

## 5. Podsumowanie i wnioski

Prace [36-38], przedstawiające modele stref strukturalnych powłok, wskazują na fakt, że struktura i topografia powierzchni powłok decyduje o ich własnościach mechanicznych i wytrzymałościowych, a w konsekwencji o odporności na zużycie. Wykorzystanie nowoczesnych technik badawczych, w szczególności skaningowej mikroskopii elektronowej [130-132] i mikroskopii sił atomowych [107, 108, 134], umożliwia obserwację powierzchni powłok uzyskiwanych na materiałach narzędziowych z rozdzielczością atomową, jednak w dalszym ciągu wyniki te są wykorzystywane jedynie w ograniczonym zakresie. Geometria fraktalna stanowi wartościowe uzupełnienie metod analizy wyników uzyskanych z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych [79, 126, 135-137], umożliwiając uzyskiwanie ilościowych informacji charakteryzujących topografię badanych materiałów. W doniesieniach literaturowych wskazuje się na liczne związki pomiędzy wielkościami fraktalnymi oraz chropowatością [138-140] i warunkami otrzymywania [127, 141, 142] wielu materiałów inżynierskich, co stanowiło przesłanki do podjęcia badań, których celem było zastosowanie analizy ilościowej topografii powierzchni powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych do prognozowania ich własności.

Pierwszym etapem rozwiązania tak postawionego problemu było kompleksowe scharakteryzowanie topografii powłok oraz struktury, która wpływa na kształt powierzchni analizowanych obiektów. Materiał do badań stanowiły jedno- i wielowarstwowe, jedno- i wieloskładnikowe powłoki uzyskane w magnetronowym i łukowym procesie PVD oraz wysokotemperaturowym procesie CVD na materiałach narzędziowych. Dobór powłok, reprezentatywnych pod względem rodzajów i warunków procesów osadzania, typów materiału podłoża oraz składu chemicznego i fazowego, a także kombinacji zastosowanych warstw, zapewnił zróżnicowanie topografii ich powierzchni oraz własności mechanicznych i użytkowych.

Topografię powierzchni analizowanych powłok zbadano z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej SEM oraz oddziaływań międzyatomowych AFM. Ponadto, wykonano badania składu chemicznego i fazowego oraz tekstury, potwierdzające, że czynniki te wpływają na topografię

powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD. Wykonano również pomiary własności mechanicznych i eksploatacyjnych w celu określenia ich związku z topografią powłok.

Wyniki pomiarów chropowatości analizowanych powłok określonej przez parametr  $R_a$  wykazały istotną różnicę w zależności od zastosowanego procesu nanoszenia. Powłoki uzyskane w magnetronowym procesie PVD charakteryzują się niższą wartością chropowatości  $R_a$  niż powłoki uzyskane techniką CVD oraz w łukowym procesie PVD. Niską wartość chropowatości powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD można wiązać z kształtem topografii ich powierzchni, zawierających jednorodne pod względem rozmiaru drobne nierówności, co potwierdziły obserwacje wykonane techniką SEM. Na wzrost chropowatości w przypadku pozostałych procesów osadzania wpływa występowanie, obok drobnych, również znacznie większych nierówności. Wyjątek w grupie powłok o dużej chropowatości stanowią powłoki uzyskane w wysokotemperaturowym procesie CVD, gdy warstwa zewnętrzna była wykonana z  $Al_2O_3$ . Na ich powierzchni zaobserwowano głównie duże ziarna w kształcie wielościanów, co odnotowano także w innych pracach [130-133].

W zakresie analiz tekstury liczne opracowania [23, 24, 98, 133, 143-145] przedstawiają wpływ warunków nanoszenia na uprzywilejowany kierunek wzrostu powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD oraz ich związek z własnościami mechanicznymi. W pracach tych jednak ograniczono się do jakościowej oceny tekstury, nie przeprowadzając ilościowych analiz dających możliwość określenia wpływu udziału wyróżnionej składowej na własności mechaniczne. W prezentowanej pracy wykonano pełną analizę funkcji rozkładu orientacji (FRO) dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD, przeprowadzając jakościową i ilościową analizę tekstury. Badania rentgenowskie wykazały, w przypadku powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD, uprzywilejowaną  $\langle 110 \rangle$  orientację ich wzrostu zróżnicowaną pod względem udziałów objętościowych zidentyfikowanych składowych tekstury. Analiza figur biegunowych powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD oraz  $Ti(Al,N)$  w łukowym procesie PVD wykazała, że ich tekstura jest bardzo słaba. Pozostałe powłoki uzyskane w procesie łukowym, niezależnie od materiału podłoża, charakteryzowały się płaszczyzną wzrostu z rodziny  $\{111\}$ .

Pomiary naprężeń wewnętrznych analizowanych przeciwzyciowych powłok PVD i CVD wykonano powszechnie stosowaną metodą rentgenowską  $\sin^2\psi$  [23, 95, 99, 100] oraz

opracowaną w ostatnich latach multirefleksyjną metodą  $g\text{-}\sin^2\psi$  [33, 91, 103, 104]. Porównanie obu metod oraz uzyskane rezultaty, zdaniem autora, wskazują, że prawidłowy wybór techniki pomiaru naprężeń cienkich warstw nanoszonych na materiałach narzędziowych, dający możliwość otrzymania wyników obarczonych mniejszym błędem, uzależniony jest w głównej mierze od budowy krystalicznej powłok i ich tekstury oraz od kombinacji zastosowanych warstw i wykorzystanego materiału podłoża. We wszystkich analizowanych próbkach występowały naprężenia ściskające. Najwyższe wartości naprężeń wewnętrznych stwierdzono dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD, natomiast najniższe dla powłok otrzymanych w wysokotemperaturowym procesie CVD. Uzyskane wartości pomiarów naprężeń badanych powłok w zależności od zastosowanego rodzaju procesu nanoszenia nie odbiegają od danych przytaczanych w literaturze [22, 91, 132-134] i wykazują ścisły związek z ich przyczepnością do materiałów podłoży. W niniejszej pracy przedstawiono ponadto zależności analityczne opisujące te korelacje.

Przeprowadzone studium literaturowe wykazało wiele zastosowań geometrii fraktalnej w obszarze inżynierii materiałowej [59, 63, 66, 74, 75, 114, 115]. Jednym z ważniejszych zagadnień w tym zakresie jest opracowanie efektywnych i wiarygodnych algorytmów wyznaczania wielkości fraktalnych [146-150], odpowiednich dla różnych typów badanych materiałów i ich aplikacji. Autor niniejszego opracowania do wyznaczania wymiaru fraktalnego powierzchni powłok wykorzystał metodę rzutowego pokrycia (ang. projective covering method – PCM), opracowaną pierwotnie do wyznaczania wymiaru fraktalnego powierzchni skał [60], a następnie stosowaną w badaniach i analizach różnorodnych materiałów inżynierskich [52, 112, 113, 116-120, 129], przy czym metoda ta dotychczas nie była wykorzystywana do opisu i charakterystyki powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD. Do zalet metody PCM należy możliwość analizy wyników uzyskanych z nanometryczną rozdzielczością przy użyciu mikroskopu sił atomowych AFM oraz fakt, że wszystkie wymiary wykorzystywane w obliczeniach wyrażane są w tych samych jednostkach i nie wymagają dodatkowego skalowania, co stanowi na przykład poważną wadę analiz czasowych [151-153].

W opracowaniu szczegółowo przedstawiono zmodyfikowaną metodykę wyznaczania wielkości fraktalnych powierzchni metodą PCM. Do przeanalizowania, a następnie zmodyfikowania stosowanej metody wyznaczania wymiaru fraktalnego skłoniło autora pojawianie się niepoprawnych, zawyżonych wartości wymiaru fraktalnego ( $D_s > 3$ ),

otrzymywanych w trakcie wykonywania analiz testowych. Poprawność skorygowanej metody wyznaczania wymiaru fraktalnego została następnie potwierdzona przy użyciu zestawów danych modelujących powierzchnie o zadanej wartości wymiaru fraktalnego, wykorzystujących algorytmy losowego przemieszczenia środka i Falconera [55]. W celu poszerzenia obszaru zastosowań geometrii fraktalnej również do przypadków powierzchni, których poszczególne fragmenty są zróżnicowane, a w szczególności o możliwość oceny jednorodności topografii powierzchni uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych, zastosowano analizę kształtu widma multifraktalnego. Stwierdzono, że wszystkie rozpatrywane powłoki, niezależnie od rodzaju procesu ich wytworzenia oraz zastosowanego materiału podłoża, wykazują fraktalny charakter powierzchni, różniąc się zakresem fraktalności i wielkościami opisującymi widmo multifraktalne.

Uzyskane wyniki, określające wpływ warunków nanoszenia powłok na wartość wielkości fraktalnych powierzchni, są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [127, 141, 142, 154]. W szczególności potwierdzono związek pomiędzy wymiarem fraktalnym i chropowatością [139, 140, 142]. W pracach [126, 127, 130, 141, 155, 156] wskazano, że do opisu chropowatości analizowanych powierzchni może zostać wykorzystana szerokość widma multifraktalnego  $\Delta\alpha$ . Wykonane analizy i przedstawione w prezentowanej pracy wyniki nie potwierdziły tych doniesień. Dla badanych powierzchni powłok PVD i CVD uzyskanych na materiałach narzędziowych wartość  $\Delta\alpha$  nie korelowała z wartością wymiaru fraktalnego  $D_s$ , ani z wartością chropowatości  $R_{2D}$ . Równocześnie stwierdzono, że jednorodność analizowanych obiektów wpływa w istotny sposób na szerokość widma  $\Delta\alpha$ . Wykonane analizy (zarówno dla danych modelowych, jak i eksperymentalnych) wykazały, że widmo multifraktalne jednorodnych powierzchni o dużej wartości wymiaru fraktalnego może być węższe od widma powierzchni o niskiej wartości wymiaru, lecz mniej jednorodnego. Skrajnym przypadkiem jest powierzchnia monofraktalna, której widmo redukuje się do pojedynczego punktu. Z tego względu, zdaniem autora, szerokość widma multifraktalnego nie może służyć do charakteryzowania chropowatości powierzchni. Uzasadnione natomiast jest porównywanie szerokości oraz innych wartości opisujących kształt widm multifraktalnych powłok różniących się jednym, wybranym czynnikiem ich uzyskania (np.: rodzajem powłok, temperaturą lub czasem procesu, składem chemicznym lub materiałem podłoża, na którym zostały wytworzone) w celu określenia jego wpływu na jednorodność analizowanych powierzchni.

W pracy przedstawiono obrazy topografii powierzchni powłok uzyskane przy użyciu mikroskopu AFM i przykłady zastosowania analizy fraktalnej i multifraktalnej do oceny:

- wpływu warunków osadzania na topografię powierzchni powłok (Ti,Al)(C,N) uzyskanych w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybko tnącej PM HS6-5-3-8,
- wpływu rodzaju podłoża na topografię powierzchni powłok TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN uzyskanych w łukowym procesie PVD,
- wpływu rodzaju podłoża i kombinacji zastosowanych warstw na topografię powierzchni powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD, gdy warstwa zewnętrzna wykonana była z  $Al_2O_3$ .

Wartości wymiaru fraktalnego topografii powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD skorelowano z mikrotwardością i odpornością erozyjną, natomiast wartości wymiaru fraktalnego topografii powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD (na podłożu z ceramiki  $Si_3N_4$  oraz gdy warstwa zewnętrzna wykonana była z  $Al_2O_3$ ) i łukowym PVD ze wzrostem trwałości ostrza określonym w teście skrawności. Wykazano, że przedstawione zależności dają możliwość prognozowania własności powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnię. Wykazanie istotnych korelacji pomiędzy wymiarami fraktalnymi opisującymi powierzchnie powłok a ich własnościami mechanicznymi i/lub eksploatacyjnymi stanowi potwierdzenie tezy pracy.

Na podstawie otrzymanych wyników badań eksperymentalnych oraz wykonanych analiz sformułowano następujące wnioski:

1. Możliwe jest prognozowanie twardości i odporności erozyjnej powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybko tnącej PM HS6-5-3-8 na podstawie wartości powierzchniowego wymiaru fraktalnego  $D_s$  topografii ich powierzchni.
2. W przypadku powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD możliwe jest prognozowanie własności eksploatacyjnych określanych w próbie skrawności, gdy wartość ich powierzchniowego wymiaru fraktalnego  $D_s < 2,1$ . Dla powłok wykazujących wyższe wartości  $D_s$  prognozowanie własności użytkowych na podstawie analizy fraktalnej topografii powierzchni obarczone jest dużym błędem ze względu na ich niejednorodność, określoną przez wysoką wartość  $\Delta\alpha > 0,47$ .

3. Dla powłok otrzymanych w wysokotemperaturowym procesie CVD możliwe jest prognozowanie ich własności eksploatacyjnych na podstawie wartości powierzchniowego wymiaru fraktalnego  $D_s$ , w przypadku gdy warstwa zewnętrzna wykonana była z  $Al_2O_3$  oraz dla powłok wytworzonych na podłożu z ceramiki azotkowej  $Si_3N_4$ .
4. Wzrost wartości naprężeń ściskających powoduje zwiększenie przyczepności powłok do materiału podłoża (niezależnie od rodzaju procesu ich uzyskania).
5. W pracy zasygnalizowano, że ważnym czynnikiem decydującym nie tylko o własnościach mechanicznych i użytkowych, ale także wpływającym na topografię powierzchni powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD jest ich tekstura. Aspekt ten wymaga dalszych badań dla powłok wykazujących wyraźne różnice pod względem rodzaju preferowanej orientacji ich wzrostu.

# **Prognozowanie własności powłok PVD i CVD na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnie**

## **Streszczenie**

Celem prezentowanej monografii było opracowanie metodyki dającej możliwość prognozowania własności powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnię. W sposób kompleksowy scharakteryzowano topografię badanych powłok oraz ich strukturę, która wpływa na kształt powierzchni analizowanych obiektów. Określono wpływ rodzaju procesu i warunków nanoszenia na strukturę i kształt topografii powierzchni oraz własności mechaniczne i eksploatacyjne uzyskanych powłok. Dobór powłok, reprezentatywnych pod względem rodzajów i warunków procesów osadzania, typów materiału podłoży oraz składu chemicznego i fazowego, a także kombinacji zastosowanych warstw, zapewnił zróżnicowanie topografii ich powierzchni oraz własności mechanicznych i użytkowych. Opracowano i zweryfikowano metodykę charakterystyki i precyzyjnego opisu topografii powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych z wykorzystaniem geometrii fraktalnej i multifraktalnej na podstawie obrazów otrzymywanych z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych. Szczegółowo przedstawiono zmodyfikowaną metodykę wyznaczania parametrów fraktalnych powierzchni metodą rzutowego pokrycia (PCM). Ustalono korelacje pomiędzy wielkościami fraktalnymi charakteryzującymi analizowane powierzchnie powłok PVD i CVD a ich własnościami mechanicznymi i eksploatacyjnymi. Wartości wymiaru fraktalnego topografii powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD skorelowano z mikrotwardością i odpornością erozyjną, natomiast wartości wymiaru fraktalnego topografii powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD (na podłożu z ceramiki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oraz gdy warstwa zewnętrzna wykonana była z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i łukowym PVD ze wzrostem trwałości ostrza określonym w teście skrawności. Wykazano, że przedstawione zależności dają możliwość prognozowania własności powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnię.

# Predicting properties of PVD and CVD coatings based on fractal quantities describing their surface

## Abstract

The aim of the presented study is to establish a methodology elaboration, giving a possibility to predict properties of coatings reached in PVD and CVD processes on tool materials, based on fractal quantities describing their surface. Coatings' topography and its structure which has an impact on a shape of analysed objects' surface were characterised in a comprehensive way. Influence of a type of process and conditions of deposition over structure and shape of surface topography as well as mechanical and operational properties of the acquired coatings were determined. The coatings selection, representative in terms of types and conditions proceeding in deposition processes, types of substrates material as well as chemical and phase composition, and also a combination of applied layers provided diversity of their surface topography as well as mechanical and functional properties. Methodology for precise description of coatings topography acquired in PVD and CVD process on tool materials including utilization of the fractal and multi-fractal geometry on the basis of images obtained on a atomic forces microscope was elaborated and verified. A modified methodology to determine fractal parameters of surface by means of the Projective Covering Method (PCM) was presented in details. Dependencies between fractal and multi-fractal parameters characterizing analyzed PVD and CVD coatings surfaces and their mechanical and operational properties were established. Values of the fractal dimension for coatings' topography received in the magnetron PVD process were correlated with microhardness and erosion resistance, whereas the fractal dimension values of coatings' topography obtained in the high-temperature CVD process (on a substrate made of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics and when the outer layer was made of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and in the arc PVD process was correlated with tool life increase specified in the cutting ability test. It was shown that the presented interdependencies give a possibility to predict coatings' properties received in the PVD & CVD processes on tool materials based on fractal parameters defining their surface.