

4. Struktura wieloskładnikowych powłok na węglkach spiekanych oraz ceramice azotkowej i sialonowej

L.A. Dobrzański, D. Pakuła, M. Staszuk, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz – Politechnika Śląska

4.1. Klasyfikacja i warunki wytwarzania badanych wieloskładnikowych powłok na węglkach spiekanych oraz ceramice azotkowej i sialonowej

Niniejsza książka zawiera podsumowanie i uogólnienie wyników badań własnych w zakresie powłok na węglkach spiekanych oraz ceramice azotkowej i sialonowej, wykonanych w okresie minionego dziesięciolecia, aczkolwiek w tekście opracowania zacytowano również inne prace, aby w możliwie najpełniejszy sposób przedstawić omawianą problematykę. Celem naukowym niniejszej książki jest zbadanie struktury i własności oraz określenie mechanizmów zużycia nowo opracowanych nanokrystalicznych powłok wielofazowych i gradientowych nanoszonych poprzez fizyczne osadzanie z fazy gazowej PVD technikami katodowego odparowania łukowego CAE, a także metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej w wysokotemperaturowym procesie CVD na narzędziach wytworzonych z węglków spiekanych oraz ceramiki azotkowej i sialonowej, z zamiarem polepszenia własności skrawnych badanych materiałów przez znaczące zwiększenie trwałości ostrza narzędzi. Do wyjaśnienia przyczyn znaczącej poprawy własności eksploatacyjnych narzędzi wykorzystano nowoczesne metaloznawcze metody badań, a zwłaszcza badania cienkich folii, w tym na przekrojach poprzecznych w wysokonapięciowym transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Powłok takich dotychczas nie nanoszono na żadne narzędzia wykonane z wymienionych materiałów. Znane są natomiast badania dotyczące nanoszenia podobnych powłok na narzędziach z klasycznych węglków spiekanych i cermetali oraz znane jest zastosowanie powłok uzyskanych w procesie CVD na ceramice azotkowej o kombinacji warstw $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiN}$. Wyniki tych badań stanowią punkt odniesienia dla wyników badań własnych prezentowanych w niniejszej książce.

W dalszej części książki przedstawiono wyniki badań wykonanych na płytkach wielostrzowych z węglków spiekanych oraz sialonowej i azotkowej ceramiki narzędziowej, pokrytych w procesach PVD i CVD wielowarstwowymi, wieloskładnikowymi i gradientowymi powłokami odpornymi na ścieranie. Płytki pokrywano w procesie katodowego odparowania łukiem elektrycznym CAE-PVD powłokami gradientowymi typu Ti(B,N) , $(\text{Ti,Zr})\text{N}$, Ti(C,N) , $\text{Ti(C,N)}+(\text{Ti,Al})\text{N}$, $\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}+(\text{Al,Si,Ti})\text{N}$ [87] oraz wielofazowymi

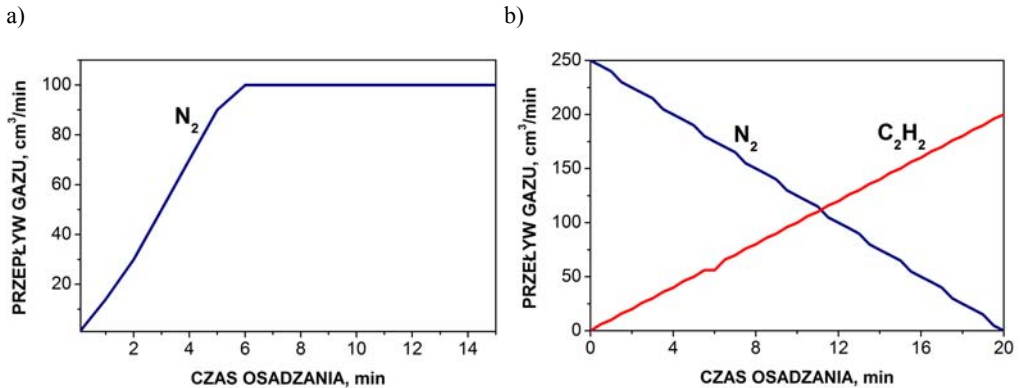
Tablica 4.1. Typy uzyskanych powłok użytych do badań [86-88]

Proces	Powłoka	Podłoże	Grubość, μm
PVD	Ti(B,N)	węgliki spiekane	1,8
		Si ₃ N ₄	2,1
		sialon	1,3
	Ti(C,N) (1)	węgliki spiekane	2,1
		Si ₃ N ₄	2,1
		sialon	1,5
	(Ti,Zr)N	węgliki spiekane	3,0
		Si ₃ N ₄	1,7
		sialon	2,3
	(Ti,Al)N	węgliki spiekane	3,5
		Si ₃ N ₄	0,7
		sialon	5,0
	Ti(C,N)+(Ti,Al)N	węgliki spiekane	2,8
		sialon	1,4
	(Al,Ti)N	węgliki spiekane	2,5
		sialon	3,0
	(Al,Cr)N	węgliki spiekane	3,8
		sialon	4,8
	Ti(C,N) (2)	węgliki spiekane	2,1
		sialon	1,8
TiN	Si ₃ N ₄	0,8	
TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN	Si ₃ N ₄	4,0	
TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN	Si ₃ N ₄	2,0	
TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	Si ₃ N ₄	2,5	
(Ti,Al)N+(Al,Cr)N	sialon	4,0	
(Al,Cr)N+(Ti,Al)N	sialon	3,9	
CVD	Ti(C,N)+TiN	węgliki spiekane	5,0
		Si ₃ N ₄	4,2
		sialon	2,8
	Ti(C,N)+Al ₂ O ₃ +TiN	węgliki spiekane	8,4
		Si ₃ N ₄	9,5
	sialon	7,0	
	TiC+TiN	Si ₃ N ₄	5,4
	TiC+Ti(C,N)+Al ₂ O ₃ +TiN	Si ₃ N ₄	7,8
	TiN+Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	10,0
	TiN+Al ₂ O ₃ +TiN*	Si ₃ N ₄	3,8
	Al ₂ O ₃ +TiN (1)*	Si ₃ N ₄	2,6
	Al ₂ O ₃ +TiN (2)*	Si ₃ N ₄	1,7
TiN+Al ₂ O ₃ +TiN+Al ₂ O ₃ +TiN*	Si ₃ N ₄	4,5	

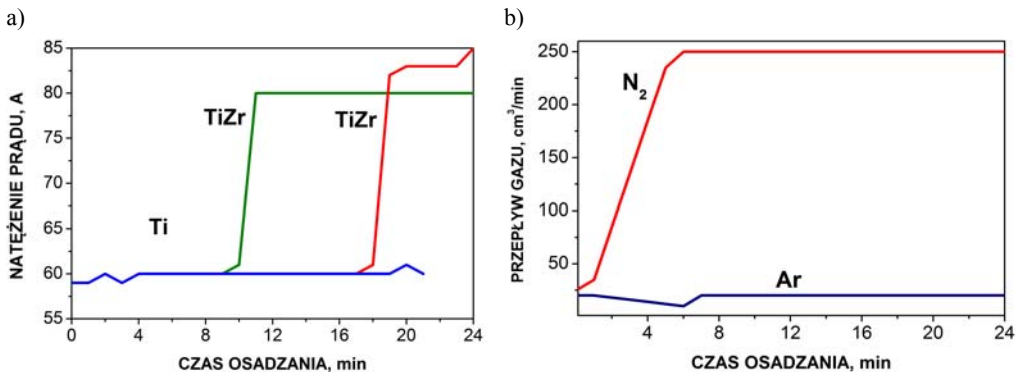
* płytki skrawające różnych producentów

(Al,Ti)N, (Ti,Al)N, (Al,Cr)N, (Ti,Al)N+(Al,Cr)N, (Al,Cr)N+(Ti,Al)N, TiN+multi(Ti,Al,Si)N +TiN, TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN, a także w wysokotemperaturowym procesie CVD wielowarstwowymi powłokami typu opartymi o fazy Ti(C,N), Al₂O₃, TiN i TiC. Grubość badanych powłok PVD uzyskanych na węglkach spiekanych i ceramice narzędziowej mieści się w zakresie od 0,7 do 5,0 μm, natomiast grubość powłok CVD wynosi od 1,7 do 10 μm (tabl. 4.1).

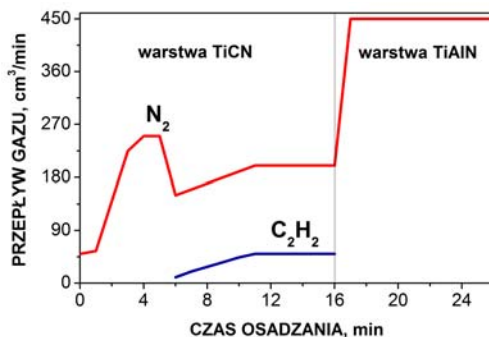
Powłoki PVD typu Ti(B,N), (Ti,Zr)N, Ti(C,N) (1) i Ti(C,N)+(Ti,Al)N naniesiono przy użyciu urządzenia DREVA ARC400 niemieckiej firmy VTD Vakuumtechnik. Urządzenie wyposażone jest w trzy niezależne źródła par metali. Na rysunkach 4.1-4.3 przedstawiono zarejestrowane w trakcie trwania procesów osadzania chwilowe zmiany wartości przepływu gazów reaktywnych oraz wartości natężenia prądu, które służyły do uzyskania gradientu składu chemicznego. Substraty stale się przemieszczały względem źródeł par, wykonując ruch



Rysunek 4.1. Zmiana natężenia przepływu gazu reaktywnego: a) azotu – w trakcie osadzania powłoki Ti(B,N), b) w trakcie osadzania powłoki Ti(C,N) (1) [87]



Rysunek 4.2. Warunki technologiczne nakładania powłoki (Ti,Zr)N: a) zmiana natężenia prądu na źródłach łukowych Ti oraz TiZr, b) zmiana natężenia przepływu argonu i azotu [87]



Rysunek 4.3. Zmiana natężenia przepływu gazów reaktywnych – azotu i acetyleny – w trakcie osadzania powłoki $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$ [87]

obrotowy w celu uzyskania równomiernych grubości pokryć oraz przeciwdziałania powstawaniu zjawiska cienia na powlekanych przedmiotach [87].

4.2. Skład fazowy i chemiczny wieloskładnikowych powłok na węglkach spiekanych oraz ceramice azotkowej i sialonowej

Jakościowa analiza składu fazowego wykonana metodą dyfrakcji rentgenowskiej⁴⁾ potwierdza występowanie powłok zawierających fazy TiN, $Ti(C,N)$, AlN i CrN oraz w przypadku powłok CVD fazę Al_2O_3 na podłożach z węglików spiekanych oraz ceramiki narzędziowej. Na dyfraktogramach rentgenowskich uzyskanych techniką Bragg-Brentano

⁴⁾ Analizę składu fazowego podłoży oraz uzyskanych powłok dokonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej na aparacie rentgenowskim X'Pert Pro firmy Panalytical w układzie Bragg-Brentano stosując filtrowane promieniowanie lampy kobaltowej przy napięciu 40 kV i prądzie żarzenia 30 mA. Przyjęto krok 0,05° oraz czas zliczania impulsów 10 sekund. Ze względu na nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki oraz ich intensywność, utrudniającą analizę otrzymanych wyników, w celu uzyskania dokładniejszej informacji z warstwy wierzchniej analizowanych materiałów ponadto zastosowano technikę dyfrakcji pod stałym kątem padania (SKP) pierwotnej wiązki rentgenowskiej z wykorzystaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym. Dzięki możliwości rejestracji dyfraktogramu przy niskich kątach padania wiązki na powierzchnię próbki, istnieje możliwość otrzymywania dyfraktogramów od cienkich warstw w wyniku zwiększenia objętości materiału biorącego udział w dyfrakcji. Dyfraktogramy powłok gradientowych i wielowarstwowych otrzymano przy różnych kątach padania wiązki pierwotnej. Grubość warstwy, z której otrzymano dyfraktogram, oszacowano na podstawie zależności:

$$\tau = \frac{-\ln 0,95}{\mu} \cdot \sin \alpha$$

gdzie:

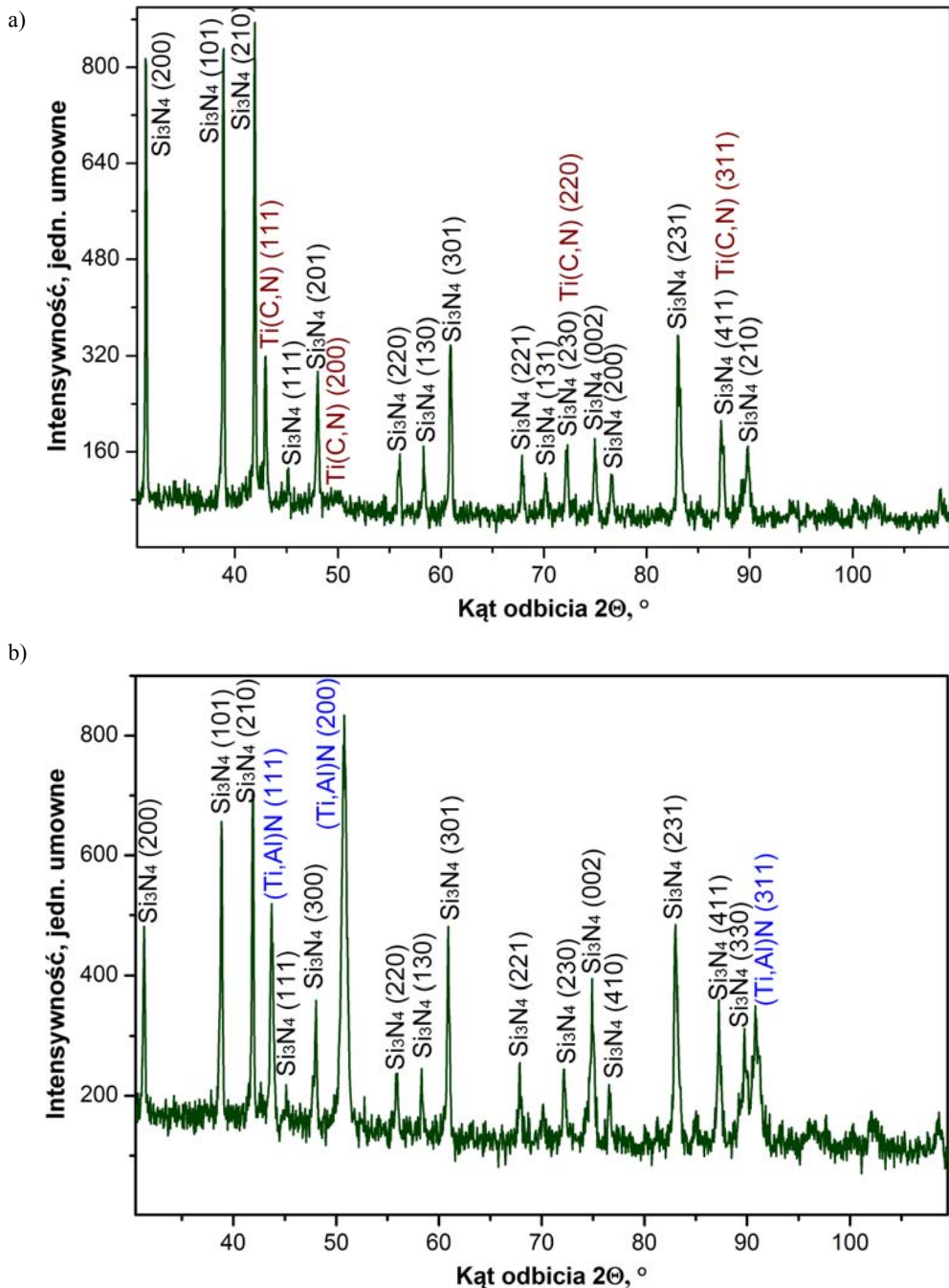
μ – średni liniowy współczynnik absorpcji warstwy, α – kąt padania wiązki pierwotnej.

stwierdzono także występowanie refleksów od fazy Si_3N_4 występującej w materiale podłoża (rys. 4.4). Obecność refleksów od podłoża stwierdzono na wszystkich dyfraktogramach z powłok PVD oraz na dyfraktogramie z powłoki CVD typu $\text{Ti}(\text{C},\text{N})+\text{TiN}$, co spowodowane jest grubością uzyskanych powłok 1,3-5,0 μm , mniejszą od głębokości wnikania promieni rentgenowskich w badany materiał. Na dyfraktogramach rentgenowskich uzyskanych z powłok $\text{Ti}(\text{B},\text{N})$, $(\text{Ti},\text{Zr})\text{N}$, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})+(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ i $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ stwierdzono obecność faz izomorficznych z TiN , gdyż fazy te są wtórnym roztworem stałym na bazie TiN . W przypadku powłok $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ (1) i $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ (2) potwierdzono obecność węglikoazotka tytanu, natomiast w przypadku powłok $(\text{Al},\text{Ti})\text{N}$ i $(\text{Al},\text{Cr})\text{N}$ analiza dyfrakcyjna wykazała obecność fazy AlN o sieci heksagonalnej w obu powłokach oraz faz odpowiednio TiN i CrN .

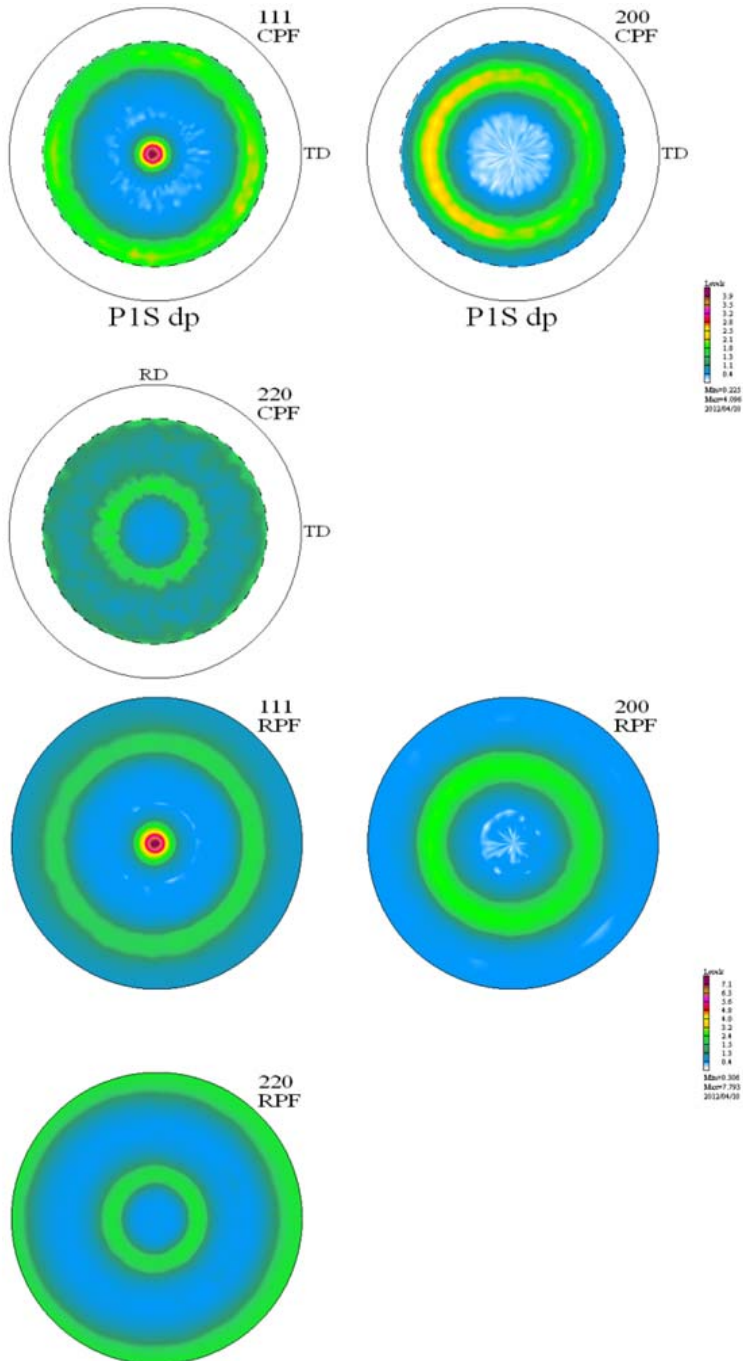
Powłoki uzyskane w łukowym procesie PVD wykazują obecność składowej osiowej tekstury⁵⁾. Koncentryczny rozkład intensywności figur biegunowych, zmieniający się wzdłuż promienia tych figur, potwierdza właśnie obecność składowej osiowej tekstury powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD. Obraz tekstury powłoki $(\text{Ti},\text{B})\text{N}$ uzyskanej w łukowym procesie PVD przedstawiono w postaci figur biegunowych eksperymentalnych oznaczonych jako CPF, kompletnych figur biegunowych obliczonych z FRO oznaczonych jako RPF, (rys. 4.5) oraz FRO (rys. 4.6). Obliczenia udziałów objętościowych składowych tekstury przeprowadzono wykorzystując całkowanie tych składowych w przestrzeni FRO. W przypadku powłok uzyskanych w procesie PVD jakościowa analiza zarejestrowanych pojedynczych figur biegunowych, wskazuje że w powłoce $(\text{Ti},\text{B})\text{N}$ wyróżnioną płaszczyzną wzrostu jest płaszczyzna z rodziny $\{111\}$, a udział wyróżnionej składowej wynosi 45% [88].

W przypadku powłoki $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ uzyskanej w procesie PVD na podłożu z ceramiki sialonowej stwierdzono teksturę $\langle 111 \rangle$, a udział wyróżnionej składowej wynosi 12%. Ze względu na nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki w przypadku powłoki $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ oraz dwuwarstwowych powłok $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}+(\text{Al},\text{Cr})\text{N}$ i $(\text{Al},\text{Cr})\text{N}+(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ przeprowadzono tylko

⁵⁾ Ocenę tekstury badanych powłok przeprowadzono na aparacie rentgenowskim X'Pert PRO firmy Panalytical. W celu określenia rozkładu normalnych do wybranej płaszczyzny oraz wyznaczenia FRO (funkcji rozkładu orientacji) powłok uzyskanych w procesach PVD oraz wysokotemperaturowym CVD, zmierzono figury biegunowe metodą odbiciową z wykorzystaniem koła Eulera o średnicy 187 mm w zakresie kątów nachylenia próbek od zera do 75°. Analizę FRO badanych materiałów przeprowadzono za pomocą procedur dostępnych w programie LaboTex 3.0 z zastosowaniem dyskretnej metody ADC, korzystającej z operatora iteracyjnego [88].

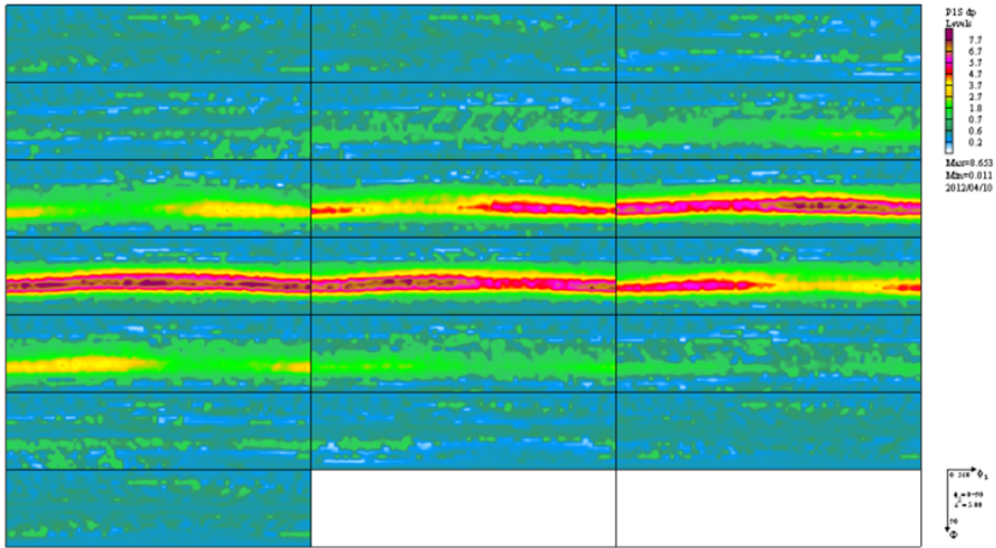


Rysunek 4.4. Dyfraktogramy rentgenowskie powłok: a) $Ti(C,N)$, b) $(Ti,Al)N$, na podłożu z ceramiki sialonowej uzyskany techniką Bragg-Brentano z wykorzystaniem detektora paskowego [87]

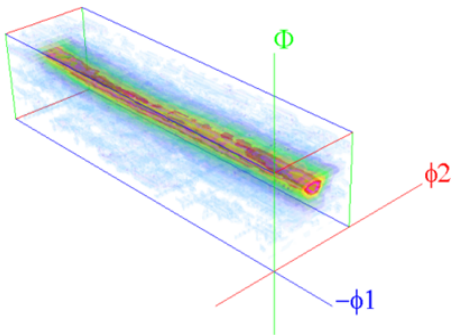


Rysunek 4.5. Figury biegunowe (111), (200) i (220) powłoki (Ti,B)N uzyskanej w procesie PVD na podłożu z ceramiki sialonowej: a) eksperymentalne, b) obliczone z FRO [88]

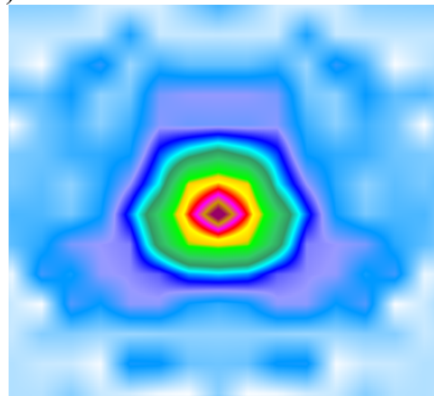
a)



b)

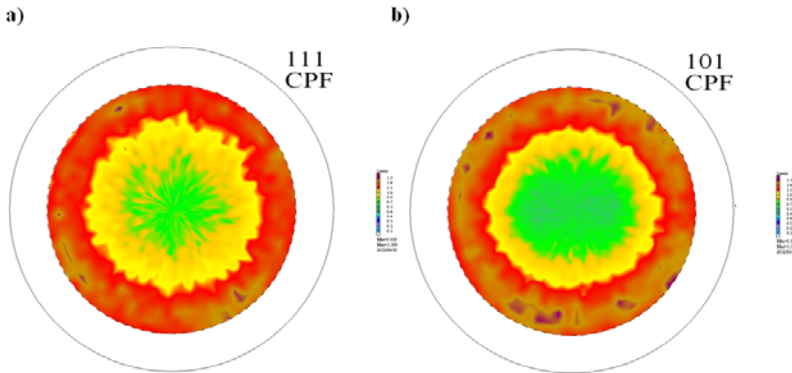


c)



Rysunek 4.6. Funkcja rozkładu orientacji powłoki (Ti,B)N uzyskanej w procesie PVD na podłożu ze ceramiki sialonowej: a) przekrój po φ_2 (dla kolejnych wartości φ_2 : 0, 5, 10...90°), b) widok 3D FRO, c) FRO wyznaczone na podstawie figur biegunowych poddanych symetryzacji (przekrój po φ_1) [88]

jakościową analizę tekstury. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że powłoka (Ti,Al)N oraz dwuwarstwowe powłoki (Ti,Al)N+(Al,Cr)N i (Al,Cr)N+(Ti,Al)N nie wykazują uprzywilejowanej orientacji wzrostu (rys. 4.7) [88].



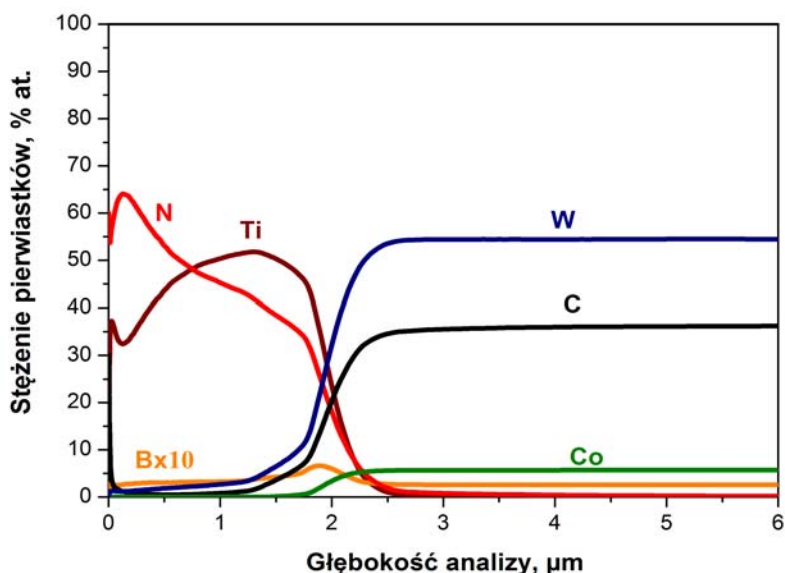
Rysunek 4.7. Figury biegunowe powłoki $(Ti,Al)N+(Al,Cr)N$ uzyskanej w procesie PVD na podłożu ze ceramiki sialonowej: a) warstwa $(Ti,Al)N$ – figura biegunowa (111), b) warstwa $(Al,Cr)N$ – figura biegunowa (101) [88]

Na rysunkach 4.8 do 4.11 przedstawiono zmiany stężenia atomowego składników powłoki w kierunku prostopadłym do jej powierzchni oraz zmiany stężenia w strefie przejściowej pomiędzy powłoką i materiałem podłoża w zależności od liczby naniesionych warstw wykonane w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS-850 QDP firmy Leco Instruments⁶⁾. Stwierdzono prawidłowość rozkładu pierwiastków wchodzących w skład zarówno powłok jak i podłoża. Wszystkie pierwiastki wchodzące w skład badanych powłok występują wyłącznie w obszarze powłok, natomiast w obszarze podłoża występują pierwiastki wchodzące w skład ceramiki. Badania te potwierdzają występowanie odpowiednich pierwiastków w warstwach gradientowych $Ti(B,N)$, $(Ti,Zr)N$, $Ti(C,N)$ (1), $Ti(C,N)$ (2), $(Al,Ti)N$ oraz w powłokach wielowarstwowych $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$, $(Al,Cr)N+(Ti,Al)N$, $Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN$, $Ti(C,N)+TiN$. Przebieg zmian stężenia pierwiastków tworzących powłoki wskazuje na ich gradientową budowę. Istnieje wyraźna zależność zmiany stężenia pierwiastków w powłokach $Ti(B,N)$, $(Ti,Zr)N$, $Ti(C,N)$ (1) i $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$ (rys. 4.8-4.11) od warunków osadzania tych powłok (tabl. 1, rys. 4.1-4.3). Profil przekroju badanych powłok uzyskany w wyniku badań w spektrometrze GDOS wskazuje, iż zgodnie z założeniami zmiana stężenia przepływu gazów reaktywnych N_2 i C_2H_2 oraz zmiana natężenia prądu rozpylania tarcz Ti oraz $TiZr$ w zależności od rodzaju osadzanej powłoki wpływają na gradientową

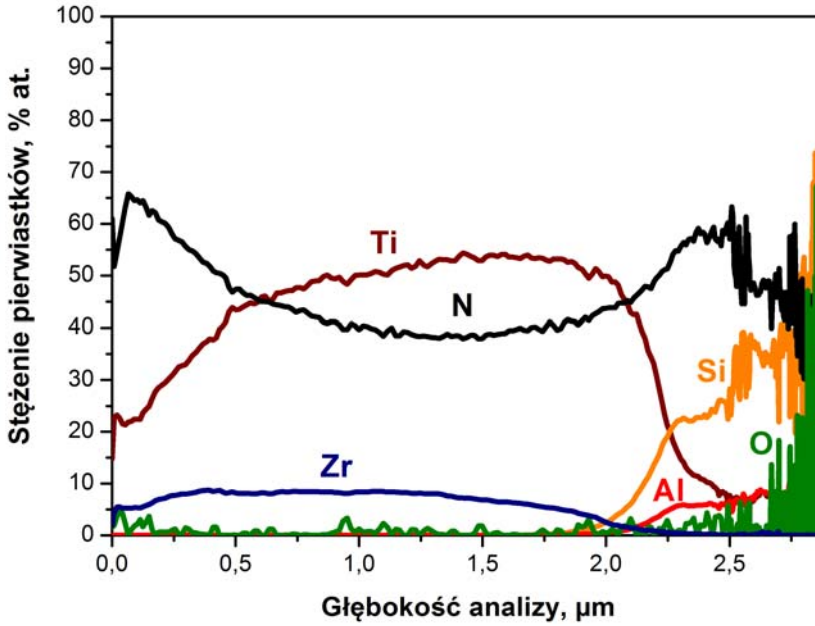
⁶⁾ W urządzeniu tym wykorzystano spektrometr ciąglej równoczesny w układzie Paschen-Runge o ogniskowej 750 mm z holograficzną siatką o 2400 liniach na milimetr. Maksymalna głębokość wykonywanej analizy wynosiła około 30 μm . Badania te umożliwiają jedynie ocenę różnic jakościowych składu chemicznego w wybranym mikroobszarze każdej próbki.

zmianę stężenia pierwiastków wchodzących w skład powłoki. Charakter zmian stężeń składników w wielowarstwowych powłokach uzyskanych w procesie PVD typu $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$, $(Al,Cr)N+(Ti,Al)N$ oraz w powłokach uzyskanych w procesie CVD $Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN$ $Ti(C,N)+TiN$ wskazuje na ich warstwową budowę. W obu przypadkach w warstwie wewnętrznej występuje tytan, azot i węgiel natomiast w warstwie zewnętrznej odpowiednio tytan, aluminium i azot oraz tytan i azot [87, 88].

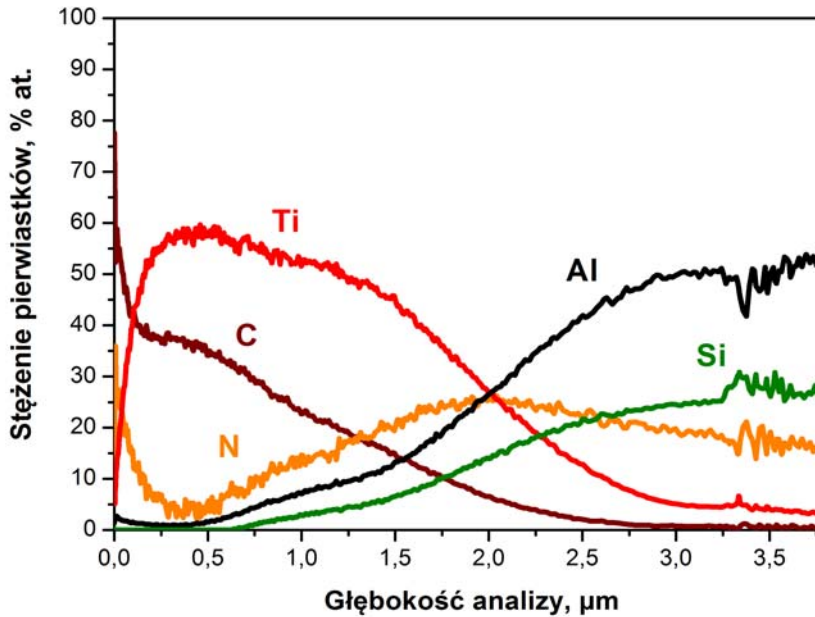
W wyniku analizy GDOS stwierdzono, że w strefie połączenia od powierzchni powłok następuje zwiększenie stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża przy równoczesnym spadku stężenia pierwiastków wchodzących w skład powłoki. Fakt ten może być powiązany z istnieniem wąskiej strefy przejściowej o charakterze dyfuzyjnym pomiędzy materiałem podłoża, a powłoką, jak już zasugerowano we wcześniejszych pracach [14, 69, 112, 113], chociaż nie można wykluczyć równoczesnej możliwości niejednorodnego odparowania materiału z powierzchni próbek w trakcie badania w spektrometrze wyładowania jarzeniowego. Istnienie warstwy przejściowej należy również wiązać ze zwiększeniem desorpcji powierzchni podłoża i powstawaniem defektów w podłożu oraz mieszaniem się pierwiastków w strefie połączenia w wyniku oddziaływania jonów o dużej energii. Istnienie dyfuzyjnych stref przejściowych sprzyja dobrej przyczepności powłok do podłoża.



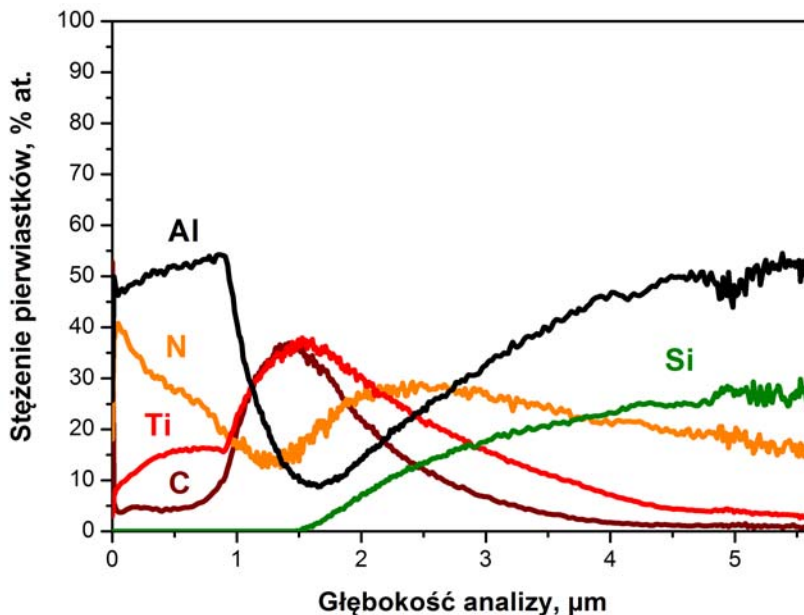
Rysunek 4.8. Zmiany stężenia składników powłoki $Ti(B,N)$ oraz materiału podłoża z węglków spiekanych $WC+Co$ analizowanych w spektrometrze GDOS [87]



Rysunek 4.9. Zmiany stężenia składników powłoki (Ti,Zr)N oraz materiału podłoża z ceramiki sialonowej analizowanych w spektrometrze GDOS [88]



Rysunek 4.10. Zmiany stężenia składników powłoki Ti(C,N) (1) oraz materiału podłoża z ceramiki sialonowej analizowanych w spektrometrze GDOS [88]



Rysunek 4.11. Zmiany stężenia składników powłoki $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$ oraz materiału podłoża z ceramiki sialonowej analizowanych w spektrometrze GDOS [88]

4.3. Struktura wieloskładnikowych powłok na węglkach spiekanych oraz ceramice azotkowej i sialonowej

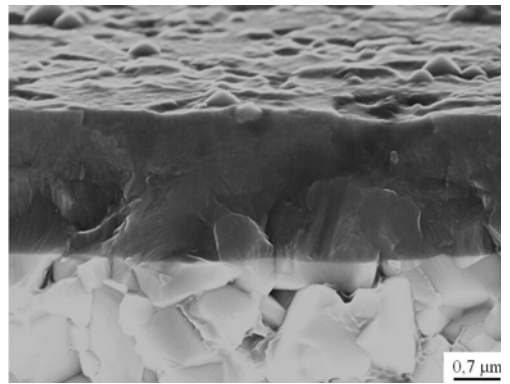
Na podstawie badań fraktograficznych wykonanych w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 firmy Zeiss⁷⁾. Stwierdzono, że uzyskane powłoki PVD i CVD są równomiernie nałożone oraz szczelnie przylegają do badanych podłoży (rys. 4.12-4.16). Poszczególne warstwy w systemach powłok wielowarstwowych $Ti(C,N)+(Ti,Al)N$, $(Ti,Al)N+(Al,Cr)N$, $(Al,Cr)N+(Ti,Al)N$, $TiN+multiTiAlSiN+TiN$, $TiN+TiAlSiN+TiN$, $TiN+TiAlSiN+AlSiTiN$, $Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN$ i $Ti(C,N)+TiN$ wykazują zwartą budowę bez rozwarstwień i defektów i szczelnie przylegają do siebie. W przypadku powłoki $TiN+multiTiAlSiN+TiN$ między

⁷⁾ Do uzyskania obrazów badanych próbek wykorzystano detekcję elektronów wtórnych (j. ang. *Secondary Electrons* – SE) oraz wstecznie rozproszonych (j. ang. *Backscattered Electron* – BSE), napięcie przyspieszające 5-20 kV, przy maksymalnym powiększeniu 60000 razy. Kruche przełomy przygotowano do obserwacji poprzez nacięcie karbów na płytkach pokrytych badanymi powłokami i przed łamaniem oziębiano w ciekłym azocie.

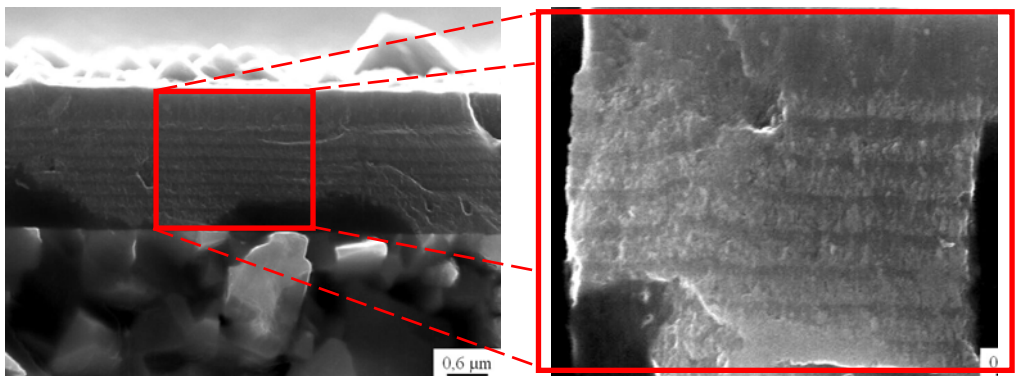
warstwami TiN o grubości 0,8-1,2 μm występuje około 150 nanowarstw złożonego azotku (Ti,Al,Si)N o grubości całkowitej od 2 do 2,2 μm (rys. 4.15a). Powłoka (Al,Cr)N również wykazuje budowę warstwową (rys. 4.14) typową dla powłok wieloskładnikowych, uzyskiwanych w wyniku stosowania oddzielnych źródeł par metali Cr i Al. Badania fraktograficzne węglików spiekanych i ceramiki narzędziowej z naniesionymi powłokami metodą PVD i CVD nie wykazują rozwarstwienia przelomu wzdłuż powierzchni podziału między powłoką a podłożem, co również wskazuje na dobre przyleganie uzyskanych powłok do podłoża [86-88].



Rysunek 4.12. Powierzchnia przelomu powłoki (Ti,Zr)N naniesionej na węglkach spiekanych [87]



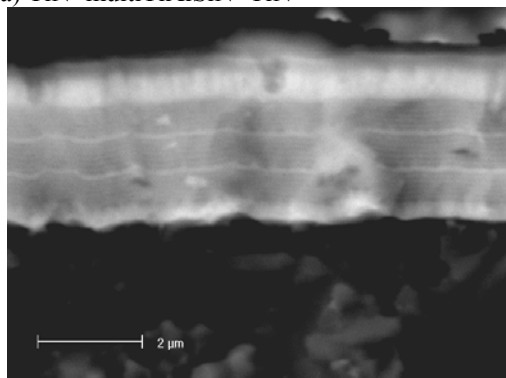
Rysunek 4.13. Powierzchnia przelomu powłoki Ti(C,N) (1) naniesionej na węglkach spiekanych [87]



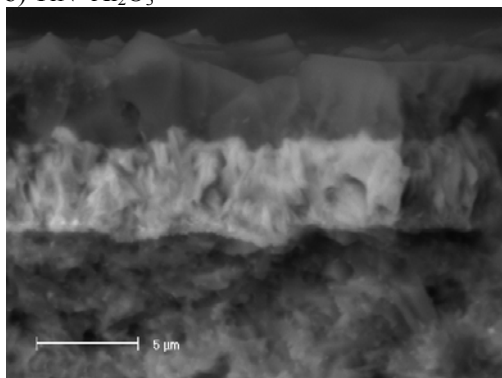
Rysunek 4.14. Powierzchnia przelomu powłoki (Al,Cr)N naniesionej na węglkach spiekanych

Powłoki wielowarstwowe typu $Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN$ i $Ti(C,N)+TiN$ uzyskane metodą CVD w strefie międzyfazowej powłoka-podłoże posiadają cieką warstwę drobnoziarnistej fazy TiC , co zostało potwierdzone metodami dyfrakcji rentgenowskiej i opisane w dalszej części niniejszej książki. Ponadto warstwa $Ti(C,N)$ w powłokach CVD charakteryzuje się strukturą zmieniającą się w sposób gradientowy, przechodząc stopniowo od drobnoziarnistej przy podłożu do struktury kolumnowej. Warstwa Al_2O_3 wykazuje natomiast budowę zbliżoną do kolumnowej. Wierzchnia warstwa TiN w powłokach CVD jest bardzo cienka co uniemożliwia określenie jej struktury. W przypadku powłok dwuwarstwowych $Ti(C,N)+TiN$ oraz $TiC+TiN$ otrzymanych na ceramice Si_3N_4 również wyraźna jest struktura kolumnowa poszczególnych warstw (rys. 4.16) [86, 87].

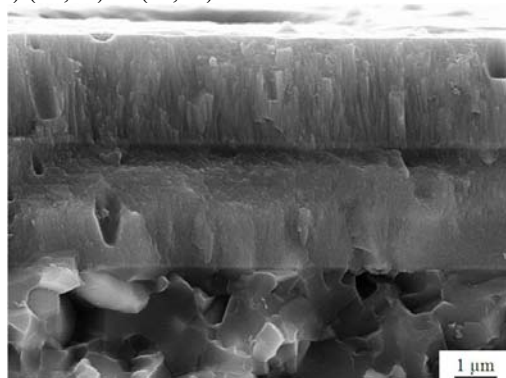
a) $TiN+multiTiAlSiN+TiN$



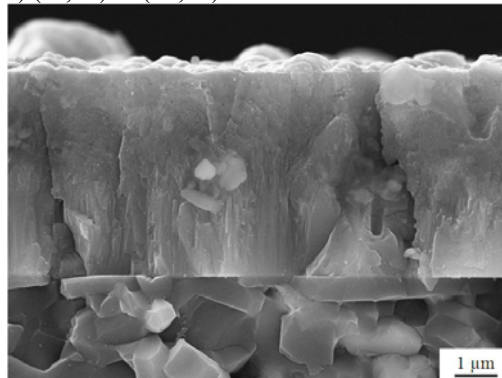
b) $TiN+Al_2O_3$



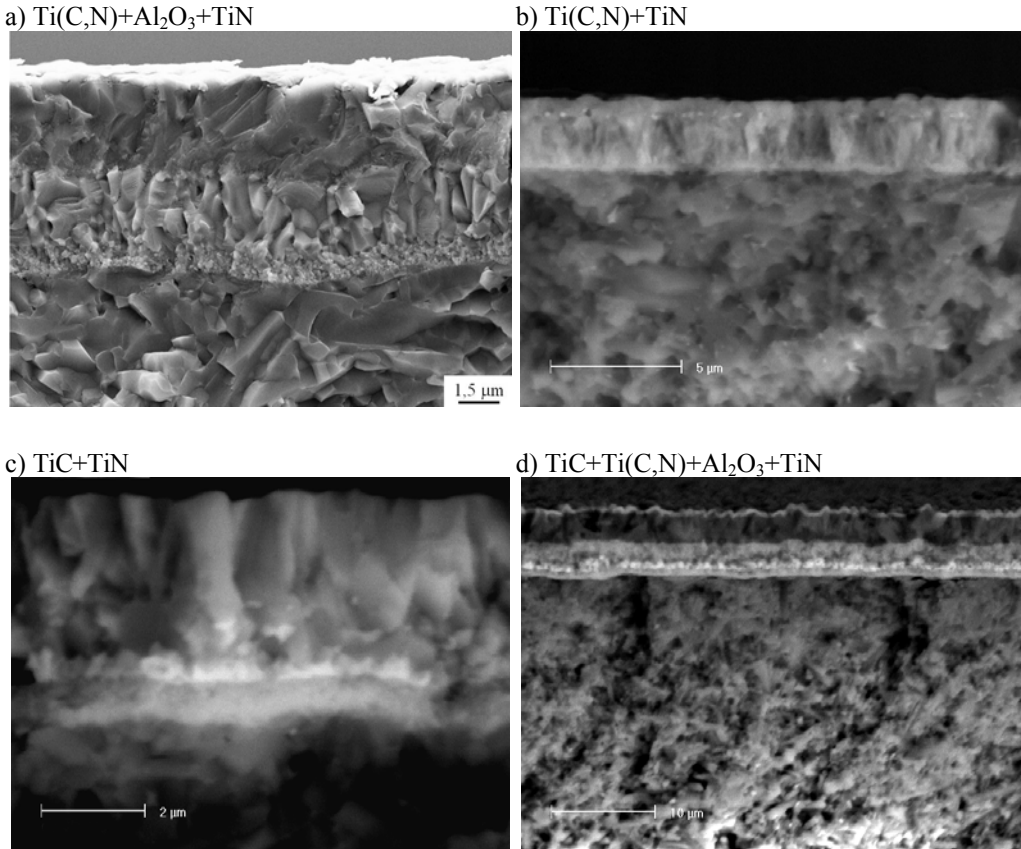
c) $(Al,Cr)N+(Ti,Al)N$



d) $(Ti,Al)N+(Al,Cr)N$



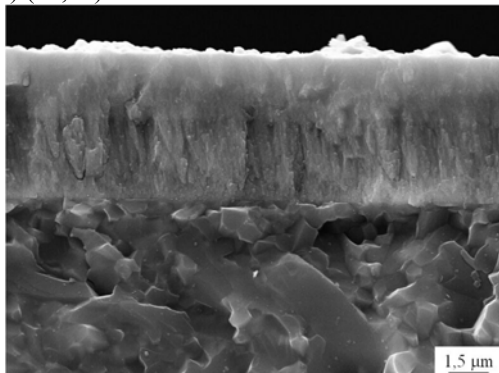
Rysunek 4.15. Powierzchnia przelomu narzędziowej ceramiki azotkowej Si_3N_4 z powłokami [86-88]



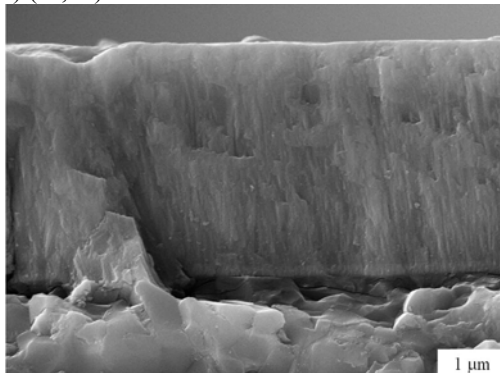
Rysunek 4.16. Powierzchnia przelomu narzędziowej ceramiki z powłokami [86-88]

Na podstawie obserwacji przelomów powłok PVD ustalono również, że powłoki Ti(C,N) (1), (Al,Ti)N, (Ti,Al)N, Ti(C,N) (2), (Ti,Al)N+(Al,Cr)N, (Al,Cr)N+(Ti,Al)N oraz (Al,Cr)N uzyskane metodami PVD wykazują strukturę, którą zakwalifikowano do strefy T wg modelu Thorntona [168]. Powłoki Ti(B,N), (Ti,Zr)N wykazują natomiast strukturę o grubszych ziarnach kolumnowych (strefa II wg modelu Thorntona [168]). W przypadku powłoki Ti(C,N)+(Ti,Al)N, warstwa Ti(C,N) leżąca bliżej podłoża i obejmująca 2/3 grubości całej powłoki nie wykazuje budowy kolumnowej, a raczej budowę drobnoziarnistą odpowiadającą strefie T wg modelu Thorntona [168]. Warstwa (Ti,Al)N wykazuje natomiast zwartą budowę kolumnową, której strukturę zakwalifikowano do strefy przejściowej między strefą T, a strefą II wg modelu Thorntona [168] (rys. 4.17).

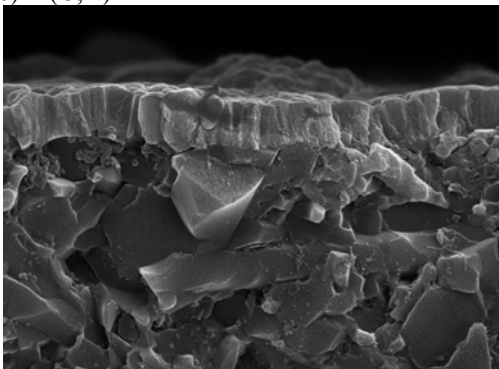
a) (Al,Cr)N



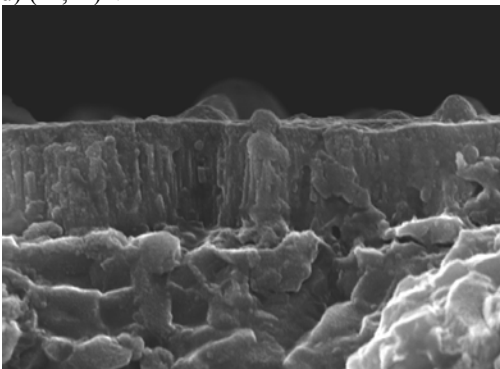
b) (Ti,Al)N



c) Ti(C,N)

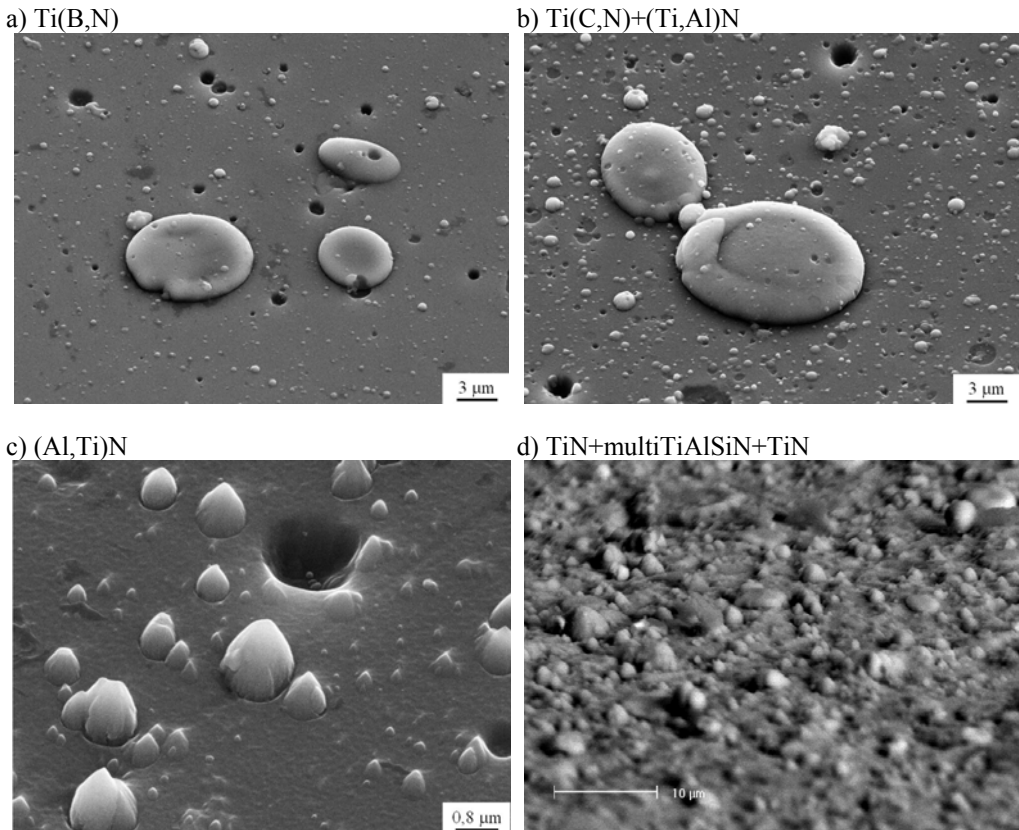


d) (Ti,Zr)N



Rysunek 4.17. Powierzchnia przelomu narzędziowej ceramiki z powłokami [87, 88]

Morfologia powierzchni powłok wytworzonych techniką PVD cechuje się dużą niejednorodnością związaną z występowaniem licznych mikrocząstek w kształcie kropli. Występowanie tych defektów morfologicznych związane jest z istotą procesu katodowego odparowania łukiem elektrycznym. Obserwowane w SEM zakrzepłe krople są wyraźnie zróżnicowane pod względem wielkości oraz kształtu. Rozmiary tych cząstek zawierają się w zakresie od dziesiątych części mikrometra do kilkunastu mikrometrów. Niektóre cząstki przyjmują kształty regularne, lekko spłaszczone, co może świadczyć o dużej energii kinetycznej kropli rozbijających się o stosunkowo zimne podłoże. Występują także zakrzepłe krople o kształtach nieregularnych oraz aglomeraty utworzone z kilku połączonych cząstek. Stwierdzono również występowanie zagłębień, które najprawdopodobniej tworzą się w wyniku wypadania zakrzepłych kropli po



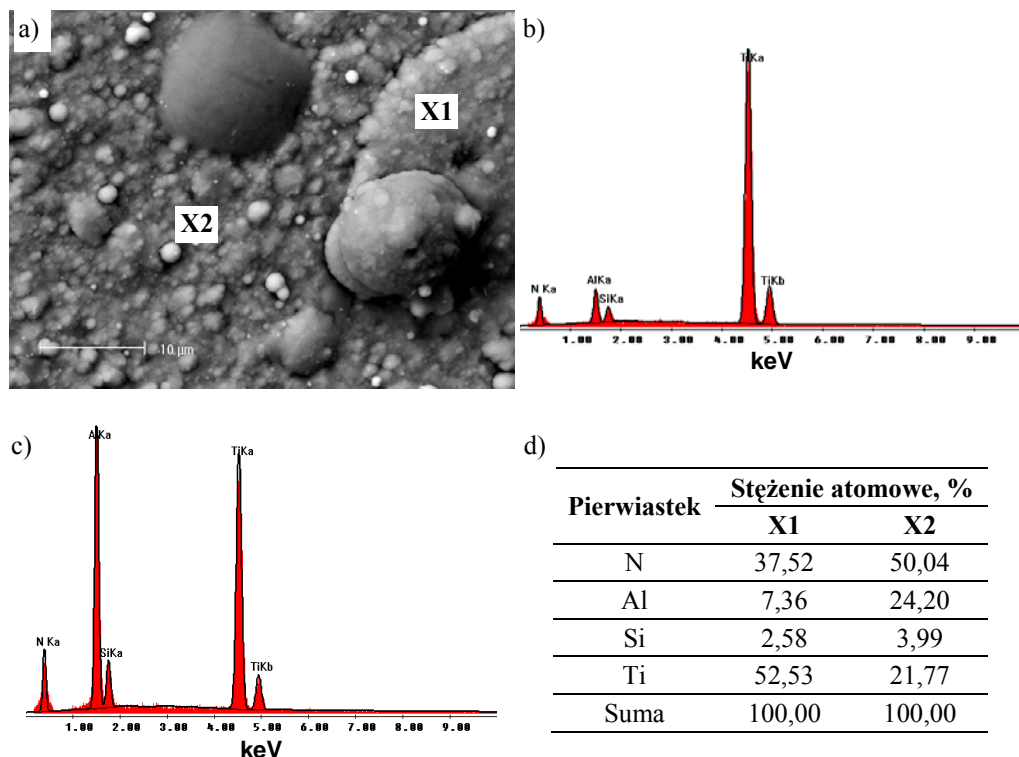
Rysunek 4.18. Topografia powierzchni powłok PVD naniesionych na ceramice narzędziowej [86, 87]

zakończeniu procesu PVD. Zagłębienia świadczące o wypadnięciu niektórych mikrocząstek często nie sięgają do podłoża (rys. 4.18) [87].

Badania składu chemicznego cząstek wykonane przy użyciu spektrometru dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS⁸⁾ (j. ang. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) wskazują, że powstają one z czystego tytanu, wybitego z tarczy tytanowej, który osadza się i krzepnie na powierzchni podłoża (rys. 4.19).

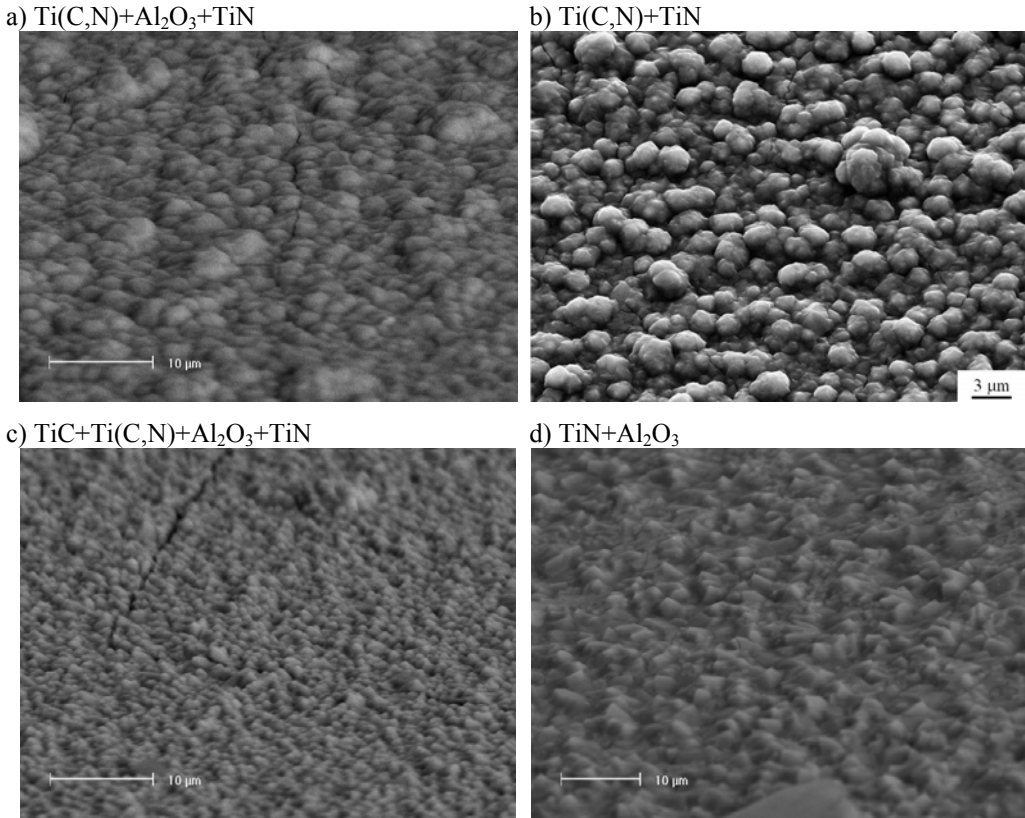
Powłoki z zewnętrzną warstwą TiN naniesione metodą CVD na podłożu z węglików spiekanych oraz narzędziowej ceramiki azotkowej Si₃N₄ i sialonowej, wykazują niejednorodność

⁸⁾ Spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS LINK ISIS firmy Oxford jest na wyposażeniu elektronowego mikroskopu skaningowego Zeiss Supra 35 i wykorzystano go przy napięciu przyspieszającym 20 kV.



Rysunek 4.19. a) Topografia powierzchni oraz wykresy energii promieniowania rentgenowskiego z mikroobszarów powierzchni powłoki $TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN$ naniesionej na podłoże z ceramiki azotkowej Si_3N_4 , b) obszar X1, c) obszar X2, d) wyniki ilościowej analizy składu chemicznego obszarów X1 i X2 [86]

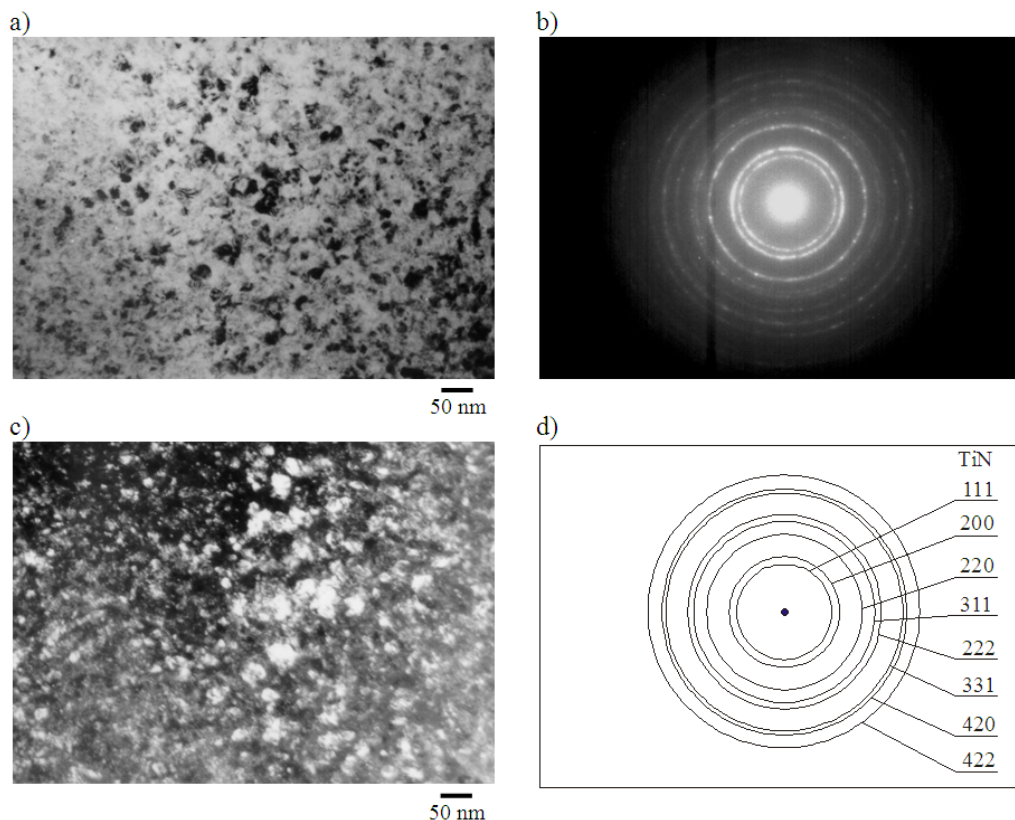
morfologii powierzchni związanej z występowaniem licznych porów i sieci mikroszczelin, które są charakterystyczne dla tego typu procesu. W przypadku powłok $Ti(C,N)+TiN$ oraz $TiC+TiN$ można zauważyć na ich powierzchni pojedyncze niewielkie mikrocząstki w kształcie kulistym. Natomiast kiedy na powierzchni powłoki jest warstwa Al_2O_3 , ewentualnie ta warstwa jest w strefie podpowierzchniowej (górną warstwą TiN bardzo cienką) to cząstki mają kształt szpilkowy lub kanciasty. Na powierzchniach powłok $Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN$ i $TiC+Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN$, w porównaniu z innymi powłokami CVD, sieć mikroszczelin jest bardzo rozwinięta. Odmienną topografią powierzchni cechuje się powłoka CVD z zewnętrzną warstwą Al_2O_3 , o barwie czarnej. Powierzchnia tej powłoki charakteryzuje się dużą niejednorodnością, chropowatością o ostrych zadartych cząstkach (rys. 4.20) [86].



Rysunek 4.20. Topografia powierzchni powłok CVD naniesionych na ceramice narzędziowej [86, 87]

Powłoki (Al,Ti)N oraz TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN naniesione w procesie katodowego odparowania łukowego CAE wykazują strukturę nanokrystaliczną, co potwierdzono badaniami w transmisyjnym mikroskopie elektronowym⁹⁾. Badania cienkich folii z powłoki TiN+multiTiAlSiN+TiN potwierdzają obecność powłoki zawierającej fazy typu TiN, którą zgodnie z przyjętymi założeniami naniesiono na podłoże z ceramiki narzędziowej na bazie

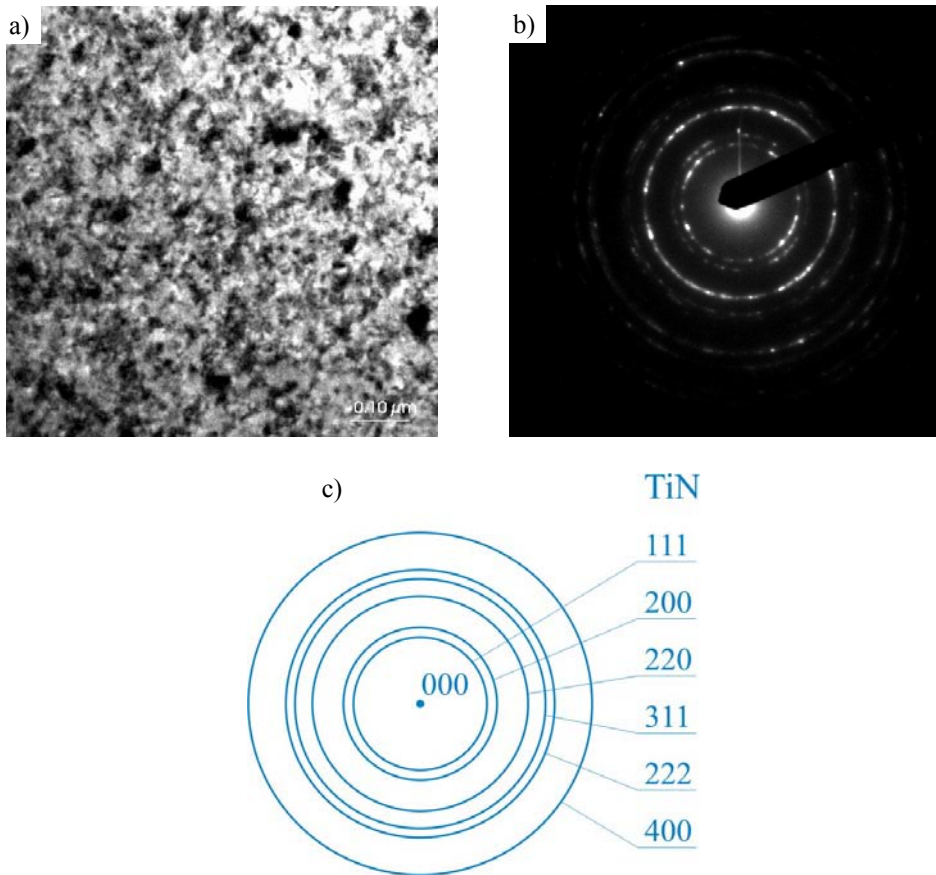
⁹⁾ Obserwacje struktury cienkich folii oraz badania dyfrakcyjne wykonano w transmisyjnym mikroskopie elektronowym JEM 3010 UHL firmy JEOL przy napięciu przyspieszającym 300 kV i maksymalnym powiększeniu 250 000 razy. Dyfraktogramy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego rozwiązywano z wykorzystaniem programu komputerowego „EldyP”. Cienkie folie wykonano w przekroju wzdłużnym, wycinając z próbek litych płytki o grubości około 0,4 mm, z których następnie wycięto krążki o średnicy 3 mm przy wykorzystaniu drążarki ultradźwiękowej. Krążki takie następnie szlifowano mechanicznie do grubości około 80 μm oraz szlifowano rowek o głębokości około 75 μm. Ostatecznie preparaty poddano ścienianiu jonowemu w urządzeniu firmy Gatan.



Rysunek 4.21. Struktura powłoki $TiN+multiTiAlSiN+TiN$; cienka folia równoległa do powierzchni warstwy, a) obraz w polu jasnym, b) dyfrakcja z obszaru jak na rysunku a, c) obraz w polu ciemnym z refleksu 111 TiN, d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b [86, 96]

Si_3N_4 . Ze względu na izomorficzność faz TiN oraz TiAlSiN niemożliwe jest rozróżnienie dyfrakcyjne każdej z tych faz. Struktura powłok $TiN+multiTiAlSiN+TiN$, przedstawiona na rysunku 4.21, cechuje się drobnoziarnistością (o czym świadczą m.in. wyraźne pierścienie refleksów na obrazach dyfrakcyjnych), a wielkość cząstek fazy TiN o sieci regularnej nie przekracza 50 nm [86, 87].

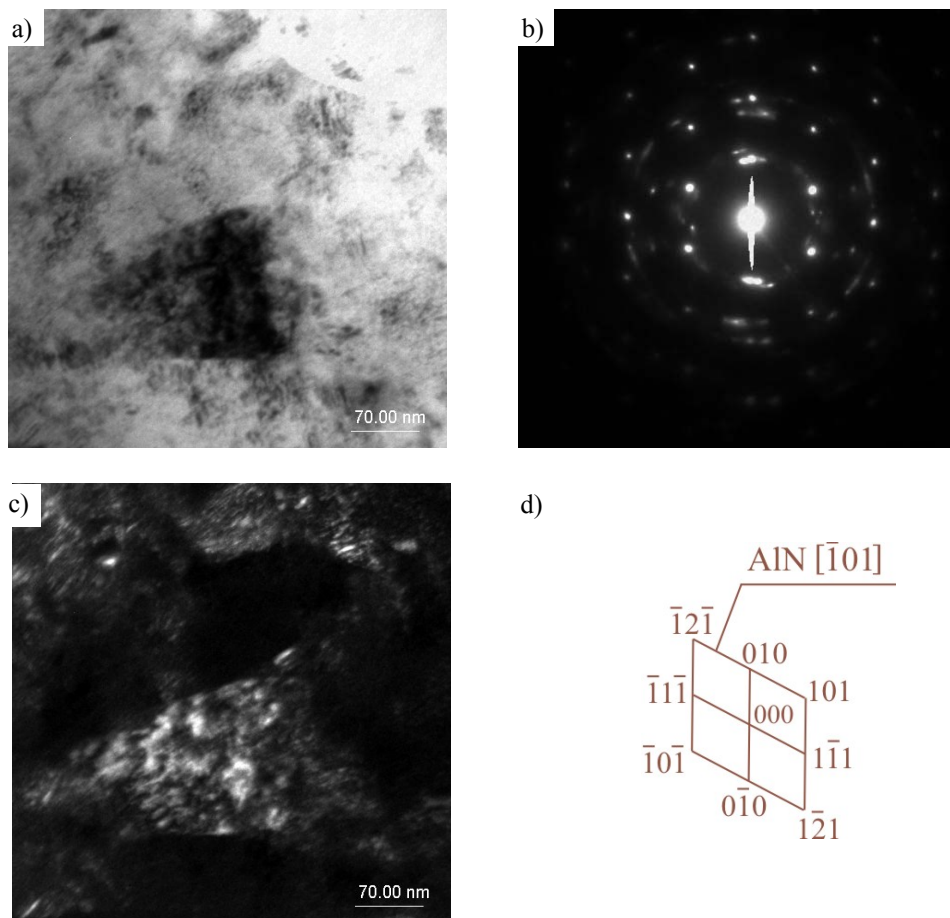
Analogicznie w przypadku badania cienkich folii z powłoki Ti(B,N), potwierdzono obecność fazy typu TiN o sieci regularnej należącej do grupy przestrzennej $Fm\bar{3}m$ (rys. 4.22), co jest w pełni zgodne z założeniami. Należy podkreślić iż izomorficzność faz TiN oraz Ti(B,N) uniemożliwia ich dyfrakcyjne rozróżnienie. Także na podstawie badań cienkich folii



Rysunek 4.22. *Struktura powłoki Ti(B,N) naniesionej na sialonowej ceramice narzędziowej; cienka folia równoległa do powierzchni warstwy, a) obraz w polu jasnym, b) dyfrakcja z obszaru jak na rysunku a, c) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b [87,89]*

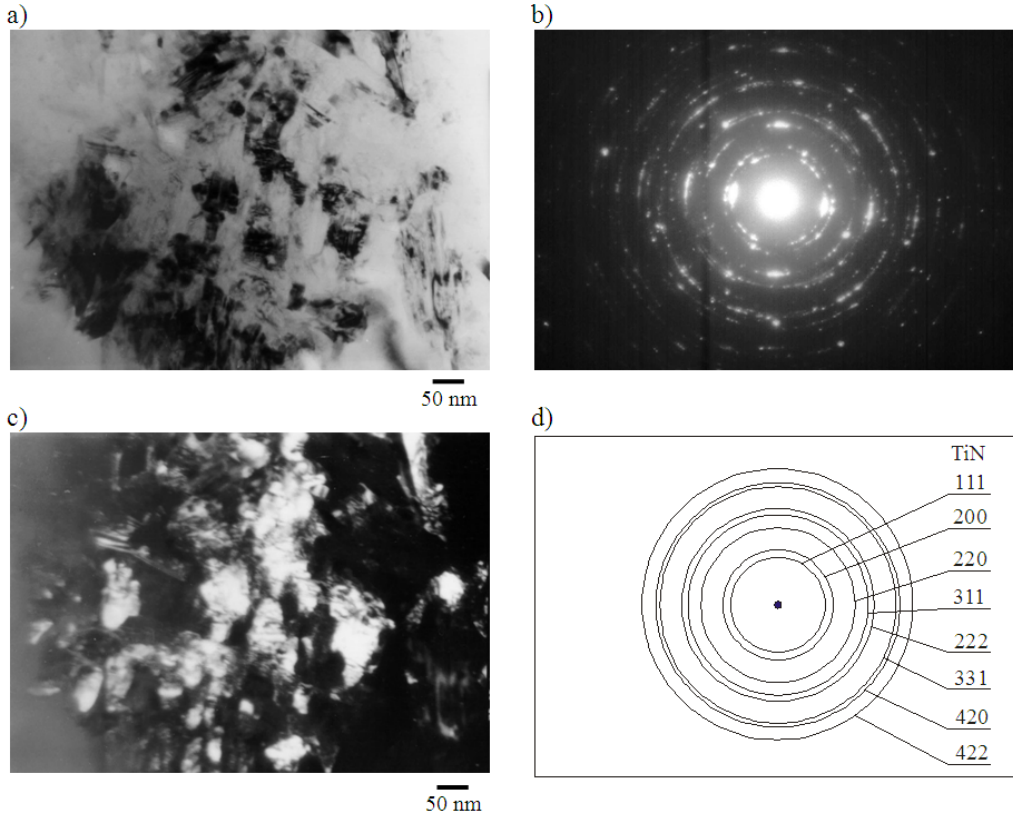
z powłoki (Al,Ti)N stwierdzono, iż powłoka ta zawiera fazy AlN o sieci heksagonalnej (grupa przestrzenna $P6_3mc$) oraz TiN (rys. 4.23). Wszystkie obserwowane struktury powłok charakteryzują się dużą drobnociarnością [87].

Badania cienkich folii z powłoki TiN+Al₂O₃ (CVD) potwierdzają również, że zgodnie z przyjętymi założeniami naniesiono na podłoże z narzędziowej ceramiki azotkowej powłoki zawierające fazy typu TiN i Al₂O₃. Struktura TiN, w cienkiej folii równoległej do powierzchni badanej powłoki, charakteryzuje się drobnociarnością, co potwierdzają m.in. na obrazach dyfrakcyjnych pierścienie refleksów pochodzące od drobnokrystalicznych faz (rys. 4.24) [86].



Rysunek 4.23. Struktura powłoki $(Al,Ti)N$ naniesionej na sialonowej ceramice narzędziowej; cienka folia równoległa do powierzchni warstwy a) obraz w polu jasnym, b) dyfrakcja z obszaru jak na rysunku a, c) obraz w polu ciemnym z refleksu $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ AlN, d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b [87, 89]

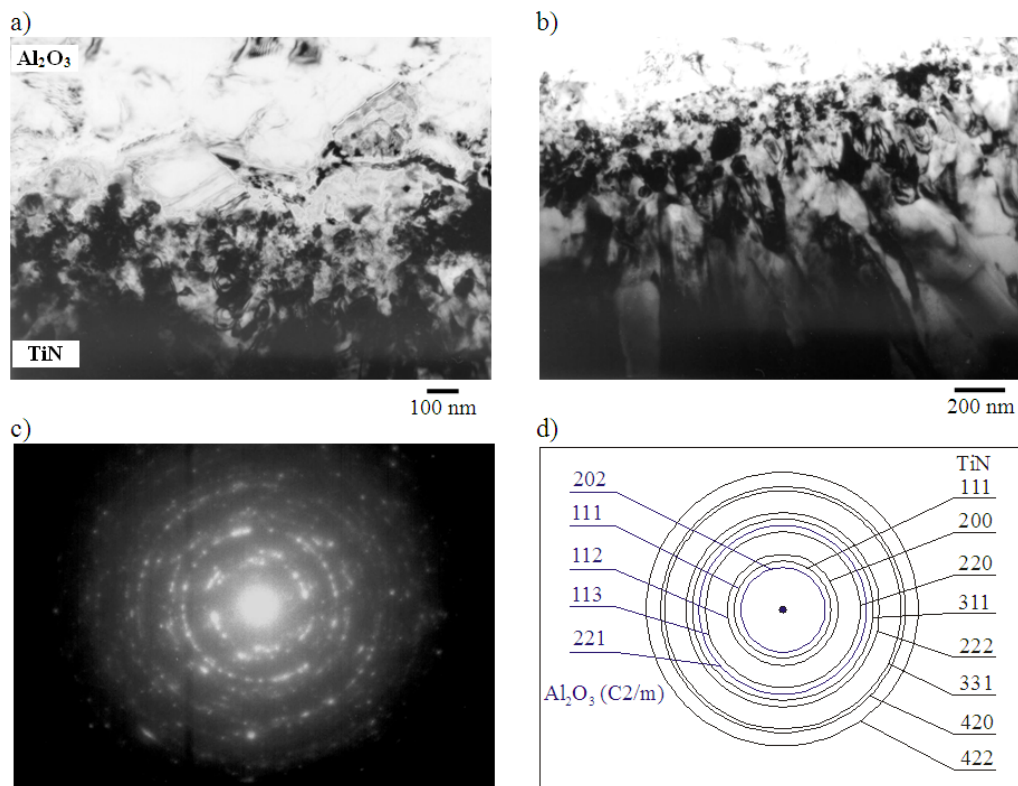
Bardzo ważną rolę w tych układach powłok odgrywają strefy przejściowe pomiędzy podłożem a powłoką i pomiędzy poszczególnymi warstwami. Występowanie takich stref w powłokach $TiN+Al_2O_3$ oraz $TiN+Al_2O_3+TiN+Al_2O_3+TiN$ stwierdzono na podstawie badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym cienkich folii wykonanych z przekroju poprzecznego warstwy wierzchniej. Strefy przejściowe sprzyjają dobrej przyczepności pomiędzy poszczególnymi warstwami oraz podłożem [86].



Rysunek 4.24. Struktura powłoki $TiN+Al_2O_3$; cienka folia równoległa do powierzchni warstwy (TEM), a) obraz w polu jasnym, b) dyfrakcja z obszaru jak na rysunku a, c) obraz w polu ciemnym z refleksu 111 TiN, d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b [93]

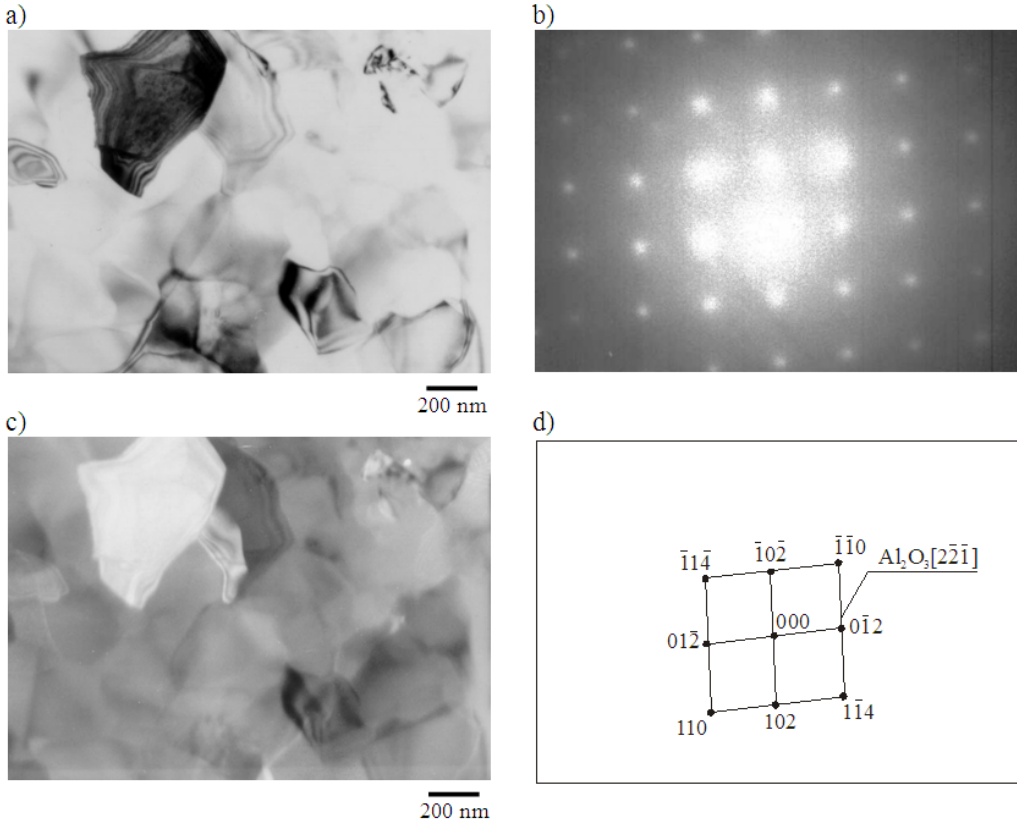
Wyniki badań cienkiej folii z przekroju poprzecznego powłoki $TiN+Al_2O_3$ wykazują, że warstwa TiN ma budowę kolumnową, natomiast warstwa Al_2O_3 – strukturę gruboziarnistą. Pomiędzy warstwami TiN i Al_2O_3 istnieje strefa przejściowa, w której znajdują się drobne ziarna tych dwóch faz. W strefie tej stwierdzono również występowanie nielicznych drobnoziarnistych ziarn Al_2O_3 o strukturze jednoskośnej, w przeciwieństwie do typowej struktury fazy Al_2O_3 o sieci romboedrycznej, która występuje poza tym obszarem granicznym w całej szerokości warstwy (rys. 4.25) [86].

Badania cienkich folii wykonanych zarówno równoległe jak i prostopadłe do powierzchni badanej powłoki $TiN+Al_2O_3+TiN+Al_2O_3+TiN$ potwierdzają, że naniesiono na podłoże z narzędziowej ceramiki azotkowej powłokę zawierającą fazy typu TiN i Al_2O_3 . Struktura warstwy

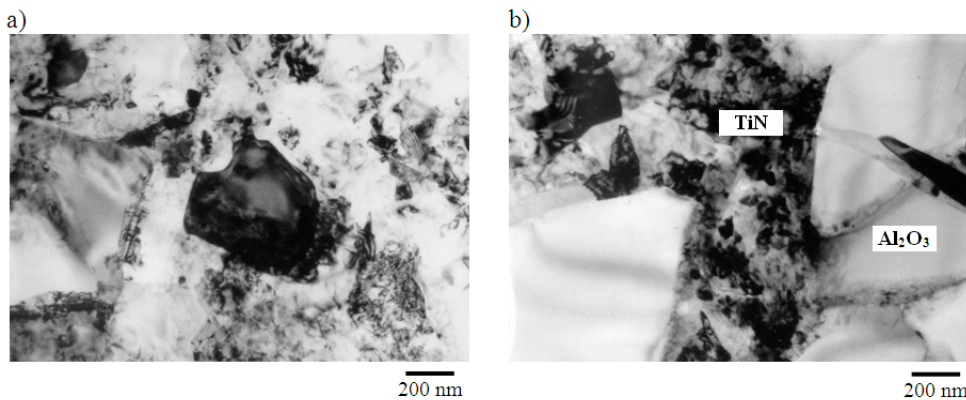


Rysunek 4.25. Struktura powłoki TiN+Al₂O₃; cienka folia z przekroju poprzecznego do powierzchni warstwy; a) obraz w polu jasnym, b) dyfrakcja z obszaru jak na rysunku a, c) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b [95]

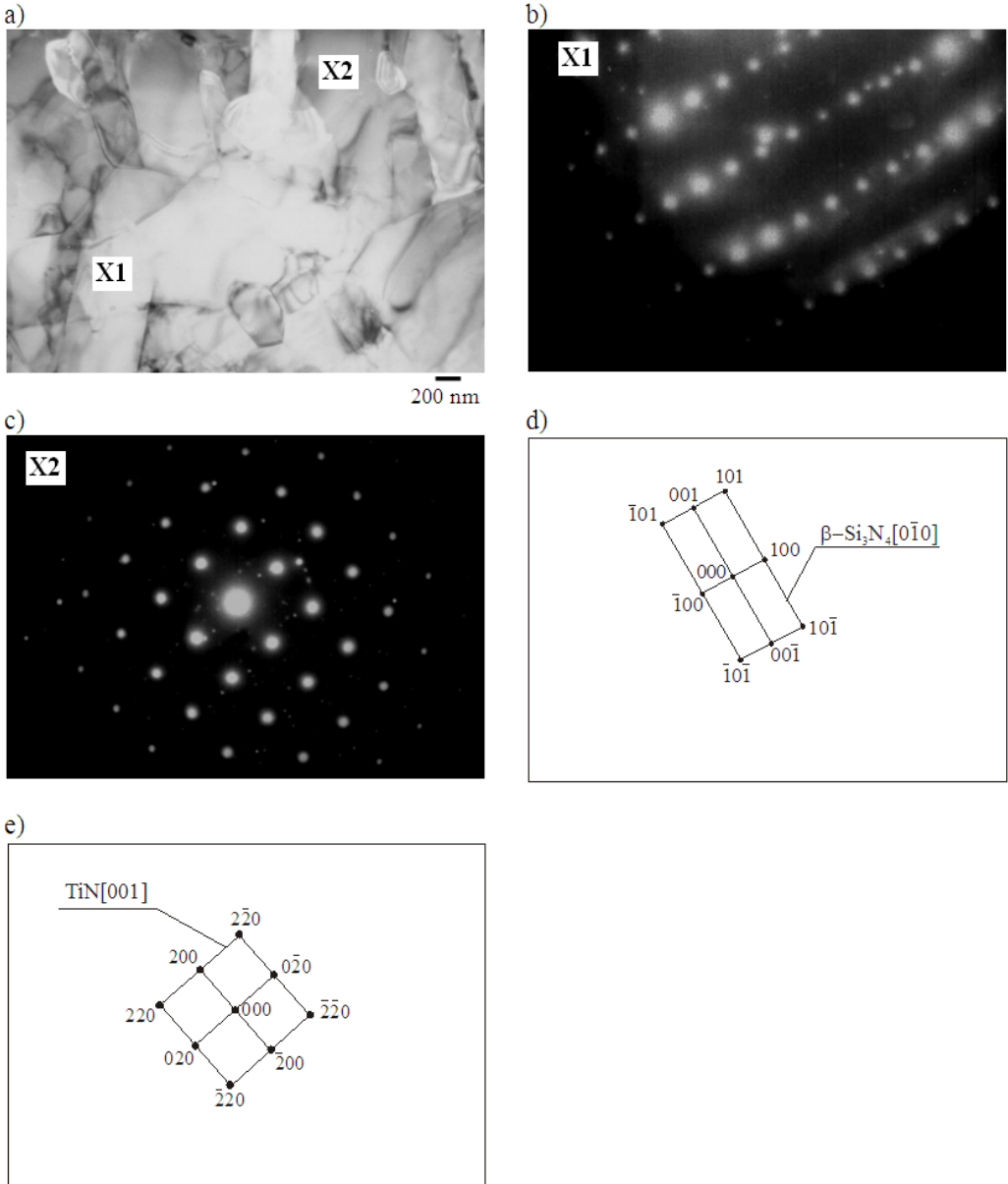
Al₂O₃ o sieci romboedrycznej, w przekroju równoległym charakteryzuje się drobnoziarnistością i wielkością ziarn nieprzekraczającą 500 nm (rys. 4.26). W tymże przekroju cienkich folii, pomiędzy ziarnami fazy Al₂O₃, widoczna jest również drobnokrystaliczna struktura fazy TiN o sieci regularnej (rys. 4.27). Analiza cienkich folii wykonanych w przekroju poprzecznym badanej powłoki pozwala zbadać strukturę granicy rozdziału (strefę przejściową podłoże-powłoka) pomiędzy podłożem tworzonym przez fazę β-Si₃N₄ o sieci heksagonalnej a warstwą TiN o sieci regularnej (rys. 4.28). Warstwa TiN składa się z równo ułożonych ziarn w postaci podłużnych kolumn, których maksymalna szerokość wynosi około 500 nm (rys. 4.29). Warstwa Al₂O₃ o sieci romboedrycznej, w przekroju poprzecznym badanej powłoki TiN+Al₂O₃+TiN+Al₂O₃+TiN, wykazuje strukturę zbliżoną do kolumnowej (rys. 4.30) [86].



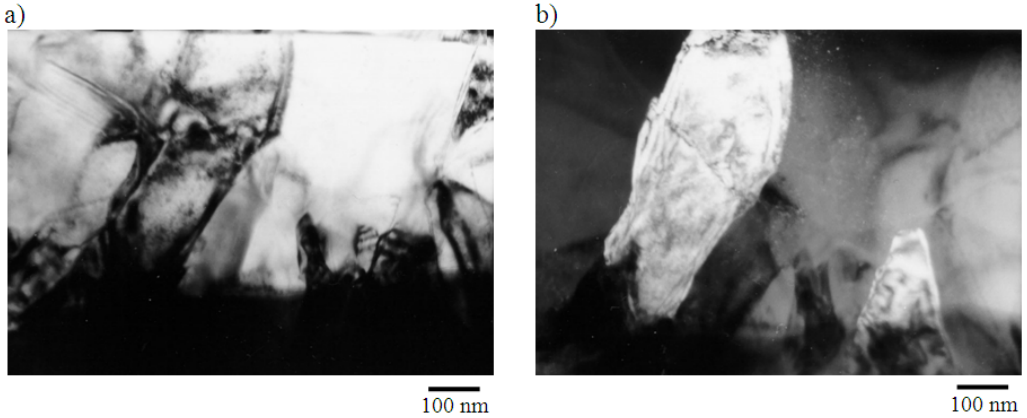
Rysunek 4.26. Struktura powłoki $TiN+Al_2O_3+TiN+Al_2O_3+TiN$ – warstwa Al_2O_3 ; cienka folia równoległa do powierzchni warstwy (TEM), a) obraz w polu jasnym, b) dyfrakcja z obszaru jak na rysunku a, c) obraz w polu ciemnym z refleksu $01\bar{2}$ Al_2O_3 , d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b [93]



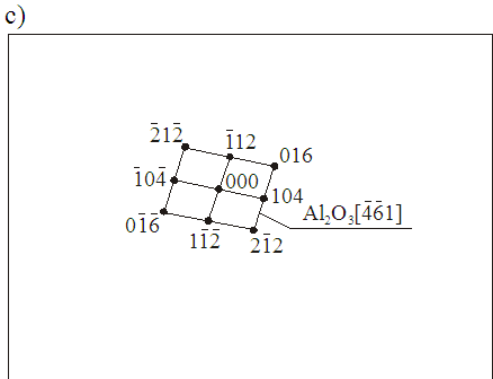
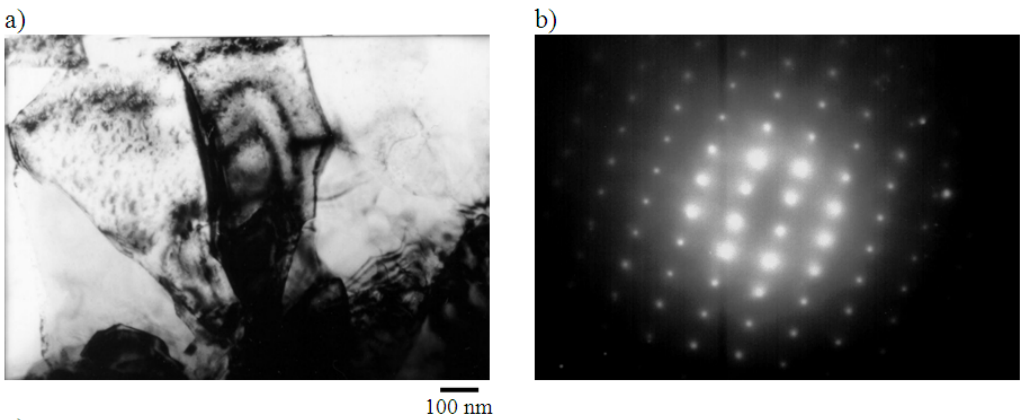
Rysunek 4.27. Struktura powłoki $TiN+Al_2O_3+TiN+Al_2O_3+TiN$ – warstwa Al_2O_3+TiN ; cienka folia równoległa do powierzchni warstwy (TEM) [86]



Rysunek 4.28. Struktura powłoki $TiN+Al_2O_3+TiN+Al_2O_3+TiN$ – podłoże Si_3N_4 + warstwa TiN ; cienka folia z przekroju poprzecznego do powierzchni warstwy,
 a) obraz w polu jasnym, b) dyfrakcja z obszaru X1 jak na rysunku a,
 c) dyfrakcja z obszaru X2 jak na rysunku a, d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b,
 e) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c [96]



Rysunek 4.29. Struktura powłoki $TiN+Al_2O_3+TiN+Al_2O_3+TiN$ – warstwa TiN ; cienka folia z przekroju poprzecznego do powierzchni warstwy (TEM), a) obraz w polu jasnym, b) obraz w polu ciemnym z refleksu 111 TiN [86]



Rysunek 4.30. Struktura powłoki $TiN+Al_2O_3+TiN+Al_2O_3+TiN$ – warstwa Al_2O_3 ; cienka folia z przekroju poprzecznego do powierzchni warstwy (TEM), a) obraz w polu jasnym, b) dyfrakcja z obszaru jak na rysunku a, c) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku b [93]