10. Procesy nanoszenia powłok z fazy gazowej

Postęp w zakresie wytwarzania i zwiększania trwałości eksploatacyjnej elementów konstrukcyjnych 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 latach zapotrzebowania na nowoczesne metody modyfikacji i ochrony powierzchni materiałów. Wśród wielu technik zwiększających trwałość powierzchni materiałów inżynierskich istotną rolę w praktyce przemysłowej odgrywają metody:

- **chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD** (*Chemical Vapour Deposition*),
- **fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD** (*Physical Vapour Deposition*).

Duże znaczenie mogą mieć również **metody hybrydowe**, wykorzystujące charakterystyczne cechy poszczególnych metod CVD i PVD.

W tablicy **6** porównano metody CVD na przykładzie nanoszenia powłok azotku tytanu.

Tablica 6

Podział 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	$Ti(OC_3H_7)_4+H_2+N_2$	warstwy typu Ti(O,C,N) lub kompozytowe azotowane + Ti(O,C,N)

Metoda CVD polega na tworzeniu warstw węglików i azotków metali, np. chromu, wanadu, tytanu, tantalu lub cyrkonu, ze składników atmosfery gazowej, na powierzchni obrabianego przedmiotu.

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 ok. 1000°C i przy ciśnieniu $1 \cdot 10^5 \div 1{,}35 \cdot 10^3$ Pa.

Proces prowadzony jest w atmosferach gazowych zawierających zwykle pary związków chemicznych metalu stanowiącego podstawowy składnik wytworzonej warstwy (węglikowej, azotkowej, borkowej, tlenkowej) w temperaturze 900÷1100°C. 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, tantalu 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 czy 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:

$$TiCl_4 + CH_4 + H_2 \xrightarrow{1000°C} TiC + 4HCl + H_2, \qquad \textbf{(6)}$$

$$2TiCl_4 + N_2 + 5H_2 \xrightarrow{1000°C} 2TiN + 8HCl + H_2. \qquad \textbf{(7)}$$

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 szybkotnących. 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 agresywnych dla środowiska naturalnego odpadów poprocesowych.

W procesach CVD składniki atmosfery mogą być aktywowane:

- cieplnie,
- plazmą.

Procesy CVD nanoszenia powłok aktywowane cieplnie mogą być realizowane jako:

- chemiczne osadzanie z fazy gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym APCVD (ang.: *atmospheric pressure CVD*),
- chemiczne osadzanie z fazy gazowej pod obniżonym ciśnieniem LPCVD (ang.: *low pressure CVD*).

W ostatnich latach opracowano kilka odmian procesów CVD zwanych ogólnie metodami chemicznego osadzania z fazy gazowej w obecności wyładowania jarzeniowego PACVD (*plasma assisted CVD*) umożliwiających znaczne obniżenie temperatury procesu. 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 – możliwość oczyszczenia podłoża w wyniku działania plazmy zapewnia dobrą przyczepność powłoki do podłoża.

Począwszy od lat sześćdziesiątych XX wieku rozwinięto produkcję **węglików spiekanych pokrywanych** twardymi warstwami powierzchniowymi. Na skalę techniczną pokrywanie węglików spiekanych twardymi warstwami realizuje się poprzez chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD. Początkowo płytki z węglików spiekanych pokrywano wyłącznie pojedynczymi warstwami TiC, TiN lub Ti(C,N,O), następnie warstwami podwójnymi TiC+TiN, a obecnie stosuje się pokrycia wielowarstwowe TiC+TiN+Ti(C,N) i/lub Al_2O_3. Jako pośrednie można także stosować inne warstwy ceramiczne. Podejmowane są próby nakładania na podłoże z tradycyjnych węglików spiekanych bardzo cienkich warstw borków cyrkonu, tantalu i tytanu, a także tlenków różnych od Al_2O_3. W tablicy 7 podano składy fazowe najczęściej stosowanych warstw, którymi mogą być pokryte węgliki spiekane. Metodą tą są wytwarzane głównie płytki wieloostrzowe przeznaczone do jednorazowego użytku. Na płytki z węglików spiekanych o relatywnie dużej ciągliwości i wytrzymałości na zginanie jest nakładana warstwa superdrobnoziarnistych czystych węglików lub azotków, głównie tytanu lub warstwy ceramiczne o grubości kilku μm o znacznie większej odporności na ścieranie od materiału podłoża i dużej twardości powierzchniowej.

Trwałość płytek pokrywanych twardymi warstwami powierzchniowymi TiC i TiN jest kilkakrotnie większa od konwencjonalnych węglików spiekanych [39, 40]. Jeszcze lepsze własności zapewniają warstwy węglików HfC, a szczególnie azotków HfN. Spośród warstw pojedynczych najkorzystniejsze efekty dają warstwy Al_2O_3. W przeciwieństwie do warstw

węglików i azotków wykazują one nawet w temperaturze wyższej od 1000°C dużą odporność na utlenianie oraz zużycie ostrza w wyniku dyfuzji węgla do stali. Daje to możliwość skrawania z bardzo dużą prędkością.

Tablica 7

Skład fazowy warstw, którymi najczęściej są pokrywane węgliki spiekane i inne ceramiczne materiały narzędziowe

Typ powłoki	Skład fazowy powłok	Typ materiału		
		węgliki spiekane	cermetale	ceramika narzędziowa
Jednowarstwowe	TiC	◑/◐	◐	◐
	TiN	◑/◐	◑/◐	◑/◐
	Al_2O_3	◐	●	◐
	HfN	◑/◐	◑	◑
	diament	◐	●	◐
Wielowarstwowe	TiC+Ti(C,N)+TiN	◑/◐	◑/◐	◑/◐
	TiN+Al_2O_3	◐	◐	◐
	TiC+Ti(C,N)+TiN+Al_2O_3	◐	◐	◐
Metastabilne	(Ti,Al)N	◑	◑	●
	(Hf,Al)N	◑	◑	●
	(Ti,Si)(C,N)	◑	◑	●
	(Ti,Al,Si)N	◑/◐	◑	◑
Wieloskładnikowe	(Ti,Ta)(N,O)	◑/◐	●	●
	(Ti,Zr)N	◑	◑	◑
	(Ti,Al,V)N	◑	◑	●
Wielofazowe	TiN/NbN	◑	◑	●
	TiN/VN	◑	◑	●
	TiN/AlN	◑	◑	●

Stosowana metoda nanoszenia powłok: ◐ CVD, PACVD, ◑ PVD, PAPVD, ● nie stosuje się.

Pokrywanie węglików spiekanych warstwami podwójnymi TiC+Al_2O_3 powoduje zwiększenie trwałości ostrza o 40÷100% w zależności od rodzaju obrabianego materiału. Węgliki spiekane pokrywane warstwami potrójnymi TiC+TiN+Al_2O_3 charakteryzują się większą odpornością na ścieranie przy ciągliwości nieulegającej istotnemu pogorszeniu w stosunku do gatunków konwencjonalnych. W wyniku tego można zwiększyć szybkość skrawania bez

zmniejszania trwałości narzędzi przy równoczesnym obniżeniu względnych ogólnych kosztów obróbki skrawaniem. Węgliki spiekane pokrywane wielowarstwowo wykazują lepsze własności eksploatacyjne w porównaniu z węglikami spiekanymi pokrywanymi jednowarstwowo węglikiem tytanu TiC, azotkiem tytanu TiN lub warstwą ceramiczną Al_2O_3 oraz warstwami potrójnymi TiC+Ti(C,N)+TiN lub TiC+Al_2O_3+TiN. Stwierdzono, że zarówno przy toczeniu, jak i frezowaniu najkorzystniejsze własności wykazują pokrycia wielowarstwowe składające się z warstw Al-O-N i Al_2O_3, które są kombinowane z warstwami węglików TiC, azotków TiN i węglikoazotków Ti(C,N).

Metoda 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 przeprowadzane jest na podłożu zimnym lub podgrzanym do 200÷500°C, co umożliwia pokrywanie podłoży zahartowanych i odpuszczonych, bez obawy o spadek ich twardości, lecz jednocześnie prowadzi do wytworzenia powłok bardzo cienkich i słabo związanych z podłożem. Połączenie powłoka-podłoże ma charakter adhezyjny i jest tym silniejsze, im bardziej czysta jest powierzchnia pokrywana.

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:

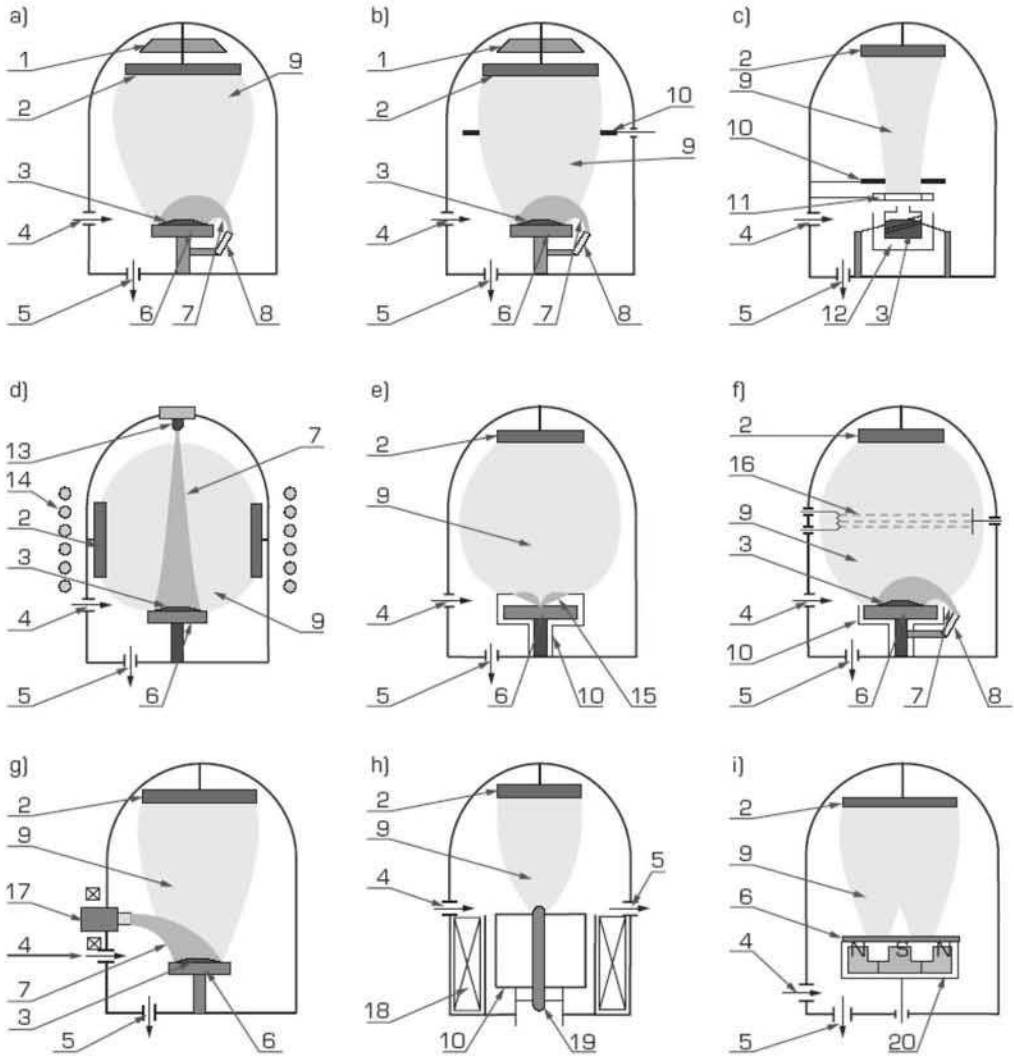
- uzyskiwanie par nanoszonego materiału,
- transport par (neutralnych lub zjonizowanych) na materiał podłoża,
- kondensacja par nanoszonego materiału na podłożu i wzrost powłoki.

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. **25**) 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** (*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** (*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** (*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, węglowodorów, 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 25. *Schematy metod PVD: a) aktywowane reaktywne naparowanie, b) aktywowane reaktywne naparowanie z ujemną polaryzacją podłoża, c) reaktywne nanoszenie ze zjonizowanych klastrów, d) aktywowane odparowanie reaktywne łukiem termojonowym, e) katodowe odparowanie łukowe, f) reaktywne napylanie jonowe, g) aktywowane odparowanie gorącą katodą wnękową, h) odparowanie impulsowo-plazmowe, i) reaktywne rozpylanie magnetronowe; 1 – element grzejny, 2 – przedmiot pokrywany, 3 – stopiony metal, 4 – wlot gazu, 5 – wyjście do pompy, 6 – tarcza/tygiel, 7 – wiązka elektronów, 8 – działo elektronowe, 9 – elektroda zewnętrzna, 10 – jonizator, 11 – dodatkowy strumień elektronów, 12 – katoda wnękowa, 13 – łuk elektryczny, 14 – elektromagnesy, 15 – magnetron, 16 – elektroda erodująca, 17 – termokatoda, 18 – solenoidy, 19 – plazma*

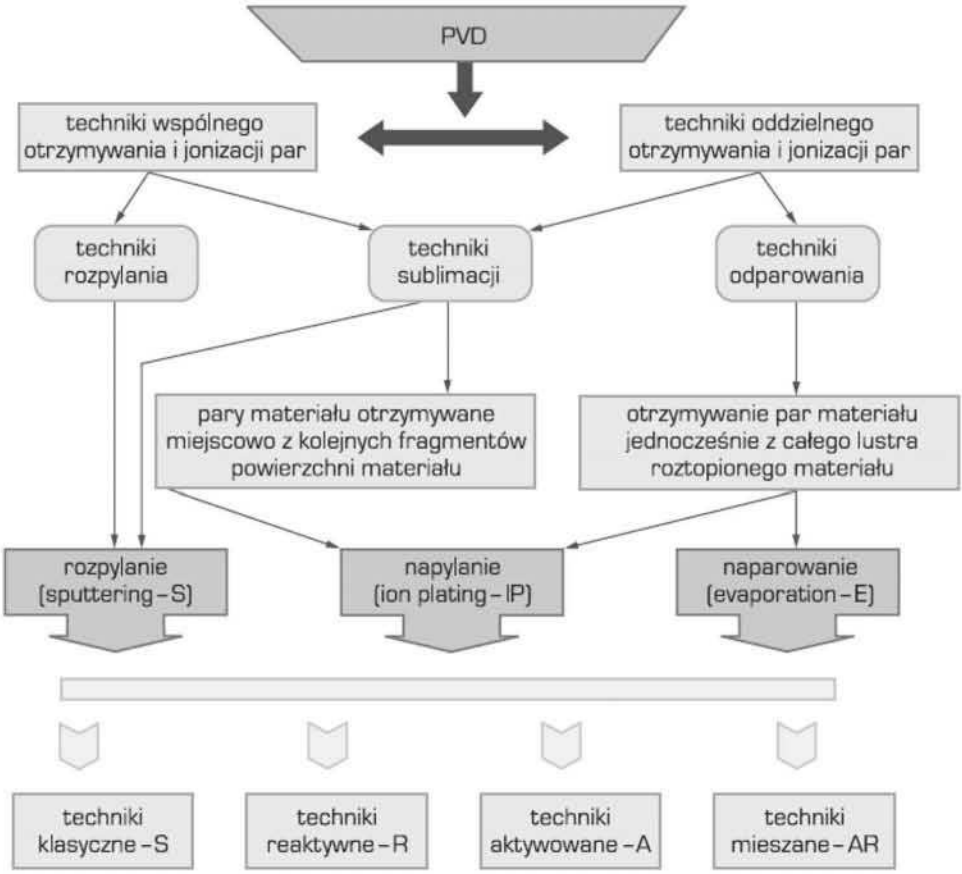
W technikach PVD zmiana parametrów procesu ma duży wpływ na strukturę powłoki. Podstawowymi parametrami procesu wpływającymi na strukturę są: temperatura podłoża, ciśnienie gazu, energia jonów bombardujących, które razem z cechami podłoża: składem chemicznym, mikrostrukturą, topografią, determinują własności 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 **26** przedstawiono **klasyfikację technik PVD** ze zjonizowanej fazy gazowej, na podstawie której można nazywać techniki zgodnie z ich cechami charakterystycznymi np. SIP – klasyczne napylanie (platerowanie) jonowe (*simple ion plating*), ARE – aktywowane reaktywne naparowanie (*activated reactive evaporation*). Często stosuje się dodatkowe oznaczenie określające sposób aktywowania, np. dodatkowa elektroda (*bias – B*), katoda lub anoda wnękowa (*hollow-cathode – HC, hollow-anode – HA*), pole magnetyczne (*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 naparowaniu 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 podgrzanym 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 26. *Ogólna klasyfikacja technik PVD nanoszenia powłok*

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

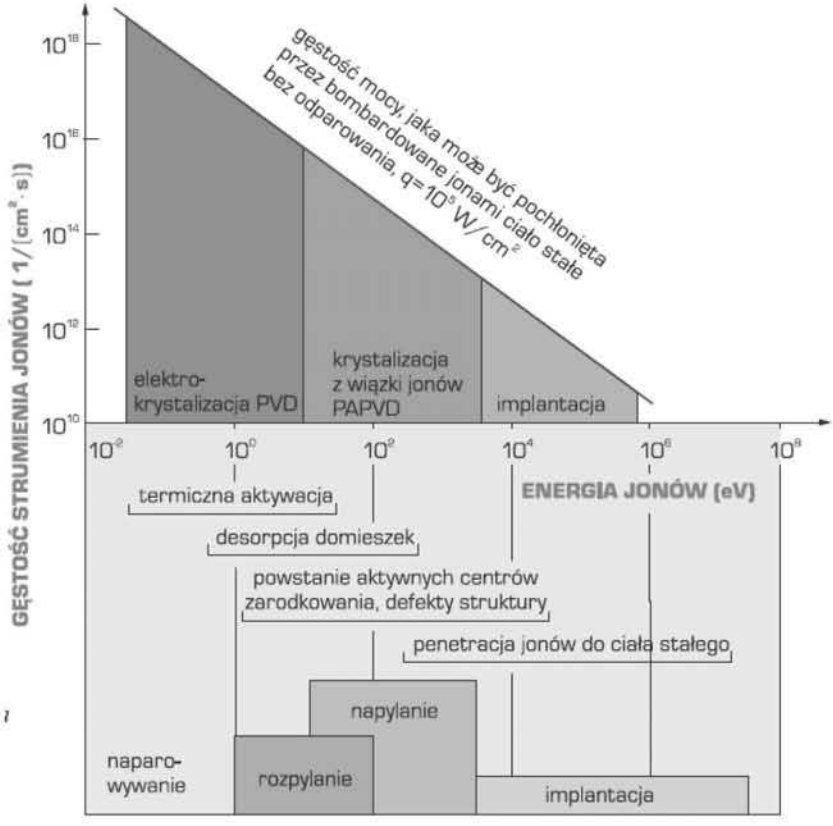
Metody PAPVD należą do procesów nierównowagowych, gdzie plazma odgrywa ważną rolę podczas krystalizacji powłoki. W niskotemperaturowych metodach PAPVD zastosowanie bombardowania krystalizującej powłoki jonami o energii 1 eV do 1 keV powoduje między innymi wzrost ruchliwości zaadsorbowanych atomów oraz dostarcza energii potrzebnej do aktywacji reakcji chemicznych. Efekty oddziaływań jonu z ciałem stałym zależą od energii jonów i sposobu wytwarzania powłoki (rys. **27**). 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:

- **metoda ARE** (*activated reactive evaporation*) – aktywowane reaktywne naparowanie, polegająca na użyciu działa 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. 25a);



Rysunek 27. *Rodzaje zależności oddziaływań jonu z ciałem stałym w zależności od energii jonu (według A. Michalskiego)*

- **metoda BARE** (*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. 25b);
- **metoda ICB** (*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 tygla są częściowo jonizowane poprzecznym strumieniem elektronów. Dodatnio naładowane klastry są następnie przyspieszane przez elektrodę przyspieszającą do prędkości naddźwiękowej i kierowane

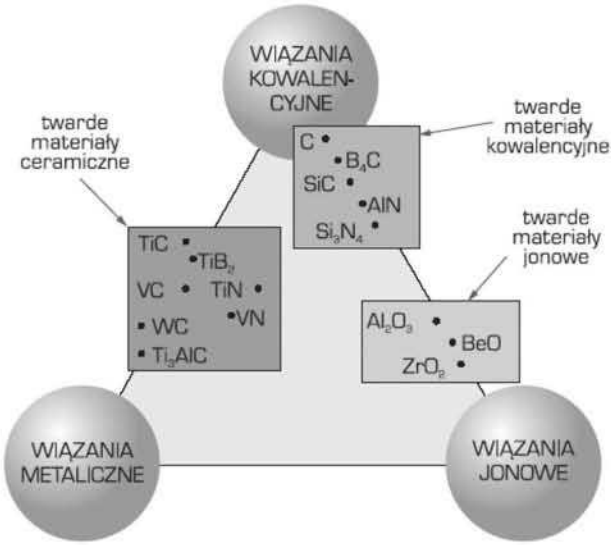
w stronę podłoża. Technika ta charakteryzuje się dużą gęstością upakowania materiału powłoki oraz znaczną szybkością nanoszenia (rys. 25c);

- **metoda TAE** (*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. 25d);
- **metoda CAD** (*cathodic arc deposition*) (rys. 25e), czyli katodowe odparowanie łukowe lub zwana również CAE (*cathodic arc evaporation*) – katodowe naparowanie łukowe, polegające na niskociśnieniowym erodowaniu źródła wykonanego z odparowywanego materiału plamką katodowego wyładowania łukowego o nieustalonym przestrzennym charakterze w atmosferze gazu reaktywnego. Charakterystyczną cechą tej metody jest wysoka energia jonów i atomów do 150 eV oraz bardzo duży stopień jonizacji plazmy;
- **metoda RIP** (*reactive ion plating*), czyli reaktywne napylanie jonowe polega na stopieniu i odparowaniu metali przy pomocy wysokonapięciowego działa 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. 25f);
- **w metodzie HHCD** (*hot hollow cathode deposition*), zbliżonej do BARE, zastosowano do odparowania metalu niskonapięciowe działo elektronowe – katodę wnękową. Odparowany metal jest częściowo jonizowany w wyniku zderzeń ze strumieniem elektronów i reagując z doprowadzanym gazem reaktywnym prowadzi do osadzania utworzonych związków chemicznych na ujemnie spolaryzowanym podłożu (rys. 25g);
- **metoda PPM** (*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 μs (rys. 25h);

- **metoda RMS** (*reactive magnetron sputtering*) (rys. 25i) 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.

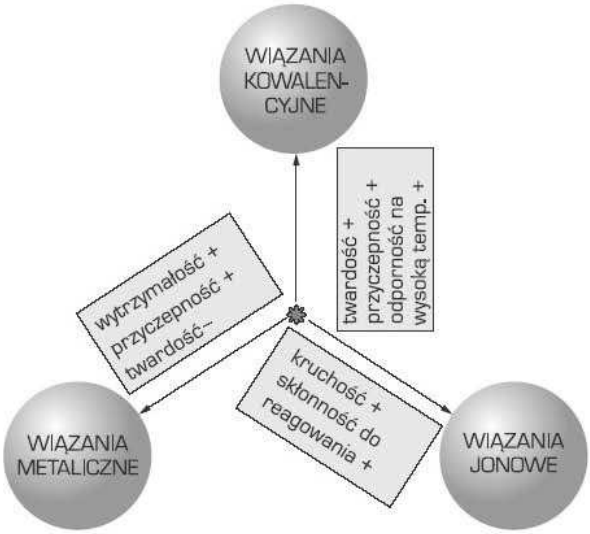
W przypadku metod polegających na uzyskaniu par metalu bez konieczności stopienia całego źródła, możliwym jest swobodne umieszczanie źródeł par w komorze pieca oraz praktycznie dowolne kształtowanie składu chemicznego tarczy, co umożliwia dowolne konstytuowanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych [39, 40].

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. **28**).



Rysunek 28. *Zależność poszczególnych grup twardych materiałów powłokowych w zależności od typu wiązania (według H. Hollecka)*

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 **29**. Własności fizykochemiczne twardych materiałów powłokowych w zależności od rodzaju występujących wiązań atomowych przedstawiono w tablicy **8**. Żadna z wymienionych grup materiałów zatem nie zapewnia w pełni wymaganych 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.



Rysunek 29. *Schemat wpływu typu wiązania na własności twardych materiałów powłokowych (według H. Hollecka)*

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

- **proste**, zwane powłokami jednowarstwowymi lub monowarstwowymi, składające się z jednego materiału (metalu, 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.

Tablica 8

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.								

Do powłok złożonych nanoszonych metodą PVD (plansze **2** i **3**) zalicza się powłoki:

- **wieloskładnikowe**, w których podsieć 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 węglikami tych pierwiastków. Węgliki i azotki tworzą ze sobą ciągłe 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;
- **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;

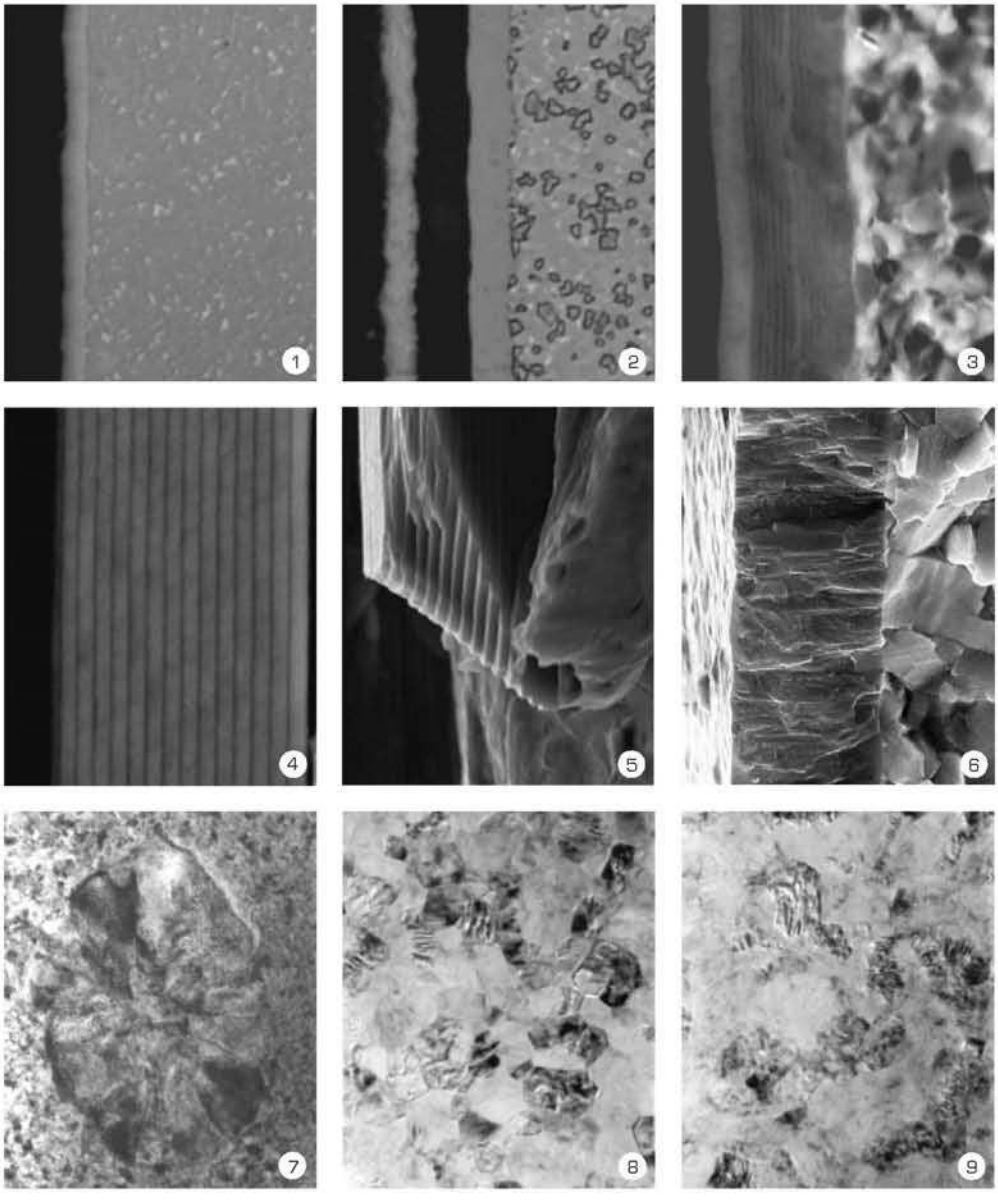
- **gradientowe**, stanowiące odmianę powłok wielowarstwowych różniące się składem chemicznym i własnościami warstw pojedynczych, zmieniających się płynnie na ich grubości;
- **kompozytowe**, będące szczególnym typem powłok wielofazowych, stanowiących również mieszaninę, w której jedna faza jest dyspersyjnie 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 (*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.

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** [41, 42]. Przykładem powłok gradientowych 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,



Plansza 2. *Struktura 1) powłoki Ti(C,N) naniesionej na węgliki spiekane, pow. 400x, zgład ukośny; 2) powłoki wielowarstwowej Ti(C,N)+Al_2O_3+TiC naniesionej na węgliki spiekane, pow. 900x, zgład ukośny; 3) przełomu powłoki TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN naniesionej na podłoże z cermetalu narzędziowego, pow. 4400x, mikroskop skaningowy (SEM); 4) przełomu powłoki 15-warstwowej Ti/CrN naniesionej na podłoże ze stopu miedzi CuZn40Pb2, pow. 7000x, SEM; 5) przełomu powłoki 15-warstwowej Ti/CrN naniesionej na podłoże ze stopu miedzi CuZn40Pb2, pow. 5300x, SEM; 6) przełomu nanokrystalicznej powłoki (Ti,Al)N naniesionej na cermetal narzędziowy, pow. 8500x, SEM; 7) i 8) cienkiej folii z powłoki TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN naniesionej na cermetal narzędziowy, pow. 33000x i 122000x; 9) cienkiej folii z powłoki TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN naniesionej na węgliki spiekane, pow. 140000x*

- $Ti(C_xN_{1-x})$ – 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 osadzanym – tarczą (*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.

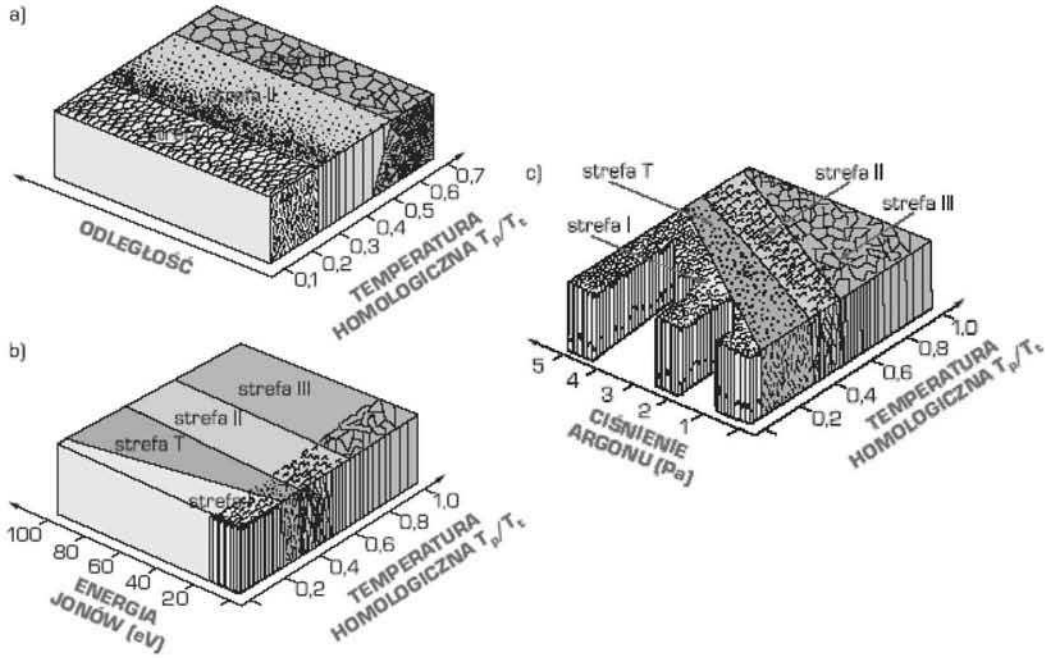
W modelu tworzenia się warstwy, którego podstawą jest temperatura topnienia osadzanego materiału (T_t), wyróżniono trzy strefy struktury metalograficznej (rys. **30**a) w zależności od temperatury homologicznej T/T_t:

- **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. 30b) 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. 30c).



Rysunek 30. *Modele strukturalne powłok: a) według B.A. Mowczana i A. Demcziszina; b) według J.A. Thorthona; c) według A.P. Messiera*

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 (*matched epitaxy*); jeśli niedopasowanie sieci krystalicznej jest bardzo małe, wówczas heterowiązanie przypowierzchniowe jest podobne jak w przypadku homoepitaksji,
- epitaksja naprężeniowa (*strained epitaxy*); gdy parametr sieci krystalicznej materiału powłoki i podłoża bardzo różnią się między sobą,
- epitaksja odprężona (*relaxed epitaxy*).

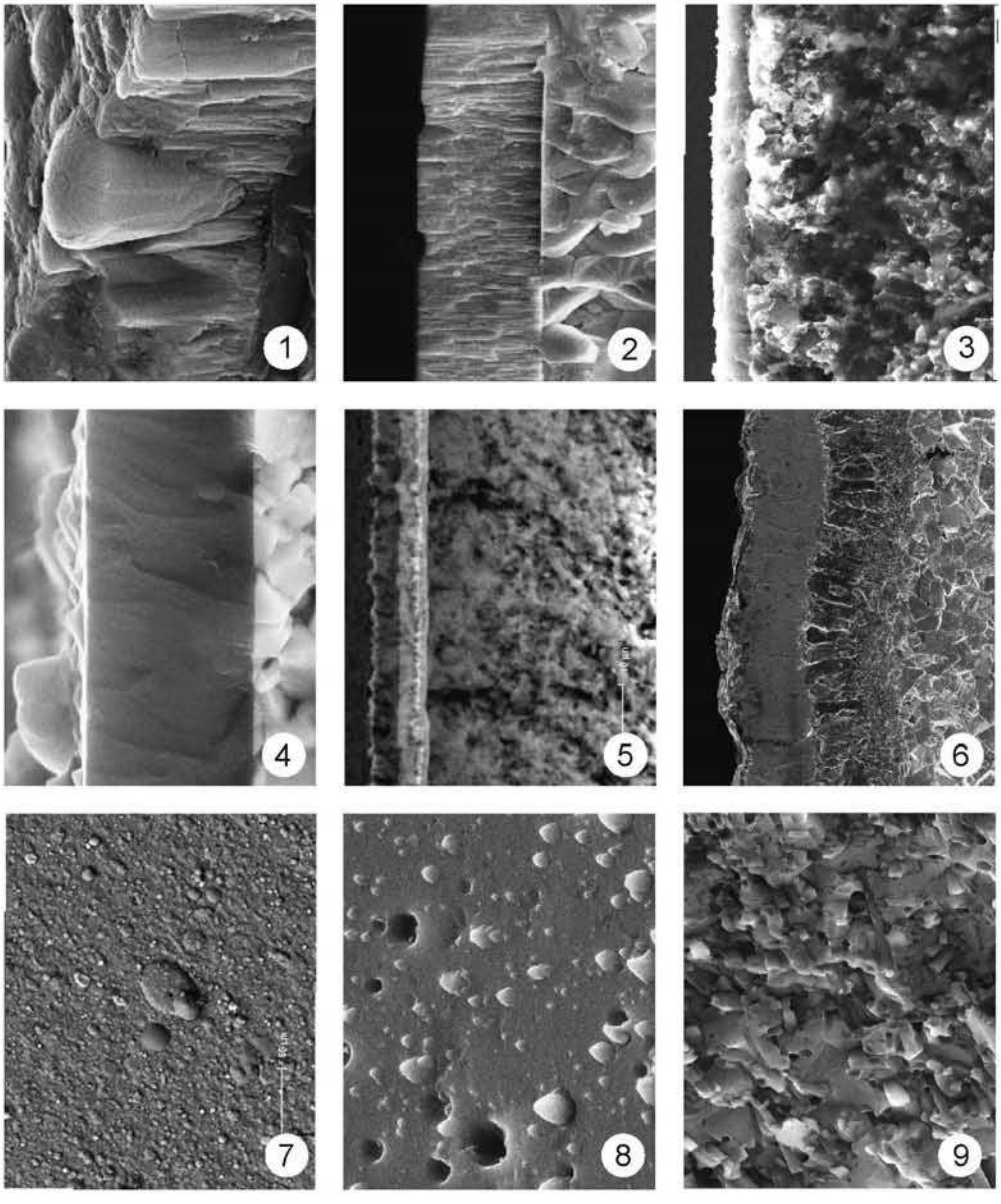
Najczęściej badania epitaksji wykonuje się przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego lub transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Gwałtowny rozwój procesów PVD spowodował wykorzystanie na skalę przemysłową specyficznych **własności powłok** nie tylko do pokrywania materiałów narzędziowych [41-49], 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 zadecydowało o wykorzystaniu powłok otrzymanych w procesach PVD do pokrywania wielu materiałów inżynierskich. W przypadku zastosowania powłok otrzymanych metodami PVD stawiane im wymagania dotyczą głównie niepogorszenia 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 [41]. 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.),



Plansza 3. *Struktura badana w mikroskopie elektronowym skaningowym 1) przełomu powłoki (Ti,Al)N naniesionej na ceramice sialonowej, pow. 22000x; 2) przełomu powłoki (Ti,Zr)N naniesionej na ceramice sialonowej, pow. 30000x; 3) przełomu powłoki (Ti,Al)N naniesionej na podłoże Al_2O_3+TiC, pow. 7200x; 4) przełomu powłoki nanostrukturalnej (Ti,Al)N naniesionej na węgliki spiekane, pow. 36000x; 5) przełomu powłoki TiC+Ti(C,N)+ Al_2O_3+TiN naniesionej na podłoże z Si_3N_4, pow. 2200x; 6) przełomu powłoki Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN naniesionej na węgliki spiekane, pow. 10000x; oraz topografia 7) powierzchni powłoki TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN naniesionej na podłoże z Si_3N_4, pow. 200x; 8) powierzchni powłoki nanostrukturalnej (Al,Ti)N naniesionej na ceramice sialonowej, pow. 15000x; 9) powierzchni powłoki Al_2O_3 +wiskery SiC, pow. 11000x*

- 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 walencyjnych 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 **9** zestawiono najważniejsze własności powłok nanoszonych w procesach PVD ze względu na wymagania produkcyjne i zastosowanie praktyczne.

Tablica 9

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

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

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. Obszarem zastosowań powłok gradientowych ze względu na ich specyficzne własności, takie jak odporność na wysokotemperaturowe utlenianie i erozję oraz odporność na zużycie ścierne jest wytwarzanie nowoczesnych narzędzi skrawających. Powłoki gradientowe mogą być wykorzystane także w licznych innych zastosowaniach, w tym dla ochrony przeciw wysokotemperaturowemu utlenianiu (w przypadku narzędzi kontaktujących się z płynnym szkłem). Stąd można wydzielić 2 grupy powłok:

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

Poprawa własności użytkowych narzędzi oraz zmniejszenie zagrożeń ekologicznych może być dokonana na drodze stosowania technologii pokrywania narzędzi twardymi powłokami w procesach PVD, a niekiedy także w nowoczesnych procesach CVD, głównie poprzez poprawę warunków kontaktu trybologicznego w obszarze skrawania oraz wyeliminowania cieczy obróbkowych [50-52]. Innym zagadnieniem, jednak stanowiącym podobne zagrożenie dla środowiska naturalnego, jest powszechność stosowania procesów galwanicznych w wielu gałęziach przemysłu, bardzo duże zrzuty odczynników chemicznych, wysokie koszty ich utylizacji lub składowania, duże zużycie energii elektrycznej, jak również zagrożenie zdrowia obsługi wskazuje na społeczne i powszechne znaczenie tego problemu. Jednym, bodaj najlepszym, sposobem wyeliminowania tego problemu jest zastąpienie uciążliwych procesów galwanicznych przez przyjazne dla środowiska procesy fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD [53-60]. Zastosowanie powłok wytwarzanych w procesach PVD w miejsce uciążliwych środowiskowo tradycyjnych technologii można zatem uznać za jeden z najistotniejszych kierunków poszukiwań naukowych w zakresie pokryć.

Metody PVD i CVD znalazły szerokie zastosowanie w procesie wytwarzania **implantów**, zwłaszcza metalowych. Metodami niskotemperaturowymi, w ok. 900°C, przy niskim ciśnieniu, ok. 0,1 MPa, możliwe jest uzyskiwanie cienkich powłok lub płytek zarówno diamentu, jak i regularnego azotku boru, które można wykorzystać jako narzędzia szlifierskie lub do obróbki mechanicznej, a także na elementy diafragm głośników, okienka aparatów rentgenowskich i na

powierzchnie odporne na ścieranie. Hydroksyapatyty mogą być łączone w kompozyty z kalogenem lub polimerami biodegradowalnymi, także mogą być nanoszone metodą CVD i PVD, ale głównie napylania plazmowego oraz elektroforezy, rozpylania jonowego i osadzania elektrochemicznego, na powierzchnie implantów długotrwałych z biomateriałów metalowych, np. endoprotez stawowych lub wszczepów stomatologicznych.

W celu zapewnienia właściwej współpracy implantów ze środowiskiem tkankowym o cechach piezoelektryków i półprzewodników organicznych, ich własności fizykochemiczne mogą być regulowane przez nanoszenie na implantach metalowych powłok, w tym **biociera-micznych**, zawierających Al_2O_3, ale także kompozycje $CaO\text{-}Al_2O_3$, $CaO\text{-}TiO_2$, $CaO\text{-}ZrO_2$, nanoszonych na powierzchnie endoprotez ze stopów kobaltu lub tytanu metodami metalurgii proszków, implantacji jonowej lub napylania plazmowego, kompozytowych, ze szkła i biomateriałów ceramicznych powierzchniowo aktywnych, zawierających $Na_2O\text{-}CaO\text{-}SiO_2$ z udziałem P_2O_5, CaF_2, MgF_2 lub Ta_2O_5/TiO_2, resorbowanych w sposób kontrolowany przez tkanki, nanoszonych na powierzchnie endoprotez, szklistych, zawierających węgiel, silikonowych lub innych, np. ZrO_2, SiN_4, $BaTiO_2$, stosowanych do pokrywania powierzchni endoprotez, resorbowanych w organizmie, zawierających uwodniony apatyt o strukturze krystalicznej lub amorficznej ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4$, $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2{,}5H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2(OH)$, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, $Ca_4(PO_4)_2O$) o bardzo dobrej biotolerancji, nanoszonych na implanty krótkotrwałe i rozpuszczających się w płynach ustrojowych, w wyniku czego następuje aktywizacja zrostu kostnego. Powłoki ceramiczne i szkliste zwiększają także odporność na zużycie trybologiczne, oraz wpływają na zmniejszenie współczynnika tarcia [1-4].

Biomateriały do długotrwałego użytkowania w chirurgii kostnej, protetyce stomatologicznej i kardiochirurgii wytwarzane są jako kompozytowe, w których elementem nośnym implantu jest biomateriał metalowy lub polimerowy przenoszący obciążenia mechaniczne, a powierzchnia pokrywana jest **biomateriałem kompozytowym** (tabl. **10**).

Tablica 10

Biomateriały kompozytowe nanoszone na podłoże biomateriałów metalowych (według J. Marciniaka)

Osnowa	Elementy wzmacniające
Typ 1. Biomateriały kompozytowe prawie obojętne	
Polisulfon, węgiel, polietylen, poli(metakrylan metylu)	Włókna

Osnowa	Elementy wzmacniające
Węgiel	SiC
Żywica epoksydowa	Al_2O_3 i stal austenityczna
Typ 2. Biomateriały kompozytowe porowate obojętne	
Hydroksyapatyt	Poli L-laktyd
Typ 3. Biomateriały kompozytowe bioaktywne	
Bioszkło	Włókna ze stali austenitycznej, włókna tytanowe
Kolagen, polietylen	Hydroksyapatyt
Poli(metakrylan metylu)	Fosforanowo-krzemianowe szkła apatytowe
Polimer	Szkło fosforanowe
Hydroksyapatyt/kolagen	Żelatyna resocynowo-formaldehydowa
AW/ceramika szklana	Hartowane szkło ZrO_2
Typ 4. Biomateriały kompozytowe resorbowane	
PLA/PGA	PLA/PGA włókna, hydroksyapatyt
Polihydroksybuturat	Hydroksyapatyt