



ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Właściwości powłok PVD na podłożu ze stopu MO58

A. Janoszka^a, M. Król^b

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: mariusz.krol@polsl.pl

Streszczenie: W artykule w skrócie opisano metody PVD osadzania powłok a także możliwości ich zastosowania. Przedstawiono wyniki badań powłok CrN oraz TiAlN naniesionych techniką PVD na podłożu wykonane z odlewniczego stopu miedzi z cynkiem MO58.

Abstract: The article briefly describes PVD coating deposition methods and the possibilities of their application. Presented results of tests on CrN and TiAlN coatings applied by a PVD technique on a substrate made of a copper casting alloy with zinc MO58.

Słowa kluczowe: metody PVD, odlewnicze stopy mosiądku, rentgenografia, badania AFM, chropowatość powłok, przyczepność powłok, trybologia

1. WSTĘP

Szybki i dynamiczny rozwój przemysłu spowodował, że materiałom stosowanym na części maszyn i narzędzia oraz materiałom konstrukcyjnym stawia się coraz to wyższe wymagania. Jest to widoczne w szczególności w przypadku dostosowywania ich właściwości do przewidywanych warunków eksploatacji oraz zastosowań. [1].

Jedną z najbardziej efektywnych i najczęściej stosowanych metod zwiększenia trwałości narzędzi jest nanoszenie powłok metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD (ang. Physical Vapour Deposition). Wytworzone warstwy zwykle posiadają wysoką twardość, co daje zwiększoną odporność na zużycie ściernie. Jednak wytwarzanie powłok metodą PVD ma zastosowanie nie tylko w celu poprawy własności trybologicznych ale także w różnych innych dziedzinach przemysłu, m.in. w medycynie, elektronice, optyce jak również do celów dekoracyjnych [2, 3].

1.1. Charakterystyka metod PVD

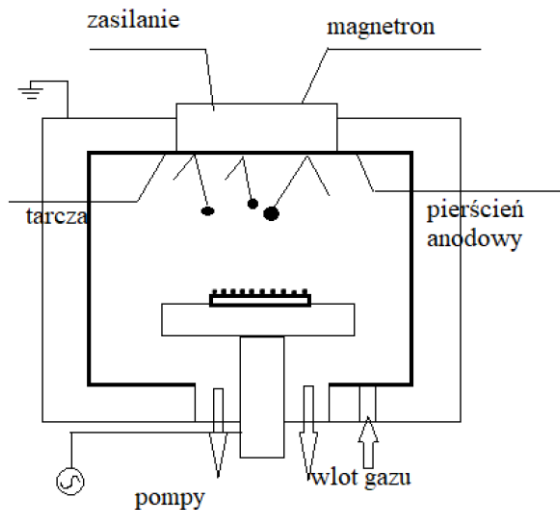
Dziś znanych jest kilkadziesiąt rodzajów metod fizycznego osadzania z fazy gazowej. Ich cechą wspólną jest wykorzystanie zjawisk fizycznych- odparowanie metali, stopów albo rozpylanie katodowe oraz jonizację gazów i par metali. Wszystkie zjawiska fizyczne przebiegają w próżni- ciśnieniu niższym od ciśnienia atmosferycznego. Związki metali lub ich pary mogą być osadzone zarówno na podłożu zimnym jak i podgrzany do temperatury 200÷500 °C. Taki zakres temperatur umożliwia wytwarzanie powłok na podłożach, które zostały wcześniej zahartowane i odpuszczone, nie martwiąc się jednocześnie o spadek twardości materiału. Niestety powłoki PVD są bardzo cienkie i słabo związane z podłożem- połączenie ma charakter adhezyjny i ściśle zależy od stopnia czystości pokrywanej powierzchni [3, 4].

Najogólniej nakładanie powłok metodą PVD można podzielić na trzy, następujące po sobie etapy [3-5]:

- odparowanie materiału nakładanego o wysokiej czystości metodami fizycznymi (np. grzanie lub bombardowanie jonami/elektronami);
- transport odparowanego materiału ze źródła do podłoża w warunkach obniżonego ciśnienia;
- kondensacja par materiału i wzrost grubości warstwy na powierzchni podłoża z zaabsorbowanych cząstek.

Dodatkowo etapy te mogą być wspomagane procesami jonizacji elektrycznej i krystalizacji. Wszystkie z nich mogą występować z różnym nasileniem i w różnych odmianach, nie wszystkie jednak muszą występować [4, 5].

Na rysunku 1. został schematycznie przedstawiony proces nakładania powłoki metodą PVD.



Rysunek 1. Schemat urządzenia do nakładania powłok metodą PVD [4]

Figure 1. Scheme of the machine to coating application by a PVD method

1.2. Rodzaje metod PVD

Duża różnorodność technik PVD wynika z faktu, że strefa, w której otrzymywane i jonizowane są pary nanoszonego materiału może być różnie umiejscowiona. Istnieje także wiele sposobów wytwarzania i jonizacji substratu, jego nanoszenia oraz intensyfikacji procesu [4-6]:

- strefa otrzymywania i jonizowania par:

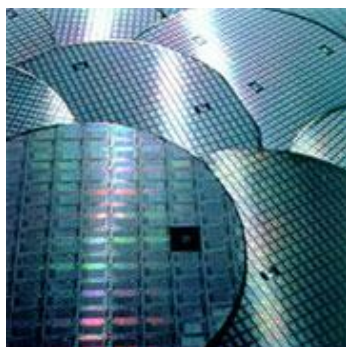
- ✓ wspólnie;
- ✓ oddzielnie;
- sposoby wytwarzania i jonizacji substratu:
 - ✓ odparowanie termiczne;
 - ✓ sublimacja temperaturowa;
 - ✓ rozpylanie: jonowe (katodowe lub anodowe) i magnetronowe;
- sposoby nanoszenia par:
 - ✓ naparowanie;
 - ✓ napylenie/ platerowanie jonowe;
 - ✓ rozpylanie;
- intensyfikacja procesu:
 - ✓ brak intensyfikacji;
 - ✓ przez stosowanie gazów reaktywnych;
 - ✓ przy pomocy dodatkowych procesów fizycznych, np. podgrzewanie podłoża, wyładowanie jarzeniowe, dodatkowe źródła emisji jonów.

W związku z powyższym, do najczęściej stosowanych technik wytwarzania powłok metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej należą [4-6]:

- metoda aktywowanego naparowania reaktywnego ARE (ang. Activated Reactive Evaporation),
- metoda aktywowanego odparowania reaktywnego z polaryzacją BARE (ang. Bias Activated Reactive Evaporation),
- metoda aktywowanego odparowania reaktywnego łukiem termojonowym TAE (ang. Thermoionic Arc Evaporation)
- metoda aktywowanego odparowania gorącą katodą wnątkową HCD (ang. Hot Hollow Cathode Discharge),
- metoda osadzania reaktywnego ze zjonizowanych klasterów ICB/ICBD (ang. Ionized Cluster Beam Deposition),
- metoda odparowania łukiem elektrycznym AE (ang. Arc Evaporation/ Cathode Spot Arc Evaporation)
- metoda odparowania impulsowo-plazmowego PPM (ang. Pulse Plasma Method)
- metoda odparowania wiązką laserową LBE (ang. Laser Beam Evaporation)
- metoda reaktywnego rozpylania diodowego DS (ang. Diode Sputtering),
- metoda reaktywnego rozpylania triodowego TS (ang. Triode Sputtering)
- metoda reaktywnego rozpylania w objętości katody wnątkowej HCS (ang. Hollow Cathode Sputtering),
- metoda reaktywnego rozpylania cyklotronowego ECRS (ang. Electron Cyclotron Resonance Sputtering)
- metoda reaktywnego rozpylania jonowego IS (ang. Ion Sputtering, Ion Beam Sputter Deposition, Sputter Deposition)
- reaktywne rozpylanie magnetronowe MS (ang. Magnetron Sputtering)
- metoda reaktywnego osadzania z wiązek jonów IBD (ang. Ion Beam Deposition)
- metoda mieszania jonowego IM (ang. Ion Mixing).

1.3. Zastosowanie technik PVD

Warstwy PVD są wykorzystywane w szerokim zakresie. Jednym z przykładów może być mikroelektronika, w której osadzone warstwy aluminium mają za zadanie przewodzić prąd elektryczny. Ten sam metal (podobnie jak miedź) jest nanoszony jako materiał refleksyjny na nośnikach informacji, tj. płyty CD-ROM. Technika ta jest szeroko stosowana w optyce, optoelektronice i technologii czujników. Szkło i polimery są powlekane warstwami PVD do zastosowań takich jak okulary przeciwsłoneczne, lampy, filtry kolorów i lasery lub lustra. Powlekanie tzw. płaskiego szkła w oknach budynków i samochodów jest również ważnym zastosowaniem optycznym. W przypadku samochodów przezroczysta warstwa przewodząca prąd elektryczny służy do odmarzania szyb za pomocą ogrzewania omowego. Technika PVD jest również stosowana do produkcji powłok termoizolacyjnych na łopatach turbin silników samolotów. Metody fizycznego osadzania z fazy gazowej odgrywają ważną rolę w osadzaniu azotków i węglików dla zastosowania materiałów odpornych na zużycie i korozję. Jednak warstwy te mogą być również wykorzystywane do celów dekoracyjnych. Osobną klasą warstw dekoracyjnych jest zastosowanie bardzo twardych materiałów. Ponieważ różnego typu azotki i węglikoazotki mogą być osadzone w różnych kolorach, są one idealne w użyciu jako warstwy dekoracyjne. Ich wysoka twardość gwarantuje wysoką odporność na zarysowania. Ponadto materiały takie jak azotek tytanu (TiN), węglikoazotek tytanu (TiCN), azotek chromu (CrN), glinoazotek tytanu (TiAlN), azotek cyrkonu (ZrN) i węglikoazotek cyrkonu (ZrCN) posiadają wysoką odporność na korozję. Dzięki niskiej temperaturze osadzania możliwe jest także metalizowanie polimerów. W skrócie, do warstw dekoracyjnych można przypisać następujące właściwości: spektrum kolorów od żółtego do fioletowego, od metalicznego do matowego, twardość 1900-2800 HV_{0,05}, w teście zarysowania z końcówką diamentową warstwy dobrze przylegają do obciążenia krytycznego wynoszącego 50 N, warstwy są chemicznie odporne na alkaliczne środki czyszczące sól, grubość warstwy wynosi najczęściej od 0,5 do 2 μm, można osiągnąć odporność na temperaturę do 600 °C. Jako podłoże można stosować różnorodne materiały. Istnieje wiele zastosowań powłok dekoracyjnych PVD. Najważniejsze z nich to: obróbka części drzwi i mebli, elementy balustrad, balustrady i ogrodzenia, powłoki na sprzęcie takim jak zegary, okulary i długopisy, metalizowane składniki polimerowe samochodów i powlekane felgi samochodowe. Na rysunku 2 przedstawiono przykłady zastosowań technik PVD [3-6].



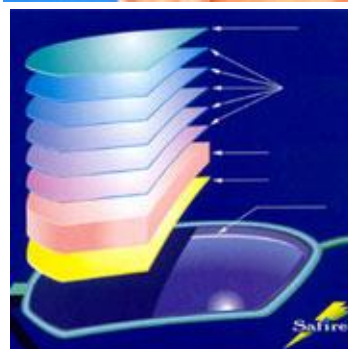
Silikonowe dyski z stykami elektrycznymi w postaci wzorów



Warstwa aluminium na ogniwie foto-woltaicznym w postaci obwodu elektrycznego



Różne warstwy na foliach: np. przewodząca elektrycznie warstwa tlenku cyny



Warstwa antyrefleksyjna na szkłe okularowym



Ostrza turbiny pokryte warstwą ZrO_2 izolującą ciepło



Narzędzia skrawające, wiertła i narzędzia do frezowania pokryte odpornym na ścieranie azotkiem tytanu



Warstwy dekoracyjne



Metalowe części drzwi

Rysunek 2. Przykłady zastosowań metod PVD [5, 6]

Figure 2. Examples of applications of PVD methods

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Celem pracy było określenie właściwości powłok CrN oraz TiAlN naniesionych techniką PVD na podłożu wykonane z odlewniczego stopu miedzi z cynkiem MO58.

Zakres badań obejmował przeprowadzenie analizy rentgenowskiej, wykonanie pomiaru chropowatości oraz analizy mikroskopowej AFM, przyczepności oraz trybologicznej naniesionych powłok.

Przed procesem nanoszenia powłok przygotowano próbki z odlewniczego stopu miedzi z cynkiem MO58 o wymiarach 25x25x5 mm. Zostały one poddane szlifowaniu na tarczach szlifierskich a następnie polerowaniu na filcowych tarczach polerskich przy użyciu pasty diamentowej. Próbki polerowano do momentu uzyskania powierzchni lustrzanej.

Powłoka CrN została naniesiona na podłożu wykonane ze stopu MO58 za pomocą metody PVD w temperaturze 270 °C. Jej kolor jest srebrnoszary, twardość powlekania wynosi 18+/-3 GPa a maksymalna temperatura pracy jest równa 700 °C. Powłoka TiAlN również została naniesiona na podłożu ze stopu MO58 metodą PVD w temperaturze 350 °C. Jej kolor jest fioletowo-szary, twardość powlekania wynosi 33+/-3 GPa a maksymalna temperatura pracy jest równa 900 °C.

Analiza rentgenowska badanych materiałów została przeprowadzona na dyfraktoметры X'Pert Pro firmy PANalytical z wykorzystaniem detektora paskowego. Rentgenowską jakościową analizę fazową dokonano stosując lampę miedzianą przy napięciu 40 kV i natężeniu prądu 30 mA w zakresie kątowym 2Θ od 30° do 120°. Przeprowadzono po 3 analizy dla każdej z próbek. Następnie dla każdej z nich wykonano dyfraktogramy rentgenowskie i porównano je z odpowiednimi kartotekami Hannawalta w celu potwierdzenia faz występującej w materiale podłoża.

Do pomiaru chropowatości powłok wykorzystano profilometr Taylor Hobson Surtronic 25. Wykonano po kilka pomiarów dla każdej próbki pokrytej powłoką a także dla próbki referencyjnej MO58. Dystans pomiarowy wynosił 8 mm, wyniki zostały podane w μm . Następnie, podobnie jak w przypadku pomiaru grubości powłok, wyliczono średnie wyniki, odchylenie standardowe jak również błąd pomiarowy.

Badania topografii próbek wykonano z wykorzystaniem mikroskopu sond skanujących AFM XE-100 firmy Park Systems. Wykonano po trzy skany dla każdej z próbek z naniesioną powłoką oraz dla próbki referencyjnej. Skanowano obszary o wymiarach 20x20 μm , 10x10 μm oraz 1x1 μm . Następnie przy pomocy programu XEI firmy Park Systems opracowano zdjęcia topografii analizowanych próbek a także dokonano pomiaru chropowatości powłok i porównano je z wynikami otrzymanymi przy pomocy profilometru.

Badania przyczepności naniesionych powłok wykonano metodą Rockwella C. Wykorzystano twardościomierz marki Zwick ZHR z penetratorem ze stożkiem diamentowym przy całkowitym obciążeniu 150 kg. Wykonano po dwie próby dla każdej z próbek. Następnie przy użyciu mikroskopu metalograficznego zrobiono zdjęcia otrzymanych odcisków i porównano je z wzorcami określając w ten sposób stopień przyczepności powłoki do podłoża. Badania wykonuje się na podstawie niemieckiej normy branżowej VDI 3198:1992-08 (Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dusseldorf).

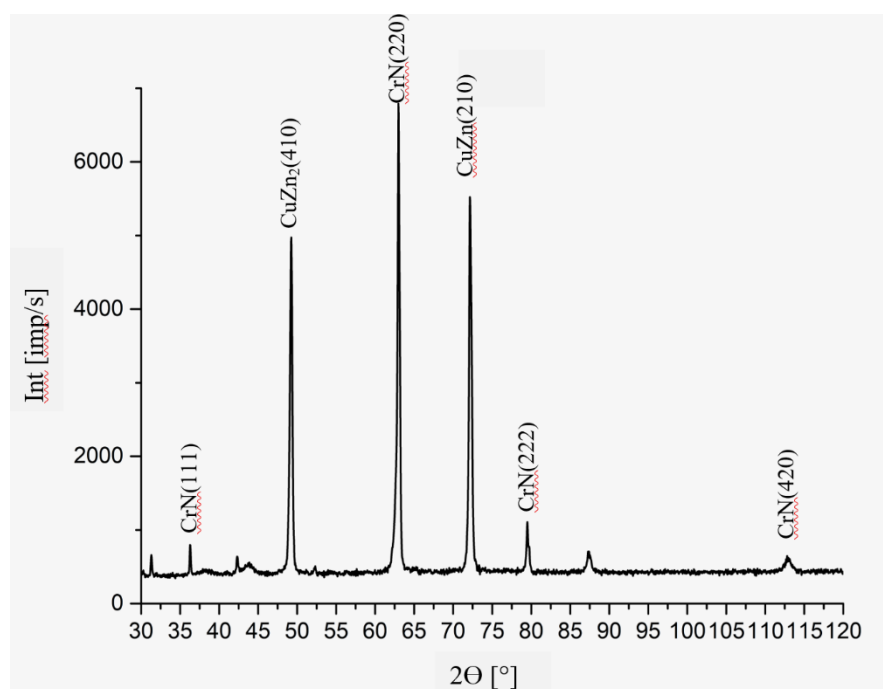
Badania trybologiczne powłok oraz próbki referencyjnej wykonano za pomocą trybometru firmy CSM Instruments przy całkowitym obciążeniu 15 N w atmosferze powietrza i przy temperaturze 25 °C. Prędkość obrotowa próbek wynosiła 25 cm/s, dystans pomiarowy 1000 m, a promień wytarcia był równy 5 mm. Do badań wykorzystano przeciwpóbkę w kształcie kulki, wykonaną z Al₂O₃, o średnicy równej $\varnothing 6$ mm.

3. PRZEBIEG BADAŃ I WYNIKI

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej przeprowadzonej dla próbek z naniesionymi powłokami CrN oraz TiAlN. Potwierdzają one występowanie fazy CrN jak również TiN w analizowanym materiale, co potwierdza występowanie powłoki CrN oraz TiAlN na podłożu MO58.

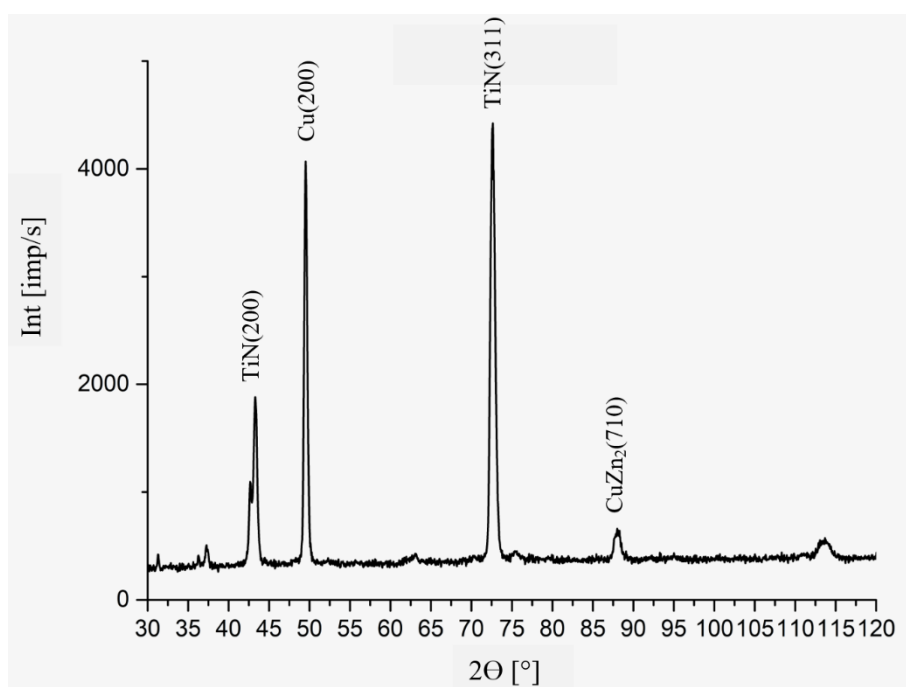
Na rysunku 5 przedstawiono wykres średniej wartości chropowatości razem z błędem pomiarowym. Na podstawie przeprowadzonej analizy oraz uzyskanych wyników można stwierdzić, że największą chropowatość wśród powłok ma próbka pokryta TiAlN (0,4 μm) a najmniejszą próbka pokryta CrN (0,07 μm). Próbka referencyjna wykonana ze stopu MO58 ma najniższą chropowatość spośród wszystkich badanych komponentów równą 0,023 μm .

Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono topografię analizowanych próbek z powłokami. Analiza topografii wykazała, że pomimo tej samej metody nakładania powłok, ich morfologia różni się od siebie. Powłoka CrN charakteryzuje się metalicznym połyskiem, natomiast powłoka TiAlN jest matowa. Ich powierzchnie posiadają charakter wypowo-stożkowy, który jest typowy dla zastosowanej metody ich wytworzenia. Charakter ten odzwierciedla prostopadłe do podłoża, kolumnowe krystality, które tworzą daną powłokę.

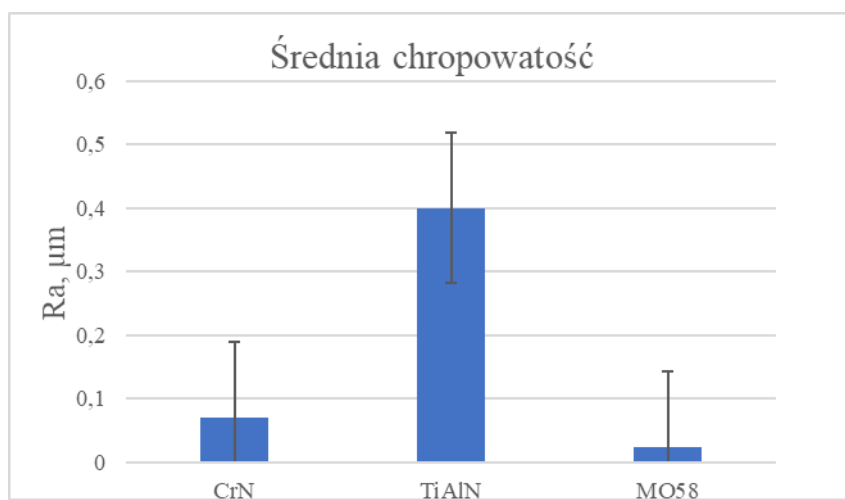


Rysunek 3. Dyfraktogram powłoki CrN

Figure 3. Diffraction pattern of the CrN coating

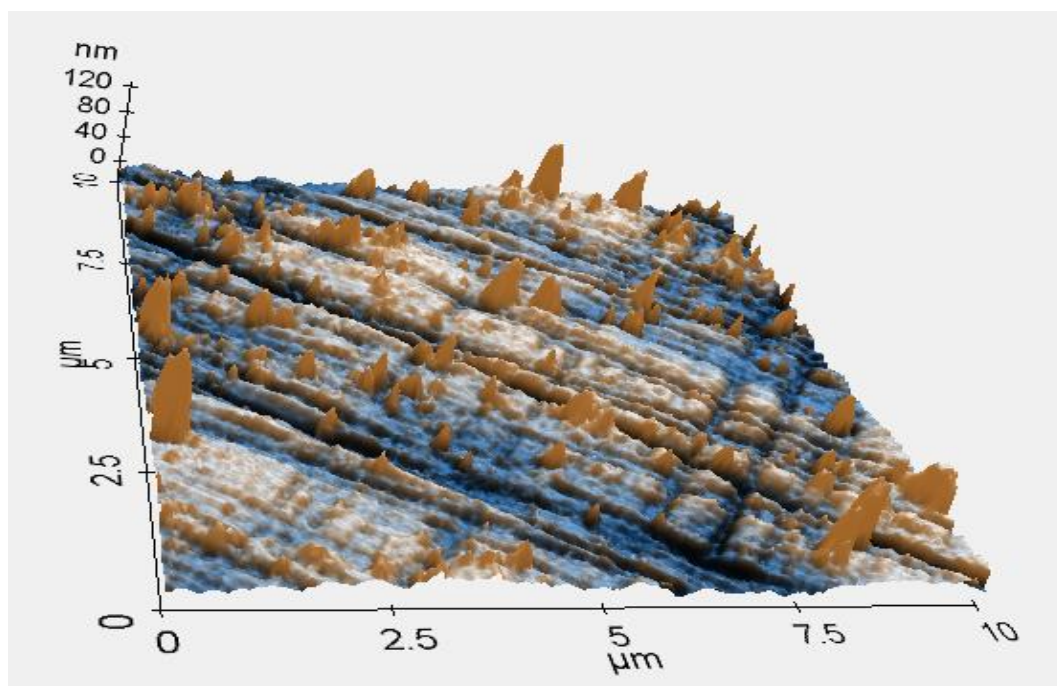


Rysunek 4. Dyfraktogram powłoki TiAlN

Figure 4. Diffraction pattern of the TiAlN coating

Rysunek 5. Wykres średniej chropowatości próbek wraz z zaznaczonym błędem pomiarowym

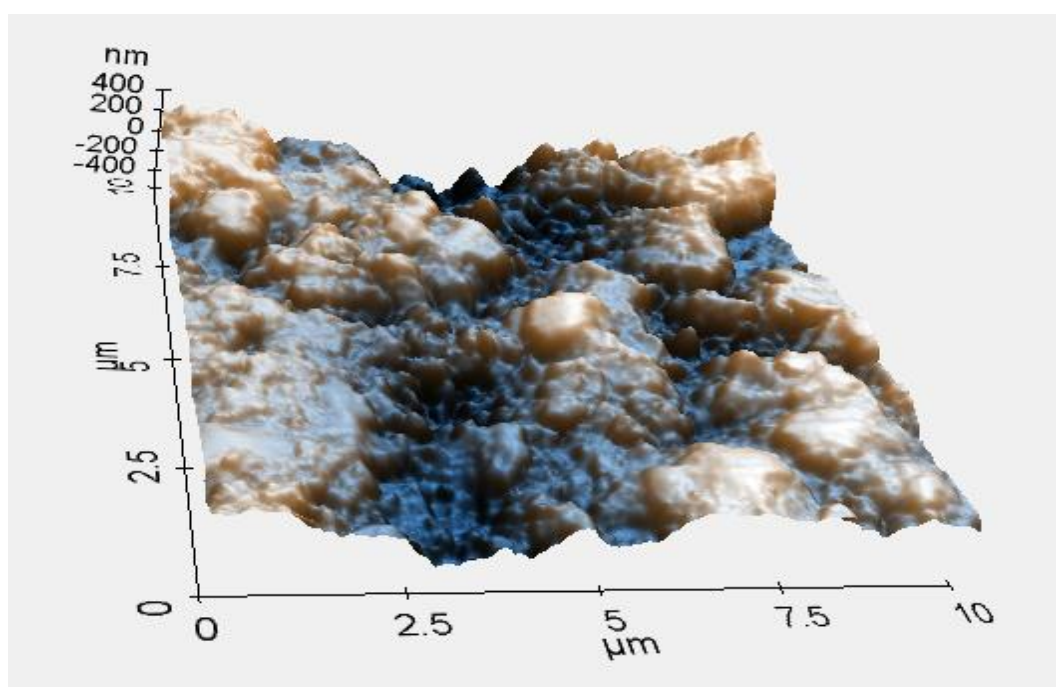
Figure 5. Diagram of the average roughness of tested samples



Rysunek 6. Topografia powłoki CrN, obszar 10x10 μm

Figure 6. Topography of the CrN coating, area 10x10 μm

Na podstawie wyników otrzymanych za pomocą programu XEI przedstawionych w tabelicy 1 można stwierdzić, że powłoki CrN oraz TiAlN naniesione na podłoże z miedzi wykazują podobne wartości chropowatości równe odpowiednio 0,008 μm oraz 0,007 μm . Próbką referencyjną ma najniższą chropowatość spośród wszystkich badanych równą 0,004 μm . Wyniki te nie pokrywają się z pomiarami chropowatości za pomocą profilometru. Należy jednak pamiętać, że nie powinno się ich ze sobą porównywać, ponieważ dotyczą one pomiarów z zupełnie różnych obszarów- długość pomiarowa badania przy pomocy profilometru jest prawie 800 razy większa niż w przypadku mikroskopu AFM.



Rysunek 7. Topografia powłoki TiAlN, obszar 10x10 μm
 Figure 7. Topography of the TiAlN coating, area 10x10 μm

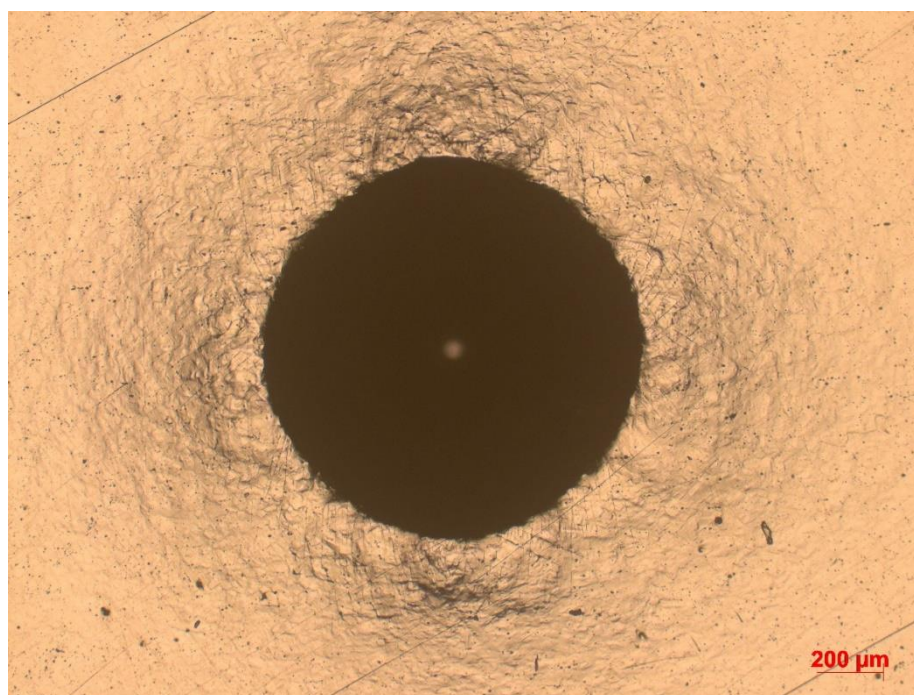
Tablica 1. Zestawienie pomiarów chropowatości
 Table 1. Summary of roughness measurements

materiał		CrN	TiAlN	MO58
Ra, μm	profilometr	0,07	0,4	0,023
	mikroskop AFM	0,008	0,007	0,004

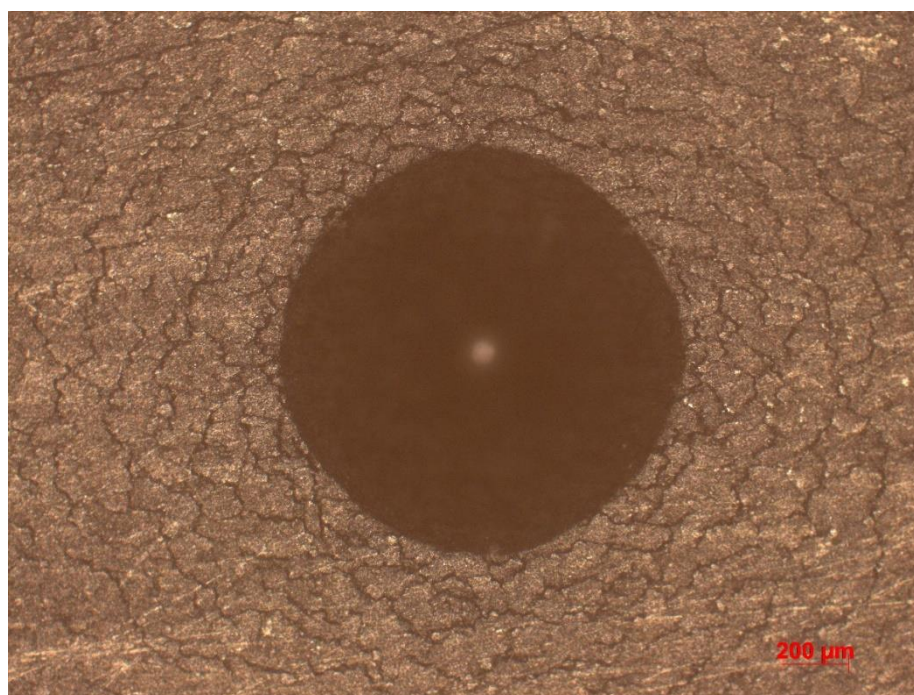
Na rysunkach 8 i 9 przedstawiono zdjęcia odcisków otrzymanych w wyniku badania przyczepności powłok metodą Rockwella C. Wykonane wgniecenia zostały porównane ze schematem definiującym własności adhezyjne powłok. Obie powłoki CrN można sklasyfikować do grupy HF3, co oznacza, że ich własności adhezyjne są dobre (akceptowalne).

W tablicy 2. przedstawiono wartości współczynnika tarcia μ dla badanych próbek. Na podstawie przeprowadzonej analizy i otrzymanych wyników można stwierdzić, że zdecydowanie lepszym współczynnikiem tarcia charakteryzuje się powłoka TiAlN (0,737), podczas gdy powłoka CrN uzyskała wartość równą 0,484. Wszystkie powłoki mają wyższy współczynnik tarcia niż próbka referencyjna wykonana ze stopu MO58.

Po wykonanym badaniu trybologicznym wykonano także zdjęcia profilu wytarcia poszczególnych próbek uzyskane przy użyciu mikroskopu stereoskopowego. Mniejszą szerokość wytarcia wykazała powłoka TiAlN równą 2,6 mm, natomiast powłoka CrN- 3,4 mm.



Rysunek 8. Odcisk otrzymany na powłoce CrN
Figure 8. Imprint obtained on the CrN coating



Rysunek 9. Odcisk otrzymany na powłoce TiAlN
Figure 9. Imprint obtained on the TiAlN coating

Tablica 2. Wartości współczynnika tarcia dla badanych próbek

Table 2. Values of friction coefficient for tested samples

Współczynnik tarcia μ	CrN	TiAlN	MO58
min	0,055	0,054	0,036
max	0,484	0,737	0,309
Wzrost wartości współczynnika tarcia w stosunku do próbki referencyjnej [%]	56,6	138,5	-

4. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono:

- pomiar profilometrem wykazał, że naniesienie powłok zwiększa chropowatość materiału podłoża. Największy wzrost zanotowano dla powłoki TiAlN a najmniejszy dla powłoki CrN;
- badania przyczepności wykazały, że adhezja do podłoża wszystkich powłok jest dobra, co świadczy o dobrze dobranych parametrach wytwarzania powłok oraz o prawidłowo przygotowanym podłożu;
- badania trybologiczne wykazały, że powłoki mają znacznie większy współczynnik tarcia w porównaniu z materiałem podłoża a co za tym idzie, zdecydowanie lepsze własności trybologiczne;
- zastosowanie powłok PVD tj. CrN oraz TiAlN na elementy wykonane ze stopu MO58 pozwala na znaczne wydłużenie ich żywotności i ich dłuższy czas eksploatacji.

LITERATURA

1. M. Polok-Rubiniec, K. Lukaszewicz, L.A. Dobrzański, M. Adamiak, Comparison of the PVD coatings deposited onto hot work tool steel and brass substrates, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 24, Nr. 2, X.2007.
2. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Volume 5, 2011.
3. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2002
4. T. Burakowski, T. Wierzchoń, Inżynieria powierzchni metali, Wydawnictwo WNT, Warszawa 1995
5. Physical Vapour Deposition <https://technolutions.pl/pl/pvd-physical-vapour-deposition/>
6. Surface Technology <http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/pvd.htm>