

# TECHNIKI KIERUNKOWE OTRZYMYWANIA POWŁOK PRZECIWZUŻYCIOWYCH

PAWEŁ URBAŃCZYK

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono techniki kierunkowe (jarzeniowe, CVD, PVD) otrzymywania powłok przeciwzużyciowych. Omówiono ich parametry, zastosowanie a także technologiczne i przemysłowe wykorzystanie. Przedstawiono zalety oraz wady technik kierunkowych.

**Słowa kluczowe:** technika jarzeniowa, technika CVD, technika PVD, warstwa powierzchniowa, powłoka.

## 1. Wstęp.

Warstwy powierzchniowe o określonej strukturze i właściwościach wytwarza się z reguły na przedmiotach w procesie technologicznym przed rozpoczęciem ich eksploatacji. Różnorodność możliwości technologicznych prowadzących do nadania wyrobom założonych cech eksploatacyjnych jest bardzo duża.

Techniki kierunkowe należą do technik nowej generacji otrzymywania powłok przeciwzużyciowych. Stwarzają one duże możliwości techniczne i technologiczne sterowania parametrami procesów wytwarzania warstw powierzchniowych. Stopniowo są wprowadzane do praktyki przemysłowej rokując duże perspektywy rozwojowe.

## 2. Techniki jarzeniowe.

Techniki jarzeniowe należą do procesów obróbki cieplno – chemicznej w atmosferze gazowej z wykorzystaniem zjawiska wyładowania jarzeniowego. Przedmioty obrabiane stanowiące katodę umieszcza się w komorze roboczej, której ścianki i odpowiednie ekrany są anodą [1].

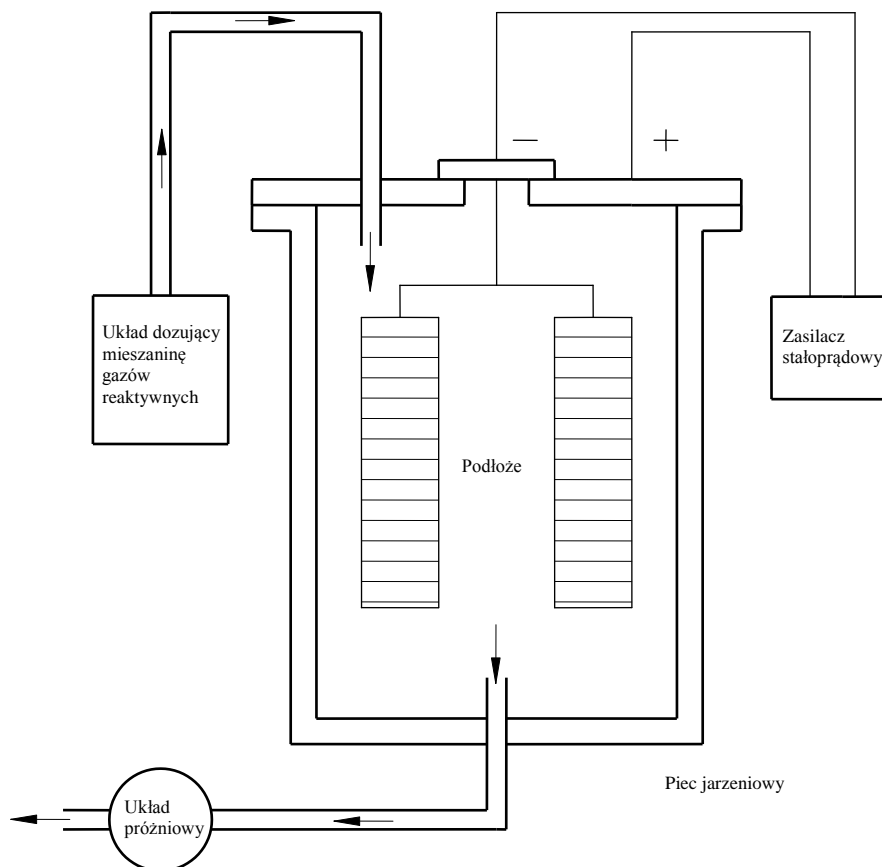
Gaz reaktywny wprowadza się do komory roboczej przy ciśnieniach  $1 \div 13$  hPa przy ciągłym przepływie określonej mieszaniny gazowej (tzw. próżnia dynamiczna). Różnica potencjałów między anodą i katodą wynosi  $400 \div 1800$  V w zależności od składu chemicznego mieszaniny gazowej. W tych warunkach jest utrzymywane anormalne wyładowanie jarzeniowe, charakteryzujące się wzrostem natężenia prądu ze wzrostem napięcia oraz istnieniem katodowego spadku potencjału, w którym to zachodzą elementarne procesy odpowiedzialne za tworzenie się warstwy powierzchniowej. Zmiana napięcia wyładowania w podanym zakresie wpływa na zmianę natężenia prądu i w efekcie na nagrzewanie obrabianych przedmiotów do żądanych temperatur obróbki. Przedmioty obrabiane (katoda) nagrzewa się od przykatodowych wyładowań elektrycznych i na skutek bombardowania jonami gazu. Rodzaj utworzonych cząstek aktywnych zależy od składu mieszaniny gazowej, ciśnienia w komorze roboczej napięcia, a także materiału obrabianego przedmiotu. Regulację procesu przeprowadza się poprzez dobór mieszaniny gazowej, ciśnienia i gęstości prądu wyładowania. Istotną rolę odgrywa w tej metodzie środowisko gazowe, w którym prowadzony jest proces, a które wpływa m.in. na kinetykę tworzenia się warstwy, jej strukturę i właściwości [1, 2].

Technologie jarzeniowe należą do technik plazmowych lub jonowych. Wyładowaniom elektrycznym w gazach w zakresie stosowanych ciśnień towarzyszy charakterystyczne świecenie (jarzenie) w pobliżu katody, tzw. poświata katodowa [2].

W wyniku złożonych procesów oddziaływania jonów pierwiastków gazu reaktywnego z podłożem katody następuje nasycenie wierzchniej warstwy materiału, np. azotem. Azotowanie jarzeniowe stosowane w szerokim zakresie temperatur ( $400 \div 590^{\circ}\text{C}$ ) umożliwia uzyskiwanie różnych struktur i rozkładów twardości w warstwie wierzchniej. Azotowanie jarzeniowe jest stosowane do obróbki stali

konstrukcyjnych, narzędziowych, stali o specjalnych właściwościach. Ogólnie tą metodą obrabia się narzędzia i części pracujące w warunkach zużycia przez tarcie, nierzadko w podwyższonych temperaturach, np.: matryce kuźnicze, odlewnicze formy ciśnieniowe, frezy, koła zębate, wykrojniki. Schemat urządzenia do azotowania jarzeniowego przedstawiono na rysunku 1 [1].

Technikami jarzeniowymi można więc nazywać zarówno technologie azotowania, węgloazotowania, siarkoazotowania, nawęglania realizowane w obecności wyładowania jarzeniowego, jak też procesy borowania, krzemowania, czy też metody PACVD, mające na celu wytwarzanie twardych warstw powierzchniowych m.in. węglików, azotków, borków, tlenków pierwiastków metali przejściowych. Różne są tylko dla tych metod parametry procesu z uwagi na różne stosowane mieszaniny gazowe, a także występują zmiany konstrukcyjne podzespołów urządzeń do realizacji tych procesów [2].



Rys. 1. Schemat ideowy stanowiska do azotowania jarzeniowego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [1, 2]

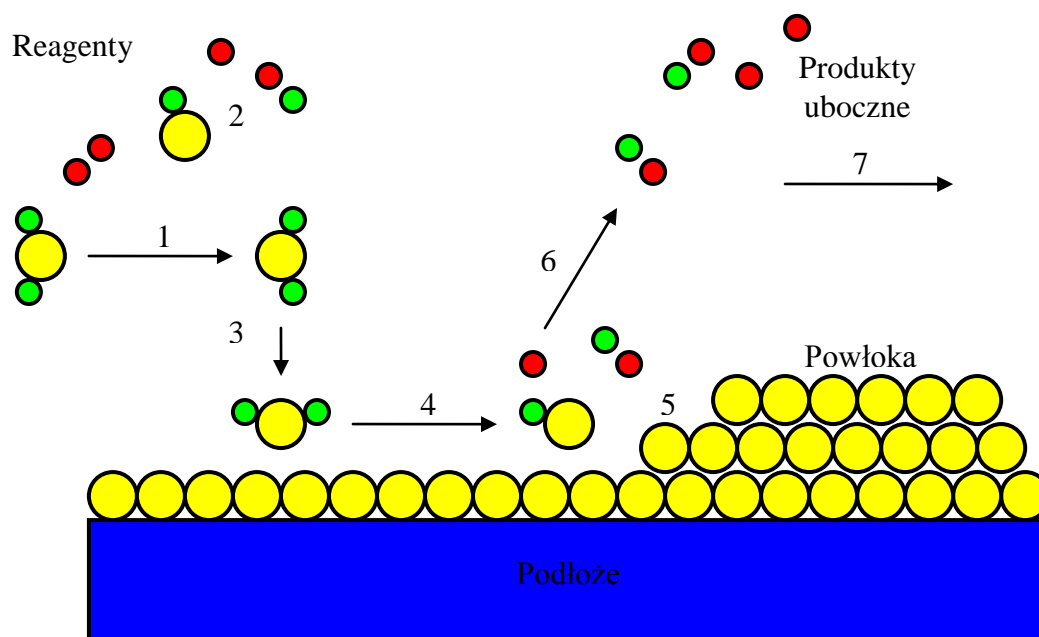
### 3. Techniki osadzania próżniowego metodami chemicznymi CVD.

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD (*Chemical Vapour Deposition*) jest efektywną metodą wytwarzania warstw powierzchniowych odpornych na ścieranie i działanie środowiska korozyjnego. W metodzie tej, wskutek zachodzących na powierzchni podłoża lub w jego sąsiedztwie reakcji chemicznych dwóch lub więcej gazowych substratów wyjściowych (reagentów) przy sprzyjającym ich przebiegowi zastosowaniu różnych postaci energii (ciepła, plazmy, światła itp.), są tworzone produkty użytkowe (powłoki) oraz niestale (lotne) produkty uboczne [3].

Metody CVD umożliwiają wytwarzanie takich warstw powierzchniowych, jak np. węgiel tytanu TiC, azotek tytanu TiN, tlenek glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, azotek krzemu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a także warstw wieloskładnikowych typu Ti(C,N), Ti(O,C,N) lub kompozytowych typu TiC + TiN, warstwa azotowana + TiN, Ti(O,C,N), warstwa borków żelaza + TiB<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B + (Ni,Fe)B + TiB<sub>2</sub> [1, 2].

Techniki CVD w tradycyjnym rozwiązaniu (nie wspomagane) są realizowane przy ciśnieniu atmosferycznym i określane skrótem APCVD (*Atmospheric Pressure CVD*) lub HT-CVD (*High Temperature CVD*), ze względu na wysoką temperaturę procesu zawierającą się w zakresie 1170÷1370 K. Realizowane są również przy ciśnieniu obniżonym do zakresu 1 ÷ 5 kPa i określane skrótem LPCVD (*Low Pressure CVD*) [2, 3, 4, 5].

Typowy, aktywowany doprowadzeniem do podłoża ciepłem, proces CVD składa się z szeregu kolejnych etapów, które zostały przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. Niektóre ważne etapy typowego, aktywowanego ciepłem procesu CVD:  
 1 – doprowadzanie substratów w parze, 2 – jednofazowe reakcje zachodzące w parze, 3 – adsorpcja cząsteczek gazu, 4 – dyfuzja powierzchniowa zaadsorbowanych cząsteczek, 5 - reakcje chemiczne na powierzchni podłoża, 6 - desorpcja produktów reakcji, 7 – odprowadzanie gazowych produktów ubocznych  
 Źródło: Opracowanie własne na podstawie [3]

Wspólną cechą metod CVD jest dostarczanie pierwiastka tworzącego warstwę w postaci halogenku (np.  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) lub mieszaniny halogenków (np.  $\text{TiCl}_4$  +  $\text{BCl}_3$ ). Drugi składnik warstwy może pochodzić z podłoża (np. azot, węgiel) lub z atmosfery (np. tlen) [6].

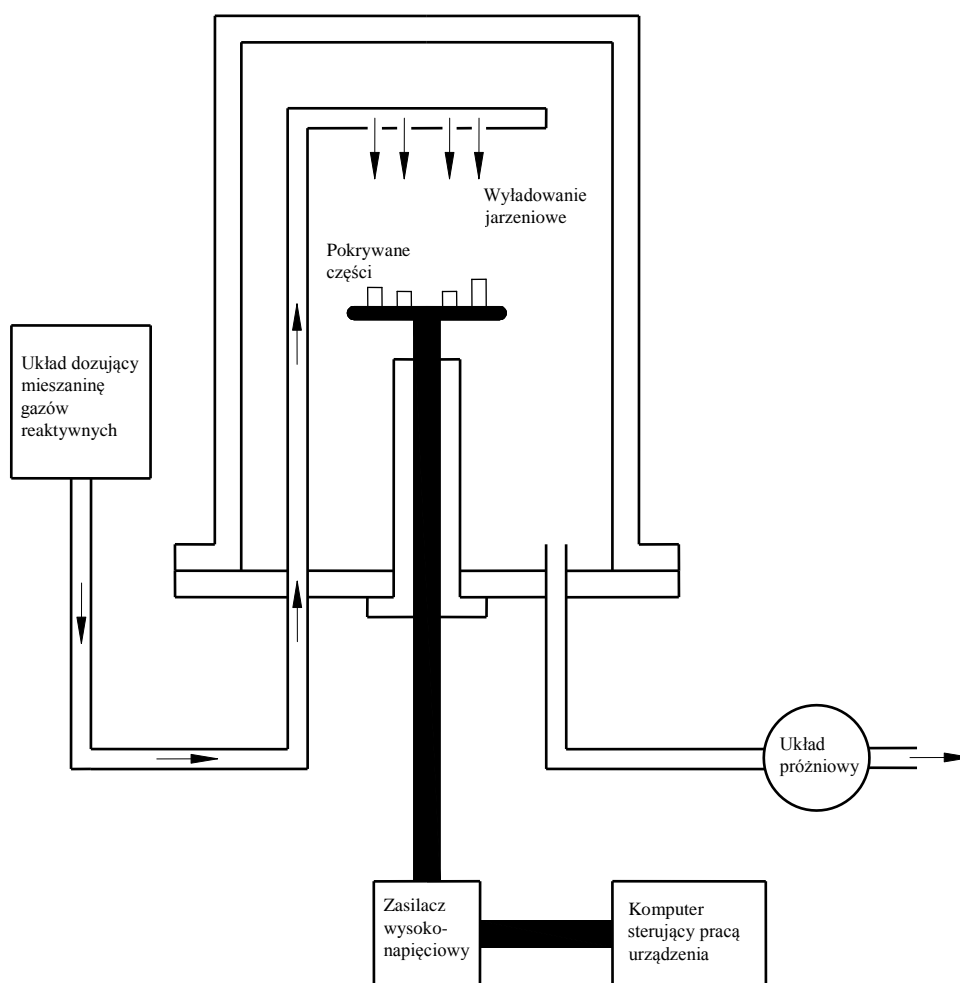
Tradycyjne techniki CVD należą do procesów wysokotemperaturowych, które znajdują zastosowanie jedynie w przypadku obróbki materiałów nie zmieniających swoich właściwości w wysokich temperaturach (np. węgliki spiekane) lub elementów części maszyn, które nie wymagają stosowania obróbki cieplnej ze względu na niskie wartości obciążeń występujących w czasie ich eksploatacji. W przeciwnym wypadku konieczne jest zastosowanie dodatkowej obróbki cieplnej stalowego podłoża (hartowanie i odpuszczanie) po procesie CVD (w próżni lub w atmosferze ochronnej), co stwarza niebezpieczeństwo zmian wymiarowych obrabianych elementów.

Decydującym kierunkiem w rozwoju metod CVD jest dążenie do obniżenia temperatury procesu osadzania powłoki co można osiągnąć poprzez:

- dobór i wytwarzanie odpowiednich atmosfer gazowych ze związków metaloorganicznych. Proces jest określany jako MOCVD (*Metall – Organic CVD*) lub jako metoda średnotemperaturowa MTCVD (*Medium Temperature CVD*) i znalazł praktyczne zastosowanie w elektronice [1, 3, 6];
- aktywacja środowiska gazowego za pomocą:
  - wyładowania jarzeniowego – PACVD (*Plasma Assisted CVD*) [2, 3];
  - prądów wysokiej częstotliwości – PECVD (*Plasma Enhanced CVD*) określanej również jako MPCVD (*Microwave Plasma CVD*) [3];
  - wiązki laserowej – LCVD (*Laser – induced CVD, Laser – assisted CVD*) [3];
  - elektronów emitowanych z gorącego włókna – HFCVD (*Hot Filament CVD*), określanej również jako EACVD (*Electron Activated CVD*) [7];

Technologie realizowane z użyciem plazmy są nazywane technologiami wspomaganymi lub aktywowanymi [4].

Spośród wymienionych odmian metody CVD najbardziej dynamiczny rozwój towarzyszy grupie metod PACVD, które należą do perspektywicznych metod przemysłowego zastosowania [1, 2]. Zapewniają one znaczne obniżenie temperatury procesu do około  $700 \div 800$  K, dzięki użyciu plazmy. Możliwość oczyszczenia podłoża przez oddziaływanie plazmy zapewnia dobrą adhezję powłoki do podłoża przy zachowaniu zadowalającej wydajności w obniżonej temperaturze osadzania. Powłoki te charakteryzują się wysoką twardością powierzchniową jak również dobrą odpornością na zużycie przez tarcie i na korozję [2, 6]. Dużą zaletą metod PACVD jest możliwość otrzymywania oprócz monowarstw i powłok wieloskładnikowych również powłok złożonych w postaci warstw kompozytowych uzyskiwanych poprzez stosowanie tzw. technologii skojarzonych (warstwa azotowana + powłoka). Schemat stanowiska do realizacji procesu wspomaganego wyładowaniem jarzeniowym przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat ideowy stanowiska do realizacji metody PACVD

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [1, 4]

Metoda PACVD łączy w sobie walory dużej wydajności oraz jakości uzyskiwanych powłok w technice CVD z niską temperaturą pokrywania w technice PVD [8].

W celu zachowania korzystnych właściwości przeciwciernych i antykorozyjnych warstw wytwarzanych techniką CVD wprowadza się technologie mieszane (hybrydowe). Umożliwia to sterowanie właściwościami warstwy poprzez wytwarzanie powłok kompozytowych, wielowarstwowych lub gradientowych.

#### 4. Techniki osadzania próżniowego metodami fizycznymi PVD.

Techniki fizycznego osadzanie z fazy gazowej PVD (*Physical Vapour Deposition*) należą do metod zwiększania właściwości eksploatacyjnych elementów użytkowych, poprzez wytwarzanie na ich powierzchniach powłok przeciwzużyciowych [9]. Obecnie znanych jest kilkadziesiąt odmian i modyfikacji metod PVD, których wspólną cechą jest wykorzystywanie różnych zjawisk fizycznych przebiegających przy obniżonym ciśnieniu w zakresie  $10 \div 10^{-5}$  Pa [1, 2, 10, 11].

Cały proces wytwarzania powłok za pomocą metod PVD składa się z etapów, które w różnych odmianach występują z różnym nasileniem, a niektóre mogą w ogóle nie występować [1, 2]:

- wytworzenie par metali i stopów;
- jonizacja elektryczna dostarczonych gazów i wytworzonych par metali lub stopów;
- krystalizacja z plazmy metalu lub związku;
- kondensacja składników plazmy na względnie zimnym podłożu.

Zachodzące procesy często są wspomagane fizycznie a także chemicznie.

Niemal we wszystkich metodach PVD osadzona na podłożu powłoka powstaje ze strumienia zjonizowanej plazmy kierowanej elektrycznie na stosunkowo zimne podłoże ( $500 \div 800$  K) [1, 2]. Pozwala to na pokrywanie powłoką podłoża po obróbce cieplnej bez obawy spadku jego wyjściowej twardości. Połączenie powłoki z podłożem ma charakter adhezyjny (rzadziej adhezyjno – dyfuzyjny) i jest tym słabsze, im mniej czysta jest pokrywana powierzchnia [5, 12].

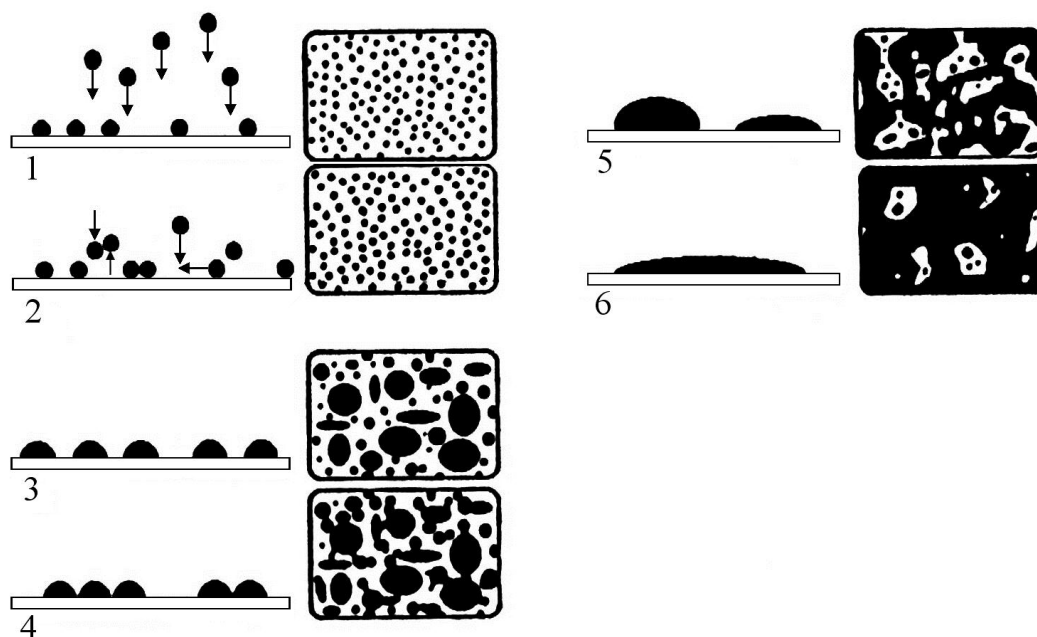
Metody osadzania powłok PVD wspomagane plazmą noszą nazwę PAPVD (*Plasma Assisted PVD*) [2].

Krystalizacja z plazmy jest procesem specyficznym polegającym głównie na obecności w plazmie cząstek naładowanych (jonów, elektronów), których ruch może być sterowany zewnętrznym polem elektrycznym i magnetycznym [13].

Struktura krystaliczna powłok jest jednym z czynników wpływającym na jej właściwości eksploatacyjne. Cechy morfologiczne powstających struktur powłok



zależą w istotny sposób od pierwszego etapu tworzenia powłok, czyli zarodkowania. Zarodkowanie i wzrost powłok w procesie PVD przedstawia rysunek 4 [14].



*Rys. 4. Schemat procesów zarodkowania i wzrostu powłok w procesie PVD:  
 1 – osadzanie cząsteczek (atomy, molekuly), 2 – dyfuzja powierzchniowa cząstek,  
 3 – zarodkowanie, 4 – rozrost zarodków (tworzenie szczyki), 5 – koalescencja,  
 6 – tworzenie powłoki ciągłej*

*Źródło: [14]*

Najkorzystniejszy zakres energii jonów potrzebnej do skutecznego wytworzenia powłoki wynosi od kilku do kilkudziesięciu elektronowoltów. Zakres ten nie przekracza energii progowej rozpylania i jest zbliżony do energii wiązania zaadsorbowanych na powierzchni atomów. Przy tych wartościach energii występuje usuwanie (desorpcja) atomów zanieczyszczeń w tym gazów resztkowych, usuwane są słabo związane atomy z pozycji międzywęzłowych, tworzą się defekty powierzchniowe, powstają centra zarodkowania (kondensacji) o wysokiej gęstości, występuje zwiększona ruchliwość powierzchniowa atomów i aktywność chemiczna powierzchni. Zjawiska te powodują, że uzyskiwane powłoki charakteryzują się dobrą adhezją do podłoża (nawet przy niskiej jego temperaturze), dużą gęstością i czystością. Dalszy wzrost energii jonów prowadzi do zwiększonego wybijania

cząstek nanoszonej powłoki i podłoża (rozpylania powierzchni), a jeszcze większy – do ich implantowania w powierzchnię podłoża [2, 15].

Powłoki osadzone metodami PVD powinny spełniać następujące wymagania:

- nie pogarszać właściwości mechanicznych podłoża, a tym samym całego wyrobu;
- poprawiać właściwości tribologiczne, antykorozyjne i dekoracyjne wyrobu;
- w powłoce powinny występować naprężenia ściskające;
- połączenie adhezyjne powłoki z podłożem powinno być silne, natomiast siła adhezji powinna kompensować występujące w powłoce naprężenia.

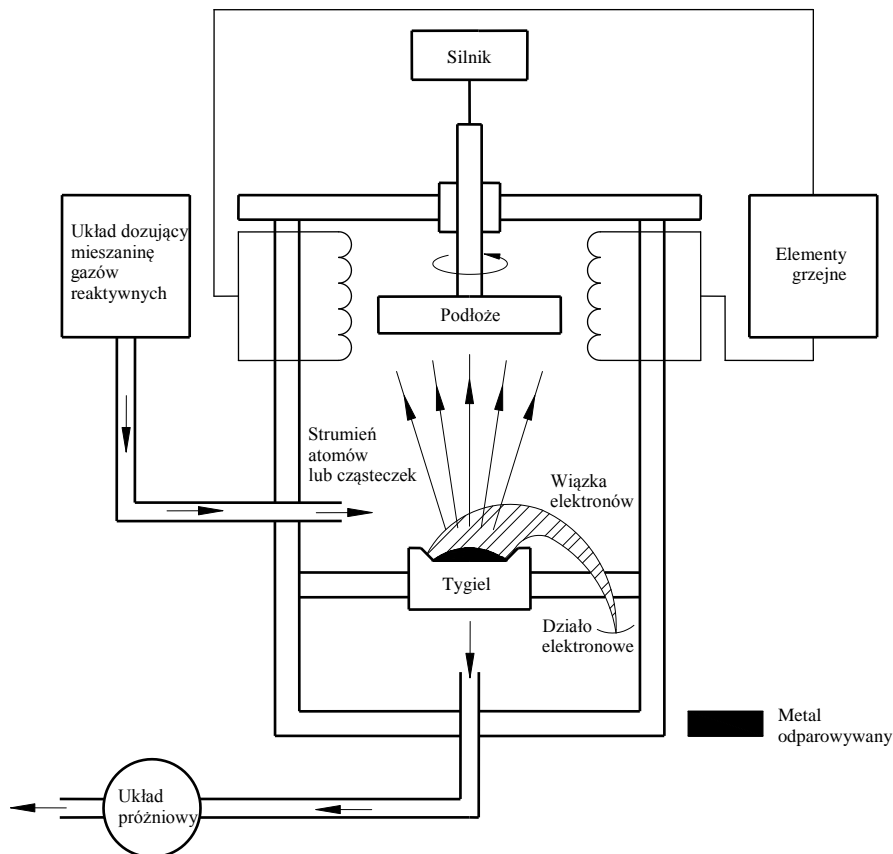
Nie wszystkie materiały nadają się do osadzania powłok metodami PVD. Powłoki nanoszone tymi metodami tylko wyjątkowo składają się z czystego odparowanego lub rozpylonego materiału (np. aluminium, srebra, złota, miedzi). W większości przypadków substratami są metale przejściowe (najczęściej Ti, V, Zr, Cr, Ta, Mo, W, Nb, Hf) oraz gazy reaktywne (zwykle azot, tlen) lub pary (np. siarki, boru, krzemu), czy pierwiastki otrzymywane z różnych związków chemicznych (np. węgiel – z rozkładu metanu, acetylenu), tworzące z nimi: azotki, siarczki, węgliki, tlenki, borki lub ich kombinacje. W metodach PVD wykorzystywane są często gazy obojętne (np. argon), które zazwyczaj nie stanowią składnika powłok. Związki tworzące powłoki są zwykle bardzo twarde, kruche, trudno topliwe, odporne na korozję i zużycie tribologiczne. Charakteryzują się znaczną zmiennością składu chemicznego, co w rezultacie wywołuje zmiany rodzaju wiązań chemicznych i struktury metalograficznej [16, 17].

Właściwości eksploatacyjne powłok zależą przede wszystkim od składu chemicznego, struktury metalograficznej oraz adhezji powłoki do podłoża. Skład chemiczny, struktura i adhezja zależą od rodzaju i wzajemnego stosunku substratów. Jednak nie wszystkie substraty można w postaci powłok osadzić na podłożu dowolną metodą. Dlatego rodzaj metody a następnie parametry techniczno – technologiczne jej realizacji decydują o właściwościach eksploatacyjnych powłok osadzanych metodami PVD. Zazwyczaj takie same powłoki osadzone różnymi metodami wykazują różne właściwości użytkowe [18, 19].

Techniki PVD charakteryzują się [2]:

- możliwością stosowania jako materiałów wyjściowych czystych metali i gazów;
- dużymi możliwościami wyboru materiału powłokowego a tym samym dużą różnorodnością właściwości osadzanych powłok;
- stosunkowo dużą wydajnością osadzania;
- wysokimi kosztami osadzania powłok;
- koniecznością zachowania dużej czystości;
- ekologiczną czystością procesów osadzania.

Powłoki osadzone metodami PVD wykazują wszystkie podstawowe właściwości eksploatacyjne jednocześnie: bardzo dobrą odporność tribologiczną i korozyjną przy wysokich właściwościach dekoracyjnych. Schemat ideowy stanowiska do realizacji metody PVD przedstawia rysunek 5.



Rys. 5. Schemat ideowy stanowiska do realizacji metody PVD

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [2, 4]

#### **4. Podsumowanie.**

Techniki kierunkowe otrzymywania powłok przeciwzużyciowych należą do technik nowej generacji. Znajdują bardzo szerokie zastosowanie w inżynierii powierzchni do wytwarzania warstw wierzchnich i powłok technicznych. Stwarzają całkowicie nową jakość strukturalną i użytkową powierzchni. Zastosowanie nowoczesnych technik wytwarzania powłok pozwala na modyfikację właściwości warstwy wierzchniej na skalę niemożliwą, a przynajmniej trudną do uzyskania innymi metodami przy jednoczesnym wzroście trwałości eksploatacyjnej produkowanych części maszyn.

### **DIRECTION TECHNOLOGIES TO RECEIVE WEAR RESISTANT COATINGS**

**Abstract:** In the paper is presented direction technologies (glow, CVD, PVD) to receive wear resistant coatings. Parameters, technological and industrial applications, advantages and disadvantages of direction technologies are discussed.

#### **Bibliografia**

- [1] Wojtkun F., Sołncew J.: Materiały specjalnego przeznaczenia. Monografie nr 36. Radom 1999.
- [2] Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali – podstawy, urządzenia, technologie. WNT, Warszawa 1995.
- [3] Oczó K. E.: Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- [4] Wysiński M.: Nowoczesne materiały narzędziowe stosowane w obróbce skrawaniem. WNT, Warszawa 1997.
- [5] Burakowski T., Roliński E., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1992.
- [6] Ohring M.: The Materials Science of Thin Films. Inc. Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto. Academic Press, 1992.

- [7] Michalski A.: Problemy Eksploatacji, nr 5, 1995, s. 181.
- [8] Legutko S., Wieczorkowski K.: Techniki cienkich warstw w zastosowaniu do narzędzi skrawających. Mechanik, nr 8 – 9, 1993, s. 278.
- [9] Cuncha L., Andritschky M., Rebouta L.: Relationship between microstructure and corrosion behaviour of CrN coatings. Proc. 7<sup>th</sup> Int. Sc. Conf. Achievements in Mechanical and Materials Engineering AMME'98. Gliwice – Zakopane 1998.
- [10] Młynarczyk A., Jakubowski J.: Obróbka powierzchniowa i powłoki ochronne. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.
- [11] Kocemba W.: Powłoki PVD BALINIT ®. Wybrane zastosowania. Inżynieria Powierzchni nr 2, 2005, s. 57 – 61.
- [12] Burakowski T., Miernik K., Walkowicz J.: Technologie wytwarzania z wykorzystaniem plazmy cienkich powłok tribologicznych. Metaloznawstwo, Obróbka cieplna, Inżynieria powierzchni, nr 124 – 126, 1993, s. 21 - 44.
- [13] Zdunek K.: Krystalizacja powłok metalicznych z plazmy impulsowej. Prace naukowe Politechniki Warszawskiej. Mechanika, 1991, zeszyt nr 149.
- [14] Betiuk M.: Technologie PVD i PAPVD w praktyce. Inżynieria Powierzchni nr 2, 2005, s. 3 – 13.
- [15] Sokołowska A.: Niekonwencjonalne środki syntezy materiałów. PWN, Warszawa 1991.
- [16] Holleck H.: Designing advanced coatings for wear protection. Surface Engineering, vol. 7, nr 2, 1991, s. 137 – 144.
- [17] Toth L. E.: Transition metal carbides and nitrides. Academic Press, New York 1991.
- [18] Zdanowski J.: Jonowa modyfikacja właściwości ciała stałego. Elektronika, nr 4, 1993, s. 3 – 6.
- [19] Posti E., Nieminen I.: Influence of coating thickness on the life of TiN – coated high speed steel cutting tools. Wear, nr 129, 1989, s. 273- 283.