



ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Własności powłok naniesionych w procesie PVD na podłożu z Cu-Zn

D. Kordaszewski^a, M. Król^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład
email: mariusz.król@polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy było określenie własności trybologicznych podłoża z mosiądzu używanego w technologii wytłaczania materiałów polimerowych z TPE. W tym celu pokryto stop miedzi z cynkiem CuZn39Pb3 powłokami TiN, ZnO, AlN metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej. W pierwszym etapie, po przygotowaniu próbek, powłoki otrzymano w procesie rozpylania magnetronowego metodą PVD przy odpowiednio dobranych parametrach procesu. W celu określenia składu fazowego powłok posłużono się dyfrakcją rentgenowską XRD. Następnie określono chropowatości otrzymanych powłok. W następnym etapie wykonano próbę trybologiczną Pin on Discs w celu określenia odporności na ścieranie. W ostatnim etapie wykonano pomiary głębokości i szerokości wytarć powstałych po badaniu trybologicznym.

Abstract: The purpose of the presented work was to determine the tribological properties of the brass substrate used in the extrusion technology of polymeric materials with TPE. For this purpose, CuZn39Pb3 brass was coated with TiN, ZnO, AlN coatings by means of PVD process. In the first stage after preparing the samples, the coatings were obtained in the magnetron sputtering process using the PVD method with suitably selected process parameters. To determine the phase composition of the coatings XRD X-ray diffraction was used. The roughness of the obtained coatings was then determined. In the next stage, a tribological test was carried out on Pin on Discs to determine the resistance to abrasion. In the last stage, measurements of depth and width of wipes after tribological examination were made.

Słowa kluczowe: CuZn39Pb3, osadzanie fizyczne z fazy gazowej, trybologia, Pin on Disc

1. WSTĘP

Warstwy powierzchniowe, nazywane również powłokami, są to warstwy materiału nakładane na powierzchnie przedmiotu wykonanego z innego materiału, pozwalające modyfikować jego właściwości techniczne lub dekoracyjne. Wraz z postępem w wytwarzaniu i zwiększaniu trwałości eksploatacyjnej narzędzi i elementów konstrukcyjnych maszyn,

wytwarzanie cienkich powłok stało się powszechnym zjawiskiem w przemyśle. Obecnie ochrona powierzchni materiałów jest wykorzystywana we wszelkich aspektach życia. Stosowanie warstw o odpowiednich strukturach i lepszych własnościach od rdzenia materiału powlekanego pozwala redukować koszty wyrobów a także wydłużają ich czas eksploatacji. Jedną z szeroko stosowanych metod do nakładania powłok jest fizyczne osadzanie z fazy gazowej PVD [1]. W pracy opisano rozpylanie magnetronowe i wykorzystano ten wariant PVD do badań [2]. Problemem poruszonym w pracy było zużycie się ściernych płaskowników ze stopu Cu-Zn w technologii wytłaczania materiałów polimerowych z TPE. Element pracuje w urządzeniu kalibrującym jako część mechanizmu docisku, przeciskanego materiału [3]. Celem pracy była poprawa własności trybologicznych mosiądzu CuZn39Pb3 poprzez pokrycie powierzchni powłokami TiN, ZnO, AlN. Zakres pracy obejmował osadzenie powłok w procesie PVD na podłożu Cu-Zn i określenie odporności na ścieranie, chropowatość i wymiary profilu wytarcia.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Do badań zastosowano stop miedzi i cynku CuZn39Pb3 w postaci czterech próbek wyciętych z płaskownika o długości $l = 100$ mm, szerokości $d = 25$ mm i grubości $h = 5$ mm. Dla trzech próbek, na których osadzono powłoki, przeprowadzono proces czyszczenia jonowego w atmosferze argonu przez czas $t = 900$ s przy temperaturze $T = 250$ °C. Na odpowiednio przygotowanych i oczyszczonych próbkach osadzono powłoki metodą rozpylania magnetronowego. By otrzymać zadane warstwy wykorzystano tarcze na magnetronie z tytanu, aluminium i tlenku cynku przy zastosowaniu gazów procesowych odpowiednio azot, azot i argon. Parametry osadzania fizycznego z fazy gazowej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry procesu PVD

Table 1. PVD process parameters

	TiN	AlN	ZnO
Tarcza na magnetronie	Ti	Al	ZnO
Gazy procesowe	N ₂	N ₂	Ar
Moc na magnetronie [W]	100	100	75
Napięcie na podłożu [V]	-60	-60	-60
Ciśnienie robocze w komorze pieca [mTorr]	15	15	5
Czas [min]	120	120	120
Temp. [°C]	250	250	150
Obroty stolika [rpm]	3	3	3

Grubość otrzymanych powłok wyniosła średnio $h = 3$ μm i wszystkie próbki poddano badaniom składu fazowego, chropowatości, odporności na zużycie trybologiczne i zmierzono wymiary profilu wytarcia powstałych po teście trybologicznym.

2.1 Badanie składu fazowego

Skład fazowy podłoża i osadzonych warstw zbadano za pomocą urządzenia X'Pert PRO firmy Panalytical w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych. Dyfraktometr wyposażony był w lampę o anodzie miedzianej. Parametry badania:

- lampa - Co,
- napięcie przyspieszające – 40 kV,
- prąd żarzenia – 30 mA,
- krok - 0,05,
- czas zliczania na krok – 30 s.

2.2 Badanie chropowatości

Pomiar chropowatości wykonano za pomocą profilometru Taylor-Hobson Surtronic 3+ przy długości pomiarowej $l = 4$ mm i zastosowaniu pozostałych parametrów wedle normy PN-EN ISO 4287:1999.

2.3 Badanie odporności na ścieranie

By symulować zużycie badanych elementów stosowanych w wyciągarkach polimerów TPE jako kalibratory, narażone są na obciążenia mechaniczne skorzystano z testu trybologicznego. Badania trybologiczne wykonano na Trybometrze firmy CSM Instruments do badań trybologicznych dla 4 próbek (jedną podłoża i trzech z warstwami). Zdecydowano się na metodę Pin on Disc w, której zastosowano przeciw próbce w postaci pinu tlenku diglinu Al_2O_3 . Celem badania było zmierzenie współczynnika tarcia, który daje nam informację o szybkości zużycia się podłoża bądź wytworzonej warstwy. Po każdym pomiarze czyszczono pin wykonany z Al_2O_3 by usunąć z niego drobiny zużytego materiału. Parametry badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry testów trybologicznych

Table 2. Tribology tests parameters

Siła normalna Fn [N]	Czas badania [s]	Promień obrotu pinu r [mm]	Droga tarcia S [m]	Prędkość liniowa V [cm/s]	Częstotliwość pomiaru [Hz]
5	315	9	100	33	8

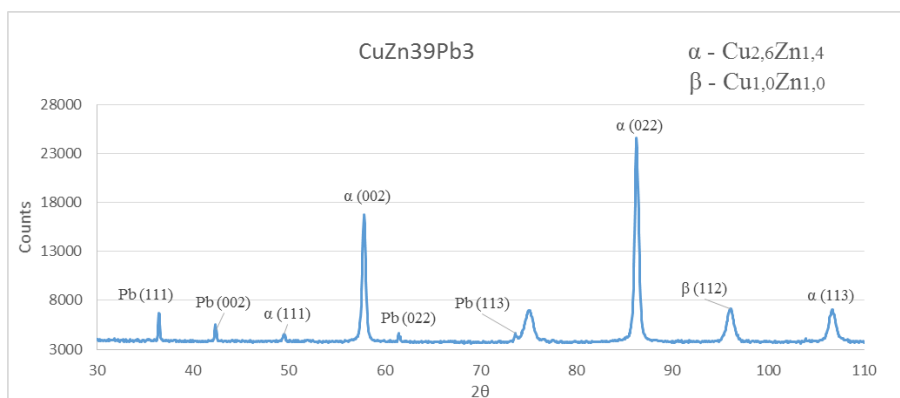
2.4 Badanie głębokości profilu wytarcia po teście trybologicznym

Po teście trybologicznym dokonano pomiaru głębokości profilu wytarcia. Zastosowano profilometr firmy Tylor-Hobson Precision, którym mierzono próbki w obu kierunkach. Długość badania ustawiono na 4 mm.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1 Wyniki analizy składu fazowego

Na dyfraktogramach otrzymanych z analizy fazowej stwierdzono obecność faz α -Cu_{2,6}Zn_{1,4}, β -Cu_{1,0}Zn_{1,0} oraz Pb. Wykryte fazy pochodzą od materiału podłoża Cu-Zn. Dla próbek osadzanych metodą PVD nie wykryto powłok ze względu na ich niewielką grubość. Dyfraktogram dla próbki z podłoża CuZn39Pb3 przedstawiono na rysunku 1 natomiast wykryte fazy w tabeli 3.



Rysunek 1. Dyfraktogram próbki podłoża CuZn39Pb3

Figure 1. X-ray diffractogram of the CuZn39Pb3 sample

Tabela 3. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej

Table 3. X-ray phase analysis results

Fazy występujące w badanych próbkach	Podłoże	AlN	TiN	ZnO
Cu_{2,6}Zn_{1,4} - α	+	+	+	+
Pb	+	+	+	+
Cu_{1,0}Zn_{1,0} - β	+	+	+	+

3.2 Wynik pomiaru chropowatości

Zarejestrowane wyniki pomiaru chropowatości podłoża stopu i wytworzonych warstw przedstawiono w tabeli 4. Z przedstawionych wyników wynika, że najwyższy parametr chropowatości zarejestrowano dla materiału podłoża który wyniósł 0,75. Nałożenie powłoki TiN powoduje obniżenie parametru chropowatości do 0,58, a nałożenie powłoki ZnO do 0,39. Najniższą wartość współczynnika chropowatości zarejestrowano dla powłoki AlN która wyniosła 0,29.

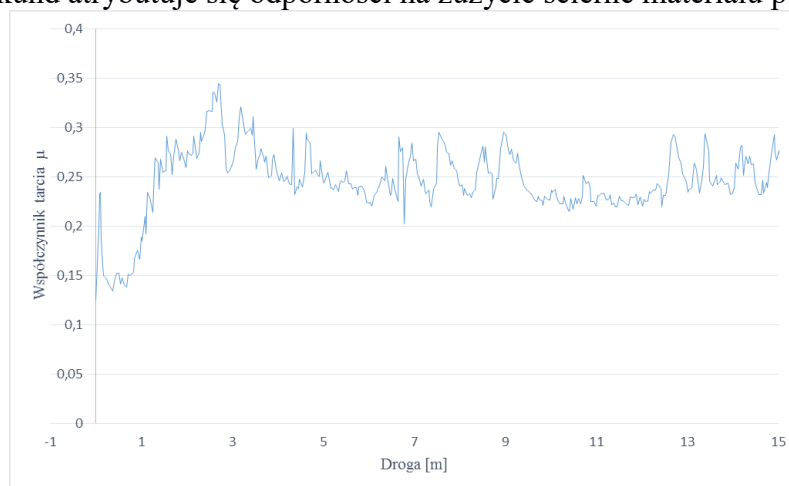
Tabela 4. Wyniki pomiaru chropowatości przed testem trybologicznym

Table 4. Roughness measurement results before tribological test

	R _A [μ m]	R _Z [μ m]	R _t [μ m]	R _p [μ m]
CuZn39Pb3	0,75	4,1	5,27	2,43
TiN	0,58	3,54	4,38	2,2
AlN	0,29	1,71	2,17	0,93
ZnO	0,39	2,24	2,81	1,28

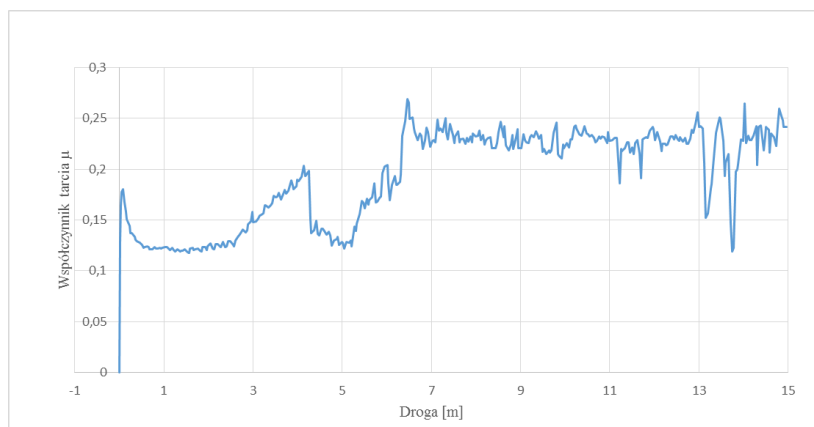
3.3 Odporność na zużycie przez tarcie

Zarejestrowane przebiegi zmian wartości współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia uzyskane w teście trybologicznym dla podłoża Cu-Zn przedstawiono na rysunku 2. Przy zastosowanej wartości siły docisku $F_n = 5$ N współczynnik tarcia po rozpoczęciu badania gwałtownie wzrósł sięgając wartości 0,3446 w 8,6 s po której nastąpił spadek i utrzymanie się w okolicy średniej wartości 0,2392 przez resztę badania. Skok współczynnika tarcia w ciągu pierwszych 5 sekund atrybuuje się odporności na zużycie ściernie materiału podłoża.



Rysunek 2. Wykres zmian współczynnika tarcia μ od drogi s dla materiału podłoża
Figure 2. Graph of friction coefficient changes μ from road s for the ground material

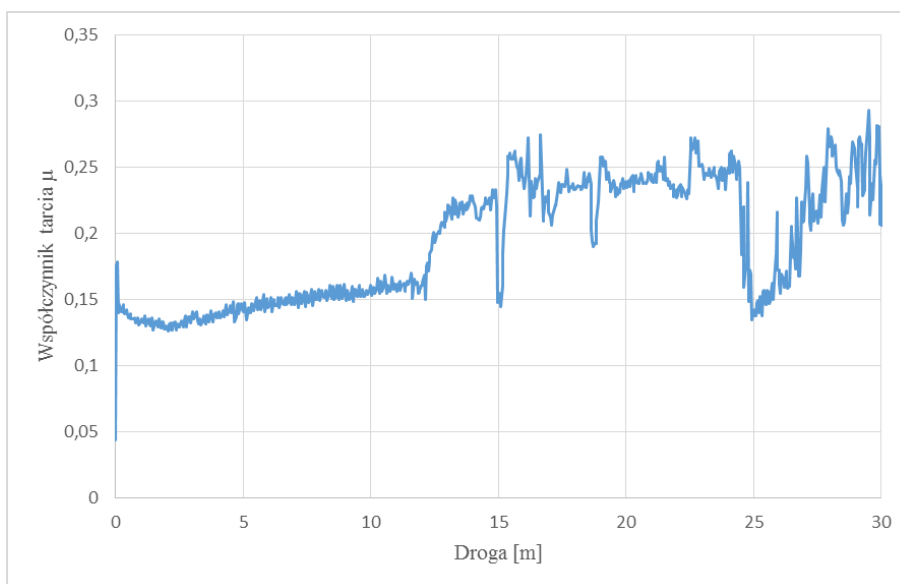
Zarejestrowane przebiegi zmian wartości współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia uzyskane w teście trybologicznym dla CuZn39Pb3 z warstwą AlN, przedstawiono na rysunku 3. Podobnie jak w pomiarze dla samego podłoża po rozpoczęciu badania współczynnik μ rósł szybko wraz z zużywaniem się powłoki do wartości 0,26856 w 20,14 s. Stwierdzono, że warstwa AlN uległa uszkodzeniu po czasie 20 s.



Rysunek 3 Wykres zmian współczynnika tarcia μ od drogi s dla stopu z powłoką AlN PVD wykonanej w badaniu.

Figure 3 Graph of friction coefficient changes μ from road s for alloy with AlN PVD coating made in the test.

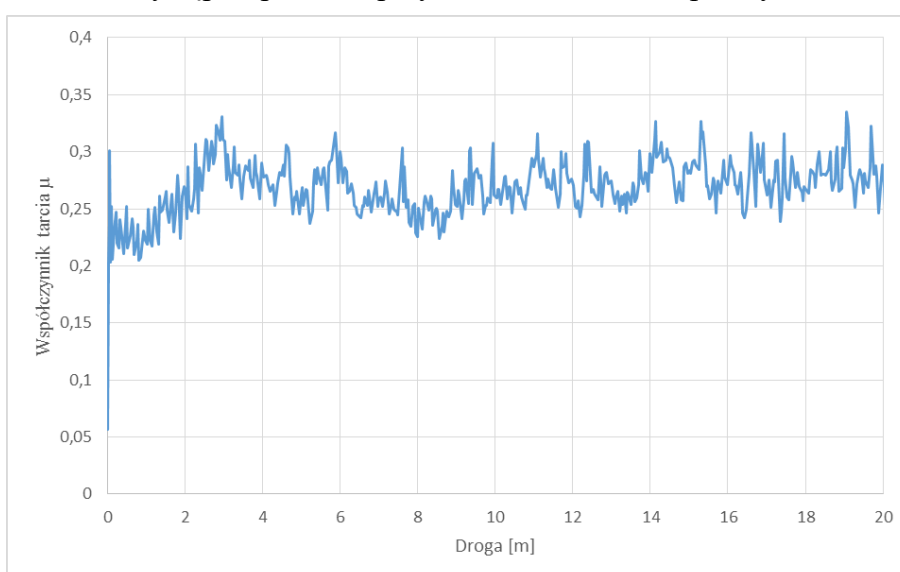
Zmiany współczynnika tarcia w funkcji drogi, dla warstwy TiN przedstawiono na rysunku 4. Warstwa TiN wykazała się najdłuższym czasem potrzebnym do jej przerwania. Powłoka przy obciążeniu 5N zużywała się przez 89,95 s i nastąpiło jej przerwanie przy uzyskaniu najwyższej wartości współczynnika tarcia 0,27328. Wysoki wzrost współczynnika tarcia atrybuje się do początkowego tarcia w badaniu.



Rysunek 4. Wykres zmian współczynnika tarcia μ od Drogi s dla stopu z powłoką TiN PVD wykonanej w badaniu.

Figure 4. Graph of changes in coefficient of friction μ from Road s for alloy with TiN PVD coating made in the test.

Zarejestrowane przebiegi zmian wartości współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia uzyskane w teście trybologicznym dla CuZn39Pb3 z warstwą ZnO przedstawiono na rysunku 5. Po rozpoczęciu badania współczynnik μ rósł szybko wraz z zużywaniem się powłoki natomiast przerwanie wystąpiło po 9,46s przy wartości 0,3311 współczynnika tarcia.

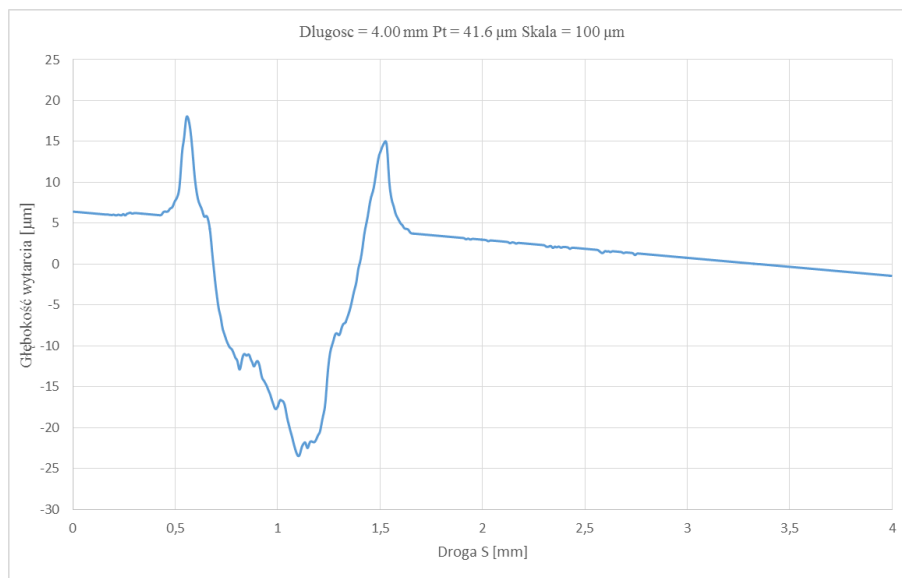


Rysunek 5. Wykres zmian współczynnika tarcia μ od Drogi s dla stopu z powłoką ZnO PVD wykonanej w badaniu

Figure 5. Graph of changes in coefficient of friction μ from Road s for alloy with ZnO PVD coating made in the test

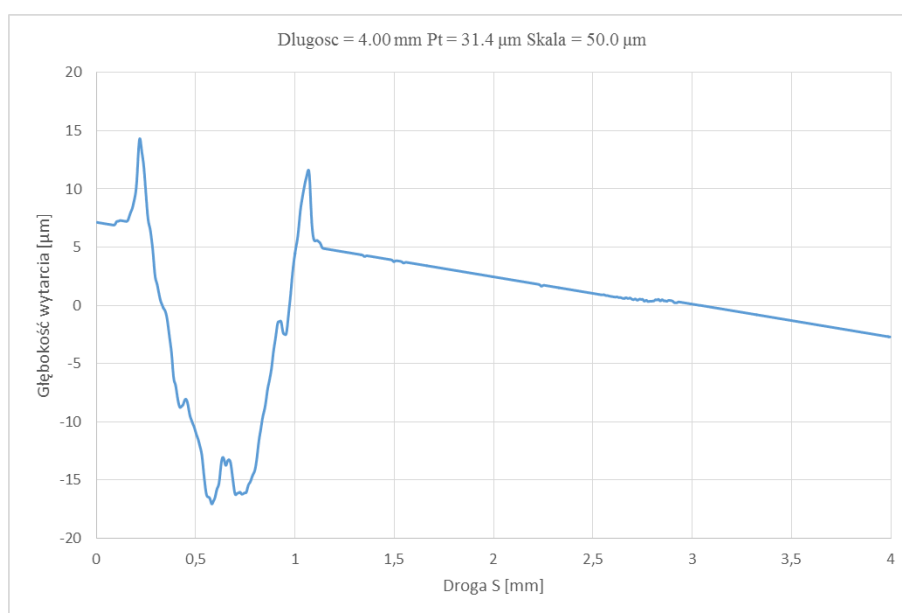
3.4. Wyniki pomiaru głębokości profilu wytarcia.

Na podstawie danych otrzymanych z pomiaru profilu wytarcia wykonano wykresy zależności drogi od głębokości wytarcia. Na rysunkach od 6-9 przedstawiono profil głębokości wytarcia materiału podłoża oraz osadzonych metodą pvd powłok AlN, TiN oraz ZnO.



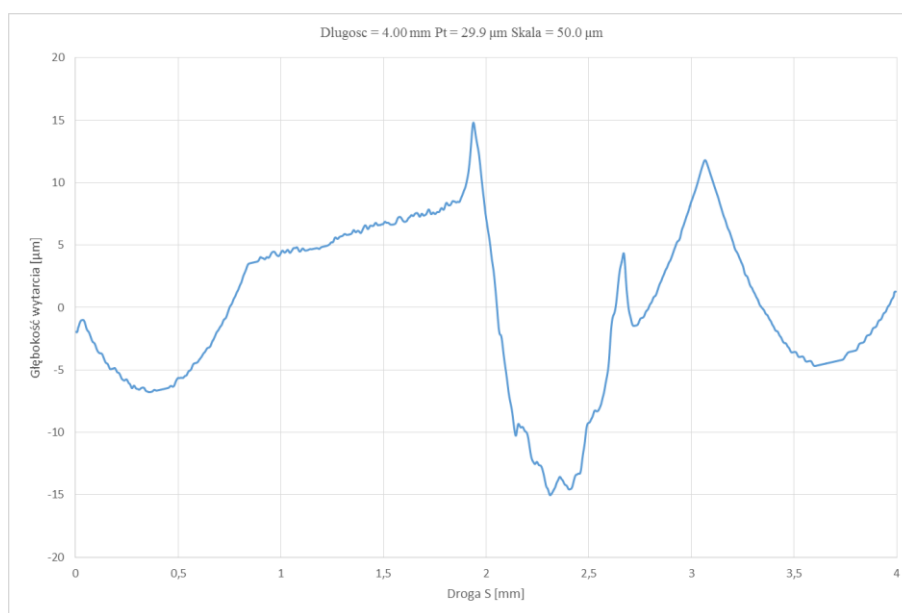
Rysunek 6. Wykres głębokości bruzdy powstałej na podłożu stopu CuZn39Pb3 podczas badania trybologicznego Pin on Disc

Figure 6. Graph of the depth of the groove formed on the CuZn39Pb3 alloy substrate during the tribological study Pin on Disc



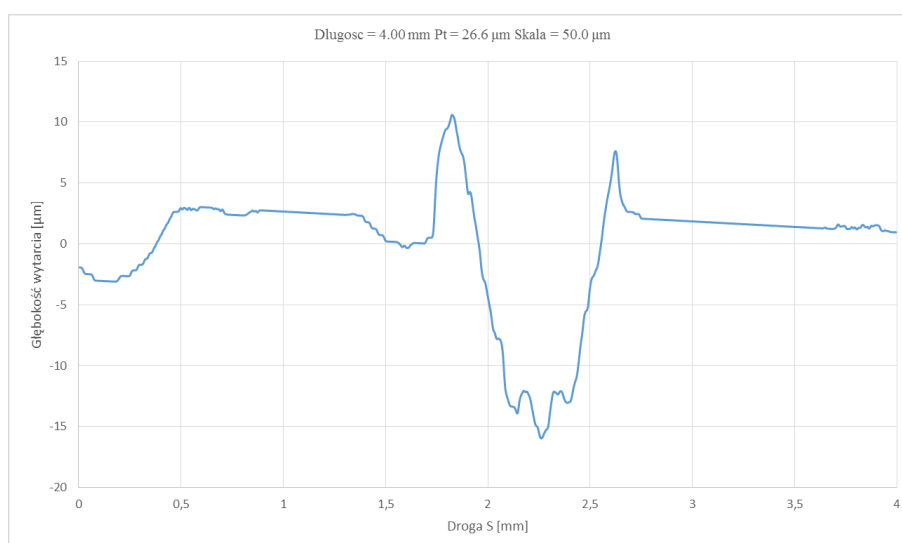
Rysunek 7. Wykres głębokości bruzdy powstałej na powłoce AlN podczas badania trybologicznego Pin on Disc

Figure 7. Graph of the depth of the groove formed on the AlN coating during the tribological study Pin on Disc



Rysunek 8. Wykres głębokości bruzdy powstałej na powłoce TiN podczas badania trybologicznego Pin on Disc

Figure 8. Graph of the depth of the groove formed on the TiN coating during the tribological study Pin on Disc



Rysunek 9. Wykres głębokości bruzdy powstałej na powłoce ZnO podczas badania trybologicznego Pin on Disc

Figure 9. Graph of the depth of the furrow created on the ZnO coating during the tribological study Pin on Disc

Zarejestrowane wyniki pomiaru głębokości profilu wytarcia dla podłoża i wytworzonych warstw z czterech stron przedstawiono w tabeli 5. Głębokość wytarcia powstała dla podłoża wynosi 15,49 μm . Nałożenie powłoki TiN powoduje obniżenie do 14,91 μm a nałożenie powłoki AlN zwiększa do 17,37 μm . Najgłębsze wytarcie powstało dla powłoki ZnO przy 20,62 μm . Na podłożu zarejestrowano najmniejszą szerokość wytarcia wynoszącą 0,56 mm. Parametr ten wzrósł dla powłok TiN i AlN do odpowiednio 0,59 i 0,63 natomiast największą wartość uzyskała powłoka ZnO i wyniosła 0,66.

Tabela 5. Pomiary bruzd powstałych podczas zużycia trybologicznego Pin on Disc

Table 5. Measurements of grooves created during tribological wear Pin on Disc

	Głębokość wytarcia [μm]	Szerokość wytarcia [mm]
CuZn39Pb3	15,49	0,56
TiN	14,91	0,59
AlN	17,37	0,63
ZnO	20,62	0,66

4. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań odporności na zużycie ściernie, w tym pomiary śladów wytarcia za pomocą profilometru, wykresy zmiany współczynnika tarcia od drogi pokonanej w teście trybologicznym pin on disc oraz charakterystykę chropowatości. Posłużono się dyfrakcją rentgenowską (XRD) w celu wyznaczenia faz obecnych w próbkach. Dla każdej z próbek oznaczono trzy fazy co świadczy o braku wykrycia cienkich powłok. Charakterystykę

chropowatości dokonano za pomocą zmierzenia parametrów chropowatości. Otrzymane wyniki (tabela 4) pokazują, że warstwa TiN wykazała się największą chropowatością z otrzymanych powłok, ZnO ma współczynniki chropowatości o połowę mniejsze od podłoża natomiast AlN ma, niemalże trzy-krotnie mniejsze. Wyniki otrzymane w próbie trybologicznej (rys. 2-5) pokazują, że warstwy wydłużają czas wzrostu współczynnika tarcia do najwyższej wartości. Najslabiej wypadła powłoka ZnO zwiększając czas o 10%. Powłoka z AlN zużywała się ponad dwa razy dłużej od ZnO. Pomimo najwyższej chropowatości najdłużej zużywała się powłoka TiN, ponad dziesięć razy dłużej w porównaniu do samego podłoża. Profile wytarcia przedstawiono na rysunkach 6-9, a średnie wymiary dla czterech pomiarów zamieszczono w tabeli 5. Głębokość wytarcia dla próbki TiN była mniejsza niż dla próbki podłoża natomiast pozostałe powłoki wykazały się większą głębokością w tym szczególnie ZnO, którego wartość była o 25% większa od podłoża. Szerokość wytarcia próbki podłoża jest najmniejsza, rosła ona nieznacznie dla próbek z powłokami od 5% dla TiN do 18% szerszego wytarcia dla ZnO.

5. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono że, wytworzone warstwy charakteryzują się niższym współczynnikiem chropowatości Ra niż podłoże, co w konsekwencji powoduje niższe opory tarcia podczas zużycia trybologicznego. Testy trybologiczne ujawniły, że zastosowane powłoki zwiększają odporność na ścieranie. Powłoka TiN miała najlepsze własności trybologiczne poprzez najdłuższy czas zużycia, AlN miała ponad czterokrotnie krótszy czas potrzebny do jej przerwania niż TiN natomiast ZnO wykazała się marginalną poprawą. Parametry profilu wytarcia świadczą o polepszeniu własności trybologicznych próbki po zastosowaniu powłoki TiN i zmniejszeniu głębokości wytarcia w porównaniu do próbki samego podłoża. Parametry te dla próbek z powłokami AlN i ZnO zwiększyły się co oznacza, że warstwy te nie poprawiły odporności na zużycie ściernie podłoża ze stopu miedzi z cynkiem.

LITERATURA

- 1.L.A. Dobrzański, L.W. Żukowska, J. Mikuła, K. Gołębek, D. Pakuła, *Structure and mechanical properties of gradient PVD coatings*, *Journal of Materials Processing Technology* 201 (2008) s. 309-315.
- 2.K. Miernik: *Działanie i budowa magnetronowych urządzeń rozpylających*, Wyd. Instytutu Technologii i Eksploatacji, Radom 1977.
- 3.J. Iwko Wrocław University of Science and Technology Wybrane problemy procesu wytłaczania tworzyw polimerowych cz.2. Formowanie profili wytłaczarskich Article, October 2008
- 4.M. Wieczorowski, 2009, The use of topographic analysis of surface roughness measurements, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej,