

3. Technologie kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich przez nanoszenie powłok z fazy gazowej

3.1. Ogólna charakterystyka procesów nanoszenia powłok i ich rozwoju

Postęp w zakresie wytwarzania i zwiększania trwałości eksploatacyjnej elementów konstrukcyjnych, maszyn i narzędzi, znajdujących zastosowanie w różnych dziedzinach życia, dokonuje się w głównej mierze dzięki coraz powszechniejszemu wykorzystaniu technik nanoszenia cienkich powłok, często z twardych, odpornych na zużycie materiałów ceramicznych. Szeroki wybór dostępnych obecnie rodzajów powłok oraz technologii ich nanoszenia jest efektem wzrastającego w ostatnich dziesięcioleciach zapotrzebowania na nowoczesne metody modyfikacji i ochrony powierzchni materiałów. Własności użytkowe wielu produktów i ich elementów zależą nie tylko od możliwości przeniesienia obciążeń mechanicznych przez cały czynny przekrój elementu z zastosowanego materiału lub od jego własności fizykochemicznych, lecz bardzo często lub głównie od struktury i własności warstw powierzchniowych. Za stosowaniem technologii uszlachetniania warstwy wierzchniej zapewniających wymagane własności użytkowe, przy równoczesnym użyciu możliwie tanich materiałów na rdzeń elementu, od którego wymaga się z reguły mniejszych własności użytkowych, przemawiają również względy ekonomiczne [8,368-379]. Wśród wielu technik zwiększających trwałość powierzchni materiałów inżynierskich istotną rolę w praktyce przemysłowej odgrywają:

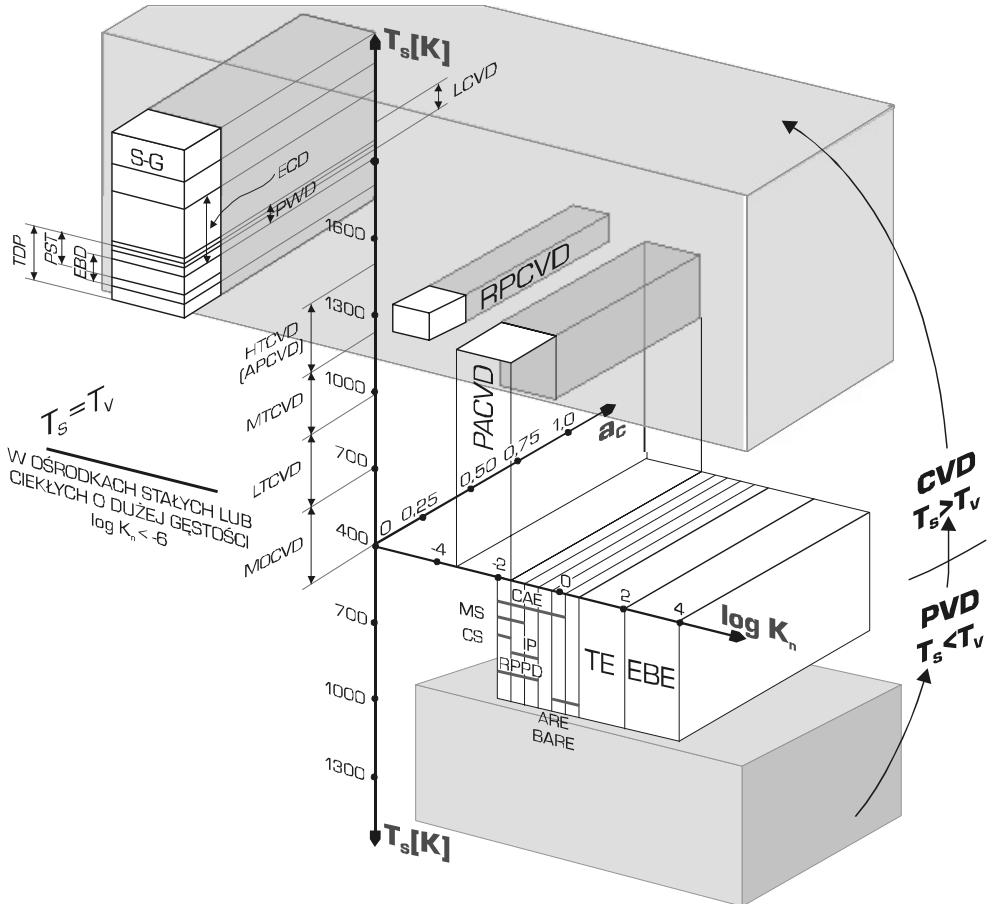
- **metody fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej PVD** (j. ang.: *physical vapour deposition*),
- **metody chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD** (j. ang.: *chemical vapour deposition*),
- **metody hybrydowe**, wykorzystujące charakterystyczne cechy poszczególnych metod, m.in. CVD i PVD oraz konwencjonalnej obróbki cieplno-chemicznej.

Podstawą klasyfikacji metod kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich przez nanoszenie powłok z fazy gazowej (rys. 45) są dwie wielkości:

- temperatura podłoża T_s , K,
- parametr Knudsena K_n .

Parametr Knudsena jest określony wzorem:

$$K_n = \lambda_f / D_r \quad (6)$$



Rysunek 45. Klasyfikacja znanych metod i technik osadzania powłok z fazy gazowej PVD i CVD (opracowano według B. Wendlera [377]); temperatura powierzchni podłoża T_s , temperatura kinetyczna fazy gazowej T_v , parametr Knudsena K_n ; pozostałe oznaczenia podano w tablicy 5

Tak zdefiniowany parametr Knudsena K_n jest stosunkiem swobodnej drogi λ_f atomów lub jonów uczestniczących w konstytuowaniu powłoki i charakterystycznego rozmiaru D_r reaktora, w którym ta powłoka jest wytwarzana. Wykorzystując te dwie wielkości można przedstawić dowolny proces nanoszenia powłok z fazy gazowej, jako punkt w kartezjańskim układzie współrzędnych K_n i T_s . Trzecią współrzędną jest aktywność węgla w podłożu a_c , lecz jest stosowana wyłącznie jeżeli są nanoszone powłoki węglkowe lub węglazotkowe [377]. W przypadku powłok nanoszonych metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD temperatura kinetyczna fazy gazowej T_v atomów lub jonów nanoszonych z tej fazy jest niższa

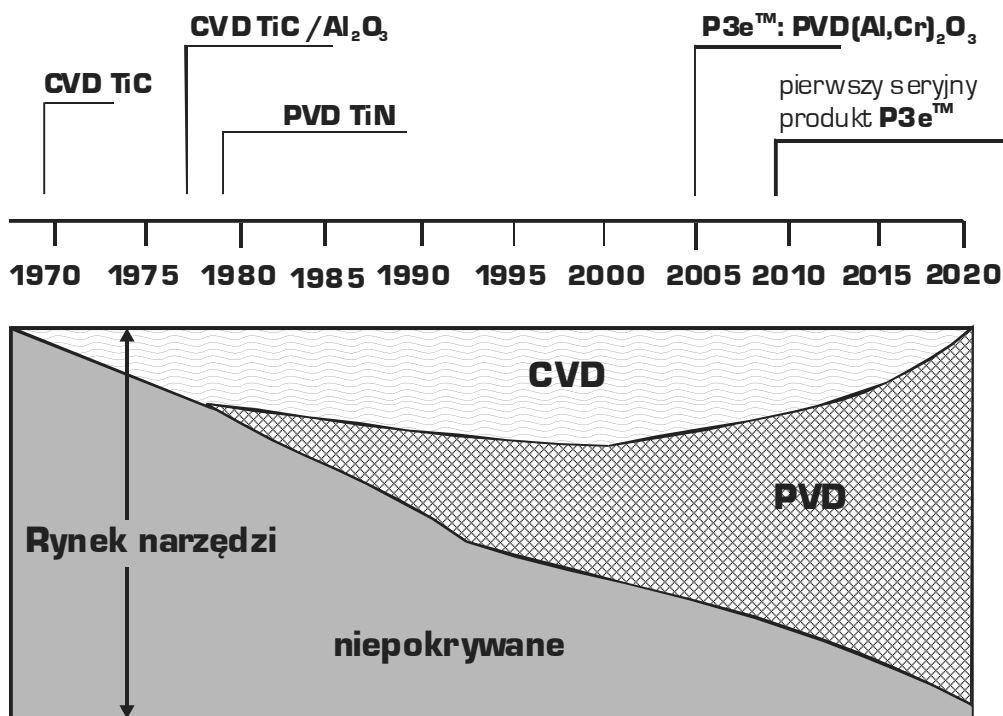
od temperatury powierzchni podłoża T_s , a w przypadku chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD jest odwrotnie, co umożliwia jednoznaczne rozdzielanie obydwu tych procesów, a właściwie różnych metod, nawet jeżeli wartość parametru Knudsen K_n różni się od siebie 10-krotnie.

Tablica 5. Oznaczenia znanych metod i technik osadzania powłok z fazy gazowej PVD i CVD zaprezentowanych na rysunku 45

Oznaczenie	Metoda PVD lub CVD
S-G	Sol-Gel Method
TDP	Toyota Diffusion Process
PST	Pulsed Laser Deposition
EBD	Electron Beam Deposition
ECD	Electrochemical Deposition
PWD	Deposition by Diffusion in Powders
LCVD	Laser radiation assisted CVD
HTCVD	Chemical Vapour Deposition at High Temperatures
APCVD	Chemical Vapour Deposition at Atmospheric Pressure
MTCVD	Medium-Temperature Chemical Vapour Deposition
LTCVD	CVD at Low Temperature
MOCVD	Metal Organic CVD
RPCVD	CVD at Reduced Pressure
PACVD	Plasma Assisted CVD
CAE	Cathodic Arc Evaporation
MS	Magnetron Sputtering
CS	Cathodic Sputtering
IP	Ion Plating
RPPD	Reactive Pulse Plasma Deposition
ARE	Activated Reactive Evaporation
BARE	Biased Activated Reactive Evaporation
TE	Thermal Evaporation
EBE	Evaporation with use of Electron Beam Gun

Na rysunku 46 porównano zmiany udziału powłok PVD i CVD wytworzonych na materiałach narzędziowych w latach 1970-2010 z wyznaczeniem perspektyw rozwojowych na kolejne dziesięciolecie, z czego niezbieżnie wynika, jak znacząco wzrasta znaczenie powłok typu PVD, kosztem powłok CVD, które historycznie powstały jako pierwsze, natomiast w przypadku narzędzi, w okresie ostatnich 40 lat znacząco zrezygnowano z produkcji narzędzi niepokrywanych, a jak się przewiduje niemal zupełna rezygnacja nastąpi w ciągu najbliższych 10 lat. Powłoki nanoszone na ostrza narzędzi niezależnie od technologii PVD i CVD złożone są z azotków, węglików, tlenków i borków metali przejściowych (najczęściej Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Nb, Hf) i/lub ich kombinacji. Te wysokotopliwe fazy są zwykle bardzo twarde i kruche oraz wykazują dużą odporność korozyjną i na zużycie trybologiczne [82,380,381]. Powłoki odporne na zużycie są stosowane z powodzeniem od około półwiecza, głównie na ostrza narzędzi skrawających ze stali narzędziowych i węglików spiekanych [382-385].

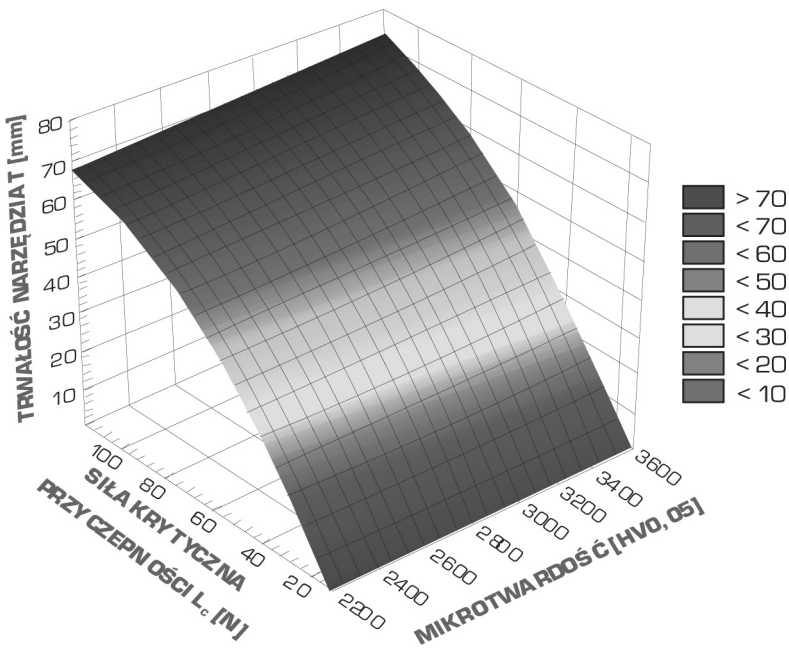
Wbrew opiniom, że niecelowe jest pokrywanie powłokami narzędzi z materiałów ceramicznych, które są wystarczająco twarde, obserwuje się również zwiększone zainteresowanie



Rysunek 46. Rozwój metod PVD i CVD na przykładzie materiałów narzędziowych (według Oerlikon Balzers)

takim rozwiązaniem technicznym. Wiele prac badawczych [386,387], włączając również wykonane w Zakładzie Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie Politechniki Śląskiej, dotyczyło pokrywania materiałów narzędziowych, włączając także pokrywania ceramiki narzędziowej [29,70,76,78-80,82,85,87-89,91,93,133,197,244,275,280,388,389]. Wymienione powłoki współcześnie znajdują zatem zastosowanie na wszystkie materiały narzędziowe, w tym również na te o najwyższej twardości [79,91]. Wywiera to wpływ na zwiększenie trwałości narzędzi i efektywności obróbki skrawaniem oraz decyduje o innych istotnych czynnikach, do których należą [82,390]:

- wysoka twardość powierzchni skrawających narzędzi pokrytych powłokami, a wielokrotnie właśnie przyrost twardości w stosunku do podłoża decyduje o rzeczywistym zwiększeniu jakości różnych systemów powłok [391,392],
- możliwie najniższy współczynnik tarcia między narzędziem a obrabianym elementem, co wywiera znaczący wpływ m.in. na zmniejszenie sił skrawania i obniżenie temperatury skrawania oraz umożliwia obróbkę skrawaniem bez użycia cieczy chłodzących i zwiększenie szybkości skrawania,

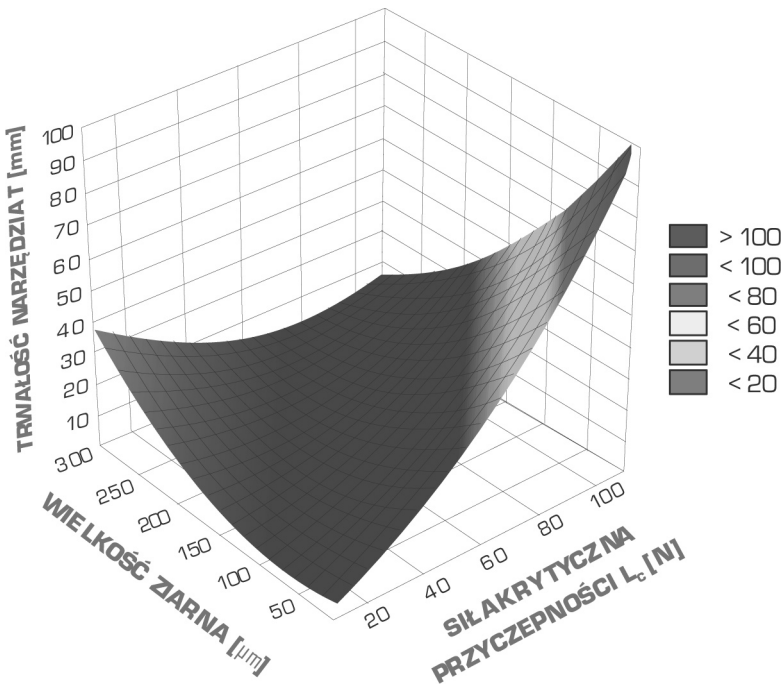


Rysunek 47. Zależność trwałości narzędzi spiekanych z sialonu pokrywanych powłokami PVD i CVD o grubości $3,0 \mu\text{m}$ i wielkości ziarna $8,2 \text{ nm}$ od siły krytycznej przyczepności i mikrotwardości powłok obliczona z wykorzystaniem sieci neuronowych [82]

- tworzenie bariery termicznej dla ciepła wytwarzanego podczas stosowania narzędzia, a niższa temperatura narzędzia przekłada się na jego mniejsze odkształcenie plastyczne, co w efekcie decyduje o zwiększeniu trwałości narzędzia [393],
- zmniejszenie szybkości dyfuzji w obu kierunkach od i do odpowiednio narzędzia i obrabianego przedmiotu, co zwiększa odporność na zużycie dyfuzyjne narzędzi.

Bardzo istotne jest przy tym, że trwałość narzędzi skrawających pokrywanych odpornymi na ścieranie powłokami w procesach PVD i CVD o różnych podłożach, w tym ze stali szybko tnących konwencjonalnych i spiekanych, węglików spiekanych, cermetali narzędziowych, tlenkowych i azotkowych narzędziowych materiałów ceramicznych z sialonami włącznie, zależy głównie od przyczepności powłoki do podłoża (rys. 47 i 48) [82], a nie jak by można sądzić, od twardości powłoki, zważywszy że wszystkie nanoszone powłoki charakteryzują się wystarczająco wysoką twardością, niezależnie od wykazywanych różnic.

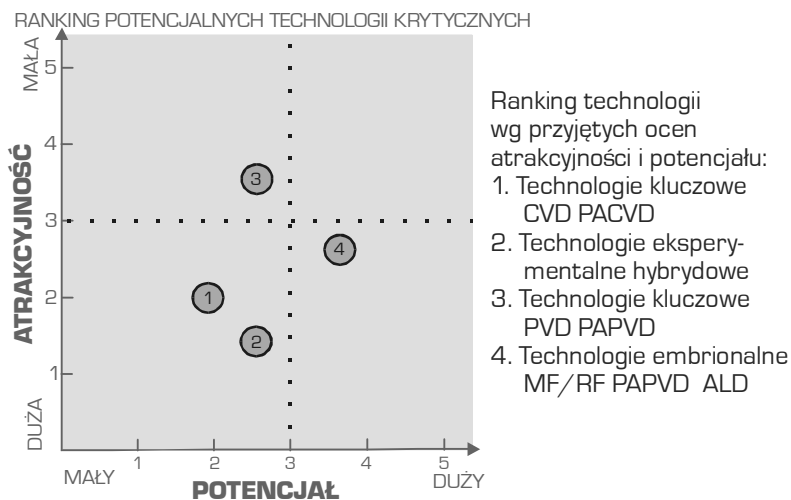
Wykonane analizy w ramach badań foresightowych metodą delficką [22], wykonanych w odniesieniu do narzędzi, wskazują że najlepsze perspektywy w okresie najbliższego 20-lecia



Rysunek 48. Zależność trwałości narzędzi spiekanych z sialonu pokrywanych powłokami PVD i CVD o grubości $3,0 \mu\text{m}$ i mikrotwardości $3600 \text{HV}_{0,05}$ od siły krytycznej przyczepności i wielkości ziarna w powłokach obliczona z wykorzystaniem sieci neuronowych [82]

wykazują technologie fizycznego osadzania z fazy gazowej powłok wielowarstwowych z liczbą ponad 10 warstw, powłok gradientowych oraz złożonych monokrystalicznych powłok jednowarstwowych, o bardzo szerokim spektrum zastosowań w produkcji narzędzi o wysokiej twardości, głównie skrawających do obróbki stopów metali, w tym nieżelaznych oraz do zastosowań na elementy maszyn w przemyśle lotniczym, samochodowym i zbrojeniowym, a także na elementy konstrukcyjne w budownictwie [29]. Ze względu na warunki środowiskowe oraz wciąż dedykowane i specjalistyczne zastosowania przemysłowe przewiduje się wzrost, aczkolwiek wolniejszy technologii fizycznego osadzania z fazy gazowej klasycznych powłok jednowarstwowych, powłok wielowarstwowych o mniejszej od 10 liczbie warstw oraz powłok o stopniowym gradiencie struktury i własności. Proste powłoki jednowarstwowe otrzymywane metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej oraz wielowarstwowe powłoki chemicznie osadzone z fazy gazowej o liczbie warstw nie większej od 10 wykazują jedynie nieco lepsze notowania od wszelkich pozostałych [29].

Znaczenie technologii nanoszenia powłok, jako technologii kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, w tym metodami PVD i CVD, jest zatem coraz większe we współczesnym przemyśle, ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne tych technologii w odniesieniu do różnych grup materiałów inżynierskich oraz ich wysoką efektywność, walory ekologiczne i uzasadnienie ekonomiczne (rys. 49). Potwierdzają to liczne



Rysunek 49. Analiza wzajemnych zależności wybranych technologii nanoszenia powłok z fazy gazowej ze względu na ich potencjał i atrakcyjność [20]

opinie ekspertów uczestniczących w badaniach foresightowych [22], które odnoszą się głównie do narzędzi, a nie obejmują innych możliwych zastosowań badanych technologii w przemyśle. Ogólnie, oczekiwania przemysłu wobec nowych typów powłok na różnych materiałach podłoży dotyczą coraz wyższych własności wytrzymałościowych powłok, w tym większej wytrzymałości i odporności na zużycie ścierne oraz większej odporności termicznej, a z drugiej strony także równoczesnej odporności na czynniki zewnętrzne, w tym m.in. [394]:

- dobrych własności mechanicznych i jednocześnie dobrej odporności korozyjnej w podwyższonej temperaturze w odniesieniu do narzędzi do obróbki ciekłego szkła,
- odporności na zużycie erozyjne i wysokiej żarowytrzymałości w odniesieniu do elementów silników lotniczych,
- dobrych własności mechanicznych i odporności na zużycie ścierne w przypadku wysoko obciążonych narzędzi i elementów maszyn.

Coraz częściej w wielu pracach badawczych i zastosowaniach praktycznych przedstawiane są metody hybrydowe łączące cechy nie tylko technik CVD jak i PVD, ale także innych technologii kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, w tym np. metod obróbki cieplno-chemicznej. Technologie hybrydowe łączą w sobie przynajmniej dwie metody obróbki, np. azotowanie połączone z fizycznym osadzaniem z fazy gazowej PVD, nawęglanie połączone z chemicznym osadzaniem z fazy gazowej CVD. Najbardziej perspektywiczne wydają się metody, które dają możliwość otrzymywania różnego rodzaju powłok od prostych po złożone, możliwość realizacji kilku metod obróbki powierzchniowej, które zapewniają powtarzalność własności powłok i wysoką wydajność procesu nanoszenia warstw. Można liczyć się z szybkim rozwojem technologii hybrydowych z udziałem najbardziej przyszłościowego azotowania plazmowego (jonowego, jarzeniowego) w połączeniu z technologią fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD [22].

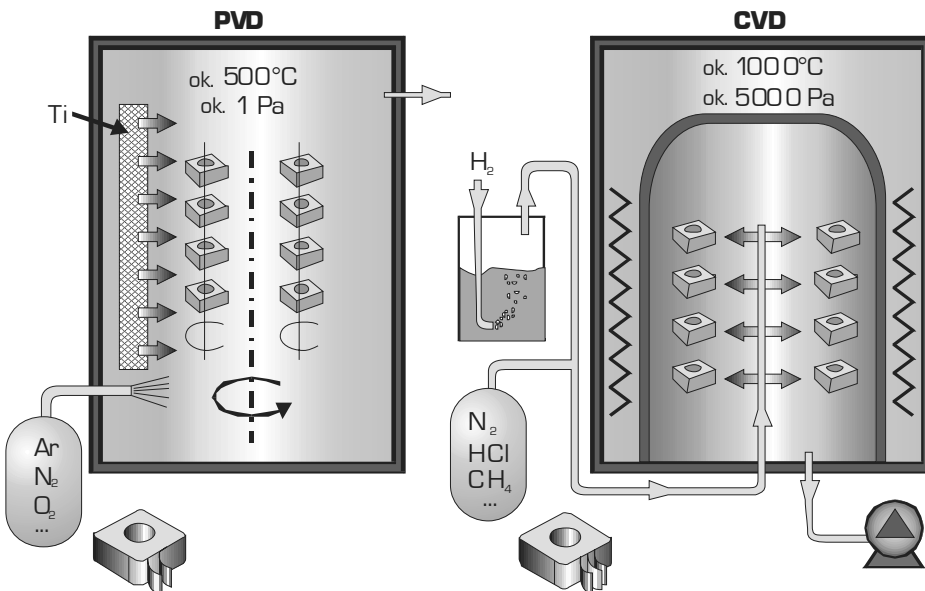
Wymagania dotyczące jakości powierzchni pokrywanych w procesach technologicznych fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej PVD i CVD i związanych z tym procesów hybrydowych, dotyczą także urządzeń próżniowych do nanoszenia tych powłok oraz warunków technologicznych podawania gazów roboczych lub ich mieszanin (skład chemiczny, natężenie przepływu, ciśnienia parcjalne składników mieszaniny, ciśnienie całkowite) i utrzymania wysokiej jakości próżni oraz zapewnienia atmosfery gazowej odpowiedniej dla danego procesu technologicznego. To są czynniki, które decydują o szybkości procesu nanoszenia

powłok, ich strukturze i jednorodności, oprócz geometrii układu źródło – obrabiany element, rodzaju źródła plazmy oraz temperatury [8,373-376,395-397].

3.2. Fizyczne osadzanie powłok z fazy gazowej PVD

Metoda fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej PVD wykorzystuje zjawiska fizyczne, takie jak odparowanie metali albo stopów lub rozpylanie katodowe w próżni i jonizację gazów i par metali z wykorzystaniem różnych procesów fizycznych. Wspólną ich cechą jest krystalizacja par metali lub faz z plazmy. Nanoszenie powłok jest dokonywane na podłożu zimnym lub podgrzanym do 200-500°C, co umożliwia pokrywanie podłoża zahartowanych i odpuszczonych, bez obawy o spadek ich twardości, lecz jednocześnie prowadzi do wytworzenia powłok bardzo cienkich i słabo związanych z podłożem (rys. 50).

Połączenie powłoka-podłoże ma charakter dyfuzyjno-adhezyjny [29,39,47,81,82,100,108, 205,267,388] (rys. 51), o czym świadczy stężenie pierwiastków w osnowie i w powłoce, zmieniające się w strefie przejściowej o grubości 1-2 μm i jest tym silniejsze, im bardziej czysta jest powierzchnia pokrywana.



Rysunek 50. Schemat urządzeń do osadzania fizycznego powłok z fazy gazowej PVD oraz do osadzania chemicznego z fazy gazowej CVD (według CSIRO. *Thin Films Technology Applications in Industry*)

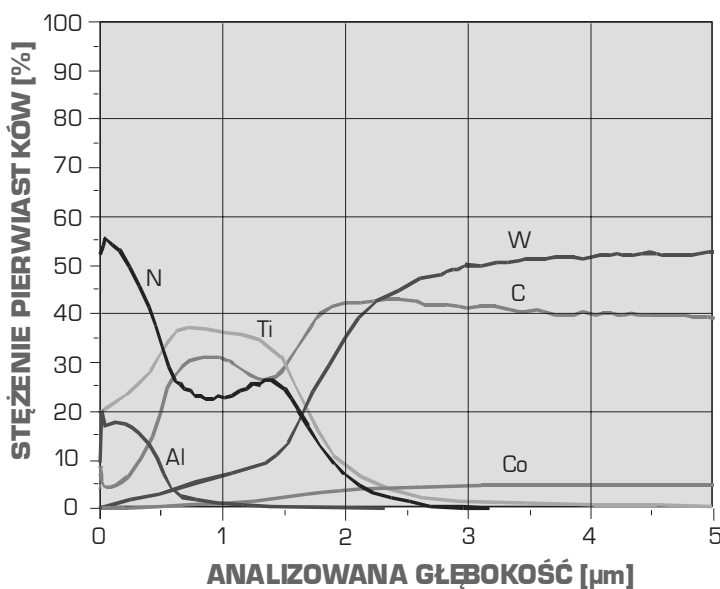
W celu uzyskania odpowiedniej czystości powierzchni podłoża prowadzi się operacje przygotowania, czyszczenia i aktywacji powierzchni podłoża przed naniesieniem powłoki.

Proces przygotowania powierzchni składa się z dwóch głównych etapów:

- chemicznego przygotowania powierzchni (oczyszczenia zgrubnego), w celu usunięcia z niej wszelkiego rodzaju tłuszczów, smarów konserwujących oraz innych zanieczyszczeń mechanicznych, jak również cienkich warstw powierzchniowych (tlenków, siarczków, produktów korozji),
- jonowego przygotowania powierzchni, które jest operacją bezpośrednio poprzedzającą proces nanoszenia powłok i ma na celu dokładne oczyszczenie powierzchni, aktywowanie jej i podgrzanie elementu do żądanej temperatury – proces ten realizuje się przez trawienie jonowe.

W większości przypadków powstawanie powłok w procesie PVD odbywa się w trzech etapach:

- uzyskiwanie par nanoszonego materiału,
- transport par (neutralnych lub zjonizowanych) na materiał podłoża,
- kondensacja par nanoszonego materiału na podłożu i wzrost powłoki.



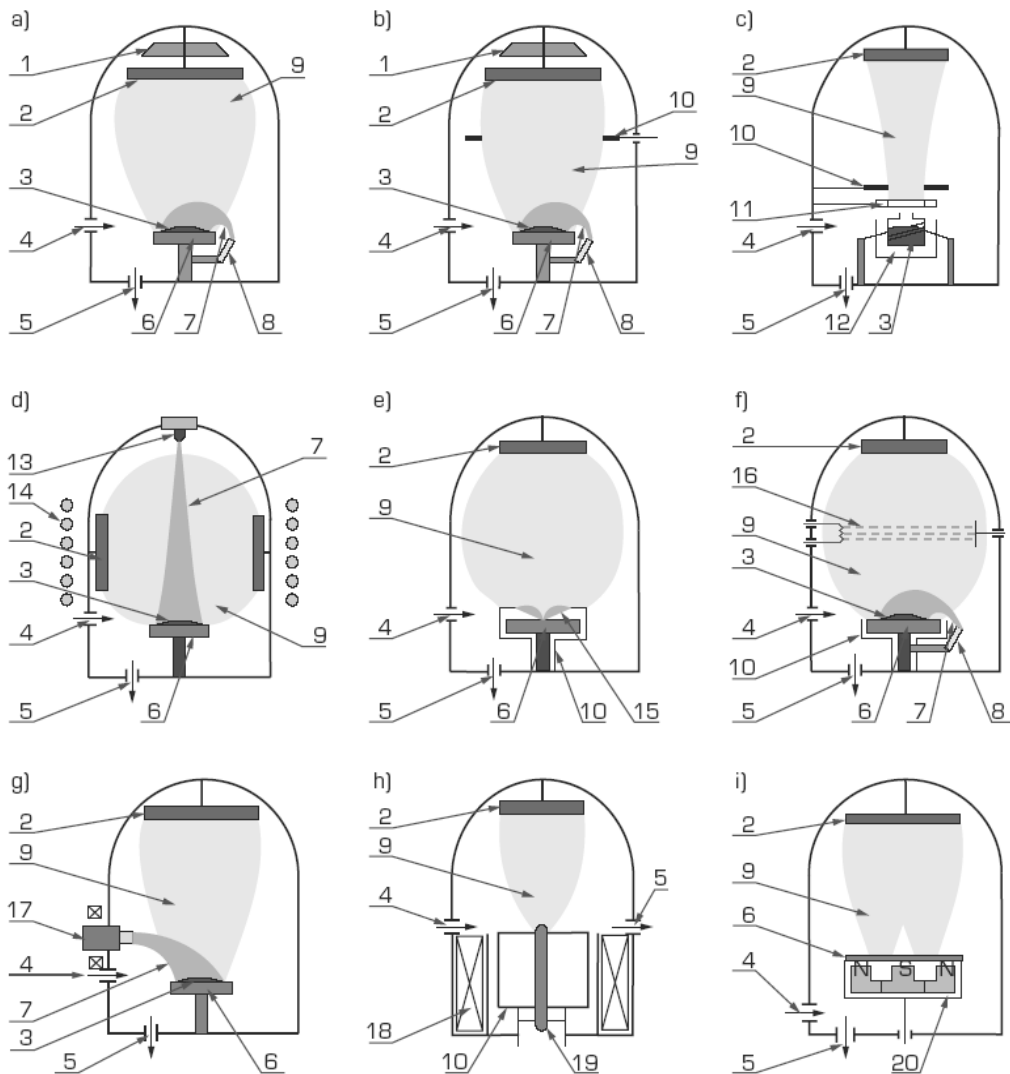
Rysunek 51. Zmiany stężenia poszczególnych pierwiastków w powłokach typu $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$ i w podłożu z węglików spiekanych [82]

Wymienione etapy procesu osadzania fizycznego w zależności od metody mogą być wspomagane dodatkowymi procesami fizycznymi, takimi jak:

- jonizacja elektryczna otrzymanych par metali oraz dostarczonych gazów,
- krystalizacja z otrzymanej plazmy metalu lub fazy w stanie gazowym.

Duża **różnorodność metod PVD** stosowanych obecnie (rys. 52) związana jest z:

- umiejscowieniem strefy otrzymywania i jonizowania par osadzonego materiału,
- sposobem otrzymywania par osadzanych metali lub związków przez:
 - odparowanie metalu lub związku stopionego oporowo, indukcyjnie, elektronowo lub laserowo,
 - sublimację metalu lub związku w wyładowaniu łukowym ciągłym lub impulsowym,
 - rozpylanie katodowe lub anodowe metalu lub związku,
- sposobem nanoszenia par materiału, co może się odbywać przez:
 - **rozpylanie** (j. ang.: *sputtering* – *S*), czyli nanoszenie zjonizowanych par metalu uzyskanych przez rozpylenie metalowej elektrody jonami gazu obojętnego (najczęściej jest nim argon) uzyskanymi w wyniku wyładowania jarzeniowego,
 - **naparowanie** (j. ang.: *evaporation* – *E*) zachodzące przez nanoszenie niezjonizowanych (technika klasyczna) lub nieznacznie zjonizowanych par metalu, fazy lub związku, uzyskanych technikami termicznymi przez odparowanie (technika wspomagana), przy czym jonizacja najczęściej odbywa się w innej strefie niż otrzymywanie par,
 - **napylanie** (j. ang.: *ion plating* – *IP*) polegające na nanoszeniu par metalu, fazy lub związku uzyskanych przez odparowanie lub sublimację temperaturową, przy czym pary metali lub związków są zjonizowane bardziej, niż w przypadku wspomaganych technik naparowania, a jonizacja par zwykle ma miejsce w strefie otrzymywania par,
- intensyfikacją procesu osadzania warstw przez:
 - **metody reaktywne**, związane ze stosowaniem gazów reaktywnych (np. N_2 , węglowodórów, O_2 , NH_3), umożliwiających uzyskanie na pokrywanej powierzchni związku o dużej twardości (np. TiN , VC , Al_2O_3 , w wyniku reakcji z parami metali),
 - **metody aktywowane**, z aktywowaniem procesu jonizacji gazów i par metali przez dodatkowe wyładowanie jarzeniowe, stałe lub zmienne pole elektryczne, pole magnetyczne, dodatkowe źródła emisji elektronów albo podgrzewanie podłoża,
 - **metody mieszane reaktywno-aktywowane**, w których możliwe są różne kombinacje podanych procesów fizycznych.



Rysunek 52. Schematy metod PVD: a) aktywowane reaktywne naparowanie ARE, b) aktywowane reaktywne naparowanie z ujemną polaryzacją podłoża BARE, c) reaktywne nanoszenie ze zjonizowanych klastrów ICB, d) aktywowane odparowanie reaktywne łukiem termojonowym TAE, e) katodowe odparowanie łukowe CAD, f) reaktywne napylanie jonowe RIP, g) aktywowane odparowanie gorącą katodą wnątkową HHCD, h) odparowanie impulsowo-plazmowe PPM, i) reaktywne rozpylanie magnetronowe RMS;
1 – element grzejny, 2 – przedmiot pokrywany, 3 – stopiony metal, 4 – wlot gazu, 5 – wyjście do pompy, 6 – tarcza/ tygiel, 7 – wiązka elektronów, 8 – działko elektronowe, 9 – elektroda zewnętrzna, 10 – jonizator, 11 – dodatkowy strumień elektronów, 12 – katoda wnątkowa, 13 – łuk elektryczny, 14 – elektromagnesy, 15 – magnetron, 16 – elektroda erodująca, 17 – termokatoda, 18 – solenoidy, 19 – plazma

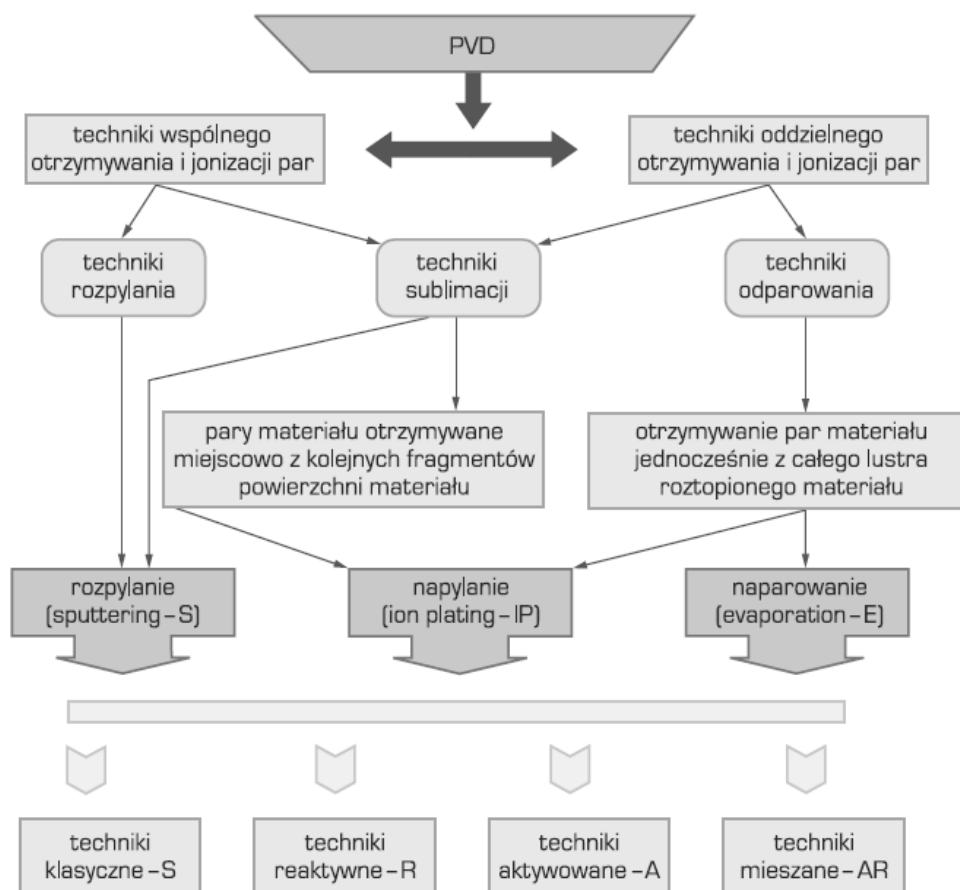
W technikach PVD zmiana parametrów procesu ma duży wpływ na strukturę powłoki. Podstawowymi parametrami procesu wpływającymi na strukturę są: temperatura podłoża, ciśnienie gazu, energia jonów bombardujących, które razem z cechami podłoża: składem chemicznym, mikrostrukturą, topografią, determinują własności mechaniczne powłok. Intensywność zjawisk zachodzących na powierzchni zależy m.in. od gęstości strumienia energii jonów bombardujących, której górna wartość ograniczona jest odpornością cieplną materiału podłoża. Dla małej energii jonów zderzenia jon-ciało stałe mogą powodować lokalny wzrost temperatury i desorpcję cząstek znajdujących się na powierzchni (m.in. zanieczyszczeń). Gdy energia wzrasta (procesy z udziałem plazmy), zachodzą zjawiska opisane uprzednio oraz dodatkowo może wystąpić implantacja jonów i rozpylanie atomów z powierzchni pokrywanej. Na wartość energii jonów w procesach PVD można wpływać przez zmianę wartości natężenia pola elektrycznego przyspieszającego jony (polaryzacja podłoża ujemnym napięciem) oraz drogi swobodnej jonów, na której są one przyspieszone w polu elektrycznym. Różna energia jonów bombardujących wpływa przede wszystkim na: zarodkowanie i wzrost powłoki, morfologię powierzchni oraz przyczepność do podłoża.

Na rysunku 53 przedstawiono **klasyfikację technik PVD** ze zjonizowanej fazy gazowej, na podstawie której można nazywać techniki zgodnie z ich cechami charakterystycznymi np. SIP – klasyczne napyłanie (platerowanie) jonowe (j. ang.: *simple ion plating*), ARE – aktywowane reaktywne naporowanie (j. ang.: *activated reactive evaporation*). Często stosuje się dodatkowe oznaczenie określające sposób aktywowania, np. dodatkowa elektroda (j. ang.: *bias – B*), katoda lub anoda wnekowa (j. ang.: *hollow-cathode – HC, hollow-anode – HA*), pole magnetyczne (j. ang.: *magnetron – M*).

Ze względu na zbieżność procesów nanoszenia powłok ostatnio dzieli się je na dwie grupy:

- **techniki klasycznego nanoszenia**, gdzie nanoszenie par metali następuje w próżni (lub atmosferze gazu niezjonizowanego) na czystym i zimnym podłożu w typowym naporowaniu próżniowym, proces nanoszenia jest zazwyczaj powolny, a pary metalu docierając do podłoża mają niską energię, co sprawia, że nie mogą one wybić atomów z podłoża, a tylko na nim osiadają, w wyniku czego tworzone powłoki mają małą gęstość, słabą adhezję i dużą ilość zanieczyszczeń,
- **techniki jonowego nanoszenia próżniowego** (najczęściej reaktywne), które odbywa się na czystym i zimnym lub podgrzany podłożu, obejmując wiele technik, które wspólnie można nazwać platerowaniem jonowym, charakteryzującym się bombardowaniem

powierzchni nanoszonej powłoki strumieniem jonów o energii wystarczającej do spowodowania rozpylania, wpływającym na gęstość, szczelność i przyczepność powłoki do podłoża, na skutek usuwania wszelkiego rodzaju atomów zanieczyszczeń, co może spowodować również podgrzanie podłoża, a nawet płytką implantację, a także zapewnia korzystny rozkład naprężeń własnych w pobliżu granicy podłoże-powłoka.



Rysunek 53. Ogólna klasyfikacja technik PVD nanoszenia powłok

Prawie we wszystkich technikach PVD nanoszona powłoka powstaje ze strumienia zjonizowanej plazmy kierowanej przez wyładowanie elektryczne na podłożu. Dlatego niekiedy techniki nanoszenia powłok z plazmy (z wykorzystaniem jonów) noszą nazwę nanoszenia lub pokrywania jonowego wspomaganego plazmą PAPVD (j. ang.: *plasma assisted PVD*) lub wykorzystujących jony IAPVD (j. ang.: *ion assisted PVD*).

Techniki PAPVD, w odróżnieniu od technik PVD bez obecności plazmy, znajdują coraz większe zastosowanie w procesach nanoszenia cienkich powłok. Przemawia za tym większa energia kinetyczna cząstek w komorze urządzenia, co w efekcie daje lepszą adhezję naniesionej powłoki i podłoża. Dodatkowym walorem dużej energii strumienia plazmy jest dobre oczyszczanie powierzchni podłoża.

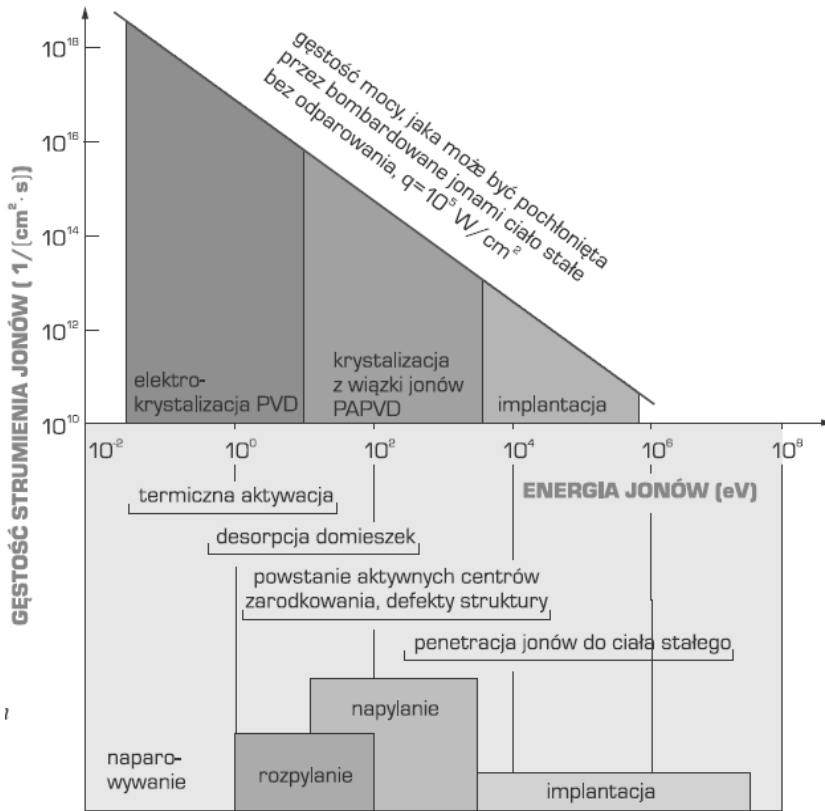
Metody PAPVD należą do procesów nierównowagowych, gdzie plazma odgrywa ważną rolę podczas krystalizacji powłoki. W niskotemperaturowych metodach PAPVD zastosowanie bombardowania krystalizującej powłoki jonami o energii 1 eV do 1 keV powoduje między innymi wzrost ruchliwości zaadsorbowanych atomów oraz dostarcza energii potrzebnej do aktywacji reakcji chemicznych. Efekty oddziaływań jonu z ciałem stałym zależą od energii jonów i sposobu wytwarzania powłoki (rys. 54). Generalnie przyjmuje się, że strumieniowi jonów odpowiada gęstość prądu jonowego na podłożu, natomiast strumień kondensujących atomów jest proporcjonalny do szybkości nanoszenia powłoki. Stosunek gęstości strumienia cząstek gazu reaktywnego do ilości kondensujących atomów metali determinuje skład chemiczny oraz fazowy otrzymywanych powłok reaktywnymi metodami PVD.

W procesach nanoszenia powłok metodami PVD należy:

- otrzymać możliwie najbardziej jednorodny rozkład poszczególnych składników atmosfery wewnątrz komory roboczej,
- zapewnić wysoki stopień jonizacji atmosfery roboczej składającej się z par nanoszonego materiału oraz cząstek gazów reaktywnych i roboczych.

Realizacja tych celów jest zapewniona w różnym stopniu w zależności od zastosowanej metody PVD wytwarzania powłok. Do najważniejszych metod PVD stosowanych do nanoszenia powłok na narzędziach należą [8]:

- **metoda ARE** (j. ang.: *activated reactive evaporation*) – aktywowane reaktywne naporowanie, polegająca na użyciu działu elektronowego (wiązki elektronów) wysokonapięciowego w celu odparowania materiału w atmosferze gazu reaktywnego. Roztopione lustro metalu stanowi zarówno źródło par jak i źródło elektronów. Jonizacja, unoszących się nad całą powierzchnią roztopionego lustra, par metalu zachodzi przez niskoenergetyczne elektrony emitowane również z ciekłego lustra. W tak powstałą plazmę doprowadza się gaz reaktywny reagujący ze zjonizowanymi parami metalu doprowadzając do osadzania się w postaci związków na powierzchni podłoża (rys. 52a);

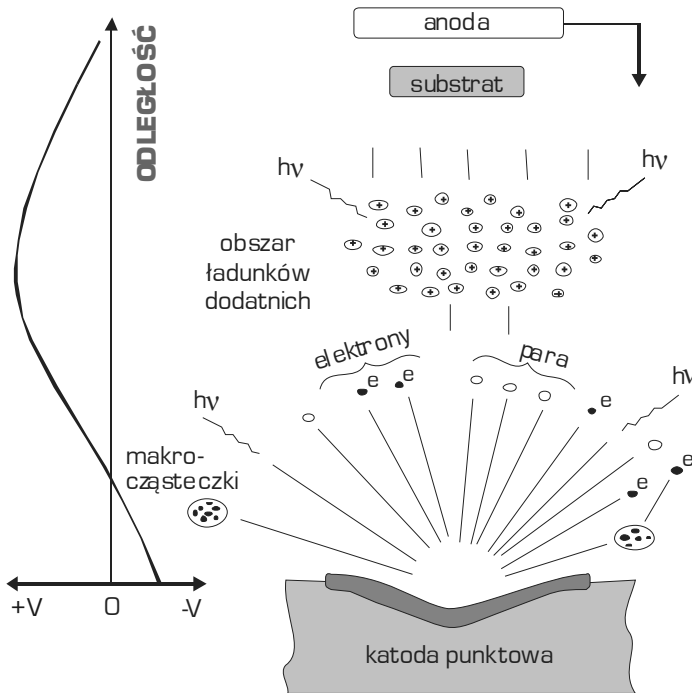


Rysunek 54. Rodzaje zależności oddziaływań jonu z ciałem stałym w zależności od energii jonu (według A. Michalskiego)

- **metoda BARE** (j. ang.: *bias activated reactive evaporation*) – aktywowane reaktywne naparowanie z ujemną polaryzacją podłoża, stanowi udoskonalenie metody ARE. Różnica polega na zastosowaniu ujemnej polaryzacji podłoża powodującej przyspieszenie jonów uczestniczących w krystalizacji powłoki, a tym samym polepszenie przyczepności uzyskiwanych powłok. W metodzie tej stosowane są dodatkowe elektrody jonizujące spolaryzowane dodatnio (rys. 52b);
- **metoda ICB** (j. ang.: *ionized cluster beam*) – reaktywne nanoszenie ze zjonizowanych klastrów, polega na kierowaniu uprzednio zjonizowanych klastrów (skupisk atomów) z prędkością ponaddźwiękową na pokrywane podłoże. Klastry po wylocie z tygła są częściowo jonizowane poprzecznym strumieniem elektronów. Dodatnio naładowane klastry są następnie przyspieszane przez elektrodę przyspieszającą do prędkości naddźwiękowej

i kierowane w stronę podłoża. Technika ta charakteryzuje się dużą gęstością upakowania materiału powłoki oraz znaczną szybkością nanoszenia (rys. 52c);

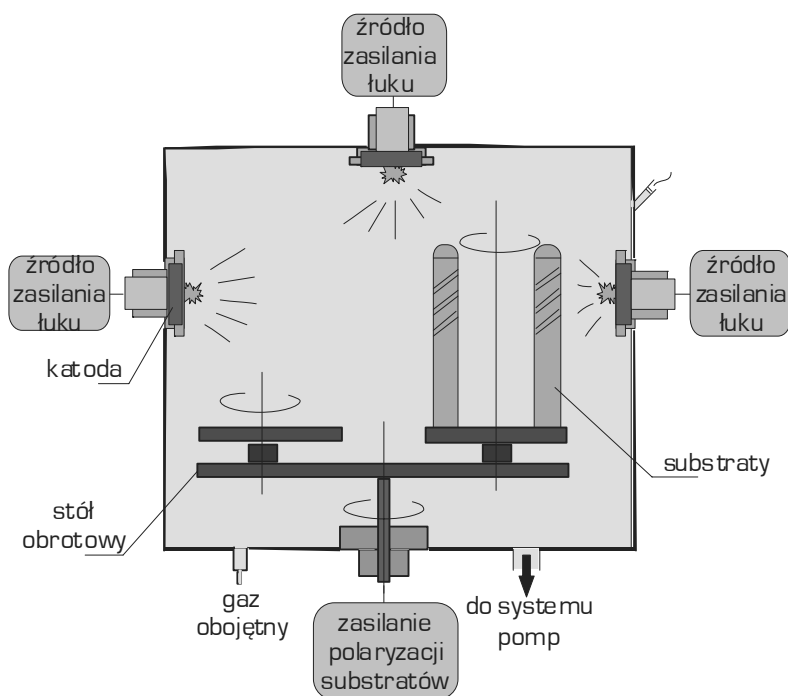
- **metoda TAE** (j. ang.: *thermoionic arc evaporation*) – w technice aktywowanego odparowania reaktywnego łukiem elektrycznym tarcza stanowiąca źródło par jest nagrzana wiązką elektronów i stanowi anodę urządzenia. Wyemitowane z tarczy jony są zamknięte w pułapce magnetycznej wytworzonej przez solenoidy nawinięte na komorę próżniową urządzenia i osadzają się na powierzchni wsadu (rys. 52d);
- **metoda CAD** (j. ang.: *cathodic arc deposition*) (rys. 52e), czyli katodowe odparowanie łukowe lub zwana również CAE (j. ang.: *cathodic arc evaporation*) – katodowe naporowanie łukowe, polegające na niskociśnieniowym erodowaniu źródła wykonanego z odparowywanego materiału plamką katodowego wyładowania łukowego o niestabilnym przestrzennym charakterze w atmosferze gazu reaktywnego. Rozkład potencjału między katodą a anodą dla wyładowania punktowego pokazane jest na rysunku 55. Charakterystyczną cechą tej metody jest wysoka energia jonów i atomów do 150 eV oraz bardzo duży stopień



Rysunek 55. Odparowanie łukowe oraz rozkład potencjału przy katodzie w metodzie CAE [22]

jonizacji plazmy. W celu osadzenia powłoki na trójwymiarowym substracie konieczne jest zastosowanie uchwytu obrotowego oraz kilka źródeł łukowych (rys. 56). Metoda ta pozwala zminimalizować tak zwany efekt cienia, polegający na nierównomiernym pokrywaniu wszystkich powierzchni materiału podłoża przez warstwę osadzaną. Eliminację tego efektu uzyskuje się dzięki temu, że materiał wykonuje ruch planetarny.

- **metoda RIP** (j. ang.: *reactive ion plating*), czyli reaktywne napylanie jonowe polega na stopieniu i odparowaniu metali przy pomocy wysokonapięciowego działła elektronowego w obecności wyładowania jarzeniowego, wzbudzanego wokół ujemnie spolaryzowanego podłoża, początkowo z bardzo wysoką wartością około -2000 V, a w dalszej fazie procesu z polaryzacją podłoża o napięciu ok. -100 V (rys. 52f);
- **w metodzie HHCD** (j. ang.: *hot hollow cathode deposition*), zbliżonej do BARE, zastosowano do odparowania metalu niskonapięciowe działło elektronowe – katodę wnękową. Odparowany metal jest częściowo jonizowany w wyniku zderzeń ze strumieniem elektronów i reagując z doprowadzonym gazem reaktywnym prowadzi do osadzania utworzonych związków chemicznych na ujemnie spolaryzowanym podłożu (rys. 52g);



Rysunek 56. Urządzenie CAE z trzema katodami [22]

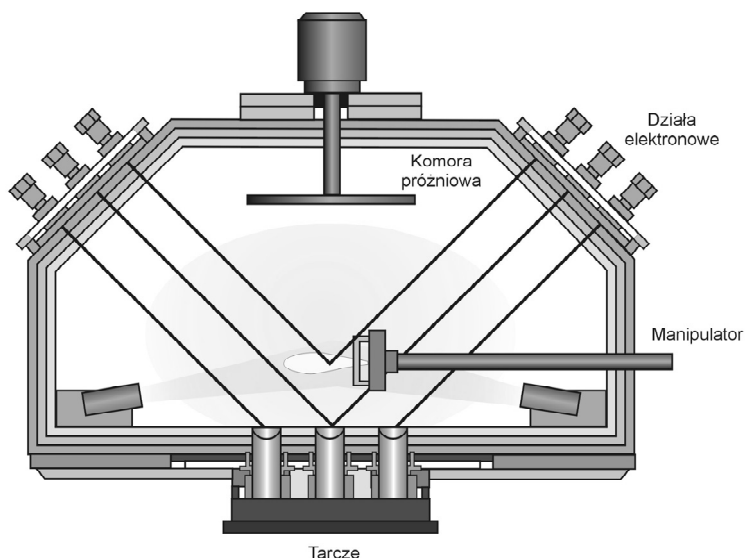
- **metoda PPM** (j. ang.: *pulse plasma method*), czyli odparowanie impulsowo-plazmowe, polega na gwałtownym impulsowym odparowaniu ze stanu stałego umieszczonej w generatorze plazmy centralnej elektrody w wyniku silnoprądowego (100 kA) rozładowania baterii kondensatorów o napięciu 1-10 kV. Jonizacja cząstek elektrody zachodzi przez impulsowe jej odparowanie oraz przez ablację plazmową związaną z przemieszczaniem się wzdłuż walcowej centralnej elektrody. Poszczególne odstępy czasu między impulsami wynoszą około 5 s, natomiast czas krystalizacji ze zjonizowanych porcji par metalu i czas ogrzewania podłoża plazmą o temperaturze 2000 K nie przekracza 100 μ s (rys. 52h);
- **metoda RMS** (j. ang.: *reactive magnetron sputtering*) (rys. 52i) polega na rozpylaniu materiału, stanowiącego substrat otrzymywanej powłoki, przez jony gazu wytworzone w obszarze między plazmą a wsadem. Rozpylone jony przechodzą przez plazmę ulegając jonizacji oraz ewentualnym reakcjom z jonami i atomami gazu reaktywnego powodując osadzanie się powłoki;
- **metoda IBAD** (j. ang.: *ion beam assisted deposition*) nazywana także **IBSD** (j. ang.: *ion beam sputter deposition*) wykorzystuje wiązkę jonową, czyli polega na reaktywnym rozpylaniu jonowym materiału tarczy wiązką jonów wytworzonych w źródle o dowolnej konstrukcji. Wybite z tarczy atomy reagują z jonami wiązki i w postaci powłoki osadzają się na pokrywanych elemencie. Modyfikacje tej techniki polegają na: wprowadzeniu do układu gazu reaktywnego, zastosowaniu dwóch źródeł jonów (jednego rozpylającego tarczę i jonizującego jony, drugiego reagującego chemicznie z rozpylonym materiałem). Metoda ta jest wykorzystywana często do nakładania powłok na bazie węgla, a w szczególności powłoki typu **DLC** (j. ang.: *diamond like carbon*);
- **metoda EB-PVD** (j. ang.: *electron beam physical vapour deposition*) – osadzanie warstw z odparowaniem wiązką elektronową z jonizacją par jest odmianą fizycznego osadzania par z fazy gazowej, w której odparowywany materiał (stanowiący anodę) jest bombardowany wiązką elektronów emitowanych przez wolframowe działo elektronowe w wysokiej próżni. Istotą procesu jest osadzanie na podłożu powłoki powstałej ze strumienia zjonizowanej plazmy kierowanej elektrycznie na stosunkowo zimne podłoże. Proces zachodzi w komorze reakcyjnej, w warunkach obniżonego ciśnienia (rys. 57). Efektem oddziaływania wiązki elektronów z materiałem tarczy jest przede wszystkim wzrost temperatury powierzchni oraz emisja elektronów wtórnych i charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Wzrost temperatury powierzchni umożliwia odparowanie materiału podłoża i przejście

atomów materiału tarczy do fazy gazowej, które następnie osadzają się w postaci cienkiej warstwy na powierzchni podłoża.

Opinie ekspertów uczestniczących w badaniach foresightowych [22] wskazują, że wśród technologii krytycznych fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej PVD, których rozwój w następnych latach można przewidywać, zaliczane są:

- **metoda CAD** (j. ang.: *cathodic arc deposition*),
- **metoda RMS** (j. ang.: *reactive magnetron sputtering*),
- **metoda PPM** (j. ang.: *pulse plasma method*),
- **metoda IBAD** (j. ang.: *ion beam assisted deposition*),
- **metoda HHCD** (j. ang.: *hot hollow cathode deposition*),
- **metoda EB-PVD** (j. ang.: *electron beam physical vapour deposition*),
- **metoda BARE** (j. ang.: *bias activated reactive evaporation*),
- **metoda ICB** (j. ang.: *ionized cluster beam*),
- **metoda TAE** (j. ang.: *thermoionic arc evaporation*).

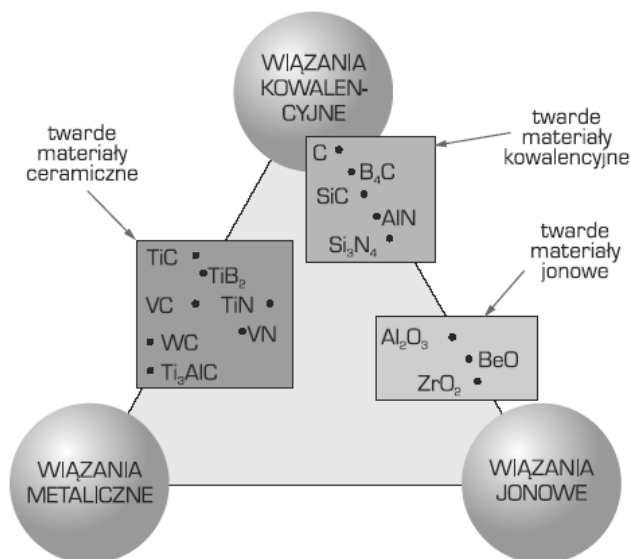
W przypadku metod polegających na uzyskaniu par metalu bez konieczności stopienia całego źródła, możliwym jest swobodne umieszczanie źródeł par w komorze pieca oraz praktycznie dowolne kształtowanie składu chemicznego tarczy, co umożliwia dowolne konstytuowanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych [398,399].



Rysunek 57. Schemat metody EB-PVD [22]

Do wytwarzania twardych przeciwzużyciowych powłok metodami PVD, przeznaczonych do zastosowań trybologicznych, wykorzystywane są metale przejściowe (najczęściej Ti, V, Ta, Zr, Cr, Mo, W, Nb), gazy reaktywne (azot, tlen) lub pary (np. boru, krzemu) oraz pierwiastki otrzymywane z różnych związków chemicznych (węgiel), tworzące z nimi trudno topliwe azotki, węgliki, borki, siarczki, tlenki. Związki tworzące różnego typu powłoki charakteryzują się wysoką twardością, trudnotopliwością, odpornością na zużycie lub odpornością korozyjną oraz kruchością, a także zmiennością składu chemicznego, powodującego zmiany struktury. Wyszczególnić można trzy grupy twardych materiałów powłokowych różniące się między sobą charakterem wiązań atomowych w nich występujących (rys. 58).

Materiały tworzące powłoki charakteryzują się wiązaniami mieszanymi i nie występują w nich wiązania w czystej postaci. Wiązania mieszane wykazują złożoną kombinację wzajemnych oddziaływań w układach metal-metal oraz metal-niemetal, niemetal-niemetal. Specyficzne własności twardych materiałów powłokowych zdeterminowane są rodzajem wiązania atomowego dominującego w poszczególnych materiałach, co schematycznie przedstawiono w postaci trójkąta wiązań na rysunku 59. Własności fizykochemiczne twardych materiałów powłokowych w zależności od rodzaju występujących wiązań atomowych przedstawiono w tabelicy 6. Żadna z wymienionych grup materiałów zatem nie zapewnia w pełni wymaganych



Rysunek 58. Zależność poszczególnych grup twardych materiałów powłokowych w zależności od typu wiązania (według H. Hollecka)

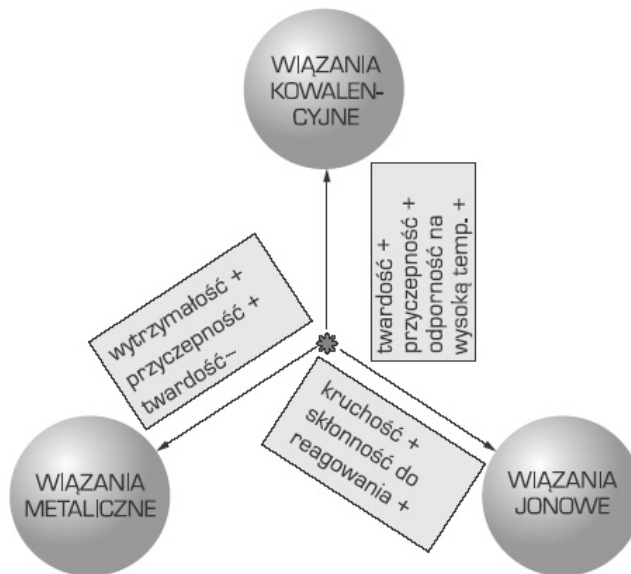
własności wystarczających do uzyskania powłoki o dobrych uniwersalnych własnościach. Najbardziej zbliżone do nich własności wykazują materiały o wiązaniu metalicznym, co przyczynia się do najszerszego ich wykorzystania.

Powłoki otrzymywane w procesie PVD można podzielić na dwie podstawowe grupy:

- **proste**, zwane powłokami jednowarstwowymi lub monowarstwowymi, składające się z jednego materiału (metal, np. Al, Cr, Cu, lub fazy, np. TiN, TiC),
- **złożone**, składające się z więcej niż jednego materiału, przy czym materiały te zajmują różne pozycje w tworzonej powłoce.

Do powłok złożonych nanoszonych metodą PVD zalicza się powłoki:

- **wieloskładnikowe**, w których podsić jednego pierwiastka wypełniona jest częściowo innym pierwiastkiem; wśród licznej grupy potrójnych związków węgla i azotu z metalami przejściowymi najlepiej zbadane są roztwory azotków TiN, VN, ZrN, TaN, CrN, HfN z węglnikami tych pierwiastków. Węgliki i azotki tworzą ze sobą ciągle roztwory stałe (trójskładnikowe lub czteroskładnikowe) charakteryzujące się lepszymi własnościami, zwłaszcza trybologicznymi, niż powłoki proste; własnościami tymi można ponadto sterować wykorzystując szeroki zakres wzajemnej rozpuszczalności, charakterystyczny dla tych roztworów;



Rysunek 59. Schemat wpływu typu wiązania na własności twardych materiałów powłokowych (według H. Hollecka)

Tablica 6. Własności fizykochemiczne twardych materiałów powłokowych
(według C. Subramaniana i K.N. Strafforda)

Poziom wartości	Twardość	Kruchość	Temperatura topnienia	Stabilność	Współczynnik rozszerzalności cieplnej	Adhezja do podłoża metalicznego	Reaktywność	Przydatność do układów wielowarstwowych
Wysoki	K	J	M	J	J	M	M	M
Średni	M	K	K	M	M	J	K	J
Niski	J	M	J	K	K	K	J	K

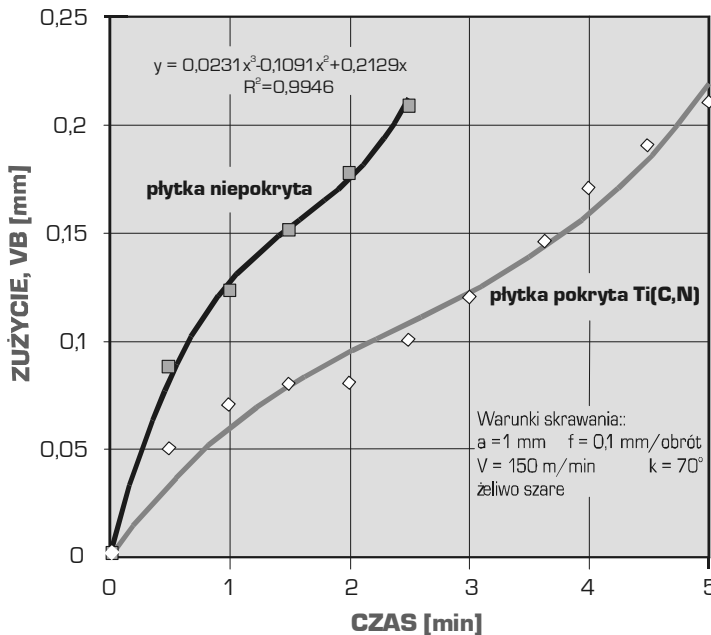
Materiały o wiązaniu: M – metalicznym, K – kowalencyjnym, J – jonowym.

- **wielowarstwowe** zwane także multiwarstwami, wytwarzane w wyniku nanoszenia na siebie kolejno warstw różnych materiałów, najczęściej powłok prostych o różnych własnościach; poszczególne warstwy tworzące powłokę wielowarstwową powinny zapewniać odpowiednio do swego umiejscowienia pożądane własności, a tworząc strefy przejściowe między sobą gwarantować płynne przejście między często odmiennymi własnościami. Warstwa wewnętrzna najbliższa podłożu pokrywanemu powinna zapewniać odpowiednią przyczepność do podłoża, warstwa lub warstwy pośrednie powinny charakteryzować się twardością i wytrzymałością, natomiast warstwa zewnętrzna zapewniać powinna dobre własności trybologiczne, antykorozyjne bądź dekoracyjne;
- **wielofazowe**, stanowiące mieszaninę różnych faz, charakteryzujące się dużą odpornością na zużycie ścierne;
- **gradientowe**, stanowiące odmianę powłok wielowarstwowych różniące się składem chemicznym i własnościami warstw pojedynczych, zmieniających się płynnie na ich grubości;
- **kompozytowe**, będące szczególnym typem powłok wielofazowych, stanowiących również mieszaninę, w której jedna faza jest dyspersyjnie rozproszona w innej, występującej w sposób ciągły;
- **metastabilne**, łączące w sobie zróżnicowane własności materiałów metalicznych z kowalencyjnymi, tworzone są w wyniku syntezy faz nierównowagowych (metastabilnych), np. krystalizujących w układzie regularnym AlN, SiC (gdy ich odmiany heksagonalne są równowagowe) umożliwiając tworzenie powłok umocnionych roztworowo, np. typu (Ti,Al)N, (Hf,Al)N, (Ti,Si)C oraz (Ti,Al,Si)N.

Powłoki wytwarzane w procesach PVD można również podzielić na powłoki:

- **pierwszej generacji**, reprezentowane przez azotek tytanu TiN,
- **drugiej generacji**, reprezentowane przez węglikoazotek tytanu Ti(C,N), azotek aluminium i tytanu (Ti,Al)N, azotek chromu CrN, oraz niektóre powłoki diamentopodobne DLC (j. ang.: *diamond like carbon*); ogólnie powłoki II generacji w porównaniu z powłokami I generacji charakteryzują się lepszymi własnościami użytkowymi w różnych zastosowaniach,
- **trzeciej generacji**, będące ciągle w stadium badań laboratoryjnych i rozwoju, reprezentowane są przez powłoki wieloskładnikowe i/lub wielowarstwowe, np. (Ti,Zr)N, (Ti,Cr)N, (Ti,Al,V)N, (Ti,Al,Si)N.

Na rysunku 60 porównano przykładowo wartości zużycia VB płytek wielostrzowych z węglików spiekanych pokrytych warstwą węglikoazotków Ti(C,N) w procesie fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej PVD z płytkami niepokrywanymi w zależności od czasu skrawania.



Rysunek 60. Porównanie wartości zużycia VB płytek wielostrzowych z węglików spiekanych pokrytych warstwą węglikoazotków Ti(C,N) w procesie fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej PVD z płytkami niepokrywanymi w zależności od czasu skrawania [83]

Ewolucja metod PVD zmierza w kierunku poprawy przyczepności powłok, czego efektem jest szybki rozwój technik gwarantujących połączenia dyfuzyjno-adhezyjne, a więc technik wysokotemperaturowych i zapewniających jak największą energię jonów i atomów wykorzystywanych do konstytuowania powłoki, a także w kierunku wytwarzania **materiałów powierzchniowo gradientowych** [71,72]. Przykładem powłok gradientowych wytwarzanych metodą PVD są:

- $Ti_{1-x}Al_xN$ uzyskiwana poprzez stopniową zmianę napięcia polaryzacji podłoża podczas trwania procesu nanoszenia powłok lub zmianę parametrów pracy magnetronu, gdzie stężenie aluminium x zmienia się od podłoża do zewnętrznej powierzchni warstwy w wyniku intensywniejszego przyciągania zjonizowanych cząstek tytanu przez podłoże, do którego przyłożono wyższe ujemne napięcie i co wpływa na zmianę proporcji stężenia Ti i Al w powłoce,
- $Ti(C_xN_{1-x})$ – gdzie stężenie x węgla a przez to azotu płynnie zmienia się od podłoża do powierzchni powłoki w wyniku kontrolowanej zmiany stężenia N_2 i CH_4 w czasie trwania procesu nanoszenia,
- $Ti_xAl_ySi_{1-(x+y)}N$ – gdzie stężenie x tytanu i stężenie y aluminium, a przez to i krzemu płynnie zmienia się odpowiednio do powierzchni powłoki w wyniku regulacji warunków nanoszenia,
- $(Ti,Al,Si)N$ i $(Al,Ti,Si)N$ – gdzie zmiana własności i struktury od podłoża do zewnętrznej powierzchni powłoki jest uzyskiwana poprzez zastosowanie zmiennych „tarcz” w czasie trwania procesu nanoszenia.

Skład i własności powłok nanoszonych metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej zależą od:

- szybkości rozpylania,
- odległości pomiędzy materiałem osadzonym – tarczą (j. ang.: *target*) a podłożem,
- temperatury podłoża,
- ciśnienia argonu i gazu reaktywnego,
- gęstości odparowanych lub rozpylanych atomów,
- stopnia jonizacji argonu, gazu reaktywnego oraz odparowanych lub rozpylanych atomów z tarczy.

W modelu tworzenia się warstwy, którego podstawą jest temperatura topnienia osadzanego materiału (T_t), wyróżniono trzy strefy struktury metalograficznej (rys. 61a) w zależności od temperatury homologicznej T/T_t :

- **strefa I** ($T < 0,3T_t$), o strukturze kolumnowej z dużym udziałem porów, w której przeważają drobne krystality,
- **strefa II** ($0,3T_t < T < 0,5T_t$), o strukturze kolumnowej charakteryzującej się większymi ziarnami oraz występującymi mikronierównościami powierzchni,
- **strefa III** ($T > 0,5T_t$), gęsta struktura, o dużych ziarnach równoosiowych rosnących wraz ze wzrostem temperatury podłoża.

Model tworzenia się warstw oprócz zależności T/T_t obejmujący także ciśnienie argonu P w strefie rozpylania (rys. 61b) uwzględnia występowanie przy niskich ciśnieniach argonu w zakresie temperatury homologicznej $T/T_t < 0,5$ strefy przejściowej (strefy T) charakteryzującej się drobno zagęszczonymi krystalitami włóknistymi przechodzącymi wraz ze wzrostem temperatury w ziarna o typowej strukturze kolumnowej. Strefa T ma korzystne własności fizyczne i chemiczne wynikające z wysokiej wytrzymałości i twardości, występujących naprężeń ściskających oraz dużej gładkości powierzchni.

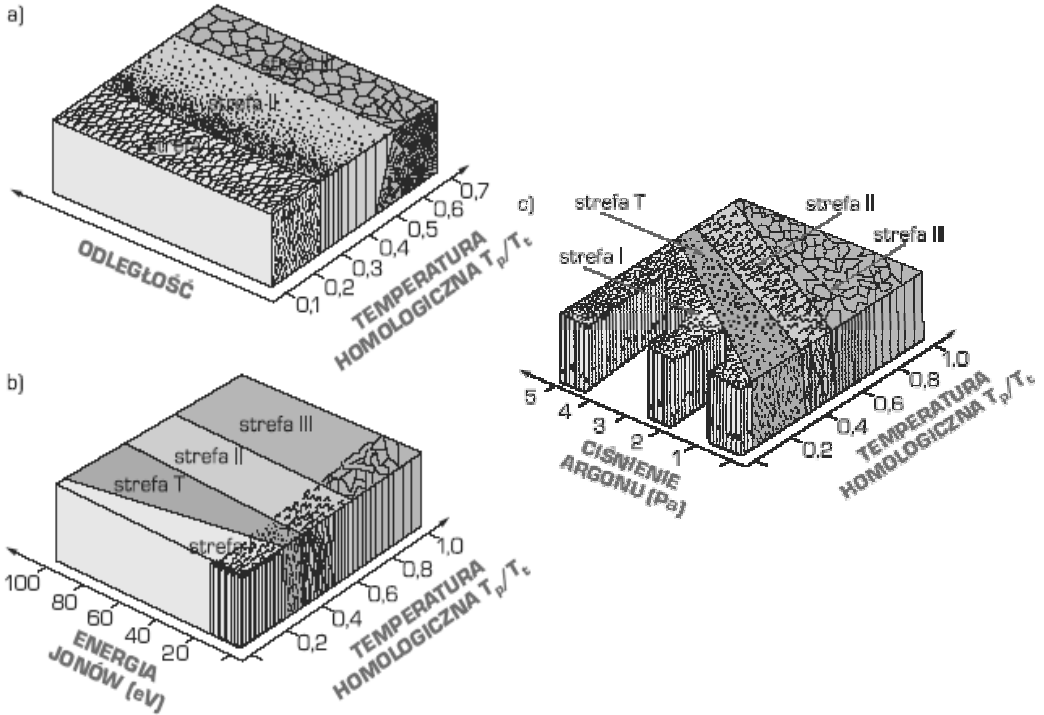
W przypadku powłok nanoszonych przy pomocy wiązki jonów wspomaganych plazmą istotne znaczenie ma energia rozpylania jonów E docierających do podłoża. Strefa przejściowa (strefa T) ulega przesunięciu do niższej temperatury homologicznej $0,2 < T/T_t < 0,5$ (rys. 61c).

Cienkie powłoki mogą charakteryzować się **epitaksją**. Polega ona na wzroście pojedynczego kryształu powłoki na szczycie kryształów wchodzących w skład podłoża. Istnieją dwa rodzaje epitaksji:

- homoepitaksja występująca wtedy, gdy powłoka i podłoże są z tego samego materiału,
- heteroepitaksja występująca w przypadku, gdy materiały powłoki oraz podłoża są różne.

W przypadku kiedy kryształy powłoki i podłoża mają identyczne parametry sieci przestrzennej, wówczas nie występują żadne przypowierzchniowe naprężenia. W przypadku heteroepitaksji, gdzie parametry sieci krystalicznej powłoki i podłoża są różne, w zależności od obszaru złego dopasowania wyróżnia się trzy typy epitaksji:

- epitaksja dobrze dobrana (j. ang.: *matched epitaxy*); jeśli niedopasowanie sieci krystalicznej jest bardzo małe, wówczas heterowiązanie przypowierzchniowe jest podobne jak w przypadku homoepitaksji,



Rysunek 61. Modele strukturalne powłok: a) według B.A. Mowczana i A. Demcziszina; b) według J.A. Thorthona; c) według A.P. Messiera

- epitaksja naprężeniowa (j. ang.: *strained epitaxy*); gdy parametr sieci krystalicznej materiału powłoki i podłoża bardzo różnią się między sobą,
- epitaksja odprężona (j. ang.: *relaxed epitaxy*).

Najczęściej badania epitaksji wykonuje się przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego lub transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Gwałtowny rozwój procesów PVD spowodował wykorzystanie na skalę przemysłową specyficznych **własności powłok** nie tylko do pokrywania materiałów narzędziowych [71-76,134], lecz również w innych obszarach zastosowań. Twarde, odporne na zużycie powłoki są coraz częściej używane do poprawy własności i funkcjonalności różnych materiałów użytkowych. Powłoki PVD znajdują zastosowanie w optyce i mikroelektronice, biomedycynie, aeronautyce i przemyśle kosmicznym, energetyce, przemyśle samochodowym, przemyśle budowlanym i mieszkalnictwie, budowie maszyn. Zwiększenie trwałości, ograniczenie szybkości zużycia, odporność na oddziaływanie wysokiej temperatury, niski współczynnik

przewodności cieplnej oraz ograniczenie procesów utleniania i korozyjnych w głównej mierze zdecydowało o wykorzystaniu powłok otrzymanych w procesach PVD do pokrywania wielu materiałów inżynierskich. W przypadku zastosowania powłok otrzymanych metodami PVD stawiane im wymagania dotyczą głównie nie pogorszenia własności mechanicznych podłoża przez powłokę oraz poprawy własności trybologicznych, antykorozyjnych w zależności od przeznaczenia powłok.

Niewątpliwie swoje korzystne własności powłoki zawdzięczają przede wszystkim silnie zdefektowanej, amorficznej strukturze oraz mniejszej wielkości ziarna [71]. Duży wpływ wywierają również parametry techniczne procesu nanoszenia powłok, takie jak: ciśnienie gazów w komorze pieca, napięcie przyspieszające (polaryzacja podłoża), temperatura procesu, odległość między podłożem a źródłem materiału osadzanego, jak również skład chemiczny powodujący uzyskanie żądanych własności.

Własności powłok wytwarzanych w procesach PVD charakteryzują się wymaganiami:

- własnościami mechanicznymi (adhezja, twardość, naprężenia wewnętrzne, moduł sprężystości wzdłużnej itp.),
- własnościami fizycznymi (gęstość, przewodność cieplna, współczynnik rozszerzalności cieplnej, temperatura topnienia, współczynnik tarcia itp.),
- odpornością na zużycie ścierne (własności trybologiczne),
- ochroną antykorozyjną, dyfuzyjną i cieplną,
- strukturą, składem chemicznym i grubością powłok.

Przyczepność powłoki do podłoża jest jedną z najważniejszych własności powłok wytwarzanych w procesach PVD. Jeżeli jest nieodpowiednia, cała funkcjonalność pokrycia może zostać utracona. Na adhezję cienkich powłok do materiału podłoża wpływ wywierają mikrostruktura materiału, obciążenia zewnętrzne oraz aspekty środowiskowe otoczenia. Adhezja jest stanem, w którym dwie powierzchnie przylegają do siebie w wyniku oddziaływań walenicyjnych lub/ oraz poprzez połączenie mechaniczne. Adhezja jest silnie związana z czystością i odpowiednim przygotowaniem materiału podłoża przed procesem nakładania powłok. Często towarzyszą jej jednak dyfuzja lub dyfuzyjne przemieszanie atomów pochodzących z powłoki i podłoża w wyniku oddziaływania jonów.

W tablicy 7 zestawiono najważniejsze własności powłok nanoszonych w procesach PVD ze względu na wymagania produkcyjne i zastosowanie praktyczne.

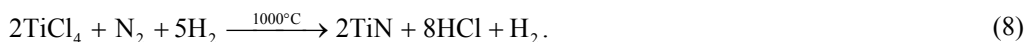
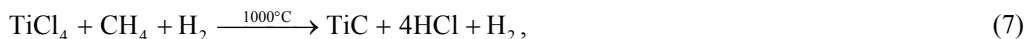
Tablica 7. Ranking najważniejszych własności powłok ze względu na wymagania produkcyjne i zastosowania użytkowe (według K. Holmberga i A. Matthews)

Kolejność	Najważniejsze własności powłok ze względu na:	
	wymagania produkcyjne	zastosowania praktyczne
1	przyczepność	własności trybologiczne
2	grubość	skład chemiczny
3	wygląd zewnętrzny	przyczepność
4	odporność korozyjna	odporność korozyjna
5	własności trybologiczne	naprężenia wewnętrzne
6	twardość	wygląd zewnętrzny
7	porowatość	struktura/morfologia
8	skład chemiczny	odporność na pęknięcia
9	naprężenia wewnętrzne	grubość
10	struktura/morfologia	porowatość

3.3. Chemiczne osadzanie powłok z fazy gazowej CVD

Metoda chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD polega na tworzeniu warstw węglików i azotków metali, np. chromu, wanadu, tytanu, tantalum lub cyrkonu, ze składników atmosfery gazowej, na powierzchni obrabianego przedmiotu (rys. 50) [8,75,78, 81,82,239]. W procesie tworzenia warstwy biorą udział składniki podłoża. Wytwarzanie warstw metodą CVD następuje w szczelnym reaktorze w wyniku niejednorodnych katalizowanych chemicznie i fizycznie reakcji na powierzchni stali, w temperaturze 900-1100°C i przy ciśnieniu $1 \cdot 10^5$ - $1,35 \cdot 10^3$ Pa. Proces jest wykonywany w atmosferach gazowych, zawierających zwykle pary związków chemicznych metalu stanowiącego podstawowy składnik wytworzonej warstwy (węglikowej, azotkowej, borkowej, tlenkowej). Najczęściej atmosfery złożone są z lotnego halogenku pierwiastka dyfundującego oraz węglowodoru, azotu, wodoru lub gazu obojętnego, np. argonu. W wyniku reakcji chemicznej zachodzącej na powierzchni metalu wydzielają się atomy (np. boru, chromu, tytanu, tantalum lub aluminium) ze związku (np. BCl_3 , CrCl_2 , TiCl_4 , TaCl_4 , Al_2Cl_3). Drugi składnik warstwy pochodzi z podłoża (np. węgiel w przypadku warstw węglikowych) lub z atmosfery (np. azot lub tlen w przypadku warstw azotkowych lub tlenkowych).

Przykładowo wytwarzanie złożonych warstw, zawierających węgliki i azotki tytanu, polega na wygrzewaniu przedmiotu obrabianego w temperaturze 1000-1100°C w obecności czterochlorku tytanu $TiCl_4$, metanu CH_4 , wodoru H_2 i azotu N_2 według reakcji:



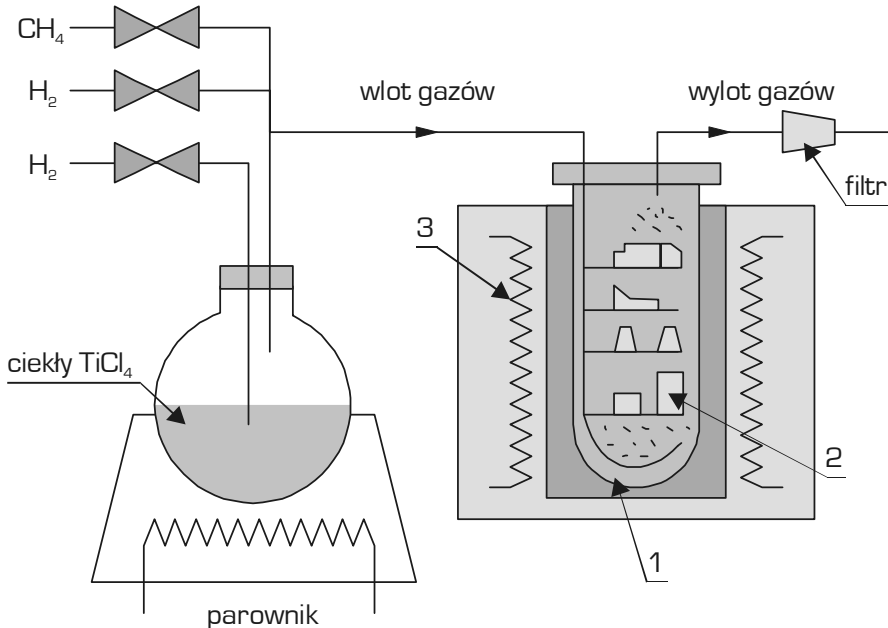
Wysoka temperatura konieczna do przebiegu reakcji chemicznych znacznie ogranicza zakres stosowania metody CVD, szczególnie w przypadku elementów narażonych na obciążenia dynamiczne podczas eksploatacji lub narzędzi wykonanych ze stali szybkoobrotowych. Ogranicza to zakres stosowania technik CVD głównie do nanoszenia warstw na płytki z węglików spiekanych lub spiekanych materiałów ceramicznych, dla których wysoka temperatura procesu nie powoduje utraty ich własności. Dodatkowo istotnym ograniczeniem w wykorzystaniu tej metody do wytwarzania powłok jest konieczność utylizacji odpadów poprocesowych, agresywnych dla środowiska naturalnego.

Metoda chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD jest stosowana dla uzyskania twardych warstw od lat czterdziestych XX wieku, natomiast pierwsze handlowe narzędzia z węglików spiekanych pokryte w procesach CVD warstwami TiC i TiN pokazały się na rynku w drugiej połowie lat sześćdziesiątych tegoż wieku [8,400-422]. W latach siedemdziesiątych XX wieku zaczęto stosować w skali przemysłowej obróbki jarzeniowe, a w końcu także procesy PACVD (j. ang.: *plasma assisted CVD*) z udziałem aktywacji środowiska gazowego stałoprądowym wyładowaniem jarzeniowym coraz szerzej stosowane w różnych dziedzinach przemysłu, od narzędziowego, poprzez motoryzacyjny, lotniczy, chemiczny, wytwarzania biomateriałów do przemysłu materiałów dla elektroniki [8,369-376,394,397,400-422].

W klasycznej metodzie chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD, reakcje chemiczne są aktywowane cieplnie i stąd często metoda ta jest określana jako HFCVD (j. ang.: *hot filament CVD*). Procesy te wymagają więc stosowania wysokiej temperatury 900-1100°C, koniecznej do rozkładu gazowych reagentów, co ogranicza zakres ich wykorzystania. Osadzone warstwy związane są z podłożem dyfuzyjnie. Zwykle po procesie chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD wymagana jest dalsza obróbka cieplna (hartowanie i odpuszczanie), stanowiąca główną przyczynę zmian wymiarowych i kształtu obrabianych elementów [70,71,74-76,78-80,85-87,91,103,109,199,247,255,274,276,423]. Metody CVD umożliwiają wytwarzanie warstw powierzchniowych zróżnicowanych pod względem składu

fazowego, o grubości do 15 μm i są możliwe do zastosowania przede wszystkim w przypadku obróbki takich materiałów, jak np. węgliki spiekane, lub też w przypadku obróbki elementów maszyn, w eksploatacji których istotna jest odporność na zużycie przez tarcie bez stosowania dużych obciążeń dynamicznych. Zapewniają one wówczas znaczny wzrost trwałości obrabianych elementów [8,369-376,394,424-440]. Metodami CVD wytwarza się najczęściej twarde i odporne na ścieranie, a także na korozję powłoki węglików, azotków, węglikoazotków oraz tlenków metali na podłożach stalowych, ceramicznych oraz metalach wysokotopliwych. Powłoki takie znalazły szerokie zastosowanie w pokrywaniu narzędzi skrawających oraz narzędzi do obróbki plastycznej na zimno i na gorąco, przyczyniając się do wielokrotnego podwyższenia ich trwałości.

Procesy chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej aktywowane cieplnie mogą być realizowane **pod ciśnieniem atmosferycznym APCVD** (j. ang.: *atmospheric pressure CVD*) (rys. 62). W tym procesie oraz w procesie **chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej pod obniżonym ciśnieniem LPCVD** (j. ang.: *low pressure CVD*) występuje termiczna aktywacja środowiska gazowego przy ciśnieniu od kilku do kilkunastu hektopaskali.



Rysunek 62. Schemat instalacji do procesu APCVD; 1 – komora robocza, 2 – wsad, 3 – oporowe elementy grzewcze (według T. Burakowskiego i T. Wierzchoń [369])

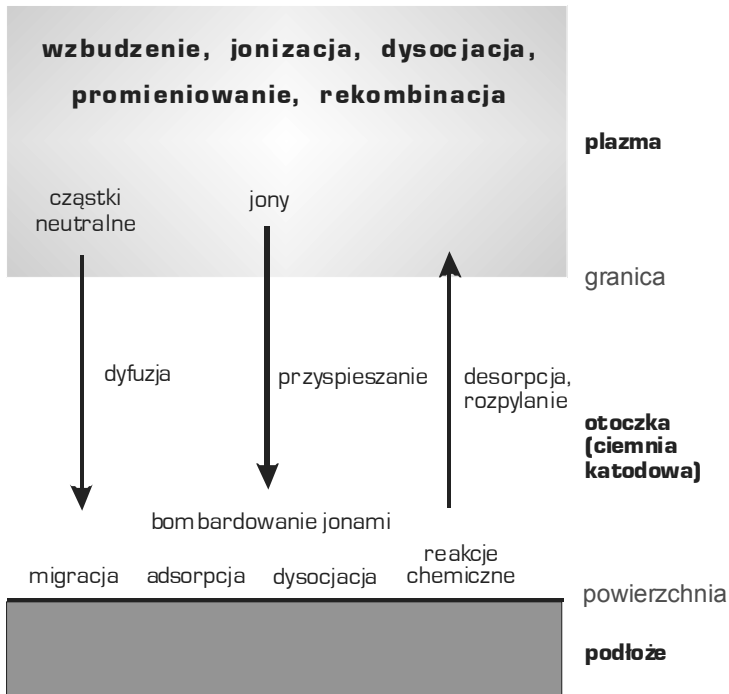
Techniką chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD realizowaną przy ciśnieniu atmosferycznym APCVD (j. ang.: *atmospheric pressure CVD*) jest piroliza. Polega ona na wzroście warstwy związku chemicznego na podłożu szklanym poprzez reakcję prekursora z rozgrzanym podłożem przy ciśnieniu atmosferycznym. Piroliza jest związana rozkładem termicznym substancji poprzez poddawanie ich działaniu wysokiej temperatury, ale bez kontaktu z tlenem i innymi czynnikami utleniającymi. Jest wysokotemperaturowym procesem bezkatalitycznym. Zwykle w trakcie pirolizy bardziej złożone związki chemiczne wchodzące w skład pirolizowanej substancji, ulegają rozkładowi do prostszych związków o mniejszej masie cząsteczkowej. Do zalet tej metody można zaliczyć mało skomplikowaną i relatywnie mało kosztowną aparaturę, bardzo dobrą przyczepność warstw do podłoża, dużą szybkość osadzania i stosunkowo niską temperaturę procesu. Tą techniką można otrzymywać warstwy tlenkowe, o własnościach półprzewodnikowych i metaliczne (SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , TiO_2 , ZnS , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Si , Si:H , CdTe , CdS , TiO_2 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , Al , W , TiN , TiSi_2). Proces APCVD prowadzi się w ściśle kontrolowanej atmosferze, a więc wymaga aparatury próżniowej. Podnosi to istotnie koszt aparatury i koszty jej eksploatacji. Do wad należy duża wrażliwość na zmiany temperatury podłoża, toksyczne odpady wymagające utylizacji. Do istotnych wad pirolizy należy zaliczyć dużą ilość agresywnych i wysokokorozyjnych gazów (głównie chloru), które są wynikiem rozkładu termicznego stosowanych związków. Inna trudność związana jest z uzyskaniem jednorodności grubości warstwy na podłożach o dużych powierzchniach. Miejscowe zmiany grubości warstwy prowadzą do powstania lokalnych zmian barwy (barwy interferencyjne), co jest nie do przyjęcia w zastosowaniach architektonicznych lub samochodowych. Zmiana grubości warstwy prowadzi do istotnej zmiany rezystancji.

Piroliza ultradźwiękowa wykorzystywana jest w rozpylaniu cieczy sprężonym powietrzem i powoduje duży rozrzut wielkości kropeł od bardzo małych do dużych, zwykle o wielkości 2-20 μm , w zależności od częstotliwości generatora i jego wydajności. Prowadzi to do dużej niejednorodności warstwy. Stosuje się więc generator ultradźwiękowy do wytwarzania aerozolu o jednorodnym rozkładzie wielkości kropeł cieczy.

Piroliza wspomagana polem elektrycznym wymaga zastosowania dodatkowego zewnętrznego pola elektrycznego o dużym potencjale 1-100 kV. Zadaniem pola elektrycznego jest jonizacja cząstek i ich przyspieszenie w kierunku podłoża. Prowadzi to do podniesienia skuteczności techniki.

Rozwój metod CVD polega na modyfikacjach rozwiązań tradycyjnych w kierunku obniżenia temperatury procesu do 600-500°C przez:

- obniżenie ciśnienia do wartości 500-10 hPa w metodzie chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej pod obniżonym ciśnieniem LPCVD (j. ang.: *low pressure CVD*),
- aktywację elektryczną środowiska gazowego w metodach wspomaganych lub aktywowanych plazmą niskotemperaturową PACVD (j. ang.: *plasma assisted CVD*) (rys. 63) i PECVD (j. ang.: *plasma enhanced chemical vapour deposition*) umożliwiające znaczne obniżenie temperatury procesu [398,399,406,441-446], za pomocą różnych pól fizycznych, w tym wyładowania jarzeniowego lub prądów wysokiej częstotliwości:
 - mikrofal MWCVD (j. ang.: *micro wave CVD*),
 - fal radiowych RFCVD (j. ang.: *radio frequency CVD*),
- dobór odpowiednich atmosfer gazowych i stosowanie związków o niższej temperaturze reakcji chemicznych, np. prekursorów metaloorganicznych MOCVD (j. ang.: *metal organic CVD*).



Rysunek 63. Procesy zachodzące w technologiach PACVD [447,448]

Obniżenie ciśnienia zwiększa dyfuzyjność gazów, co powoduje szybsze tworzenie się warstwy dyfuzyjnej przy mniejszych ciśnieniach cząstkowych substratów i w niższej temperaturze procesu. Powłoki są otrzymywane jako pojedyncze lub kompozytowe, tzn. złożone z kilku różnych warstw, np. węgla tytanu TiC i azotka tytanu TiN, o grubości nie przekraczającej zwykle 0,01-0,02 mm. Pozwalają one zwiększyć np. trwałość narzędzi skrawających i do obróbki plastycznej przeciętnie 1,5-5 razy. Technologie realizowane z wykorzystaniem niskotemperaturowej plazmy umożliwiają wykorzystanie pozytywnych cech wysokotemperaturowych procesów CVD (duża wydajność i jakość uzyskiwanych powłok) w połączeniu z niską temperaturą pokrywania oraz korzystnym oddziaływaniem plazmy, gdyż możliwość oczyszczenia podłoża w wyniku działania plazmy zapewnia dobrą przyczepność powłoki do podłoża. Niską temperaturę osadzania warstw uzyskuje się przez wzbudzenie plazmą cząstek mieszaniny gazowej do energii wzbudzenia, kiedy nierównowagowa reakcja osadzania powłok może wystąpić w temperaturze niższej od 600°C [8,400-421]. Plazma jest generowana w polu elektrycznym między dwoma równoległymi płytkami, katodą i uziemioną anodą, na której znajduje się podłoże. Metody wytwarzania plazmy stałoprądowa lub o zmiennej częstotliwości radiowej [398,399,406,442-446] umożliwiają osadzanie cienkich warstw zarówno na materiałach przewodzących jak i nieprzewodzących prąd elektryczny. W obróbkach jarzeniowych dyfuzyjnych, a szczególnie w metodzie PACVD alternatywnie stosowane są komory robocze [398,399,406,442-446]:

- z zimną (chłodzoną) anodą (ściankami komory), w której wsad (katoda) jest ogrzewany poprzez wyładowanie jarzeniowe,
- z gorącą anodą, tj. dodatkowym grzaniem ścianek komory, co umożliwia otrzymanie korzystniejszych warunków przepływu gazów w komorze oraz stosowanie innych, niż katodowa, polaryzacji wsadu, a ponadto realizację obróbki cieplno-chemicznej przy obniżonym ciśnieniu.

W **technice MOCVD** (j. ang.: *metal organic CVD*) prekursorami są związki metalo-organiczne takie jak alkile (metylki i etylki metali grupy III) lub wodorki, które rozkładają się w temperaturze nie wyższej od 800°C. Otrzymane warstwy są bardzo cienkie i zwykle epitaksjalne, a niska temperatura procesu zapewnia osadzanie związków odpornych na ścieranie i korozję na podłożach stalowych [447], aczkolwiek metoda ta ma najszersze zastosowanie w elektronice do osadzania warstw półprzewodnikowych.

W tabelicy 8 porównano wybrane metody chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD na przykładzie nanoszenia powłok azotku tytanu.

Tablica 8. Podział wybranych metod CVD i ich ogólna charakterystyka na przykładzie wytwarzania powłok azotku tytanu

Metoda	Sposób nagrzewania przedmiotów	Temperatura procesu, K	Ciśnienie w komorze roboczej	Atmosfery gazowe	Rodzaj warstwy
APCVD	grzanie oporowe komory roboczej	1170-1220	atmosferyczne	TiCl ₄ +H ₂ +N ₂	Ti (C,N), TiN
LPCVD	grzanie oporowe lub tzw. pośrednie z wykorzystaniem zjawiska wyładowania jarzeniowego	1150	10-500 hPa	TiCl ₄ +H ₂ +N ₂	TiC, TiN, Ti (C,N)
PACVD	grzanie w warunkach wyładowania jarzeniowego (jarzeniowe lub jarzeniowe z tzw. gorącą anodą)	770-820	3-13 hPa	TiCl ₄ +H ₂ +N ₂	TiN, warstwa kompozytowa azotowana + TiN
	grzanie jarzeniowe lub jarzeniowe z tzw. gorącą anodą	720-790	3-10 hPa	Ti (OC ₃ H ₇) ₄ + H ₂ +N ₂	warstwy typu Ti(O,C,N) lub kompozytowe azotowane + Ti(O,C,N)

Do innych technologii chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD należą następujące metody:

- CVD aktywowana laserowo LCVD (j. ang.: *laser CVD*),
- wzrostu epitaksjalnego VPE (j. ang.: *vapour phase epitaxy*),
- CVD aktywowana wiązką promieni ultrafioletowych UV (j. ang.: *ultraviolet CVD*),
- CVD w złożu fluidalnym FBCVD (j. ang.: *fluidized bed CVD*),
- chemiczna infiltracja z fazy gazowej CVI (j. ang.: *chemical vapour infiltration*),
- osadzanie warstw atomowych ALD (j. ang.: *atomic layer deposition*) – ze względu na skalę nanometryczną omówiono w rozdziale 6.9.

W technice **chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej aktywowanej laserowo LCVD** (j. ang.: *laser CVD*) wzbudzenie składników gazowych następuje w wyniku oddziaływania padającej na reaktor wiązki laserowej, której energia jest pochłaniana przez całą objętość reaktywnych gazów znajdujących się nad podłożem ulegających jonizacji, skutkiem czego jest wytworzenie wysokoaktywnych składników w znacznie niższej temperaturze [447]. Metoda LCVD znajduje zastosowanie głównie w mikroelektronice.

Technika **wzrostu epitaksjalnego VPE** (j. ang.: *vapour phase epitaxy*), polega na osadzeniu zorientowanej warstwy krystalicznej monokrystalicznej lub też polikrystalicznej albo amorficznej w zależności od warunków procesu, a przede wszystkim temperatury, ciśnienia cząsteczkowego reagentów w fazie gazowej, oraz dopasowania sieci krystalicznej podłoża i narastającej warstwy. Technika ta znalazła zastosowanie głównie w elektronice do osadzania materiałów półprzewodnikowych [449].

Opinie ekspertów uczestniczących w badaniach foresightowych [22] wskazują, że wśród technologii krytycznych chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej CVD, których rozwój w następnych latach można przewidywać, zaliczane są:

- metoda HFCVD klasycznego chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej z aktywacją cieplną,
- metoda APCVD chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym,
- metoda LPCVD chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej pod obniżonym ciśnieniem,
- metoda PACVD lub PECVD plazmo-chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej z użyciem mikrofal (MWCVD) lub fal radiowych (RFCVD),
- metoda LCVD chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej aktywowanego laserowo,
- metoda Photo CVD chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej aktywowanego wiązka promieni UV,
- metoda MOCVD chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej z użyciem prekursorów metaloorganicznych,
- metoda fluidized-bed CVD chemicznego osadzania powłok z fazy gazowej realizowane w złożu fluidalnym,
- metoda CVI chemicznej infiltracji z fazy gazowej,
- metoda ALD osadzania warstw atomowych.

3.4. Funkcjonalne powłoki gradientowe

W wielu przypadkach występuje skokowa różnica własności pomiędzy powłoką a podłożem, wywołująca w tym obszarze koncentrację naprężeń zarówno podczas wytwarzania jak i podczas eksploatacji narzędzi. Powoduje to szybką degradację w tym obszarze

polegającą na pęknięciach i delaminacji powłok. Zastosowanie **funkcjonalnych powłok gradientowych** stanowi możliwość rozwiązania tego problemu. Powłoki gradientowe mogą być wykorzystywane w licznych zastosowaniach. Można m.in. wydzielić wśród nich następujące grupy:

- **powłoki gradientowe odporne na zużycie ściernie** (j. ang.: *gradient wear-resistant coatings* GWRC),
- **powłoki gradientowe spełniające rolę bariery termicznej** (j. ang.: *gradient thermal barrier coatings* GTBC).

Obszary zastosowań powłok gradientowych są wyznaczane przez ich specyficzne właściwości, takie jak odporność na wysokotemperaturowe utlenianie np. w przypadku narzędzi kontaktujących się z płynnym szkłem oraz na erozję i na zużycie ściernie, jak w przypadku nowoczesnych narzędzi skrawających [29,450,451]. Wśród współczesnych technologii funkcjonalnych powłok gradientowych odnoszących się do narzędzi skrawających, a zwłaszcza wieloostrzowych płytek skrawających z węglików spiekanych, cermetali, tlenkowej i azotkowej ceramiki spiekanej oraz z sialonów, znaczącą rolę mogą obecnie odegrać **narzędziowe materiały gradientowe**, w tym uzyskane w wyniku nanoszenia gradientowych powłok poprzez fizyczne, a niekiedy również chemiczne osadzanie z fazy gazowej odpowiednio PVD i CVD, które poddano licznym badaniom własnym w Zakładzie Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie [29,80,81,84, 388,451].

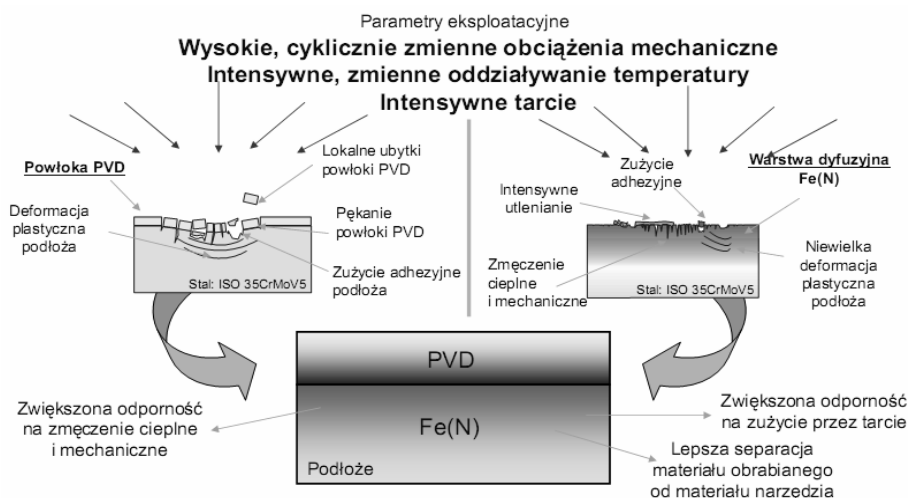
3.5. Technologie hybrydowe obróbki powierzchniowej

Coraz częściej stosowane są tzw. **technologie hybrydowe obróbki powierzchniowej** (tzw. multipleks, dupleks), łączące zarówno techniki chemicznego CVD i fizycznego PVD osadzania powłok z fazy gazowej, a także osadzania warstw atomowych ALD i reaktywnego rozpylenia magnetronowego RMS, jak również metody obróbki cieplno-chemicznej z technologią fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej PVD. Do najbardziej perspektywicznych należą metody, które dają możliwość otrzymywania różnego rodzaju powłok od prostych po złożone oraz możliwość realizacji kilku metod obróbki powierzchniowej, które zapewniają powtarzalność własności powłok i wysoką wydajność procesu nakładania warstw [452-461]. Warstwy powierzchniowe wytwarzane technologiami hybrydowymi mogą zawierać bardzo

różne powłoki i warstwy wierzchnie i mogą być skomponowane z wykorzystaniem bardzo różnych procesów obróbki powierzchniowej.

W wyniku technologii hybrydowych, które łączą różne metody obróbki ciepłno-chemicznej z metodami PVD a czasami CVD, otrzymuje się wielowarstwowe systemy, z których przykładowo można wymienić:

- powłoki PAPVD na podłożu z warstwą azotowaną; przykładem struktury wielowarstwowej wytwarzanej z wykorzystaniem wielostopniowej technologii obróbki powierzchniowej jest struktura typu „warstwa azotowana / powłoka PAPVD”. Tworzy ją cienka, twarda powłoka o charakterze przeciwzużyciowym naniesiona na twarde podłoże stalowe z wytworzoną warstwą azotowaną. Tego typu struktura wielowarstwowa znalazła zastosowanie w wielu procesach produkcyjnych charakteryzujących się trudnymi warunkami eksploatacji, np. obróbka plastyczna na zimno oraz na gorąco oraz ciśnieniowe odlewanie aluminium [452-454,462-469],
- powłoki PAPVD na podłożu z warstwą azotowaną dyfuzyjnie (rys. 64); technologia powierzchniowego wytwarzania kompozytów warstwowych typu „warstwa dyfuzyjna / powłoka PAPVD” metodą wielostopniowej obróbki powierzchniowej należy do najnowocześniejszych metod kształtowania struktury i własności warstwy wierzchniej. Układy wielowarstwowe wytworzone w wyniku tego procesu są złożone z odpowiednio przygotowanego podłoża i odpowiednio dobranej powłoki na powierzchni. Spójna powłoka



Rysunek 64. Przykład technologii hybrydowej (według J. Smolika)

PAPVD stanowi warstwę skutecznie izolującą podłoże, polepszając właściwości eksploatacyjne [452-454,462-469].

Do innych technologii hybrydowych, które łączą różne metody obróbki ciepłno-chemicznej z metodami PVD, w wyniku których otrzymuje się wielowarstwowe systemy, należą także powłoki PVD nanoszone na podłoże z warstwą nawęglaną.

Kolejnym przykładem obróbki hybrydowej jest osadzanie fizyczne z fazy gazowej PVD kolumnowych powłok TiN i TiN/(Ti,Al)N o twardości 3354 HV_{0,001} lub drobnokrystalicznych powłok CrN o twardości 2443 HV_{0,001} na podłożu plazmowo azotowanej stali narzędziowej do pracy na gorąco X37CrMoV5-1 [450,460,461]. Twardość tych powłok koreluje z ich przyczepnością do podłoża ($L_c=51-62$ N), jak również z odpornością na zużycie w temperaturze 20-500°C, która jest największa w przypadku powłok TiN/(Ti,Al)N, a najmniejszą wykazują powłoki CrN.

Należy oczekiwać, że właściwe łączenie obróbek powierzchniowych w technologiach hybrydowych może być osiągnięte przez efektywnie wykonywane badania, prace modelowe i projektowe. Technologie hybrydowe znajdują różne zastosowania [452-454,462-469], w tym dla:

- zwiększania trwałości narzędzi pracujących przy dużych, cyklicznie zmiennych obciążeniach cieplnych (np. formy do ciśnieniowego odlewania aluminium),
- zwiększania trwałości narzędzi pracujących przy dużych obciążeniach mechanicznych i intensywnym tarcu (narzędzia do obróbki plastycznej na zimno) zwiększania trwałości narzędzi skrawających pracujących w warunkach intensywnych, cyklicznych obciążeń mechanicznych (matryce wykrojnikowe).

3.6. Implantacja jonów

Implantacja jonów polega na wprowadzaniu do warstwy wierzchniej ciała stałego nie występujących w podłożu zjonizowanych atomów dowolnego pierwiastka w postaci gazu lub ciała stałego, w wyniku oddziaływania dużej energii (od kilkunastu keV do kilkudziesięciu MeV) uformowanych w wiązkę i przyspieszonych w próżni i w polu elektrycznym. Można wyróżnić następujące techniki implantacji:

- **wiązkowe**, w których wiązka jonów kolejno omiata kolejne powierzchnie obrabianego przedmiotu, co wymaga manipulowania obrabianym przedmiotem,

- **plazmowe**, w których wszystkie dostępne powierzchnie przedmiotu są implantowane jednocześnie, bez konieczności manipulowania obrabianym przedmiotem, nawet o powierzchniach nieregularnych.

Do sposobów implantacji należą:

- **ciągła implantacja jonów** polegająca na nieprzerwanym wprowadzaniu do ciała stałego atomów dowolnego pierwiastka zjonizowanych jednokrotnie lub wielokrotnie w próżni, dzięki dużej energii kinetycznej,
- **impulsowa implantacja jonów** polegająca na krótkim impulsowym (ns do μ s) oddziaływaniu jonów o bardzo dużych energiach na ciało stałe, w wyniku czego następuje przetopienie cienkiej warstwy powierzchniowej ciała stałego przez wiązkę jonów oraz wprowadzenie jonów implantowanego pierwiastka do stopionego ciała.

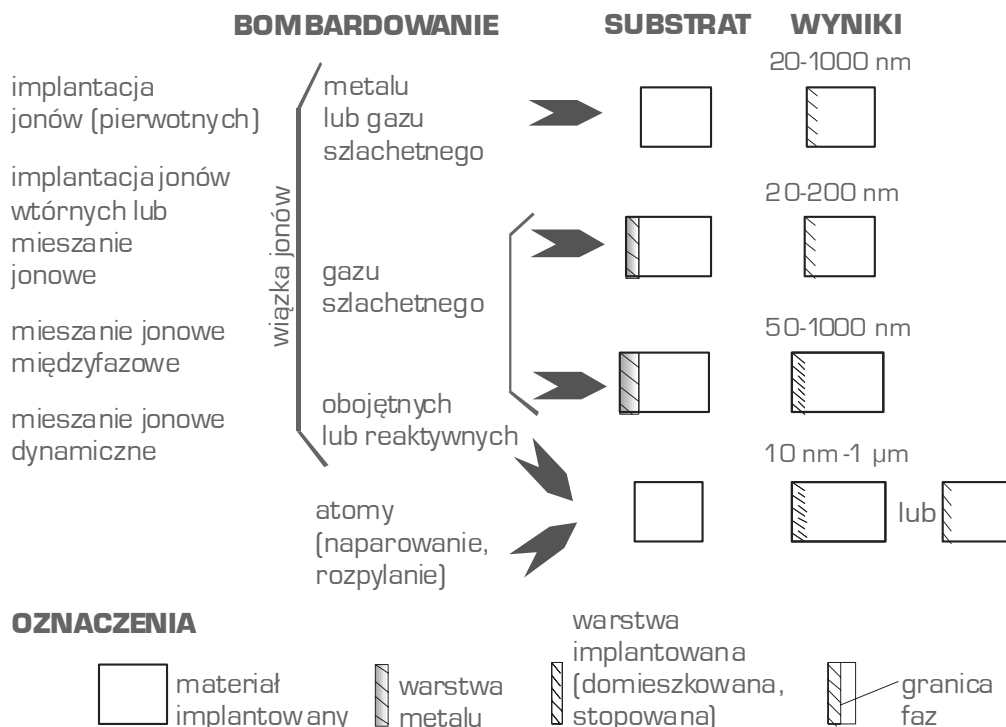
Implantacja jonów jest stosowana do obróbki powierzchni materiałów niemetalowych, głównie ceramiki i materiałów polimerowych, jak również stopów metali. W wyniku tego procesu powstaje warstwa wierzchnia o grubości 0,1-1 μ m, integralnie związana z podłożem, lecz o różniących się od niego i polepszonych właściwościach [470-472]. Metodami implantacji jonowej można selektywnie wprowadzać w warstwę wierzchnią uprzednio pokrytego lub niepokrywanego obrabianego materiału jeden lub kilka pierwiastków, co umożliwi uzyskanie na powierzchni struktury amorficznej lub krystalicznej przesyconych roztworów oraz metastabilnych faz, a także rozdrabnianie i ujednorodnienie struktury [369]. W wyniku tego zwiększa się twardość i odporność na zużycie materiałów poddanych implantacji oraz następuje poprawa własności trybologicznych, wytrzymałości zmęczeniowej i odporności korozyjnej, co dotyczy głównie materiałów metalowych [369]. Wymienione efekty decydują o zastosowaniu technologii implantacji jonów do wytwarzania elementów konstrukcyjnych i różnych rodzajów narzędzi.

Generalnie implantacja jonów wykazuje liczne zalety, do których można zaliczyć możliwość implantowania dowolnego pierwiastka do warstwy wierzchniej obrabianego materiału i uzyskania stężeń implantowanych pierwiastków przekraczających ich rozpuszczalność w obrabianym materiale bez ostrej granicy rozdziału warstwy implantowanej i podłoża, przy realizacji procesu w temperaturze 150-200°C, co jest szczególnie istotne w przypadku obróbki materiałów polimerowych. Proces ten można w pełni kontrolować, a implantacja jonowa może być ostatnim etapem procesu technologicznego bez konieczności wykonywania obróbki kończącej.

Implantacja jonowa jest perspektywiczną technologią kształtowania struktury i własności powierzchni konstrukcyjnych materiałów niemetalowych., a w tym szczególnie materiałów polimerowych [473], pomimo że technologie te bardzo często są nadal stosowane w odniesieniu do metali oraz materiałów ceramicznych [474]. Poprawa własności mechanicznych, w następstwie sieciowania makrocząsteczek jest większa w przypadku polimerów o mniejszym ciężarze cząsteczkowym i budowie amorficznej. Najczęściej modyfikacji powierzchni za pomocą implantacji jonów poddaje się następujące polimery konstrukcyjne: poliamidy (PA 6 i PA 66), polioksymetylen (POM) i politetrafluoroetylen (PTFE) jako typowe materiały łożyskowe, izotaktyczny polipropylen (iPP) jako najpopularniejszy polimer konstrukcyjny ogólnego zastosowania, elastomery specjalne takie jak: guma z kauczuku silikonowego (Q), termoplastyczny poliuretan (TPU), czy wulkanizat termoplastyczny kauczuku etylenowo-propylenowodienowego z polipropylenem (TPV), jako materiały wykorzystywane w konstrukcji elementów uszczelniających dla lotnictwa i motoryzacji [475]. Obróbka warstwy wierzchniej materiałów polimerowych z wykorzystaniem implantacji jonowej umożliwia [475] poprawę własności mechanicznych, zwiększenie własności eksploatacyjnych, obniżenie współczynnika tarcia, wzrost przewodnictwa elektrycznego.

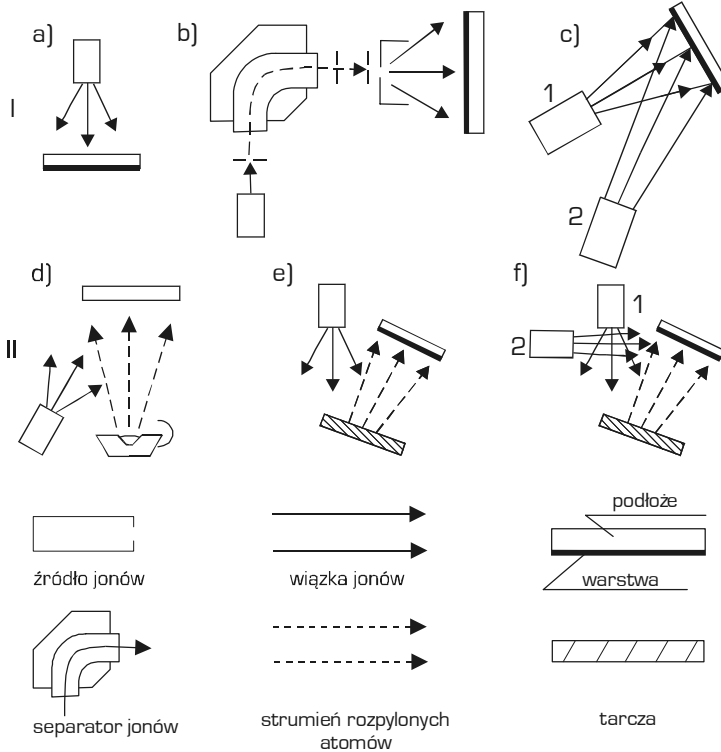
Poprawę struktury powierzchni, a tym samym własności użytkowych ceramicznych materiałów konstrukcyjnych, np. Al_2O_3+TiC , można również osiągnąć dzięki stosowaniu techniki implantacji jonów. Technika bombardowania jonami N, Ni, lub Mn powoduje wytworzenie na powierzchni obrabianego przedmiotu warstwy amorficznej, której własności zależą głównie od natężenia jonów i temperatury procesu. Wytrzymałość po implantacji jonami Ni ma przypuszczalnie związek z formowaniem się warstw powierzchniowych zawierających Ni, które po dalszym wyżarzaniu przekształcają się w warstwę $NiAl_2O_4$.

Własności powierzchni obrabianych przedmiotów można regulować przez dobór rodzaju implantowanych pierwiastków i energii wiązki jonów oraz przez odpowiedni dobór szczegółowej technologii i odpowiadających im urządzeń, dla spełnienia wymagań wynikających z przewidywanego zastosowania [369,476]. Wśród technologii implantacji jonów można wyróżnić zasadnicze grupy podane na rysunku 65, w zależności od energii i natężenia jonów oraz od liczby wykorzystywanych źródeł, a także od obecności lub braku uprzedniego pokrycia obrabianego przedmiotu inną warstwą lub warstwami. Na rysunku 66 zaprezentowano natomiast schematycznie poszczególne procesy technologiczne.



Rysunek 65. Schemat zasadniczych grup technologii implantacji jonów (opracowano według T. Burakowskiego i T. Wierzchonia [369])

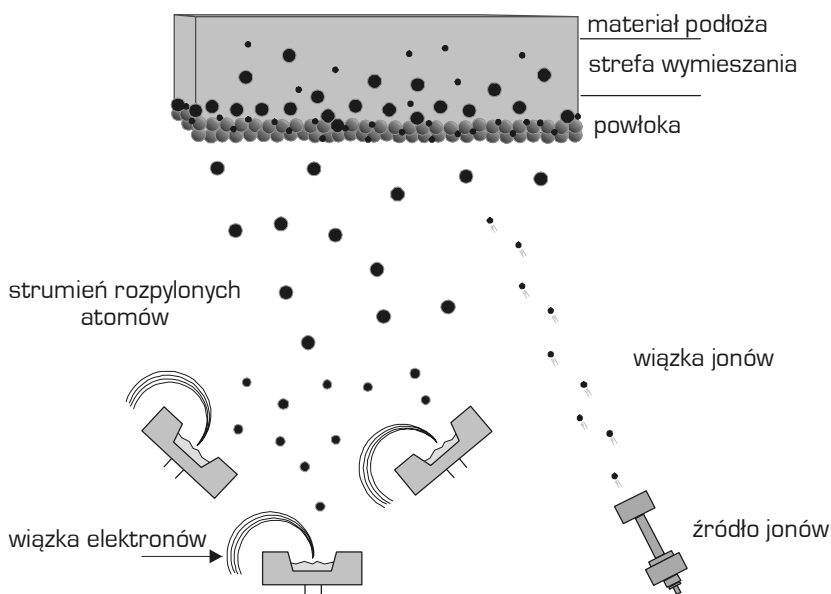
Implantacja jonów pierwotnych: jednowiązkowa **PII** (j. ang.: *primary ion implantation*) lub dwuwiązkowa **DIBI** (j. ang.: *dual ion beam implantation*) polega na bombardowaniu przez jony metali lub gazów szlachetnych z wykorzystaniem odpowiednio jednego lub dwóch źródeł wiązki jonów, uprzednio nie pokrytej powierzchni obrabianego materiału metalowego, w celu stopowania powierzchni, tak by stężenie tych metali w warstwie wierzchniej wyniosło od kilku do kilkudziesięciu procent, praktycznie bez zmian wymiarów i chropowatości powierzchni [477]. **Implantacja jonów wtórnych RI** (j. ang.: *recoil implantation*) polega na bombardowaniu jonami gazów szlachetnych powierzchni obrabianego przedmiotu z powłoką uprzednio nałożoną galwanicznie lub w procesach fizycznego lub chemicznego osadzania z fazy gazowej odpowiednio PVD i CVD, gdzie atomy z tej powłoki w wyniku zderzeń z bombardującymi jonami wnikają w głąb materiału, dzięki uzyskanej energii [478]. **Mieszanie jonowe IBM** (j. ang.: *ion beam mixing*) występuje, gdy równocześnie występuje zarówno implantacja pierwotna, jak i wtórna [369,449,479-483]. Mieszanie jonowe międzyfazowe **IBI** (j. ang.: *ion beam*



Rysunek 66. Schemat procesów technologicznych implantacji jonów: A – pierwotnych lub wtórnych: a) bezpośrednia implantacja jonów **DIBI** (j. ang.: direct ion beam implantation), b) implantacja jonów z separacją mas **IBI** (j. ang.: ion beam implantation), c) dwuwieżkowa implantacja jonów **DIBI** (j. ang.: dual ion beam implantation), B – mieszania jonowego **IBM** (j. ang.: ion beam mixing): d) odparowanie wspomagane wiązką jonów **IBAE** (j. ang.: ion beam assisted evaporation), e) rozpylanie wiązką jonów **IBSD** (j. ang.: ion beam sputter deposition), f) dwuwieżkowe rozpylanie jonów **DIBD** (j. ang.: dual ion beam deposition) (opracowano według T. Burakowskiego i T. Wierzchonia [369])

intermixing) jest stosowane w przypadku, gdy występuje kilka warstw lub warstwy mają większą grubość, w celu poprawy połączenia z podłożem, a przy wyższej temperaturze nawet dla zapewnienia połączenia dyfuzyjnego, a najpewniej również gradientowej zmiany stężenia implantowanych pierwiastków. W przypadku mieszania jonowego dynamicznego **DRM** (j. ang.: *dynamic recoil mixing*) proces mieszania zachodzi podczas równoczesnego implantowania powierzchni obrabianego przedmiotu dwoma (j. ang.: *dual ion beam deposition*) lub większą liczbą wiązek jonów, a także przez odparowanie elektronowe, laserowe lub ciepłe, bądź przez napylenie lub rozpylanie jonowe. W drugim przypadku proces dotyczy wspomaganie wiązką jonów fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej **IBD** (j. ang.: *ion*

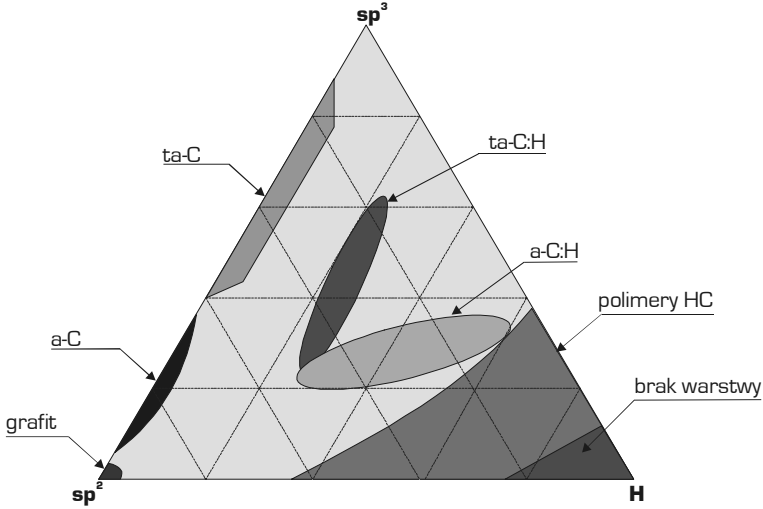
beam deposition) [484-486], w tym **IBSD** (j. ang.: *ion beam sputter deposition*) oraz **IBAD** (j. ang.: *ion beam assisted deposition*). **Metoda IBAD** (j. ang.: *ion beam assisted deposition*) lub **IBSD** (j. ang.: *ion beam sputter deposition*) wykorzystuje wiązkę jonową i polega na reaktywnym rozpylaniu jonowym materiału tarczy, wiązką jonów wytworzonych w źródle o dowolnej konstrukcji (rys. 67). Wybite z tarczy atomy reagują z jonami wiązki i w postaci powłoki osadzają się na pokrywany element. Modyfikacje tej techniki polegają na: wprowadzeniu do układu gazu reaktywnego, zastosowaniu dwóch źródeł jonów (jednego rozpylającego tarczę i jonizującego jony, drugiego reagującego chemicznie z rozpylonym materiałem). Metoda ta jest wykorzystywana często do nakładania powłok na bazie węgla, a w szczególności **diamentopodobnych powłok węglowych DLC** (j. ang.: *diamond like carbon*).



Rysunek 67. Schemat metody IBAD [22]

3.7. Diamentopodobne powłoki węglowe

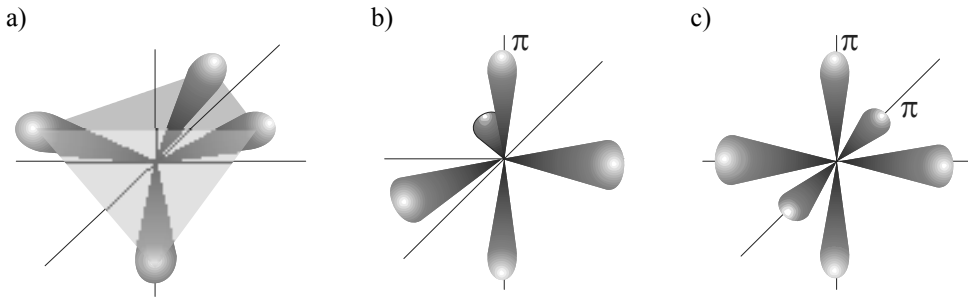
Od roku 1969 znane są diamentopodobne powłoki węglowe DLC (j. ang.: *diamond-like coatings*) o strukturze najczęściej amorficznej, lecz wykazujące liczne cechy naturalnego diamentu. W literaturze spotyka się również inne ich nazwy i skrótory np. a-DLC, a-C, a-C:H, ta-C, a-D, i-C, twardy węgiel, chociaż bywa że tą samą nazwą oznaczają się podobne materiały, a nawet że ta sama nazwa jest stosowana do różnych materiałów (rys. 68).



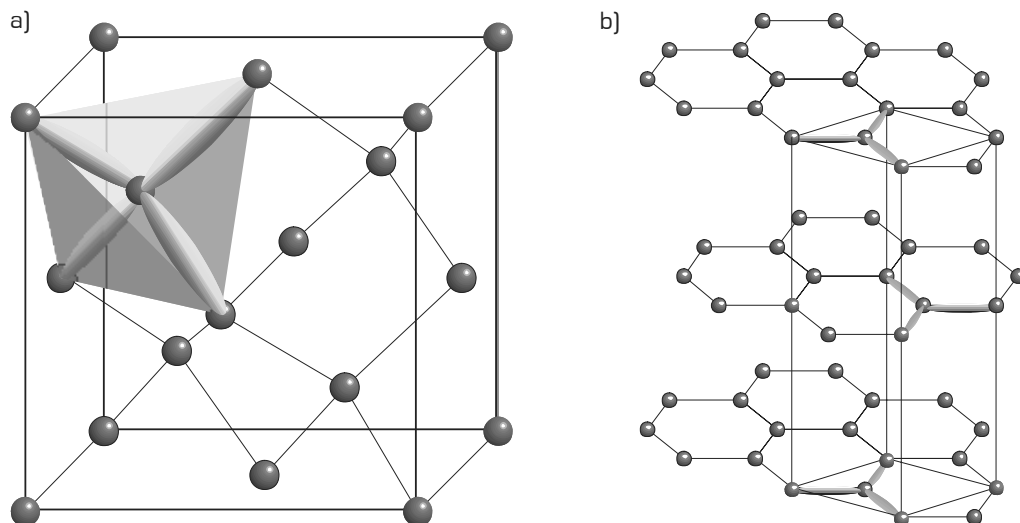
Rysunek 68. Potrójny układ równowagi fazowej klasyfikujący warstwy węglowe w zależności od stężenia wodoru i udziału wiązań typu sp^2 i sp^3 (opracowano według J. Robertsona [377,487,488])

Diamentopodobne powłoki węglowe DLC stanowią mieszaninę amorficznego lub drobno-krystalicznego węgla o hybrydyzacji elektronów sp^3 , sp^2 sp^1 (rys. 69), a o udziale fazy krystalicznej w powłoce decyduje dobór metody i warunków nanoszenia tych powłok.

Stosunek udziału faz sp^3/sp^2 stanowi o klasyfikacji powłok węglowych. Faza sp^2 (właściwa dla układu atomów węgla w płaszczyźnie grafenowej grafitu – rys. 70b) zapewnia powłokom niski współczynnik tarcia i dobre przewodnictwo elektryczne, natomiast o obojętności chemicznej, wysokiej twardości i odporności na zużycie trybologiczne decyduje udział fazy sp^3 (właściwa dla układu atomów węgla w sieci krystalograficznej diamentu – rys. 70a). Dlatego



Rysunek 69. Trzy typy hybrydyzacji orbitali elektronów walencyjnych w atomach węgla: a) tetraedyczna sp^3 , b) trygonalna sp^2 , c) liniowa sp^1 (opracowano według J. Robertsona [377,487])

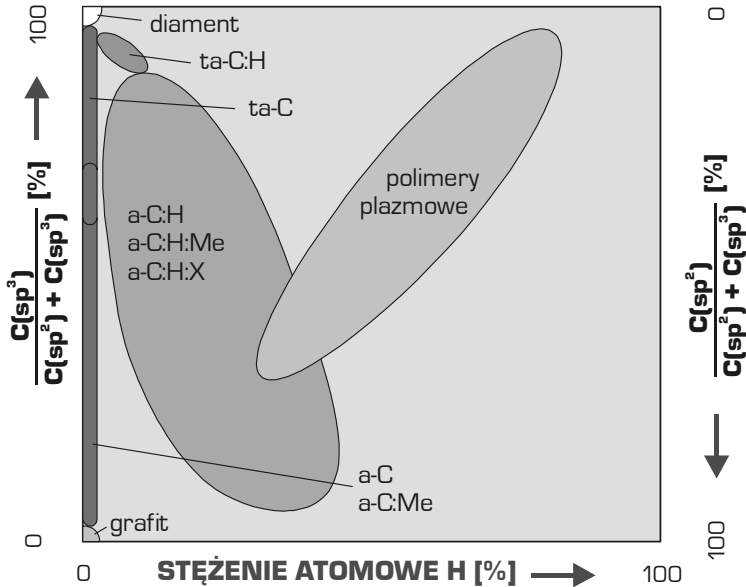


Rysunek 70. Schemat struktury krystalicznej: a) diamentu z wiązaniami typu sp^3 , b) grafitu z wiązaniami typu sp^2 (opracowano według B. Wendlera [377])

też cienkie diamentopodobne powłoki węglowe DLC wykazują wysoką twardość, dużą odporność korozyjną i na zużycie trybologiczne, a także cechują się dużą rezystywnością, szeroką przerwą energetyczną i szerokim pasmem transmisji promieniowania świetlnego i w zakresie podczerwieni (tabl. 9). O właściwościach diamentopodobnych powłok węglowych DLC decyduje udział poszczególnych faz charakteryzujących się różnymi typami wiązań między atomami o różnej hybrydyzacji oraz od stężenia wodoru (rys. 68 i 71). W związku

Tablica 9. Właściwości wybranych rodzajów niemodyfikowanych diamentopodobnych powłok węglowych DLC w odniesieniu do diamentu i grafitu [487,488]

Nazwa	Udział fazy sp^3 , %	Udział wodoru w warstwie, %	Gęstość, g/cm^3	Przerwa energetyczna, eV	Twardość, GPa
Diament	100	0	3,515	5,5	100
Grafit	0	0	2,267	0	–
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
a-C:H (twardy)	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
a-C:H (miękki)	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50



Rysunek 71. Rodzaje diamentopodobnych powłok węglowych DLC w zależności od udziału wiązań między atomami o różnej hybrydyzacji typu sp^2 i sp^3 oraz od stężenia wodoru (opracowano według Stowarzyszenia Inżynierów Niemieckich [488,489])

z sięgającym 90% udziałem wiązań sp^3 , cienkie diamentopodobne powłoki węglowe DLC wykazują dobrą przyczepność do podłoża, twardość 40-80 GPa, wytrzymałość na ścinanie ok. 340 GPa, moduł Younga do 900 GPa i wysokie naprężenia wewnętrzne do 13 GPa, a ich niski współczynnik tarcia maleje ze wzrostem wilgotności. Optyczna przerwa energetyczna tych powłok sięga 4 eV. Diamentopodobne powłoki węglowe DLC o grubości większej niż 1 μm , wykazują mniejszy poziom naprężeń między podłożem a powłoką 0,5-7 GPa, co wpływa na poprawę adhezji do podłoża, lecz także na obniżenie twardości do 10-30 GPa, wpływając jednak na zwiększenie modułu Younga.

Wprowadzenie azotu, tlenu, krzemu lub atomów pierwiastków metalicznych do diamentopodobnych powłok węglowych DLC może wpływać na obniżenie naprężeń wewnętrznych, chociaż powoduje to także obniżenie twardości i modułu sprężystości. Praktycznie od wynalezienia diamentopodobnych powłok węglowych DLC udoskonalane są metody ich konstituowania w procesach chemicznego, ale również fizycznego osadzania z fazy gazowej odpowiednio CVD i PVD. Powłoki wolne od wodoru otrzymywane są m.in.: z zastosowaniem rozpylania magnetronowego z platerowaniem jonowym, filtrowanym łukiem (FCVA), ze wzbudzenia w polu wysokiej częstotliwości (RFCVD), impulsowym nanoszeniem laserowym

(PLD), metodą impulsowego katodowego odparowania łukowego. Wykazują one lepszą stabilność termiczną w porównaniu z powłokami zawierającymi wodór, natomiast metoda impulsowego katodowego odparowania łukowego zapewnia uzyskanie powłok z większą szybkością oraz zmniejszenie ich chropowatości, obniżenie zużycia trybologicznego, ze względu na zmniejszenie udziału i wymiarów narostów w postaci rozpylonych kropli charakterystycznych dla metody łukowej.

Własności diamentopodobnych powłok węglowych DLC decydują o ich szerokich możliwościach aplikacyjnych. Często wykorzystywana jest zdolność tych powłok do zmniejszenia zużycia ściernego. Dotyczy to elementów narzędzi, takich jak frezy, wiertła, matryce i formy. Praktycznie wszystkie ostrza brzytwy oraz maszynek do golenia na mokro są pokryte diamentopodobnymi bezwodorowymi powłokami węglowymi DLC, które w wyniku zmniejszenia współczynnika tarcia zapobiegają uszkodzeniom wrażliwej skóry twarzy. Powłoki DLC znajdują również zastosowanie w produkcji narzędzi do przetwarzania żywności oraz służących do pakowania środków spożywczych w folie z materiałów polimerowych. Powłoki DLC służą do pokrywania krawędzi tnących narzędzi do szybkiego kształtowania na sucho drewna oraz aluminium, na przykład na elementy deski rozdzielczej samochodów. Powłoki DLC są również stosowane w silnikach samochodów wyścigowych (w tym Formuły 1 oraz Narodowej Organizacji Wyścigów Samochodów Seryjnych NASCAR – National Association for Stock Car Auto Racing) oraz w silnikach nowoczesnych motocykli sportowych. Do powszechnych zastosowań należą powłoki tego typu na komputerowych dyskach twardych oraz na głowicach odczytujących. Powszechnie powłoki DLC są stosowane w medycynie, zarówno w implantach medycznych, jak i do produkcji instrumentarium medycznego. Powierzchnie elementów sztucznego serca pozostające w kontakcie z krwią są pokrywane powłokami DLC. W brachyterapii (curieterapii) nazywanej też terapią kontaktową, jako jednej z technik leczenia w radioterapii polegającej na bezpośrednim napromienianiu zmian nowotworowych przez umieszczenie źródła promieniowania w guzie lub jego sąsiedztwie, powłoki DLC wykorzystuje się do pokrywania tzw. aplikatora (j. ang.: *catheter*) (jeżeli nie jest wykonany z materiału polimerowego), w którym umieszcza się źródło promieniotwórcze, w razie przezskórnej interwencji wieńcowej. Z powodu unikatowych własności elektrycznych po użyciu powłok DLC, przy niskich napięciach i w niskiej temperaturze, elektrody pokryte DLC mogą emitować regulowaną liczbę elektronów do jednorazowego użytku. Powłoki DLC można także wykorzystywać przy wytwarzaniu mikrolamp rentgenowskich.