journal of Materials Processing Technology*, 179 (2006), pp. 139–145.
- [116] Napadłek W.: Analyzing the possibility of using laser ablation for texturing bearing steel 100CrMn6 considering a tribological aspect, *Solid State Phenomena*, 220–221 (2015), pp. 673–677.
- [117] Napadłek W., Woźniak A., Laber A.: The use of laser texturing the surface layer to modify the friction pair pin-bushing, *Solid State Phenomena*, 220–221 (2015), pp. 708–713.
- [118] Antoszewski B., Widłaszewski J.: Laserowe teksturowanie powierzchni pierścieni z węglika krzemu. W: *Inżynieria powierzchni: wybrane zagadnienia*, red.: Antoszewski Bogdan. Kielce 2011, pp. 60–69.
- [119] Napadłek W., Przetakiewicz W., Pakowski C., Woźniak A.: Odporność na zużycie stali 41CrAlMo7 po azotowaniu jarzeniowym oraz ablacyjnym teksturowaniu laserowym, *Tribologia*, 22 (2013), pp. 81–96.
- [120] Jackson M.J., O'Neill W.: Laser micro-drilling of tool steel using Nd:YAG lasers, *Journal of Materials Processing Technology*, 142 (2003), pp. 517–525.
- [121] Du D., He Y.F., Sui B., Xiong L.J., Zhang H.: Laser texturing of rollers by pulsed Nd:YAG laser, *Journal of Materials Processing Technology*, 161 (2005), pp. 456–461.
- [122] Li Z., Mingjiang Y., Liu W., Zhong M.: Investigation on crater morphology by high repetitive rate YAG laser-induced discharge texturing, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006), pp. 4493–4499.
- [123] Olanrewaju A., Anuoluwa E., John C., Temitope I., Tunde A., Abdulkareem A., Kayode P., Asmatulu E.: Wettability Transition for Laser Textured Surfaces: A Comprehensive Review, *Surfaces and Interfaces*, 21 (2020), pp. 100802.
- [124] Moldovan E.R., Doria C.C., Ocaña J.L., Baltés L.S., Stanciu E.M., Croitoru C., Pascu A., Roata I.C., Tierean M.H.: Wettability and Surface Roughness Analysis of Laser Surface Texturing of AISI 430 Stainless Steel, *Materials*, 15 (2022), pp. 1–17.

- [125] Pasiczyński Ł.: Właściwości eksploatacyjne systemów powłokowych antygraffiti z przeznaczeniem dla taboru kolejowego. Rozprawa doktorska. Kielce 2018.
- [126] Rung S., Schwarz S., Götzendorfer B., Esen C., Hellmann R.: Time Dependence of Wetting Behavior Upon Applying Hierarchic Nano-Micro Periodic Surface Structures on Brass Using Ultra Short Laser Pulses, *Applied Sciences*, 8 (2018), pp. 1–13.
- [127] Subeshan B., Usta A., Asmatulu R.: Deicing and self-cleaning of plasma-treated superhydrophobic coatings on the surface of aluminum alloy sheets, *Surfaces and Interfaces*, 18 (2020), pp. 1–11.
- [128] Ijaola A.O., Farayibi P.K., Asmatulu E.: Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 83 (2020), pp. 1–24.
- [129] Uddin M.N., Desai F.J., Asmatulu E.: Biomimetic electrospun nanocomposite fibers from recycled polystyrene foams exhibiting superhydrophobicity, *Energy, Ecology and Environment*, 5 (2020), pp. 1–11.
- [130] Feng Q., Wang X., Zhou Q.: PEA/V-SiO<sub>2</sub> core-shell structure for superhydrophobic surface with high abrasion performance, *Surfaces and Interfaces*, 12 (2018), pp. 196–201.
- [131] Khaleghi H., Eshaghi A.: Fabrication of superhydrophobic micro-nano structure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13% TiO<sub>2</sub>/PTFE coating with anti-fouling and self-cleaning properties, *Surfaces and Interfaces*, 20 (2020), pp. 1–8.
- [132] Ghaffari S., Aliofkhaezrai M., Barati Darband G., Zakeri A., Ahmadi E.: Review of superoleophobic surfaces: Evaluation, fabrication methods, and industrial applications, *Surfaces and Interfaces*, 17 (2019), pp. 1–39.
- [133] Salta M., Wharton J., Blache Y., Stokes K., Briand J.: Marine biofilms on artificial surfaces: structure and dynamics, *Environmental microbiology*, 15 (2013), pp. 2879–2893.
- [134] Yang C. juan, Mei X. song, Tian Y. ling, Zhang D. wei, Li Y., Liu X. ping: Modification of wettability property of titanium by laser texturing, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 87 (2016), pp. 1663–1670.
- [135] Alwahib A.A., Muttlak W.H., Mahdi B.S., Mohammed A.Z.: Corrosion resistance enhancement by laser and reduced graphene oxide-based nano-silver for 1050 aluminum alloy, *Surfaces and Interfaces*, 20 (2020), pp. 1–8.
- [136] <https://www.webofscience.com> (dostęp z dnia 10.07.2023).
- [137] <https://www.scopus.com/search/form.uri> (dostęp z dnia 28.11.2024).
- [138] Bondarev A., Simonovic K., Vitu T., Kožmín P., Syrovatka Š., Polcar T.: Textured coating or coated texture: Femtosecond laser texturing of a-C:H/WC coatings for dry friction applications, *Surface and Coatings Technology*, 469 (2023), pp. 1–10.
- [139] Li X., Yue W., Kang J., Meng D., Wang C.: Abrasive Wear Mechanism of the Diamond-like Carbon Composite Microstructure Surface, *Zhongguo Biaomian Gongcheng/China Surface Engineering*, 36 (2023), pp. 100–107.

- [140] Zhang K., Zhang C., Li H., Dong B., Guo X., Liu Y.: Study on the substrate surface micro-texturing/carburizing regulating the film-substrate adhesion and wear behavior of DLC coatings, *Diamond and Related Materials*, 130 (2022), pp. 1–14.
- [141] Dong B., Guo X., Zhang K., Zhang Y., Li Z., Wang W., Cai C.: Combined effect of laser texturing and carburizing on the bonding strength of DLC coatings deposited on medical titanium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 429 (2022), pp. 1–12.
- [142] Liu K., Liu Z., Khan A.M., Chen L., Zhao M.: Effects of the inclination angles of DLC end face micro-texture on the tribological properties of dry gas seal rings, *Surface Topography: Metrology and Properties*, 9 (2021), pp. 1–12.
- [143] He D., He C., Li W., Shang L., Wang L., Zhang G.: Tribological behaviors of in-situ textured DLC films under dry and lubricated conditions, *Applied Surface Science*, 525 (2020), pp. 1–9.
- [144] Khadem M., Penkov O. V., Pukha V.E., Maleyev M. V., Kim D.E.: Ultra-thin nano-patterned wear-protective diamond-like carbon coatings deposited on glass using a C60 ion beam, *Carbon*, 80 (2014), pp. 534–543.
- [145] Dumitru G., Romano V., Weber H.P., Pimenov S., Kononenko T., Sentis M., Hermann J. örg, Bruneau S.: Femtosecond laser ablation of diamond-like carbon films, *Applied Surface Science*, 222 (2004), pp. 226–233.
- [146] Vouagner D., Beleznai C., Girardeau-Montaut J.P., Templier C., Gonnord H.: A new method to determine laser damage threshold for thin diamond-like carbon films on silicon, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000), pp. 786–791.
- [147] Miyaji G., Kobayashi W., Miyazaki K.: Femtosecond-laser-induced nanostructure formation and surface modification of diamond-like carbon film, *Electrochimica Acta*, 53 (2007), pp. 167–170.
- [148] Dumitru G.: Laser processing of tribological DLC films: An overview. W: *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, red.: Springer US, 2008, pp. 571–590.
- [149] Arslan A., Masjuki H.H., Kalam M.A., Varman M., Mosarof M.H., Mufti R.A., Quazi M.M., Khuong L.S., Liaqat M., Jamshaid M., Alabdulkarem A., Khurram M.: Investigation of laser texture density and diameter on the tribological behavior of hydrogenated DLC coating with line contact configuration, *Surface and Coatings Technology*, 322 (2017), pp. 31–37.
- [150] Marcinauskas L., Grigonis A., Račiukaitis G., Gedvilas M., Vinciunaite V.: Irradiation of the amorphous carbon films by picosecond laser pulses, *Thin Solid Films*, 593 (2015), pp. 116–123.
- [151] Yasumaru N., Miyazaki K., Kiuchi J., Sentoku E.: Frictional properties of diamond-like carbon, glassy carbon and nitrides with femtosecond-laser-induced nanostructure, *Diamond and Related Materials*, 20 (2011), pp. 542–545.

- [152] Kononenko T. V., Kononenko V. V., Pimenov S.M., Zavedeev E. V., Konov V.I., Romano V., Dumitru G.: Effects of pulse duration in laser processing of diamond-like carbon films, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005), pp. 1368–1376.
- [153] Popescu C., Dorcioman G., Bită B., Besleaga C., Zgura I., Hincinschi C., Popescu A.C.: Fabrication of periodical surface structures by picosecond laser irradiation of carbon thin films: transformation of amorphous carbon in nanographite, *Applied Surface Science*, 390 (2016), pp. 236–243.
- [154] Dorner-Reisel A., Engel A., Svoboda S., Schürer C., Weißmantel S.: Laser structuring of hydrogenated DLC scaffolds: Raman spectroscopy and nanotribology, *Diamond and Related Materials*, 108 (2020), pp. 1–15.
- [155] Miyaji G., Miyazaki K.: Nanoscale ablation on patterned diamondlike carbon film with femtosecond laser pulses, *Applied Physics Letters*, 91 (2007), pp. 1–5.
- [156] Radek N., Tokar D., Kalinowski A., Pietraszek J.: Influence of laser texturing on tribological properties of DLC coatings, *Production Engineering Archives*, 27 (2021), pp. 119–123.
- [157] [www.akrostal.pl/stale/lh15-100cr61-3505](http://www.akrostal.pl/stale/lh15-100cr61-3505) (dostęp z dnia 12.03.2024).
- [158] <https://www.mtmstal.pl/informacje-techniczne/gatunki-stali/stal-14034> (dostęp z dnia 12.03.2024).
- [159] Surowska B.: Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. Lublin 2002.
- [160] Yasuna J.A., Hughes W.F.: Squeeze Film Dynamics of Two-Phase Seals, *Journal of Tribology*, 114 (1992), pp. 236–246.
- [161] Lebeck A.O.: A Mixed Friction Hydrostatic Face Seal Model With Phase Change, *Journal of Lubrication Technology*, 102 (1980), pp. 133–138.
- [162] Yasumaru N., Miyazaki K., Kiuchi J.: Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC, *Applied Physics A* 2002 76:6, 76 (2003), pp. 983–985.
- [163] Saint-Pierre D., Granier J., Egaud G., Baubeau E., Maclair C.: Fast uniform micro structuring of DLC surfaces using multiple ultrashort laser spots through spatial beam shaping, *Physics Procedia*, 83 (2016), pp. 1178–1183.
- [164] <https://czah.pl/> (dostęp z dnia 28.10.2024).
- [165] Pudlik W.: *Termodynamika*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2021.
- [166] Ashby M.F., Easterling K.E.: The transformation hardening of steel surfaces by laser beams—I. Hypo-eutectoid steels, *Acta Metallurgica*, 32 (1984), pp. 1935–1948.
- [167] Assurin S.R., Mativenga P., Rajab F., Cooke K., Field S.: Laser de-coating of hard DLC coatings from tungsten carbide cutting tool, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 235 (2021), pp. 13–22.

- [168] Ferrari A., Robertson J.: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 61 (2000), pp. 14095 - 14107.
- [169] Dumitru G., Romano V., Weber H.P., Pimenov S., Kononenko T., Sentis M., Hermann J. örg, Bruneau S.: Femtosecond laser ablation of diamond-like carbon films, *Applied Surface Science*, 222 (2004), pp. 226–233.
- [170] [https://www.trumpf.com/en\\_IN/products/lasers/short-and-ultrashort-pulse-laser/trumicro-series-5000/](https://www.trumpf.com/en_IN/products/lasers/short-and-ultrashort-pulse-laser/trumicro-series-5000/) (dostęp z dnia 3.07.2024).
- [171] Sobih M.: Laser-based machining – an advanced manufacturing technique for precision cutting, *Advanced Machining and Finishing*, (2021), pp. 417–450.
- [172] Lin C.R., Wei D.H., Chang C.K., Liao W.H.: Optical Properties of Diamond-like Carbon Films for Antireflection Coating by RF Magnetron Sputtering Method, *Physics Procedia*, 18 (2011), pp. 46–50.
- [173] <https://en.bjjcz.cn/product/159.html> (dostęp z dnia 12.10.2024).
- [174] Banaszek K., Klimek L.: Wettability and Surface Free Energy of Ti(C,N) Coatings on Nickel-based Casting Prosthetic Alloys, *Archives of Foundry Engineering*, 15 (2015), pp. 11–16.
- [175] Kakaei K., Esrafil M.D., Ehsani A.: Graphene and Anticorrosive Properties, *Interface Science and Technology*, 27 (2019), pp. 303–337.
- [176] Radek N., Otmianowski T.: Matematyczne modelowanie i optymalizacja wybranych właściwości eksploatacyjnych powłok elektroiskrowych modyfikowanych laserowo, *Problemy Eksploatacji*, 3 (2012), pp. 55–68.



## Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska podejmuje problematykę teksturowania laserowego przeciwzużyciowych powłok DLC z możliwością stosowania na powierzchni pierścieni uszczelnień czołowych. W pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący zagadnień warstwy wierzchniej ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyki powłok węglowych, charakterystyki laserowej mikroobróbki powierzchni i wpływu wytwarzania tekstur powierzchniowych na właściwości eksploatacyjne. Praca składa się z 10 rozdziałów i została podzielona na dwie części: teoretyczną i doświadczalną. Zakres pracy doktorskiej obejmował wytworzenie metodą PVD powłok DLC z międzywarstwami z wolframu i chromu na powierzchni stali 4H13 i stali 100Cr6, a następnie poddanie ich badaniom mającym na celu określenie ich właściwości eksploatacyjnych. Do tych badań zaliczały się pomiary: SGP, przyczepności, twardości, odporności na zarysowanie. Badane powłoki zostały poddane procesowi teksturowania laserowego przy wykorzystaniu laserów generujących wiązki o długości fali 343 nm i 1064 nm. Próbkę z powłokami DLC teksturowanymi laserowo i bez tekstury poddane zostały badaniom tribologicznym, korozyjnym, SEP i badaniom stanowiskowym uszczelnień czołowych.

W pracy wykazano, że zastosowanie teksturowania laserowego powłok DLC w warunkach tarcia płynnego powoduje polepszenie ich właściwości eksploatacyjnych i zmniejszenie współczynnika tarcia. Osiągniętym celem pracy doktorskiej było opracowanie modelu matematycznego w oparciu o eksperyment planowany, pozwalając na optymalizację technologicznego procesu erodowania laserowego powłok DLC.



## Abstract

This doctoral dissertation addresses the issue of laser texturing of wear resistant DLC coatings with the possibility of application on the surfaces of front seal rings. The thesis presents the current state of knowledge on surface layers, with particular emphasis on the characteristics of carbon coatings, the characteristics of laser micro-machining of surfaces, and the impact of surface texture manufacturing on operational properties. The thesis is organized into 10 chapters, split between a theoretical section and an experimental section. The dissertation covers the production of DLC coatings with tungsten and chromium interlayers on the surface of 4H13 steel and 100Cr6 steel using the PVD method, followed by testing to determine their performance properties. These tests included measurements of geometric structure of the surface, adhesion, hardness, and scratch resistance. Laser texturing was performed on the tested coatings using beams with wavelengths of 343 nm and 1064 nm. Face seals underwent tribological corrosion, surface free energy, and bench tests using samples coated with laser-textured and non-textured DLC coatings.

The thesis shows that the use of laser texturing of DLC coatings that are designed to perform under lubricated conditions improves their performance properties and significantly reduces the coefficient of friction. The goal of the doctoral thesis was to develop a mathematical model based on the planned experiment, allowing for the optimization of the technological process of laser erosion of DLC coatings.