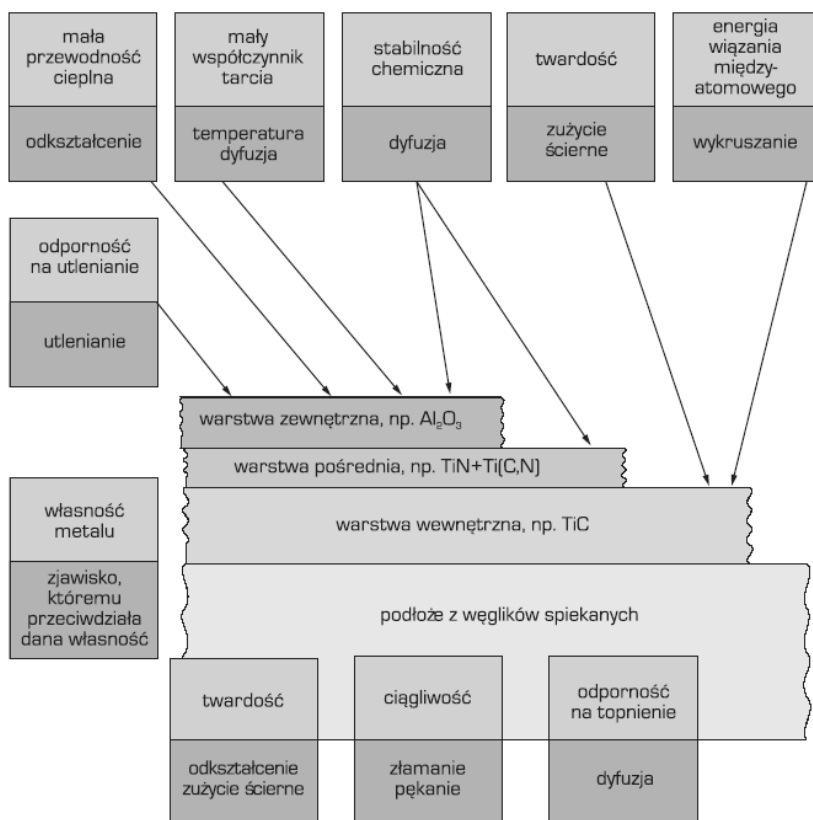


## 6. Struktura i własności powierzchni wybranych nanostrukturalnych i innych materiałów inżynierskich

### 6.1. Struktura i własności twardych powłok na spiekanych materiałach narzędziowych

Począwszy od lat sześćdziesiątych XX wieku rozwinęto produkcję **węglików spiekanych pokrywanych** twardymi warstwami powierzchniowymi. Na skalę techniczną pokrywanie węglików spiekanych twardymi warstwami realizuje się poprzez chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD.

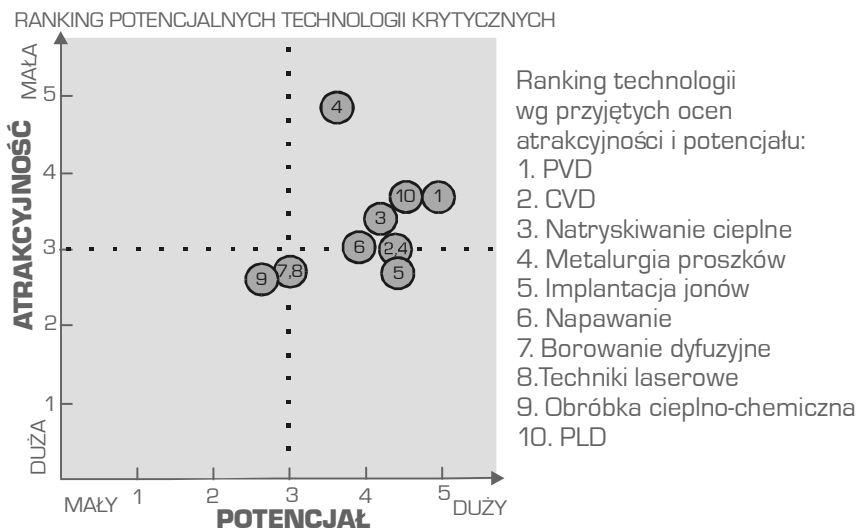
Początkowo płytki z węglików spiekanych pokrywano wyłącznie pojedynczymi warstwami TiC, TiN lub Ti(C,N,O), następnie warstwami podwójnymi TiC+TiN, a obecnie stosuje się



**Rysunek 125.** Schemat oddziaływania poszczególnych warstw i materiału podłoża na własności materiału pokrywającego na przykładzie węglików spiekanych (opracowano według katalogów firmy Mitsubishi Metal Corporation, Tokyo, Japan)

pokrycia wielowarstwowe  $TiC+TiN+Ti(C,N)$  i/lub  $Al_2O_3$ . Jako pośrednie można także stosować inne warstwy ceramiczne. Na podłożu z tradycyjnych węglików spiekanych nakładane są bardzo cienkie warstwy borków cyrkonu, tantalu i tytanu, a także tlenków różnych od  $Al_2O_3$ . Metodą tą są wytwarzane głównie płytki wielostrzowe 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  $\mu m$  o znacznie większej odporności na ścieranie od materiału podłoża i dużej twardości powierzchniowej. Na rysunku 125 podano schematycznie znaczenie poszczególnych warstw w powłokach wielowarstwowych.

W ciągu kolejnych dziesięcioleci do polepszania trwałości płytek wielostrzowych skrawających wykorzystano również metody PVD, a metody CVD i PVD obecnie są stosowane do podłoży ze wszystkich niemal spiekanych materiałów narzędziowych (rys. 126), w tym spiekanych stali szybkotnących, węglików spiekanych, cermetali, tlenkowej i azotkowej ceramiki spiekanej z sialonami włącznie [29,53,70,76,79-81,84-92,388,619,620], których przykłady badane w ramach prac własnych Zakładu Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Techniki Komputerowych w Materiałoznawstwie podano w tabelicy 23. W tabelicy 24 porównano natomiast różne własności tych powłok.



**Rysunek 126.** Analiza wzajemnych zależności wybranych technologii obróbki powierzchniowej narzędzi ze względu na ich potencjał i atrakcyjność [20]

**Tablica 23. Przykłady powłok CVD i PVD różnych generacji na spiekanych materiałach narzędziowych [29]**

Rodzaj powłoki		Skład powłoki		Proces	Podłoże
jedno-warstwowe	proste	TiN		PVD	węgliki spiekane: typu A: WC+ Co typu B: (WC, TiC, TaC)+Co
	złożone	klasyczne	Ti(C,N) (Ti,Al)N	PVD	
		nanokry- staliczne	(Ti,Al)N Ti(C,N)	PVD	
wielo-warstwowe	* liczba warstw w powłoce	$n^* < 10$	TiN+TiC+TiN TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiC+TiN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN TiN+TiC/TiN	PVD	cermety: typu A: Ti(C,N), WC, TiC, TaC + Co, Ni typu B: Ti(C,N), TiC, TaC, WC + Co, Ni  ceramika tlenkowa: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>  ceramika tlenkowo- węglkowa: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC <sub>(w)</sub>
			Ti(C,N)+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC Ti(C,N)+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN TiC+Ti(C,N)+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN	CVD	
	$n^* \geq 10$	TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN multi(Al,Cr)N	PVD		
	gradientowe	stopniowy	Ti(C,N)+(Ti,Al)N TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	PVD	
ciągły		Ti(B,N) Ti(C,N) (Ti,Zr)N (Al,Ti)N (Ti,Al)N	PVD		

**Tablica 24. Porównanie wyników badań struktury i własności spiekanych materiałów narzędziowych z powłokami naniesionymi w procesach fizycznego PVD i chemicznego CVD osadzania z fazy gazowej [29]**

Proces	Powłoka	Podłoże	Grubość, $\mu\text{m}$	Chropowatość $R_a$ , $\mu\text{m}$	Twardość, HV	Twardość, $\Delta\text{HV}$ , %	Przebieżność $L_c$ , N	Parametry skrawania	Trwałość ostrza, min	Wzrost trwałości ostrza, %	Jakość obróbki, $R_a$ , $\mu\text{m}$	Zastosowanie (ISO 513)
Powłoki jednowarstwowe, proste												
PVD jednowarstwowa	TiN	węgliki spiekane (A)	2,0	0,59	2000	11	50	D	8	533	2,4	P10-P35
	TiN	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	0,8	0,37	2240	22	45	A	11	0	2,4	K01
	TiN	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	1,2	0,21	3330	72	47	A	18	33	1,4	K01, H05, S05
	TiN	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}_{(w)}$	0,9	0,30	2760	50	38	B	10	19	1,9	S15, H10
	TiN	$\text{Si}_3\text{N}_4$	0,8	0,34	2255	19,5	20	C	8	0	2,5	K10-K20
Powłoki jednowarstwowe, złożone, klasyczne												
PVD jednowarstwowa	Ti(C,N)	węgliki spiekane (B)	4,0	0,55	2250	18	54	D	17	425	2,1	P25-P45
	(Ti,Al)N	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	2,2	0,23	3260	78	82	A	16	45	1,2	K01
	(Ti,Al)N	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	2,2	0,07	3580	85	80	A	20	44	1,4	K01, H05, S05
	(Ti,Al)N	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}_{(w)}$	2,8	0,26	3340	82	99	B	11	38	2,4	S15, H10
Powłoki jednowarstwowe, złożone, nanokrystaliczne												
PVD jednowarstwowa	(Ti,Al)N	węgliki spiekane (B)	2,2	0,14	2755	57	52	F	20	700	1,4	P25-P45
	Ti(C,N)	węgliki spiekane (B)	1,5	0,13	2602	48	44	F	5	100	1,9	P25-P45
	(Ti,Al)N	cermet (A)	1,5	0,13	2900	57	54	F	20	680	1,3	P05-P35
	Ti(C,N)	cermet (A)	1,5	0,12	2950	59	42	F	8	220	2,0	P05-P35
	(Ti,Al)N	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	1,6	0,27	3170	50	53	F	21	68	1,6	K01, H05, S05
Ti(C,N)	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	1,3	0,23	2850	35	41	F	15	20	1,8	K01, H05, S05	

Proces	Powłoka	Podłoże	Gru- bość, $\mu\text{m}$	Chropo- watość $R_a$ , $\mu\text{m}$	Twar- dość, HV	Twar- dość, $\Delta\text{HV}$ , %	Przytę- żność $L_c$ , N	Parame- try skra- wania	Trwałość ostrza, min	Wzrost trwałości ostrza, %	Jakość obróbki, $R_{cp}$ , $\mu\text{m}$	Zastoso- wanie (ISO 513)
Powłoki wielowarstwowe PVD, liczba warstw $n < 10$												
PVD wielo- warstwowa	$\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}+$ $\text{TiN}$	węgliki spiekane (A)	3,5	0,65	3100	72	57	D	20	2000	1,8	P10-P25
	$\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ $+\text{TiN}$	węgliki spiekane (B)	3,5	0,64	3190	67	77	D	22	550	1,1	P10-P30
	$\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ $+\text{TiN}$	cermetal (A)	3,5	0,62	3330	33	115	D	43	307	1,3	P05-P25
	$\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ $+\text{TiN}$	cermetal (B)	3,5	0,60	3310	35	131	D	55	323	1,4	P05-P35
	$\text{TiN}+\text{TiC}+\text{TiN}$	cermetal (A)	5,0	0,79	3000	20	79	D	35	250	1,5	P10-P40
	$\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ $+\text{TiN}$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	1,9	0,43	1900	4	40	A	15	36	1,7	K01
	$\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ $+\text{TiN}$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	1,8	0,37	2510	30	40	A	18	30	1,6	K01, H05, S05
	$\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ $+\text{TiN}$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiC}^{(w)}$	2,5	0,37	2460	34	70	B	11	31	1,4	S15, H10
	$\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ $+\text{TiN}$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	2,0	0,45	2378	26	22	C	8	0	5,1	K10-K20
	Powłoki wielowarstwowe CVD, liczba warstw $n < 10$											
CVD dwu- warstwowa	$\text{TiN}+\text{TiC}/\text{TiN}$	węgliki spiekane (B)	5,0	0,53	2400	26	57	D	21	525	1,8	P20-P35
	$\text{Ti}(\text{C}_1\text{N})+\text{Al}_2\text{O}_3+$ $\text{TiC}$	węgliki spiekane (B)	12,5	0,51	2590	36	52	D	19	475	2,1	P10-P35
CVD wielo- warstwowa	$\text{Ti}(\text{C}_1\text{N})+\text{Al}_2\text{O}_3+$ $\text{TiN}$	węgliki spiekane (B)	8,0	0,60	2300	21	78	D	23	575	2,1	P05-P30
	$\text{Ti}(\text{C}_1\text{N})+$ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiN}$	węgliki spiekane (A)	8,4	0,63	2315	27	93	E	23	1050	3,7	S05-S15
	$\text{Ti}(\text{C}_1\text{N})+\text{TiN}$	węgliki spiekane (A)	5,0	0,40	2443	34	110	E	27	1250	4,4	S05-S15
	$\text{Ti}(\text{C}_1\text{N})+\text{TiN}$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	1,5	0,25	2030	10	62	A	13	18	1,9	K01
	$\text{TiN}+\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	6,0	0,40	3380	84	73	A	17	54	1,9	K01
	$\text{Ti}(\text{C}_1\text{N})+\text{TiN}$	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}$	1,1	0,07	2070	5	15	A	17	22	1,7	K01, H05, S05

Proces	Powłoka	Podłoże	Gru- bość, $\mu\text{m}$	Chropo- watość $R_{\text{ps}}$ , $\mu\text{m}$	Twar- dość, HV	Twar- dość, $\Delta\text{HV}$ , %	Przyrę- czność $L_c$ , N	Parame- try skra- wania	Trwałość ostrza, min	Wzrost trwałości ostrza, %	Jakość obróbki, $R_a$ , $\mu\text{m}$	Zastoso- wanie (ISO 513)
CVD wielo- warstwowa	TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	5,8	0,29	3440	78	17	A	17	22	1,6	K01, H05, S05
	Ti(C,N)+TiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC <sub>(w)</sub>	2,6	0,25	2250	22	40	B	9	6	1,8	S15, H10
	TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC <sub>(w)</sub>	7,9	0,30	3640	98	18	B	16	100	2,2	S15, H10
	Ti(C,N)+TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4,2	0,15	2268	20,2	52	C	8	0	4,8	K10-K20
	Ti(C,N)+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	9,5	0,28	2050	9	27	C	8	0	4,6	K10-K20
	TiC+TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5,4	0,25	2020	7	67	C	10	25	4,3	K10-K20
	TiC+Ti(C,N)+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7,8	0,27	3025	60	32	C	8	0	5,0	K10-K20
	TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10,0	0,45	3320	76	83	C	16	100	2,3	K10-K20
	TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,8	0,13	2487	31,9	48	C	15	88	3,7	K10-K20
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN (1)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,6	0,25	2676	41,9	45	C	16	100	3,8	K10-K20
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN (2)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1,7	0,23	2775	47,9	27	C	14	75	2,7	K10-K20
	TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4,5	0,60	2571	36,3	41	C	20	150	2,6	K10-K20
	Ti(C,N)+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiN	ceramika sialonowa	7,0	0,82	2669	31	43	E	10	0	2,8	S05-S15
	Ti(C,N)+TiN	ceramika sialonowa	2,8	0,20	2746	35	72	E	15	50	2,1	S05-S15
	Powłoki wielowarstwowe, liczba warstw $n \geq 10$											
PVD wielo- warstwowa	TiN+multi (Ti,Al,Si)N+TiN	węgliki spiekane (A)	4,5	0,67	3200	77	60	D	27	2700	1,1	P10-P25
	TiN+multi (Ti,Al,Si)N+TiN	węgliki spiekane (B)	4,5	0,66	3280	72	90	D	33	825	1,0	P10-P30
	TiN+multi (Ti,Al,Si)N+TiN	cermetal (A)	4,5	0,63	3520	40	106	D	43	307	0,7	P05-P25
	TiN+multi (Ti,Al,Si)N+TiN	cermetal (B)	4,5	0,62	3390	38	120	D	60	352	0,8	P05-P35
	TiN+multi (Ti,Al,Si)N+TiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>	2,3	0,37	4050	121	76	A	14	27	1,8	K01

Proces	Powłoka	Podłoże	Gru- bość, µm	Chropo- watość $R_a$ , µm	Twar- dość, HV	Twar- dość, $\Delta HV$ , %	Przytę- żoność $L_c$ , N	Parame- try skra- wania	Trwałość ostrza, min	Wzrost trwałości ostrza, %	Jakość obróbki, $R_{cp}$ , µm	Zastoso- wanie (ISO 513)
PVD wielo- warstwowa	TiN+multi (Ti,Al,Si)N+TiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	1,5	0,27	3980	105	71	A	19	42	1,4	K01, H05, S05
	TiN+multi (Ti,Al,Si)N+TiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC <sub>(w)</sub>	2,8	0,33	3970	116	58	B	11	38	1,1	S15, H10
	TiN+multi (Ti,Al,Si)N+TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4,0	0,44	3592	91	52	C	10	25	4,1	K10-K20
	multi(Al,Cr)N	węgliki spiekane (A)	3,8	0,28	2867	57	96	E	45	2150	4,9	S05-S15
	multi(Al,Cr)N	ceramika sialonowa	4,8	0,31	2230	10	53	E	50	400	3,2	S05-S15
Powłoki gradientowe wielostopniowe												
PVD gradientowa stopniowa	Ti(C,N)+ (Ti,Al)N	węglik spiekane (A)	2,8	0,31	3076	68	39	E	15	650	4,0	S05-S15
	TiN+(Ti,Al,Si)N +(Al,Si,Ti)N	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>	2,2	0,40	2060	12	78	A	16	45	1,2	K01
	TiN+(Ti,Al,Si)N +(Al,Si,Ti)N	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiC	2,0	0,24	3040	57	77	A	16	19	2,0	K01, H05, S05
	TiN+(Ti,Al,Si)N +(Al,Si,Ti)N	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC <sub>(w)</sub>	2,5	0,32	2370	29	80	B	11	31	1,4	S15, H10
	TiN+(Ti,Al,Si)N +(Al,Si,Ti)N	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,5	0,32	2731	44,8	18	C	9	13	5,7	K10-K20
Ti(C,N)+ (Ti,Al)N	ceramika sialonowa	1,4	0,30	2786	37	36	E	10	0	2,2	S05-S15	
Powłoki gradientowe ciągłe												
PVD gradientowa ciągła	Ti(C,N)	węglik spiekane (B)	2,7	0,11	2850	62	64	F	6	140	3,2	P25-P45
	(Ti,Al)N	węglik spiekane (B)	2,6	0,14	3000	70	56	F	26	920	3,5	P25-P45
	Ti(B,N)	węglik spiekane (A)	1,8	0,29	2951	62	34	E	15	650	4,0	S10-S15
	(Ti,Zr)N	węglik spiekane (A)	3,0	0,30	2842	56	40	E	13	550	3,8	S05-S15
	Ti(C,N) (1)	węglik spiekane (A)	2,1	0,22	2871	57	49	E	13	550	4,5	S05-S15
Ti(C,N) (2)	węglik spiekane (A)	2,1	0,32	3101	70	77	E	53	2550	4,2	S05-S15	
(Al,Ti)N	węglik spiekane (A)	2,5	0,18	3301	81	100	E	55	2650	3,9	S05-S15	

Proces	Powłoka	Podłoże	Gru- bość, $\mu\text{m}$	Chropo- watość $R_a$ , $\mu\text{m}$	Twar- dość, HV	Twar- dość, $\Delta\text{HV}$ , %	Przytę- pność $L_c$ , N	Parame- try skra- wania	Trwałość ostrza, min	Wzrost trwałości ostrza, %	Jakość obróbki, $R_a$ , $\mu\text{m}$	Zastoso- wanie (ISO 513)
PVD gradientowa ciągła	(Ti,Al)N	węgliki spiekane (A)	3,5	0,39	3327	82	109	E	60	2900	3,5	S05-S15
	(Ti,Al)N	cermet (A)	3,0	0,12	3150	70	63	F	22	780	3,1	P05-P35
	Ti(C,N)	cermet (A)	2,6	0,11	2951	59	60	F	10	280	3,3	P05-P35
	(Ti,Al)N	$\text{Al}_2\text{O}_3$ +TiC	3,2	0,24	3201	52	65	F	40	220	2,8	K01, H05, S05
	Ti(C,N)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ +TiC	2,1	0,21	2951	40	55	F	19	52	2,4	K01, H05, S05
	Ti(B,N)	ceramika sialonowa	1,3	0,25	2676	31	13	E	10	0	2,2	S05-S15
	(Ti,Zr)N	ceramika sialonowa	2,3	0,40	2916	43	21	E	11	10	2,0	S05-S15
	Ti(C,N) (1)	ceramika sialonowa	1,5	0,23	2872	41	25	E	10	0	2,1	S05-S15
	Ti(C,N) (2)	ceramika sialonowa	1,8	0,38	2843	40	26	E	12	20	2,3	S05-S15
	(Al,Ti)N	ceramika sialonowa	3,0	0,15	3600	77	112	E	72	620	2,2	S05-S15
	(Ti,Al)N	ceramika sialonowa	5,0	0,28	2961	46	21	E	12	20	2,1	S05-S15
	Legenda:											
Oznaczenie	Rodzaj podłoża		Skład fazowy									
Węglik spiekane (A)	Węglik spiekane typu A		WC, Co									
Węglik spiekane (B)	Węglik spiekane typu B		WC, TiC, TaC, Co									
Cermet (A)	Cermet typu A		Ti(C,N), WC, TiC, TaC, Co, Ni									
Cermet (B)	Cermet typu B		Ti(C,N), TiC, TaC, WC, Co, Ni									
Parametry skrawania:												
A – posuw $f=0,15$ mm/obr., głębokość toczenia $a_p=2$ mm, prędkość skrawania $v_c=200$ m/min, obrabiany materiał: żeliwo szare												
B – posuw $f=0,2$ mm/obr., głębokość toczenia $a_p=2$ mm, prędkość skrawania $v_c=250$ m/min, obrabiany materiał: żeliwo sferoidalne												
C – posuw $f=0,2$ mm/obr., głębokość toczenia $a_p=2$ mm, prędkość skrawania $v_c=400$ m/min, obrabiany materiał: żeliwo szare EN-GJL-250												
D – posuw $f=0,1$ mm/obr., głębokość toczenia $a_p=1$ mm, prędkość skrawania $v_c=250, 315, 400$ m/min, stal niestopowa C45E												
E – posuw $f=0,2$ mm/obr., głębokość toczenia $a_p=1$ mm, prędkość skrawania $v_c=180$ m/min, obrabiany materiał: żeliwo szare												
F – posuw $f=0,1$ mm/obr., głębokość toczenia $a_p=1$ mm, prędkość skrawania $v_c=150$ m/min, obrabiany materiał: np. żeliwo szare												



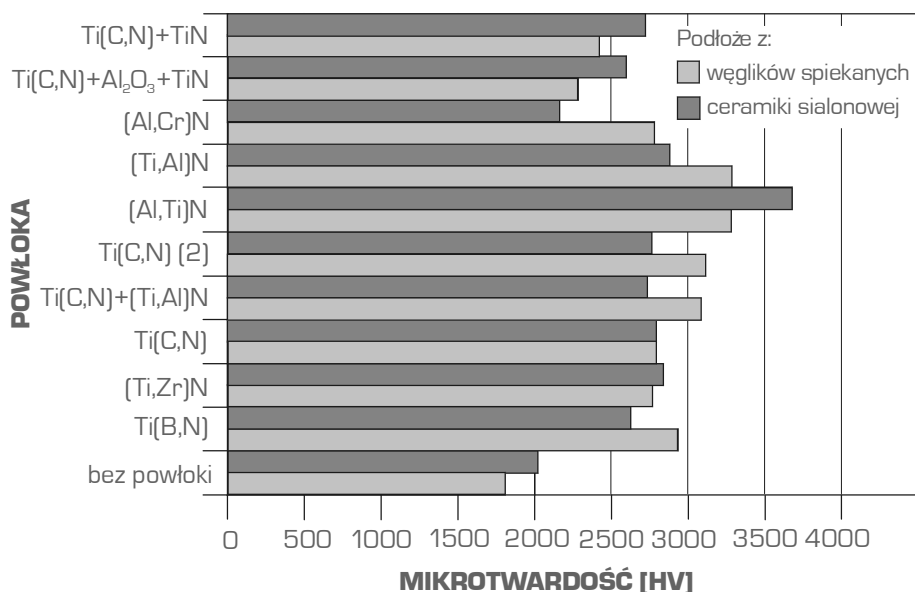
W tablicy 25 podano składy fazowe najczęściej stosowanych warstw, którymi mogą być pokryte węgliki spiekane [8,10].

**Tablica 25.** Skład fazowy warstw, którymi najczęściej są pokrywane węgliki spiekane i inne ceramiczne materiały narzędziowe [8]

Typ powłoki	Skład fazowy powłok	Typ materiału		
		węgliki spiekane	cermetale	ceramika narzędziowa
Jednowarstwowe	TiC	◐/◑	◑	◑
	TiN	◐/◑	◐/◑	◐/◑
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	◑	●	◑
	HfN	◐/◑	◑	◑
	diament	◑	●	◑
Wielowarstwowe	TiC+Ti(C,N)+TiN	◐/◑	◐/◑	◐/◑
	TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	◑	◑	◑
	TiC+Ti(C,N)+TiN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	◑	◑	◑
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	◑	◑	●

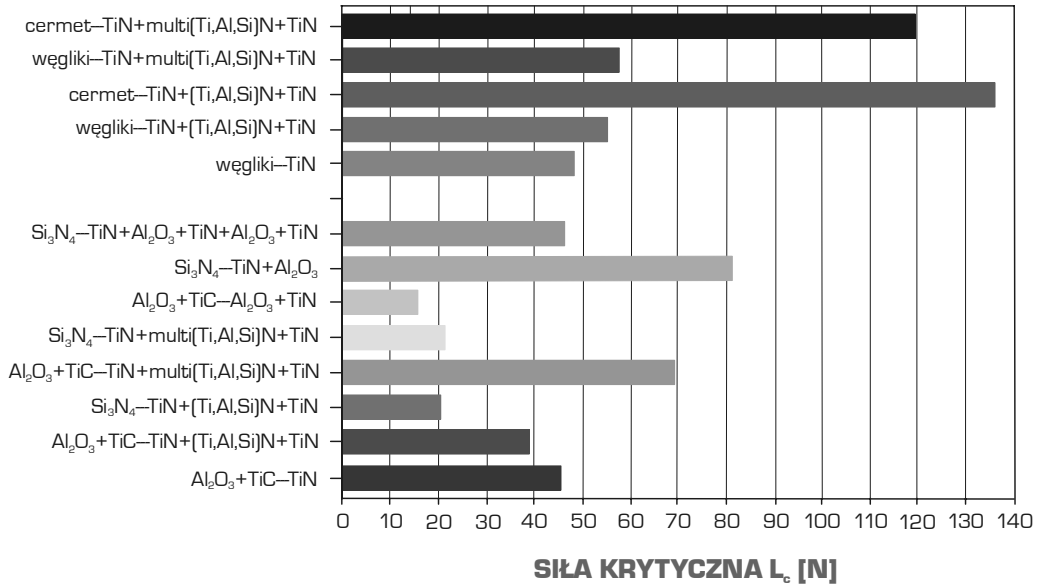
Stosowana metoda nanoszenia powłok: ◐ CVD, PACVD, ◑ PVD, PAPVD, ● nie stosuje się.

Mikrotwardość powłok CVD i PVD na różnych podłożach przekracza zwykle 2000 HV, sięgając często 3500 HV (rys. 127). Siła krytyczna ustalona w próbie zarysowania (j. ang.: *scratch test*) wskazuje na bardzo dobrą przyczepność powłok zarówno PVD, jak i CVD do podłoża, zależną od rodzaju powłoki i rodzaju podłoża [450] (rys. 128), o czym decyduje dyfuzyjny charakter połączenia (porównaj rys. 51). Trwałość narzędzi skrawających ze wszystkich niemal spiekanych materiałów narzędziowych, w tym węglików spiekanych, cermetali, tlenkowej i azotkowej ceramiki spiekanej z sialonami włącznie, pokrywanych różnymi twardymi



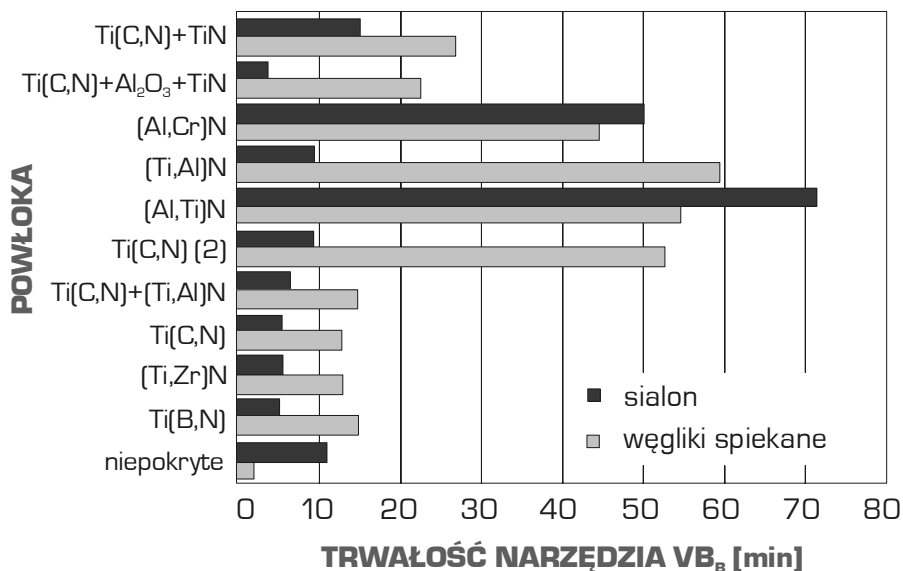
**Rysunek 127.** Porównanie mikrotwardości wybranych powłok na podłożach z węglików spiekanych i salonu [450]

różnymi twardymi warstwami powierzchniowymi jest nawet wielokrotnie większa od badanych podłoży niepokrywanych (rys. 129), z równoczesnym obniżeniem zużycia ostrzy skrawających w porównaniu z narzędziami niepokrytymi, w wyniku poprawy warunków kontaktu trybologicznego w strefie styku narzędzie-obrabiwany przedmiot oraz ochrony ostrza narzędzia przed utlenianiem i przegrzaniem. Wymienione zjawiska bezpośrednio wpływają na zmniejszenie zużycia energii w procesach obróbki skrawaniem, wpływając na niezawodność produkcji i zapobiegają przestojom linii technologicznych wynikającym ze znaczącego zwiększenia trwałości narzędzi. Dzięki wykorzystywaniu narzędzi pokrywanych w procesach PVD i CVD, możliwe jest stosowanie obróbki skrawaniem bez cieczy obróbkowych. Powłoki wielowarstwowe o liczbie warstw  $n \geq 10$ , powłoki gradientowe wielostopniowe i nanokrystaliczne, złożone powłoki jednowarstwowe naniesione w procesie PVD na spiekane materiały narzędziowe charakteryzują się dużą mikrotwardością ograniczającą zużycie mechaniczne, dobrą przyczepnością i dużym względnym wzrostem trwałości ostrza. Bardzo dobre własności użytkowe osiągnięte w wyniku zastosowania technologii, obejmujące zarówno średnie wartości własności mechanicznych, jak i najlepszy średni wzrost trwałości ostrza w stosunku do materiału bez powłoki, są najpewniej związane z zastosowaniem systemów nanowarstw.



**Rysunek 128.** Porównanie przyczepności wybranych powłok do różnych podłoży ze spiekanych materiałów narzędziowych [450]

Pozwalają one na bardzo dobre zróżnicowanie własności w poszczególnych strefach powłoki oraz zapewnienie dzięki tak zaprojektowanej strukturze bardzo dobrej wzajemnej przyczepności poszczególnych nanowarstw, a także przyczepności powłoki do materiału podłoża. Technologia zapewniająca ciągły gradient struktury i składu chemicznego, uzyskany dzięki liniowej zmianie stężenia poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład materiału powłoki w kierunku od powierzchni powłoki do podłoża również pozwala na uzyskanie dobrych własności mechanicznych i użytkowych. Zastosowanie ciągłego gradientu powoduje lepszą relaksację naprężeń własnych występujących w powłoce oraz eliminuje problem wzajemnej przyczepności poszczególnych warstw, występujący w przypadku powłok gradientowych wielostopniowych. Jednowarstwowe złożone nanokrystaliczne powłoki naniesione w procesie PVD również charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi, przekładającymi się na wysoki względny wzrost trwałości ostrza uzyskany podczas technologicznej próby skrawania. Charakteryzują się one ponadto relatywnie najniższą chropowatością. Technologia fizycznego osadzania jednowarstwowych powłok z fazy gazowej na spiekanych materiałach narzędziowych zapewnia uzyskanie twardych powłok o bardzo dobrej przyczepności powodującej najwyższy średni wzrost trwałości ostrza uzyskany dla tych materiałów.



**Rysunek 129.** Porównanie trwałości narzędzi z węglików spiekanych i sialonu pokrytych wybranymi powłokami [450]

Bardzo wysoka uzyskana przyczepność materiałów z naniesionymi powłokami złożonymi klasycznymi może być związana z korzystnym doborem kombinacji rodzajów podłoża i powłoki, która skutkuje korzystniejszym rozkładem naprężenia w strefie między podłożem a powłoką w tej grupie materiałów. Technologia fizycznego osadzania wielowarstwowych powłok o liczbie warstw mniejszych od 10 zapewnia nieco gorsze własności narzędzi ze spiekanych materiałów narzędziowych od jednowarstwowych złożonych klasycznych powłok. Nieco gorsze własności wykazują powłoki gradientowe stopniowe fizycznie osadzone z fazy gazowej, a najslabsze – fizycznie osadzone z fazy gazowej powłoki jednowarstwowe proste i chemicznie osadzone z fazy gazowej powłoki wielowarstwowe o liczbie warstw mniejszej od 10 [29].

## 6.2. Struktura i własności powłok PVD i CVD na stopach miedzi

Produkty stosowane w przemyśle budowlanym, samochodowym, elektronicznym powinny cechować się oprócz szczególnych zalet estetycznych i koloru, także dużą odpornością na korozję, erozję i ścieranie. Wiele elementów armatury sanitarnej, uchwytów, okuć budowlanych wykonywanych jest tradycyjnie ze stopu miedzi z cynkiem odlewanych lub obrabianego plastycznie, który często jest powlekany powierzchniowo metodami galwanicznymi, najczęściej

niklem i chromem. Wiąże się to z dużym zagrożeniem ekologicznym dla środowiska oraz ludzi wytwarzających te elementy. Stąd trwają poszukiwania innych materiałów, które mogłyby spełnić oczekiwania związane z dobrymi własnościami użytkowymi oraz czystą ekologicznie technologią ich wytwarzania [38]. Okazuje się, że stopy miedzi z cynkiem ze względu na dobrą lejność i obrabialność są nadal chętnie wykorzystywanym materiałem, natomiast wysokie wymagania dotyczące własności zmuszają do sięgania po inne metody czyste ekologicznie i dające szansę na większe zróżnicowanie kolorystyczne powłok, jak również korzystniejsze własności użytkowe. 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 [4,8,17,20,31,105,622-625]. Obecnie spośród wielu technik zwiększających trwałość materiałów istotną rolę w praktyce przemysłowej odgrywają metody fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD (j. ang.: *physical vapour deposition*) [626-629]. Cienkie, twarde powłoki PVD na miękkim podłożu, okazują się być z punktu widzenia trybologicznego korzystną kombinacją materiałową. Mają one szczególnie zastosowanie podczas niszczenia ściernego lub erozyjnego zwiększając odporność na zadrapania czy rysy powstające podczas kontaktu z twardymi materiałami. Jednym z ograniczeń w stosowaniu twardych powłok na miękkim podłożu jest powstawanie wysokich naprężeń w samych powłokach oraz na styku materiał podłoża–powłoka. Szczególnym przypadkiem takiej aplikacji jest nanoszenie powłok PVD na podłoże ze stopu miedzi z cynkiem CuZn40Pb2, w warunkach które przykładowo podano w tablicy 26, w celu zwiększenia odporności tak obrobionego materiału na korozję oraz jego własności mechanicznych i trybologicznych [38]. Wytwarzanie tą metodą elementów stosowanych, m.in. w mieszkalnictwie, przemyśle samochodowym z wyłącznym wykorzystaniem technik PVD nanoszenia powłok wielowarstwowych oraz jednowarstwowych z cienką warstwą pośrednią stanowi przyjazną dla środowiska, czystsza technologię. Konfiguracja nanoszonych powłok zapewnia równocześnie bardzo dobrą ich przyczepność do podłoża, pożądaną dużą odporność na korozję, wymaganą odporność na zużycie ściernie, oraz małą chropowatość połączoną z dużym połyskiem, oczekiwanym ze względów estetycznych. To rozwiązanie technologiczne umożliwi całkowite wyeliminowanie wysoce szkodliwych ekologicznie procesów galwanicznych, wpływając bardzo pozytywnie na poprawę warunków pracy przemysłowej i eliminując całkowite zagrożenia zdrowia i życia pracowników, jak również eliminuje całkowicie wszelkie problemy związane z utylizacją odpadów technologii galwanicznych i znacznie obniża koszty produkcji. Powłoki są nanoszone

w atmosferze gazu obojętnego (argonu) lub/i gazu reaktywnego (azotu), dostarczanego do komory roboczej w sposób ciągły [38]. Typy powłok, warunki prądowo-napięciowe oraz wartości ciśnień panujących w komorze urządzenia w trakcie realizacji procesu nanoszenia powłok zestawiono w tabelicy 26.

**Tablica 26.** Typy powłok, warunki prądowo-napięciowe oraz wartości ciśnień panujących w komorze urządzenia w trakcie realizacji procesu nanoszenia powłok PVD na podłożu CuZn40Pb2 [38]

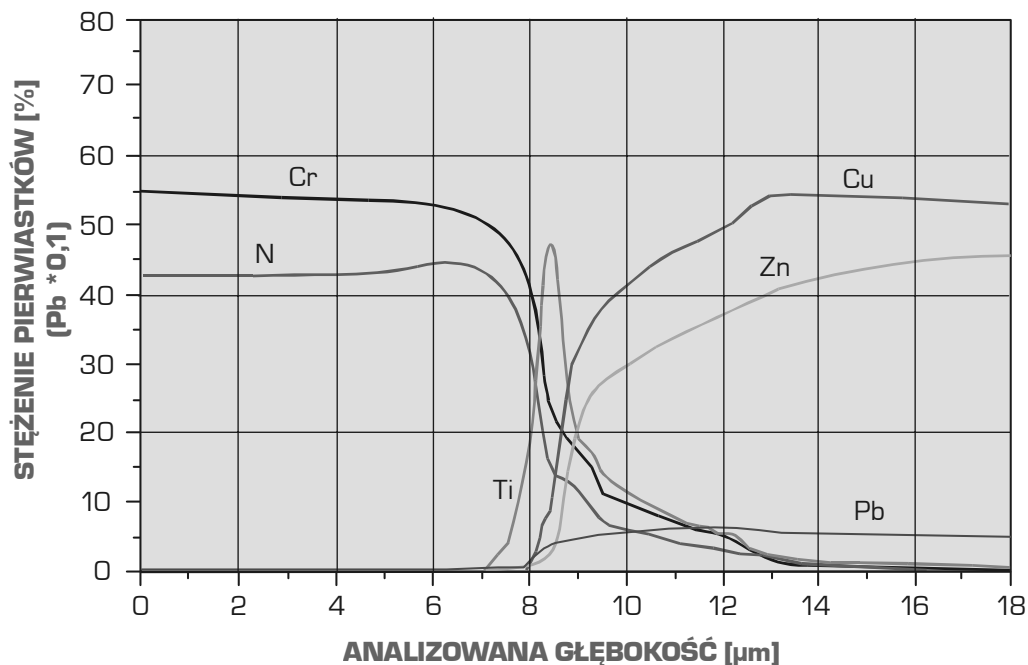
Powłoka	Liczba warstw	Napięcie podłoża bias, V	Ciśnienie robocze, Pa	Ciśnienie cząstkowe, Pa	
				azot	argon
Ti/CrN×1	1	-50	0,58	0 <sup>a</sup> , 0,15 <sup>b</sup>	0,31
Ti/CrN×15	15		0,39	0 <sup>a</sup> , 0,15 <sup>b</sup>	0,31
Ti/CrN×150	150		0,46	0 <sup>a</sup> , 0,15 <sup>b</sup>	0,31
Ti/ZrN×1	1	-50	0,34	0 <sup>a</sup> , 0,10 <sup>b</sup>	0,29
Ti/ZrN×15	15		0,29	0 <sup>a</sup> , 0,10 <sup>b</sup>	0,29
Ti/ZrN×150	150		0,31	0 <sup>a</sup> , 0,10 <sup>b</sup>	0,29
Ti/TiAlN×1	1	-40	0,40	0 <sup>a</sup> , 0,10 <sup>b</sup>	0,38
Ti/TiAlN×15	15		0,41	0 <sup>a</sup> , 0,10 <sup>b</sup>	0,38
Ti/TiAlN×150	150		0,41	0 <sup>a</sup> , 0,10 <sup>b</sup>	0,38
Mo/TiAlN×1	1	-60	0,49	0 <sup>a</sup> , 0,11 <sup>b</sup>	0,45
Mo/TiAlN×15	15		0,46	0 <sup>a</sup> , 0,11 <sup>b</sup>	0,45
Mo/TiAlN×150	150		0,50	0 <sup>a</sup> , 0,11 <sup>b</sup>	0,45

Podczas pokrywania <sup>a</sup> warstwami metalicznymi; <sup>b</sup> warstwami ceramicznymi; temperatura podłoża 300°C; odległość między każdą z tarcz a pokrywanymi elementami wynosi 65 mm.

Powłoki naniesione techniką PVD reaktywnego rozpylania magnetronego na podłożu dwufazowego ( $\alpha+\beta$ ) stopu miedzi z cynkiem CuZn40Pb2 charakteryzują się jednakową grubością w całym obszarze ich występowania oraz szczelnym przyleganiem do podłoża [38]. Powłoki wykazują zwartą budowę, bez widocznych rozwarstwień i defektów. W przypadku powłok jednowarstwowych występuje struktura kolumnowa, której nie ma w przypadku powłok wielowarstwowych. Morfologia powierzchni powłok wytworzonych na podłożu ze stopu miedzi z cynkiem cechuje się dużą niejednorodnością związaną z występowaniem na

powierzchni licznych cząstek w kształcie kropli lub zbliżonym do kulistego, złożonych z czystych metali (Ti, Cr, Al, Zr, Mo) w zależności od rodzaju powłoki, co związane jest z istotą stosowanego procesu PVD nanoszenia powłok. Występują również zagłębienia na powierzchni powłok, będące miejscem osadzania się cząstek w kształcie kropli, które następnie wypadają w trakcie chłodzenia po zakończeniu procesu nanoszenia powłok. Powłoki zbudowane są z drobnych krystalitów o rozmiarach 50-120 nm w zależności od rodzaju powłoki [38].

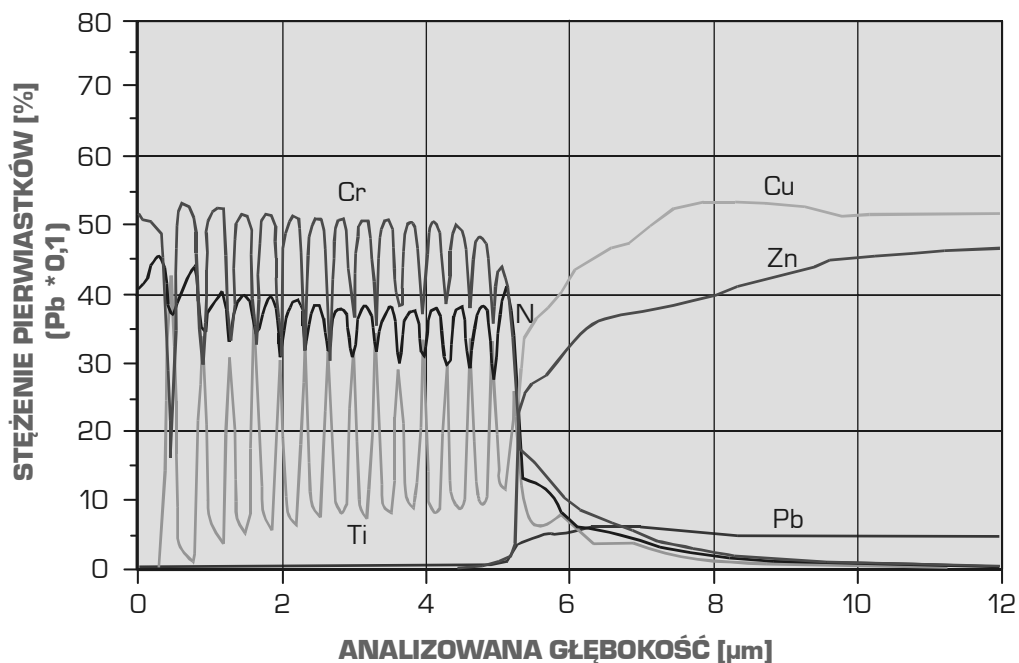
Metodami rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej stwierdzono, że fazy CrN w przypadku powłok Ti/CrN; ZrN w przypadku powłok Ti/ZrN; TiAlN w przypadku powłok Ti/TiAlN oraz Mo w przypadku Mo/TiAlN wykazują uprzywilejowaną orientację krystalograficzną. Tekstura powłok ma charakter osiowy, z tym, że wyróżniona oś jest odchylona od normalnej do powierzchni warstw nawet o kilka stopni. Badania powłoki PVD w większości przypadków wykazują teksturę podwójną {111} i {100} lub {110} i {311}. Zmiany stężenia składników powłok oraz materiału podłoża w zależności od liczby naniesionych warstw wykonane w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS przedstawiono przykładowo na rysunku 130 w przypadku powłok Ti/CrN $\times$ 1, wskazując na udział dyfuzji



**Rysunek 130.** Rozkład stężenia pierwiastków w powłoce PVD Ti/CrN $\times$ 1 oraz w podłożu [38]

w połączeniu powłoki z podłożem oraz przypadku wielowarstwowej powłoki Ti/CrN×15 (rys. 131), gdzie wyraźnie ujawniono ich wielowarstwowość. Zmienne stężenie pierwiastków tworzących powłoki Ti/CrN świadczy o jej niejednorodności chemicznej, a ich skład chemiczny odbiega od równowagowego. Duże zmiany w stężeniu pierwiastków występujących w powłokach wielowarstwowych można tłumaczyć faktem braku stałych warunków w procesie nanoszenia powłok w piecu, związane z bardzo szybkimi, zachodzącymi w czasie cyklicznymi zmianami w podawaniu gazów reaktywnych w zależności od tego czy nakładana jest warstwa czystego metalu (np. Ti) lub warstwa azotkowa. W atmosferze pieca brakuje czystego argonu w przypadku nakładania warstw Ti lub Mo, ponieważ występują resztki gazu reaktywnego pozostałego w piecu [38].

Liczba warstw naniesionych na podłoże wywiera wpływ na twardość dynamiczną (tabl. 27). Największą twardość wykazują powłoki jednowarstwowe. Wraz ze wzrostem liczby warstw twardość powłok maleje. Sztywność badanych powłok zawiera się w granicach 195-330 mN/μm, natomiast moduł Younga naniesionych powłok zawarty jest w przedziale 348-210 GPa. Podobnie, jak w przypadku twardości, można zauważyć mniejsze wartości współczynnika



**Rysunek 131.** Rozkład stężenia pierwiastków w powłoce PVD Ti/CrN×15 oraz w podłożu [38]



**Tablica 27.** Zestawienie wyników badań własności mechanicznych powłok PVD naniesionych na podłożu CuZn40Pb2 (opracowano według [38])

Powłoki	Grubość, $\mu\text{m}$	Twardość DHV0,0025	Chropowatość $R_a$ , $\mu\text{m}$	Moduł Younga, GPa	Sztywność, mN/ $\mu\text{m}$	Obciążenie krytyczne $L_{C2}$ , N	Dystans tarcia, m (pin-on-disc)	Współczynnik tarcia, $\mu$
Ti/CrN×1	5,8	2450	0,19	258	330	50	100	0,37
Ti/CrN×15	4,5	2350	0,24	235	251	48	98	0,47
Ti/CrN×150	3,1	1800	0,22	228	216	47	24	0,43
Ti/ZrN×1	2,1	3100	0,20	291	224	45	16	0,38
Ti/ZrN×15	1,6	2700	0,19	343	265	41	10	0,38
Ti/ZrN×150	1,9	2200	0,20	290	253	37	7	0,40
Ti/TiAlN×1	2,3	2400	0,22	348	274	41	10	0,43
Ti/TiAlN×15	2,7	2100	0,22	259	253	40	5	0,42
Ti/TiAlN×150	2,2	1850	0,25	210	195	38	2,5	0,48
Mo/TiAlN×1	6,2	2400	0,18	302	236	48	75	0,35
Mo/TiAlN×15	6,5	2200	0,19	293	226	45	16	0,37
Mo/TiAlN×150	5,9	2000	0,25	297	250	40	3	0,47

sprężystości wzdłużnej dla powłok wielowarstwowych. Badania naprężeń wewnętrznych występujących w powłokach przeprowadzono metodami analizy rentgenowskiej. Otrzymane wartości (tabl. 27) wskazują na występowanie ściskających (ujemnych) naprężeń wewnętrznych w powłokach. Powodują one wzrost ich własności wytrzymałościowych. Mniejsze wartości naprężeń wewnętrznych w powłokach wielowarstwowych wynikają z możliwości ich redukcji na kolejnych naprzemianległych warstwach twardych azotkowych i miękkich z czystego metalu. Metodą zarysowania przy liniowo narastającym obciążeniu (scratch test) wyznaczono wartości obciążenia krytycznego  $L_{C2}$  charakteryzującego przyczepność badanych powłok do materiału podłoża (tabl. 27). Obciążenie krytyczne  $L_{C2}$ , ustalone jako odpowiadające nagłemu spadkowi emisji akustycznej, będące sygnałem zmiany współczynnika tarcia pomiędzy diamentowym węgelnikiem a powłoką ulegającą częściowemu wykruszeniu przy którym następuje uszkodzenie powłoki, maleje wraz ze wzrostem liczby warstw w powłoce [38]. Zastosowanie dodatkowej cienkiej warstwy pośredniej w powłokach jednowarstwowych powoduje poprawę przyczepności powłoki azotkowej do podłoża, gdyż przeciwdziała ona

propagacji pęknięć oraz redukuje naprężenia w strefie powłoka–podłoże [630]. W przypadku powłok wielowarstwowych w wyniku nacisku wglębnika na powłokę następuje jej deformacja, gdyż bardziej miękkie i elastyczne warstwy naniesione z czystych metali ulegają większemu odkształceniu niż twarde warstwy azotkowe. Dochodzi do wygenerowania naprężeń zginających powodujących zniszczenie systemu naprzemianległych warstw twardych i miękkich w wyniku pęknięć warstw azotkowych poddanych zbyt dużemu odkształceniu. Relatywnie bardziej miękkie i elastyczne warstwy czystych metali nie są w stanie skutecznie przeciwdziałać zużyciu w trakcie kontaktu z innymi materiałami niż ma to miejsce w przypadku warstw twardych. We wszystkich badanych przypadkach przy obciążeniu maksymalnym następuje prawie całkowita delaminacja powłok, co jest spowodowane dużą różnicą we własnościach mechanicznych i fizycznych, występującą między miękkim materiałem podłoża oraz twardą powłoką [38].

Własności użytkowe i eksploatacyjne charakteryzują m.in. wyniki badań erozyjnych powłok. Największą odporność na działanie erodenta wykazują powłoki jednowarstwowe, a w szczególności Ti/CrN $\times$ 1. Odporność erozyjna powłok jednowarstwowych jest około 4-krotnie większa od wielowarstwowych, co związane jest najpewniej z licznym występowaniem naprzemianległych miękkich warstw czystego tytanu. Liczba warstw w powłoce decyduje o gęstości miejsc, w których następuje inicjacja uszkodzenia erozyjnego [38].

W celu pełnej charakterystyki użytkowej i eksploatacyjnej powłok naniesionych w procesie PVD na podłoże ze stopu miedzi z cynkiem wykonano test odporności na zużycie ściernie powłok metodą pin-on-disc. Największą drogą, po której następuje uszkodzenie powłok w wyniku tarcia przez przeciwpróbkę cechują się powłoki jednowarstwowe, w szczególności Ti/CrN $\times$ 1, co koresponduje z wynikami uzyskanymi po przeprowadzeniu testu erozyjnego (tabl. 27). Podobnie jak w tamtym przypadku najmniejszą odporność na zużycie ściernie stwierdzono w odniesieniu do powłok wielowarstwowych odpowiednio o liczbie warstw 150 i 15. System naprzemianległych bardzo cienkich twardych warstw azotkowych i miękkich naniesionych z czystych metali nie zapewnia dostatecznej ochrony przeciwzużyciowej, w przeciwieństwie do powłok jednowarstwowych, w których pojedyncza, gruba warstwa azotkowa stanowi dobre zabezpieczenie różnych materiałów użytkowych podczas wzajemnego oddziaływania elementów trących w ruchu względnym. Nie można zatem opracować uniwersalnej powłoki, a na jej wybór i zastosowanie podstawowy wpływ wywiera analiza warunków eksploatacji powłoki [38].

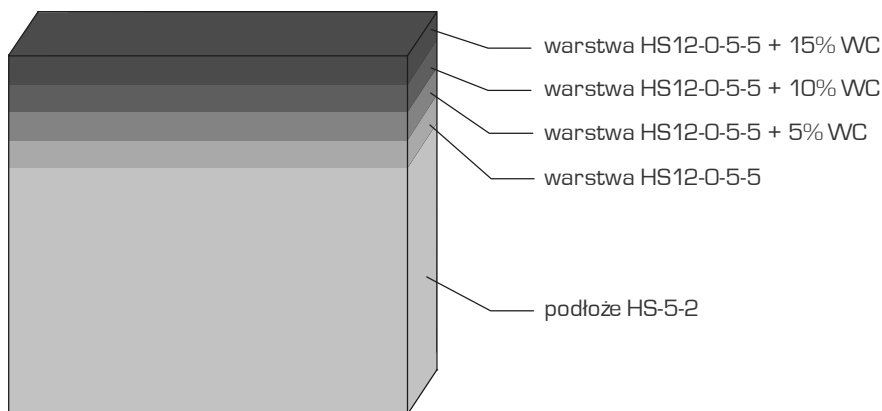
**Tablica 28.** Zestawienie wyników badania odporności korozyjnej powłok PVD naniesionych na podłożu CuZn40Pb2 [38]

Powłoka	Potencjał korozyjny $E_{cor}$ , mV	Gęstość prądu $i_{cor}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Rezystywność polaryzacji $R_p$ , $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	Szybkość korozji, mm/rok
Ti/CrN×1	- 220	2,2	2,4	0,027
Ti/CrN×15	- 208	1,0	9,2	0,013
Ti/CrN×150	- 202	0,6	7,8	0,008
Ti/ZrN×1	- 238	0,6	7,1	0,008
Ti/ZrN×15	- 211	0,4	12,7	0,005
Ti/ZrN×150	- 191	0,2	12,9	0,003
Ti/TiAlN×1	- 297	5,1	0,58	0,063
Ti/TiAlN×15	- 268	3,4	1,4	0,032
Ti/TiAlN×150	- 243	1,1	1,1	0,014
Mo/TiAlN×1	- 220	5,4	2,9	0,066
Mo/TiAlN×15	- 228	2,1	4,9	0,025
Mo/TiAlN×150	- 194	1,3	4,1	0,015
Podłoże	- 254	12,4	2,18	0,167

Powłoki naniesione w procesie PVD na podłoże ze stopu miedzi z cynkiem mogą stanowić skuteczną ochronę materiału podłoża przed korozyjnym oddziaływaniem czynnika agresywnego. Analiza krzywych polaryzacji anodowej i potencjału korozyjnego (tabl. 28) oraz szybkości korozji potwierdzają lepszą odporność korozyjną elementów z naniesionymi powłokami w porównaniu z podłożem. Najmniejszą gęstość prądu korozji  $i_{cor}$ , a więc najmniejsze roztwarzanie anodowe powłok i związane z tym najlepsze własności ochronne przed korozją wykazują we wszystkich rodzajach powłoki o liczbie warstw 150 i 15, gdyż system wielowarstwowego nanoszenia powłok daje większe możliwości zapobiegania przyczynom korozji, takim jak rysy lub szczeliny. Defekty i uszkodzenia pojawiające się na pojedynczo naniesionej powłoce w procesie pokrywania mogą być neutralizowane przez kolejno naniesione warstwy powłoki. W ten sposób droga czynnika korozyjnego zostaje wydłużona lub zamknięta. Stąd przy 150 warstwach czynnik korozyjny potrzebuje dłuższego czasu do wnিকnięcia poprzez defekty w powłoce w materiał podłoża niż przy 1 lub 15 warstwach [38].

### 6.3. Struktura i własności narzędziowych materiałów gradientowych wytwarzanych metodami metalurgii proszków

Gradientowe materiały narzędziowe charakteryzujące się zmieniającym się wraz z położeniem składem chemicznym, składem fazowym i strukturą lub uporządkowaniem atomów, stanowiące jedną z części szerszej grupy funkcjonalnych materiałów gradientowych (j. ang.: *functionally graded materials* – FGM) [36], mogą być wytwarzane m.in. konwencjonalną metodą metalurgii proszków. Zastosowanie metody metalurgii proszków stwarza możliwość zapewnienia warstwie wierzchniej wysokiej odporności na zużycie ściernie, którą charakteryzują się węgliki spiekane i cermetale przy równoczesnym zachowaniu dużej ciągliwości rdzenia typowej dla stali szybko tnących i tradycyjnych węglikostali, a równocześnie sprzyja relatywnej obniżce kosztów. Taka struktura materiału umożliwia swobodne kształtowanie własności zależnie od warunków pracy narzędzia. W miejscach narzędzia narażonych na ścieranie występuje twarda warstwa materiału, a w innych miejscach narażonych na działania udarowe struktura materiału narzędzia zapewnia mu dużą ciągliwość. Nowo opracowana autorska technologia [36,56,58-69,631] polega na zasypywaniu w matrycy kolejnych warstw mieszanin proszków różniących się składem chemicznym i/lub fazowym (rys. 132), zależnym od wymaganych własności wytwarzanego materiału, a następnie na ich prasowaniu i spiekaniu. Pojawia się zatem możliwość sterowania składem wyjściowym wypraski, w celu otrzymania spieku o zmiennym składzie chemicznym i/lub fazowym zmieniającym się w objętości materiału wraz z położeniem.



**Rysunek 132.** Przykład nakładania kolejnych powłok w celu uzyskania warstwy gradientowej (według G. Matuli [632])

W niniejszym rozdziale porównano strukturę i własności trzech gradientowych materiałów narzędziowych – węglikostali warstwowych, oznaczonych jako: GM-3Co/97WC, GM-90HSS/10WC, GM-75HSS/25WC (tabl. 29), wytworzonych sekwencyjnie konwencjonalną metodą metalurgii proszków, różniących się od siebie materiałem osnowy i udziałem proszków w mieszaninie.

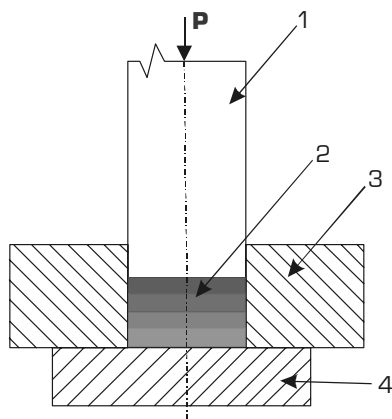
Wytwarzanie tych materiałów polega na sekwencyjnym prasowaniu jednoosiowym proszku odpowiednio stali szybko tnącej HS6-5-2, węgla wolframu i kobaltu, o składzie mieszanin podanym w tablicy 29, zasypując w matrycy kolejne warstwy mieszanin proszków w matrycy zamkniętej, a następnie na ich spiekaniu (rys. 133).

Wykonano dwa rodzaje materiałów gradientowych różniących się między sobą rodzajem i udziałem materiału osnowy oraz udziałem fazy wzmacniającej WC. Pierwszą serię materiałów wykonano z proszku węgla wolframu (WC) oraz proszku kobaltu. Wykonano próbki cztero-warstwowe, w których od strony warstwy wierzchniej o udziale objętościowym, 3% Co i 97% WC

**Tablica 29.** Sposób oznaczania materiałów GM-HSS/WC i GM-Co/WC i skład fazowy poszczególnych warstw gradientowych materiałów narzędziowych [36]

Oznaczenie materiałów <sup>*)</sup>	Oznaczenie warstw <sup>*)</sup>	Liczba warstw	Typ warstwy	Udział objętościowy składników warstw, %			
					proszek		proszek
GM-3Co/97WC	GM-3Co/97WC	1	warstwa wierzchnia	3	Co	97	
	GM-5Co/95WC	2	warstwy pośrednie	5		95	
	GM-7Co/93WC	3		7		93	
	GM-9Co/91WC	4	podłoże	9		91	
GM-90HSS/10WC	GM-90HSS/10WC	1	warstwa wierzchnia	90	HS6-5-2	10	WC
	GM-93HSS/7WC	2	warstwy pośrednie	93		7	
	GM-96HSS/4WC	3		96		4	
	GM-100HSS	4	podłoże	100		0	
GM-75HSS/25WC	GM-75HSS/25WC	1	warstwa wierzchnia	75		25	
	GM-85HSS/15WC	2	warstwy pośrednie	85		15	
	GM-95HSS/5WC	3		95		5	
	GM-100HSS	4	podłoże	100		0	

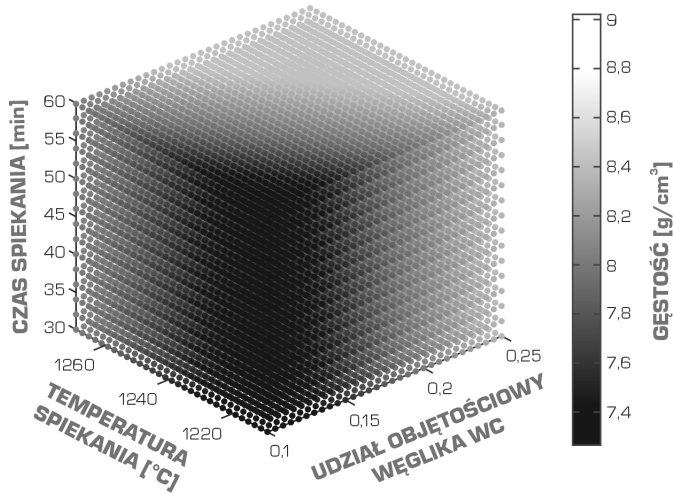
<sup>\*)</sup> GM - materiał gradientowy; HSS - stal szybko tnąca, WC - węgiel wolframu, Co - kobalt



**Rysunek 133.** Schemat prasowania jednostronnego jednoosiowego; 1 – stempel, 2 – wypraska składająca się z czterech warstw, 3 – matryca, 4 – podkładka

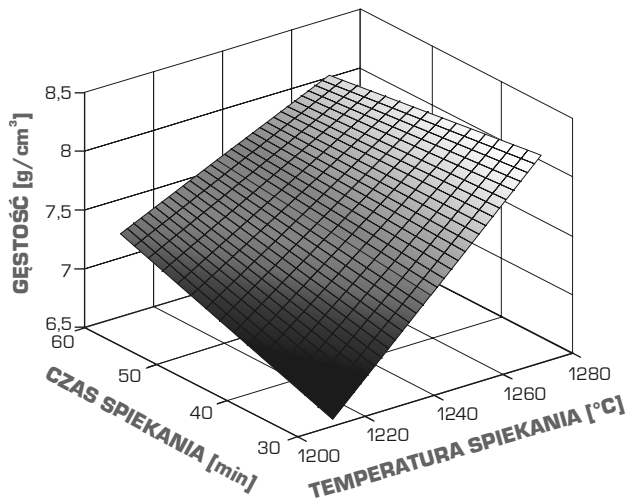
w warstwie wierzchniej, konstytuowano kolejne warstwy przejściowe, o coraz większym udziale objętościowym węgla wolframu aż do warstwy podłoża zawierającej 9% Co i 91% WC. Proszki Co i WC mielono w młynie kulowym z udziałem kul węglkowych, przez 8 h. Wytworzone mieszaniny proszków następnie zasypywano kolejno do matrycy uzyskując warstwy o stopniowo zmieniającym się stężeniu objętościowym kobaltu i udziale węgla wolframu. Wypraski uzyskano w wyniku prasowania pod ciśnieniem 340 MPa. Założono, że takie połączenie warstw może odpowiadać materiałowi przewidzianemu do produkcji narzędzi na ostrza skrawające [36].

Kolejne dwie serie materiałów wykonano z proszku stali szybko tnącej HS6-5-2 oraz proszku węgla wolframu WC. Wykonano próbki czterowarstwowe, w których od strony warstwy wierzchniej konstytuowano kolejne warstwy przejściowe, o coraz mniejszym udziale objętościowym węgla wolframu aż do warstwy podłoża zawierającej tylko stal szybko tnącą. Mieszaniny proszków następnie zasypywano kolejno do matrycy uzyskując warstwy o stopniowo zmieniającym się udziale objętościowym węglków w stali szybko tnącej. Dla udziału objętościowego w warstwie wierzchniej wynoszącego 25% WC konstytuowano kolejne warstwy przejściowe zawierające odpowiednio 15 i 5% tych węglków. W przypadku warstwy wierzchniej zawierającej 10% WC, warstwy przejściowe zawierają odpowiednio 7 i 4% obj. WC. Opracowane materiały prasowano pod ciśnieniem 500 MPa. Wyboru warunków spiekania dokonano eksperymentalnie poprzez zmianę temperatury, czasu i atmosfery spiekania wyprasek. Opracowane materiały spiekano w piecu próżniowym i w piecu z atmosferą przepływającego azotu z dodatkiem wodoru ( $N_2 + 5\% H_2$ ), w temperaturze 1210, 1230, 1250 i 1270°C przez 30 i 60 minut i odpowiednio w piecu

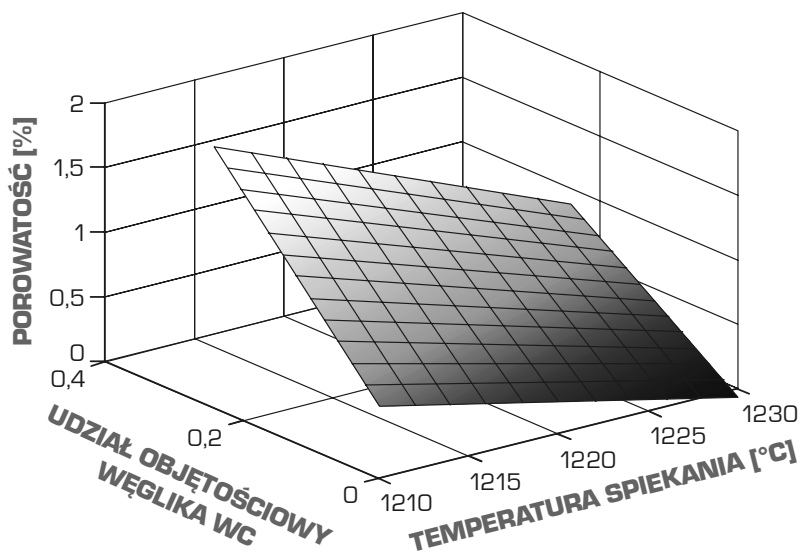


**Rysunek 134.** Wykres funkcji regresji opisującej zależność gęstości od udziału objętościowego fazy wzmacniającej oraz temperatury i czasu spiekania w gradientowych materiałach narzędziowych – węglikostalach warstwowych GM-90HSS/10WC do GM-75HSS/25WC [36]

próżniowym, swobodnie w temperaturze 1460°C przez 30 minut i z dogęszczaniem izostatycznym w temperaturze 1425°C przez 90 minut. Założono, że takie połączenie warstw może odpowiadać materiałowi przewidzianemu do produkcji narzędzi na ostrza skrawające [36].



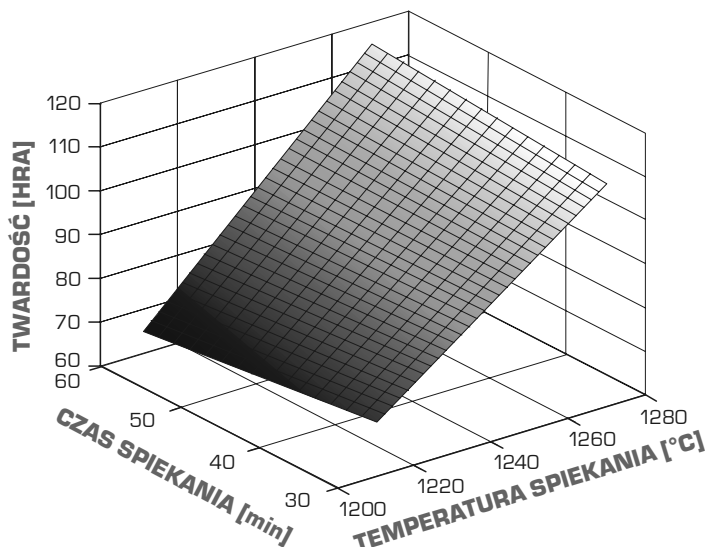
**Rysunek 135.** Wykres funkcji regresji opisującej zależność gęstości gradientowego materiału narzędziowego – węglikostali warstwowych GM-75HSS/25WC od temperatury i czasu spiekania w atmosferze ( $N_2 + 5\% H_2$ ) [36]



**Rysunek 136.** Wykres funkcji regresji opisującej zależność porowatości gradientowego materiału narzędziowego GM-75HSS/25WC od udziału węglików i temperatury spiekania w próżni przez 30 minut [36]

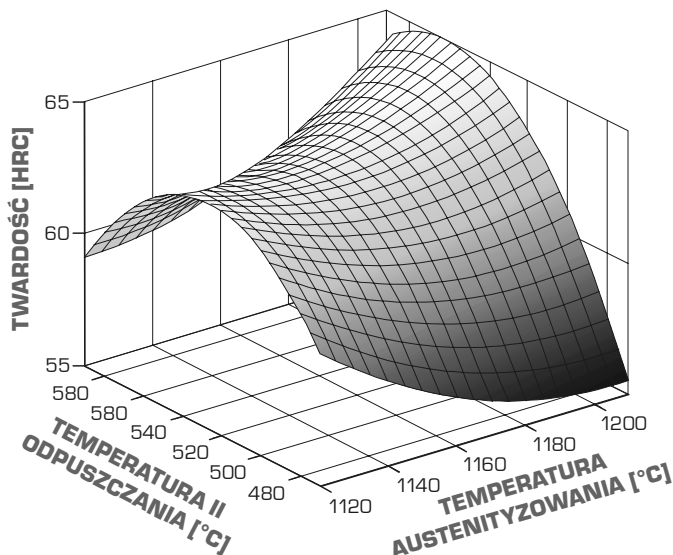
Na podstawie wyników pomiarów gęstości spiekanych węglikostali gradientowych stwierdzono, że znaczący wpływ na wartość gęstości mają temperatura i atmosfera spiekania. Czas spiekania natomiast nie wpływa znacznie na gęstość i porowatość badanych materiałów (rys. 134-136). Gęstość węglikostali gradientowych wynosi od 6,4 do 8,3 g/cm<sup>3</sup> oraz od 7,5 do 8,6 g/cm<sup>3</sup>, odpowiednio dla materiałów MG-90HSS/10WC oraz MG-75HSS/25WC (rys. 134 i 135). Wyniki pomiarów twardości warstw wierzchnich badanych materiałów, spiekanych w piecu próżniowym i w piecu z atmosferą przepływającego azotu z dodatkiem wodoru, wskazują na to, że warunki spiekania oraz udział zastosowanej fazy wzmacniającej wpływają znacząco na twardość materiałów gradientowych. Twardość warstw wierzchnich badanych materiałów mieści się w zakresie 55,7-80,8 HRA dla materiału MG-90HSS/10WC oraz 64,7-84,2 HRA dla materiału MG 75HSS/25WC (rys. 137). Ponadto nie stwierdzono znaczącego wpływu rodzaju zastosowanej atmosfery spiekania na twardość badanych materiałów. Wraz ze wzrostem temperatury i udziału objętościowego węgla WC, wzrasta twardość warstw wierzchnich tych materiałów. Maksymalną twardość warstwy wierzchniej, wynoszącą ok. 84,2 HRA, uzyskano dla materiałów MG-75HSS/25WC, spiekanych w piecu próżniowym, w temperaturze 1230°C przez 30 minut [36].





**Rysunek 137.** Wykres funkcji regresji opisującej zależność twardości gradientowego materiału narzędziowego GM-75HSS/25WC od temperatury i czasu spiekania w atmosferze  $N_2+5\%H_2$  [36]

Wyniki pomiarów twardości wskazują na gradientową zmianę własności badanych materiałów w ich objętości. Wartość twardości wszystkich badanych materiałów, niezależnie od warunków spiekania, zmienia się wraz ze zmianą odległości punktu pomiarowego od powierzchni zewnętrznej warstwy wierzchniej. Twardość materiału MG-90HSS/10WC spiekanego w próżni, w zależności od temperatury spiekania mieści się w zakresie 500-800 HV w warstwie wierzchniej i maleje, wraz ze wzrostem odległości punktu pomiarowego od powierzchni zewnętrznej warstwy wierzchniej, do 270-510 HV w warstwie podłoża. Twardość materiału MG-90HSS/10WC spiekanego w atmosferze przepływającej mieszanki gazów  $N_2+5\%H_2$ , mieści się w zakresie 580-680 HV w warstwie wierzchniej i także maleje wraz ze wzrostem odległości punktu pomiarowego od powierzchni zewnętrznej warstwy wierzchniej, do 350-540 HV. W materiałach MG-75HSS/25WC, gdzie udział fazy wzmacniającej WC w poszczególnych warstwach jest większy (25% WC w warstwie wierzchniej), zmiana twardości wzrasta o około 100 HV w warstwie wierzchniej. Dla materiałów MG-75HSS/25WC, spiekanych w próżni mieści się w zakresie 600-900HV i spada do wartości 250-470 HV, natomiast dla materiałów MG-75HSS/25WC, spiekanych w atmosferze przepływającej mieszanki gazów, wynosi 300-860 HV w warstwie wierzchniej i maleje wraz ze wzrostem odległości punktu

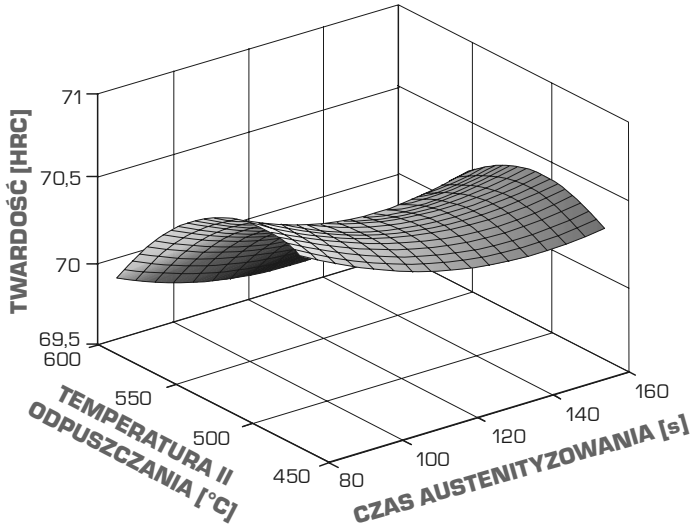


**Rysunek 138.** Wykres funkcji regresji opisującej zależność twardości podłoża gradientowego materiału narzędziowego GM-75HSS/25WC od temperatury austenitzowania przez 120 s oraz od temperatury II odpuszczania [36]

pomiarowego od powierzchni zewnętrznej warstwy wierzchniej, do 240-510 HV w warstwie podłoża [36].

Wpływ warunków obróbki cieplnej na twardość badanych narzędziowych materiałów gradientowych w stanie zahartowanym i odpuszczonym jest zauważalny wyłącznie w warstwach podłoża, składających się z samej stali szybko tnącej (rys. 138), przy czym wyraźny jest wpływ temperatury odpuszczania na twardość HRC. Maksymalny efekt twardości wtórnej, wynoszący ok. 66,7 HRC uzyskano w materiałach austenitzowanych w temperaturze 1210°C przez 80 s, zahartowanych i odpuszczonych w temperaturze 560°C. Twardość warstwy wierzchniej materiałów gradientowych mieści się w zakresie 69,2-71,6 HRC (rys. 139). Wykonanie obróbki cieplnej w zastosowanych w pracy warunkach powoduje znaczące zwiększenie twardości w warstwie wierzchniej materiałów o 5,8-8,2 HRC, aż do wartości w zakresie 69,2-71,6 HRC. Najwyższą twardością warstwy wierzchniej, wynoszącą 71,6 HRC, charakteryzuje się materiał austenitzowany w temperaturze 1120°C przez 120 s, zahartowany, a następnie dwukrotnie odpuszczony w temperaturze 530°C.

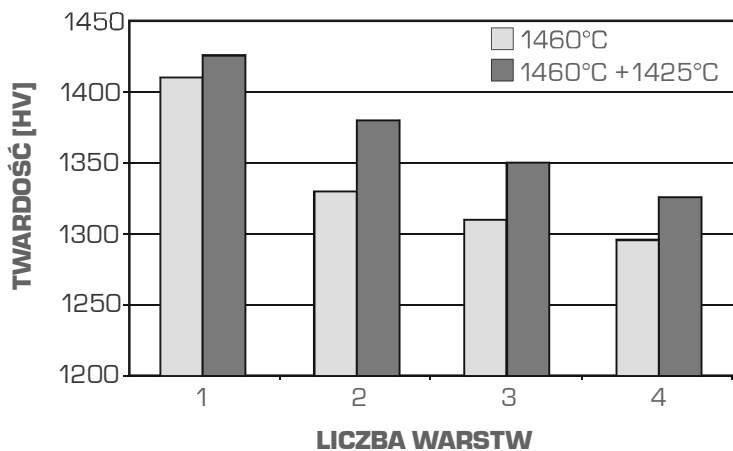
Nowo opracowane gradientowe materiały narzędziowe GM-Co/WC o osnowie kobaltowej najwyższą gęstość wykazują po spiekaniu z zastosowaniem izostatycznego dogęszczania na



**Rysunek 139.** Wykres funkcji regresji opisującej zależność twardości warstwy wierzchniej gradientowego narzędziowego GM-75HSS/25WC od czasu austenitowania w temperaturze 1150°C oraz od temperatury II odpuszczania [36]

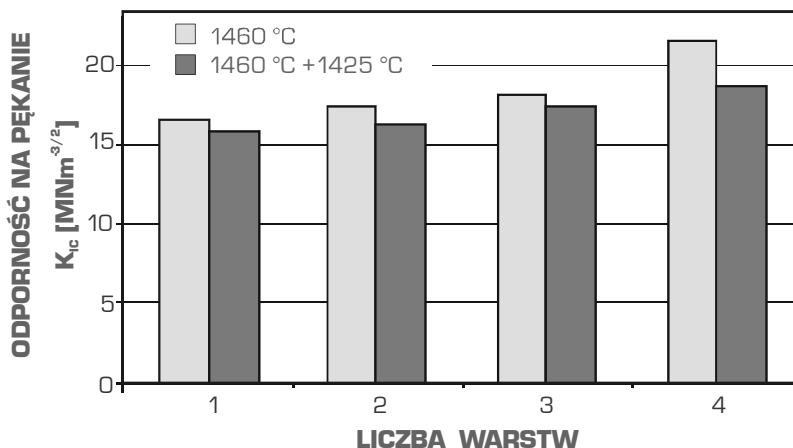
gorąco oraz spiekania pod ciśnieniem. Gęstość materiałów uzyskanych po spiekaniu z zastosowaniem izostatycznego dogęszczania na gorąco w temperaturze 1460+1425°C wynosi 14,6 g/cm<sup>3</sup>, a gęstość materiałów poddanych spiekaniu swobodnemu w temperaturze 1460°C, wynosi 12,96 g/cm<sup>3</sup>. Twardość HV wytworzonych materiałów narzędziowych o rosnącym udziale węgla WC w stosunku do osnowy kobaltowej w kierunku powierzchni narzędzia, stopniowo zwiększa się (rys. 140). Twardość materiału spiekanego w temperaturze  $T_{sp} = 1460^{\circ}\text{C}$  w próżni, mieści się w zakresie 1410-1295 HV i maleje, wraz ze wzrostem odległości punktu pomiarowego od powierzchni zewnętrznej warstwy wierzchniej do podłoża. Twardość materiału spiekanego w  $T_{sp} = 1460^{\circ}\text{C}$  i dogęszczanego izostatycznie w temperaturze 1425°C, mieści się w zakresie 1430-1326 HV w warstwie wierzchniej i maleje w kierunku podłoża [36].

Wyniki badań odporności na kruche pękanie  $K_{IC}$  spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych o różnym udziale objętościowym faz WC i Co w każdej warstwie materiału wskazują na istotną zależność między parametrami spiekania a odpornością na pękanie poszczególnych materiałów narzędziowych [266,633-635] (rys. 141). Materiał 3-9%Co/97-91WC\_4 spiekany w temperaturze 1460°C charakteryzuje się wysoką odpornością na kruche pękanie. Średnia wartość współczynnika  $K_{IC}$  warstwy wierzchniej materiału wynosi 21 MNm<sup>-3/2</sup>, a podłoża 16 MNm<sup>-3/2</sup> [36].

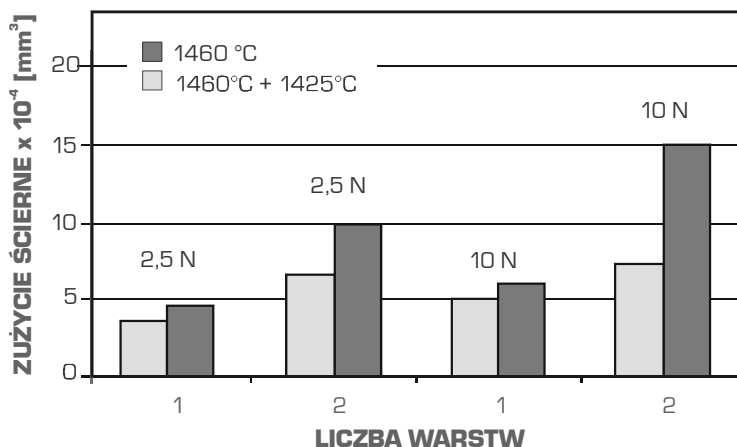


**Rysunek 140.** Wykres twardości HV1 poszczególnych warstw materiału 3-9%Co/97-91%WC-4 spiekane w różnej temperaturze w piecu próżniowym [36]

Gradientowe materiały narzędziowe o różnym udziale objętościowym faz WC i Co w każdej warstwie materiału (rys. 142) spiekane z dogęszczaniem izostatycznym charakteryzują dużo mniejszym zużyciem ściernym niż materiały otrzymane w wyniku spiekania swobodnego. Wyniki pomiaru zużycia ściernego, spiekanych gradientowych materiałów narzędziowych węgla wolframu o osnowie kobaltowej, wskazują na gradientową zmianę własności badanych materiałów w zależności od udziału fazy wiążącej. Na zużycie materiałów gradientowych ma



**Rysunek 141.** Wykres współczynnika kruchej pęknięcia  $K_{1C}$  (metoda Palquista) poszczególnych warstw materiału 3-9%Co/97-91%WC-4 spiekane w różnej temperaturze w piecu próżniowym [36]

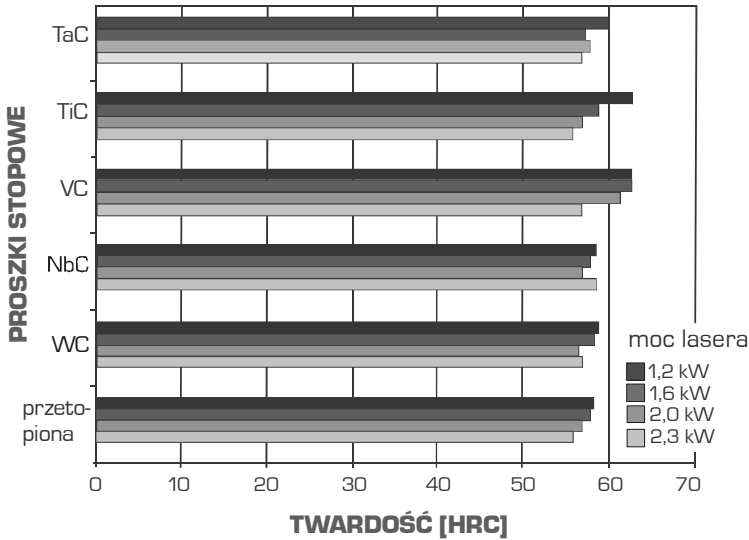


*Rysunek 142. Zużycie trybologiczne opracowanego materiału MG-3Co/97WC [36]*

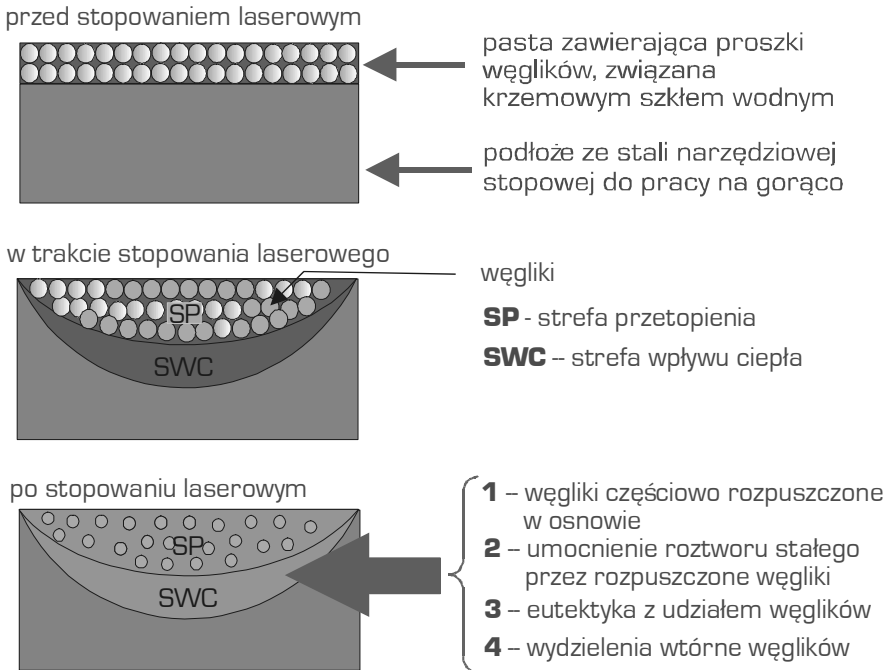
zatem wpływ wiele czynników: udział fazy wiążącej, wartość obciążenia przeciwpółki, a także droga tarcia (liczba cykli) [36].

#### **6.4. Struktura i własności powierzchni stali narzędziowych stopowych do pracy na gorąco obrobionych laserowo**

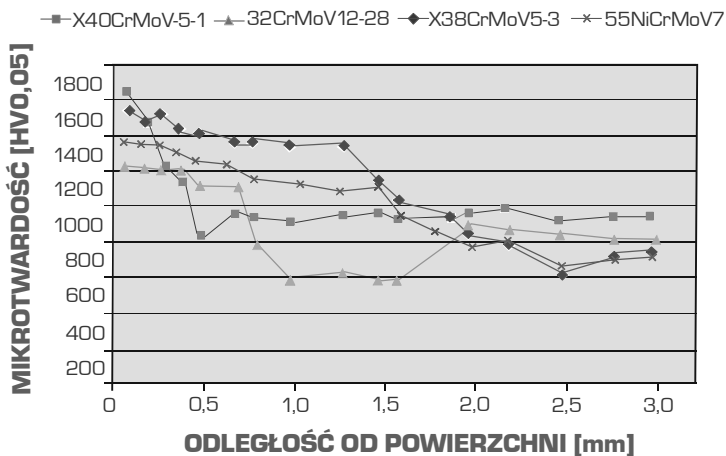
Warstwy wierzchnie uzyskane w wyniku laserowego przetapiania i/lub stopowania proszkami węglików stali stopowych narzędziowych do pracy na gorąco, w tym m.in. X40CrMoV5-1 oraz 32CrMoV12-28, przy użyciu lasera diodowego dużej mocy (HPDL) charakteryzują się wyższymi własnościami mechanicznymi i użytkowymi w porównaniu do stali poddanych konwencjonalnej obróbce cieplnej [32,165,636]. Laserowa obróbka powierzchniowa powoduje wzrost twardości tych stali (rys. 143). Twardość warstwy wierzchniej stopowanej proszkami węglików wzrasta wraz ze wzrostem mocy lasera użytej do stopowania. Na rysunku 144 schematycznie przedstawiono mechanizmy, które decydują o umocnieniu stali obrabianych laserowo. W większości przypadków przetapiania i/lub stopowania laserowego z udziałem proszków węglików następuje wzrost mikrotwardości na przekroju poprzecznym warstwy wierzchniej w funkcji odległości od powierzchni próbek (rys. 145). We wszystkich przypadkach pomiarów mikrotwardości warstwy wierzchniej stali obrobionej cieplnie, przetopionej i/lub stopowanej laserowo stwierdzono także pojawienie się obszaru, w którym następuje wyraźny spadek twardości, który występuje na całej szerokości granicy strefy wpływu ciepła



**Rysunek 143.** Twardość warstwy wierzchniej stali X40CrMoV przetopionej i stopowanej proszkami węglików przez laser o mocy 1,2-2,3 kW [32]



**Rysunek 144.** Schemat wariantów zmian strukturalnych na powierzchni stali narzędziowych stopowych do pracy na gorąco przetapianych, stopowanych i wtapianych laserowo proszkami faz międzymetalicznych [165,451]

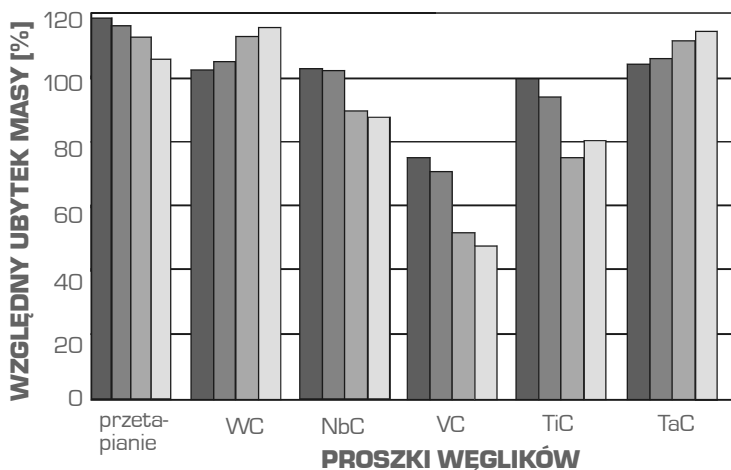


**Rysunek 145.** Zmiany mikrotwardości warstwy wierzchniej stali narzędziowych stopowych do pracy na gorąco: X38CrMoV5-3, 32CrMoV12-28 i 55NiCrMoV7-28 stopowanych laserowo węglnikami TaC oraz X40CrMoV5-1 stopowanej laserowo węglnikami NbC, z mocą lasera 1,6 kW [165]

i materiału rodzimego (rys. 145). Takie obniżenie twardości następuje w wyniku odpuszczania stali podczas obróbki laserowej, podczas której stal nagrzewa się do temperatury wyższej od temperatury odpuszczania.

Wraz ze wzrostem twardości warstwy wierzchniej po stopowaniu laserowym, przetapianiu i wtapieniu proszków węglików następuje podwyższenie własności trybologicznych stali w badaniu ścieralności zgodnie z normą ASTM G65. Na rysunku 146 pokazano przykładowo względny ubytek masy zmierzony podczas badania odporności na zużycie stali 32CrMoV12-28. Szczegółowe wyniki badań własności mechanicznych i użytkowych wykonanych dla stali X40CrMoV5-1 i 32CrMoV12-28 przetapianych i stopowanych różnymi proszkami węglików z użyciem lasera o różnej mocy przedstawiono w tabelicy 30.

W wyniku przetapiania laserowego badanych stali w warstwie wierzchniej można wyróżnić strefę przetopienia (SP) oraz strefę wpływu ciepła (SWC), których grubość zależna jest od zastosowanej do przetapiania mocy lasera. Przetopienie stali bez wprowadzania do ciekłego jeziora metalu dodatków stopujących w postaci proszków węglików powoduje nieznaczny wzrost własności warstw wierzchnich badanych stali w porównaniu do analogicznych ich własności uzyskanych w wyniku konwencjonalnej obróbki cieplnej, w zależności od mocy wiązki lasera zastosowanej do przetapiania. Podobnie chropowatość powierzchni stali stopowanych proszkami węglików wzrasta wraz ze zwiększaniem mocy wiązki lasera w całym



**Rysunek 146.** Względny ubytek masy zmierzony podczas badania odporności na zużycie stali 32CrMoV12-28 przetapianej i stopowanej laserowo proszkami węglików w zakresie mocy lasera kolejno: 1,2, 1,6, 2,0 i 2,3 kW (ubytek 100% przyjęto dla TiC i 1,2 kW) [636]

jej zakresie, co wywołane jest występowaniem silnych prądów konwekcyjnych w ciekłej stali spowodowanych dużą mocą wiązki lasera oraz szybką krystalizacją powiązaną z oddziaływaniem strumienia gazu osłonowego. W przypadku zastosowania małych mocy wiązki lasera struktura przetopienia jest stosunkowo jednorodna, jego dno płaskie. Zwiększenie mocy wiązki lasera powoduje wzrost pofalowania dna przetopienia. Twardość warstwy wierzchniej badanych stali uzyskana w wyniku przetapiania wzrasta nieznacznie w porównaniu do twardości

**Tablica 30.** Własności mechaniczne i użytkowe stali narzędziowych stopowych do pracy na gorąco przetapianych i stopowanych z użyciem lasera dużej mocy [636]

Material podłoża	Moc lasera, kW	Głębokość przetopienia warstwy wierzchniej, mm	Chropowatość $R_a$ , $\mu\text{m}$	Twardość HRC	Mikrotwardość wyrażona w uniwersalnej skali stanów względnych	Odporność na ścieranie (względny ubytek masy próbki), %	Odporność na zmęczenie cieplne – średnia głębokość pęknięć, $\mu\text{m}$
Stale przetopione laserowo (bez proszku)							
X40CrMoV5-1	1,2	0,56	1,3	54,5	6	64	42
	1,6	1,03	1,5	56,0	3	78	39
	2,0	1,47	2,6	56,8	5	85	32
	2,3	1,67	3,6	57,7	6	70	28
32CrMoV12-28	1,2	0,52	0,6	53,2	1	120	76
	1,6	0,92	0,6	51,5	1	116	74
	2,0	1,13	0,7	44,6	2	114	63
	2,3	1,67	0,8	41,1	2	110	6



Material podłoża	Moc lasera, kW	Głębokość przetopienia warstwy wierzchniej, mm	Chropowatość $R_a$ , $\mu\text{m}$	Twardość HRC	Mikrotwardość wyrażona w uniwersalnej skali stanów względnych	Odporność na ścieranie (względny ubytek masy próbki), %	Odporność na zmęczenie cieplne – średnia głębokość pęknięć, $\mu\text{m}$
Stale stopowane laserowo proszkiem NbC							
X40CrMoV5-1	1,2	1,43	12,1	58,4	8	72	brak danych
	1,6	1,90	14,8	55,7	7	78	brak danych
	2,0	2,64	23,2	56,6	9	67	brak danych
	2,3	3,32	25,9	58,4	10	71	brak danych
32CrMoV12-28	1,2	1,28	6,4	55,2	6	104	67
	1,6	1,74	9,8	56,1	7	104	54
	2,0	2,45	11,2	60,7	8	91	62
	2,3	2,61	18,2	60,7	9	90	51
Stale stopowane laserowo proszkiem TaC							
X40CrMoV5-1	1,2	1,62	4,9	56,7	6	52,5	24
	1,6	2,33	5,4	58,8	8	56	25
	2,0	3,00	5,6	58,4	8	61	19
	2,3	3,52	8,7	60,3	9	55	18
32CrMoV12-28	1,2	0,99	6,8	65,1	9	105	brak danych
	1,6	1,87	9,4	65,5	10	106	brak danych
	2,0	2,56	9,3	67,3	10	110	brak danych
	2,3	2,79	14,4	67,1	10	112	brak danych
Stale stopowane laserowo proszkiem TiC							
X40CrMoV5-1	1,2	1,42	2,5	55,3	10	49	24
	1,6	1,66	5,3	56,5	8	47	24
	2,0	2,21	6,1	57,5	8	46	20
	2,3	2,56	8,4	62,1	9	52	16
32CrMoV12-28	1,2	0,85	7,8	53,2	1	100	18
	1,6	1,39	11,1	51,5	1	96	15
	2,0	1,78	12,7	44,6	2	76	1
	2,3	2,13	12,9	41,1	2	82	8
Stale stopowane laserowo proszkiem VC							
X40CrMoV5-1	1,2	1,32	9,2	55,7	8	53	24
	1,6	1,62	9,6	61,8	7	45	24
	2,0	2,18	9,8	62,6	7	58	23
	2,3	2,40	10,8	62,6	8	50	22
32CrMoV12-28	1,2	1,30	9,60	57,2	5	77	16
	1,6	1,55	10,6	56,7	5	73	14
	2,0	1,93	11,6	57,3	5	55	7
	2,3	2,27	19,2	58,4	6	53	4
Stale stopowane laserowo proszkiem WC							
X40CrMoV5-1	1,2	1,46	18,6	55,6	5	76	61
	1,6	1,79	20,4	57,5	1	94	50
	2,0	1,98	23,8	57,9	1	94	46
	2,3	2,12	36,7	58,7	5	67	47
32CrMoV12-28	1,2	0,81	26,8	53,2	5	104	brak danych
	1,6	1,27	30,4	51,5	5	107	brak danych
	2,0	1,39	33,7	44,6	6	115	brak danych
	2,3	1,91	33,8	41,1	6	117	brak danych

stali uzyskanej po konwencjonalnej obróbce cieplnej. Wraz z nieznacznym wzrostem twardości warstwy wierzchniej badanych stali w wyniku przetapiania następuje nieznaczny wzrost odporności na ścieranie w porównaniu do warstw wierzchnich uzyskanych w wyniku stopowania proszkami węglików. Odporność na zmęczenie cieplne stali poddanych wyłącznie przetapianiu jest nieznacznie większa od uzyskanej po standardowej obróbce cieplnej. Podczas stopowania laserowego proszkami zawierającymi WC, NbC, VC, TiC lub TaC może nastąpić częściowe ich rozpuszczenie w ciekłym jeziorce metalu, bądź też węgliki pozostaną nierozpuszczone, tworząc konglomeraty na skutek wtapienia nierozpuszczonych ziarn proszku węglików w roztopione podłoże metalowe. Odporność na zużycie ściernie wzrasta w porównaniu z odpornością stali po standardowej obróbce cieplnej. Podwyższenie własności trybologicznych związane jest ze wzrostem twardości stali, który spowodowany jest z kolei rozdrobieniem struktury. Również odporność na zmęczenie cieplne w przypadku stopowania proszkami węglików wzrasta w porównaniu do odporności warstw wierzchnich stali obrobionych w sposób konwencjonalny. Prawidłowo dobrane warunki stopowania, takie jak moc lasera oraz prędkość skanowania, pozwalają na uzyskanie wysokiej jakości warstw wierzchnich pozbawionych pęknięć i z regularnym płaskim kształtem lica przetopienia [636]. W strukturze warstwy wierzchniej stali poddanej stopowaniu laserowemu występują ziarna węglika proszku użytego do stopowania, w tym: węglika wolframu (WC), węglika wanadu (VC), węglika niobu (NbC), węglika tantal (TaC) oraz węglika tytanu (TiC).

## **6.5. Struktura i własności powierzchni stopów magnezu obrobionych laserowo**

Obróbka laserowa znajduje coraz częściej zastosowanie do **obróbki powierzchniowej stopów metali lekkich**. Stan wiedzy dotyczący stopów lekkich magnezu i aluminium wskazuje, iż dotychczas nie wykorzystano w pełni wszystkich możliwości technologicznych oraz związanych z optymalizacją składu chemicznego tych wieloskładnikowych stopów. Stopy metali lekkich cieszą się ostatnio coraz większym zainteresowaniem wytwórców i projektantów, co czyni je również atrakcyjnymi badawczo [33,637-643]. Wymaga się od nich coraz wyższych wytrzymałości oraz odporności na korozję, gdyż ze względu na małą gęstość są coraz częściej stosowane. Ciągłe pojawiają się nowe kierunki badań stopów metali lekkich. Przeprowadzane badania zmierzają stale do poprawy zespołu własności fizycznych

i mechanicznych reprezentowanych przez stopy wieloskładnikowe magnezu o małej gęstości, co stanowi zainteresowanie wielu gałęzi przemysłu i gospodarki (w tym m.in. lotnictwo, motoryzacja, sport, urządzenia biurowe, przemysł energetyczny, elektroniczny, chemiczny, nuklearny i inne), a zwłaszcza poprawę poszczególnych własności tzw. właściwych (czyli stosunku wartości danej wielkości do gęstości), w tym wytrzymałości właściwej. Oprócz berylu, który daje w tym zakresie największe możliwości, jednak przy dużych kosztach i ograniczonej dostępności, oraz generalnie, w innym zakresie zastosowań, stopy magnezu o poprawnie dobranym składzie chemicznym oraz o kompleksowo dobranej technologii zapewniającej optymalizację warunków technologicznych ze względu na możliwie maksymalną wytrzymałość właściwą, przy akceptowalnym poziomie pozostałych własności, w tym ciągliwych, oraz przy odpowiednio wysokim poziomie odporności na korozję, a także przy relatywnie niskiej cenie, należą do materiałów metalowych najbardziej atrakcyjnych aplikacyjnie. Do elementów zapewniających poprawę zespołu własności wieloskładnikowych odlewniczych stopów magnezu należy optymalizacja warunków obróbki powierzchni przez lokalne (powierzchniowe) wykorzystanie możliwości analogicznych do technologii RSP (j. ang.: *rapid solidification processing*), polegających na utworzeniu na powierzchni produktu warstwy o grubości do ok. 0,5 mm przetapianej laserem diodowym o dużej mocy (HPDL) i szybkiej mikrokrystalizacji, lub nawet nanokrystalizacji, w tych warunkach odprowadzania ciepła z jeziora przez masywny element o bardzo dużej pojemności cieplnej i bardzo dobrym przewodnictwie cieplnym, co zapewnia szybkość chłodzenia  $10^5$ - $10^6$  K/s i w efekcie znaczne, nawet o 70%, podwyższenie własności mechanicznych tak obrobionego obszaru materiału oraz znaczne, nawet do 100%, podwyższenie jego odporności na korozję, a także najpewniej polepszenie własności trybologicznych. Uzyskany w ten sposób element wykazuje własności „quasi-gradientowe”, gdyż przy stosunkowo mniejszych własnościach mechanicznych rdzenia produktu oraz korzystnych własnościach ciągliwych przeważającej części objętości danego elementu, uzyskuje bardzo wysokie własności trybologiczne, odporność na korozję oraz wysokie własności mechaniczne na powierzchni, zapewniając w ten sposób najlepsze własności eksploatacyjne, trwałość i niezawodność całego produktu. Obróbka laserowa tych stopów umożliwi również optymalizację składu fazowego strefy powierzchniowej przez wprowadzenie do niej dyspersyjnych cząstek węglików lub cząstek ceramicznych o odpowiednio dobranej ziarnistości, w wyniku stopowania, a właściwie wtapiania z użyciem lasera diodowego o dużej mocy HPDL, co zapewnia najwyższą możliwą odporność na ścieranie i na erozję

warstwy wierzchniej produktów lub ich elementów wykonanych np. ze stopów wieloskładnikowych Mg-Al-Zn, w których zapewniono najkorzystniejsze własności metodami optymalizacji składu chemicznego oraz warunków obróbki cieplnej [641-643]. Optymalizacja składu fazowego oraz technologii musi jednak w tym przypadku uwzględniać fakt, że odporność korozyjna oraz własności ciągliwe mogą ulec pogorszeniu w stosunku do uzyskanych w wyniku przetapiania laserowego w lokalnym procesie „quasi-RSP”. Stąd zarówno rodzaj – skład chemiczny i fazowy, udział, jak i wielkość wtapianych cząstek muszą być odpowiednio dobrane eksperymentalnie. Zapewnia to na powierzchni elementów odlewanych ze stopów Mg-Al-Zn z innymi dodatkami, własności właściwe dla materiałów kompozytowych MMCs o osnowie stopów magnezu [33,644].

Kompleksowe połączenie wymienionych elementów dotyczących składu chemicznego i fazowego rdzenia i osnowy badanych stopów wieloskładnikowych Mg-Al-Zn z innymi dodatkami, o małej gęstości oraz o składzie fazowym, a zatem o własnościach mechanicznych, ciągliwości i własnościach fizycznych regulowanych przez obróbkę cieplną w dosyć szerokim zakresie, w produktach o quasi-gradientowych własnościach, z możliwościami kształtowania struktury metalicznej osnowy powierzchni produktu przez nanokrystalizację lub mikrokryształizację w wyniku przetapiania laserowego w procesie „mikro-quasi-RSP”, zapewniających znaczne podwyższenie własności wytrzymałościowych i odporności na korozję na powierzchni oraz możliwościami kształtowania składu fazowego powierzchni w wyniku wtapienia odpowiednio dobranych cząstek węglików lub cząstek ceramicznych o kontrolowanej wielkości i ziarnistości oraz wytworzenia w ten sposób na powierzchni warstwy mikrokompozytu, co zapewnia znaczne podwyższenie odporności na zużycie ściernie i erozję produktu, wymaga jednak uwagi ze względu na spodziewane relatywne, lokalne pogorszenie własności ciągliwych metalicznej osnowy oraz zwiększenie chropowatości powierzchni, co wymaga z kolei z jednej strony – rozsądnego ograniczenia udziału cząstek stopujących w wyniku optymalizacji warunków technologicznych laserowego stopowania, a z drugiej strony – wprowadzenia końcowej operacji szlifowania, dla zapewnienia wymaganej gładkości powierzchni oraz zapewnienia wymaganych tolerancji wymiarowych produktu, przy uwzględnieniu wskaźników kosztowych, które są korzystne, ze względu na znaczne wydłużenie trwałości tak wykonanych produktów lub ich elementów [141,142,643].

Analizę wpływu promieniowania lasera diodowego dużej mocy (HPDL) na strukturę i własności powierzchni wykonano na odlewniczych stopach magnezu Mg-Al-Zn MCMgAl12Zn1,

MCMgAl9Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl3Zn1, w powierzchnię których wtapiano węgliki tytanu, wolframu, wanadu, niobu, krzemu, tantalum i tlenku aluminium [33,141,142,162,166-171,173,279]. Obróbkę laserową odlewniczych stopów magnezu wykonano techniką podawania proszku w sposób ciągły do obszaru jeziora przetopionego poprzez dozowanie granulatu przy użyciu fluidyzacyjnego podajnika. Do badań zastosowano laser o mocy w zakresie 1,2-2,0 kW oraz prędkość wtapiania 0,25; 0,50; 0,75; 1,0 m/min. Badania wykazały, że optymalną geometrię pojedynczej ścieżki laserowej uzyskano przy wtapianiu z prędkością 0,75 m/min z wyłączeniem proszków  $Al_2O_3$  oraz NbC, dla których prędkość optymalna została ustalona odpowiednio jako 0,50 m/min oraz 0,25 m/min. Właściwy dobór warunków procesu wtapiania pozwala osiągnąć jednolity kompozyt złożony z osnowy (stop Mg) i wtopionych twardych cząstek ceramicznych: proszków węglików i  $Al_2O_3$ .

Kształt lica ściegu odlewniczych stopów magnezu MCMgAl3Zn1, MCMgAl6Zn1, MCMgAl9Zn1, MCMgAl12Zn1 po wtapianiu laserowym węglnikami oraz tlenkiem aluminium przy użyciu lasera diodowego dużej mocy HPDL jest istotnie zależny od warunków procesu, w szczególności mocy wiązki laserowej oraz zastosowanych cząstek użytych proszków. Przyrost mocy lasera przy stałej prędkości skanowania wiązki wpływa na wielkość obszaru, w którym występują zmiany strukturalne w warstwie wierzchniej stopów Mg-Al-Zn. Moc wiązki lasera ma również związek z ukształtowaniem dna przetopienia oraz wypukłością lica ściegu, na które wpływają silne ruchy ciekłego metalu. Niezależnie od zastosowanego proszku ceramicznego, chropowatość warstw wierzchnich uzyskanych w wyniku przetopienia stopów magnezu Mg-Al-Zn wiązką laserową o mocy w zakresie 1,2-2,0 kW zwiększa się i przyjmuje wartość w przedziale  $R_a = 6,4-42,5 \mu m$ . Dla każdego podłoża (niezależnie od stężenia aluminium) największą chropowatością charakteryzują się próbki po wtapianiu laserowym przy prędkości 0,5 m/min z mocą lasera 2,0 kW. Przy zachowaniu stałej prędkości i przy niezmiennym natężeniu podawania proszku, wraz ze wzrostem mocy lasera zmniejsza się chropowatość powierzchni. Wśród badanych odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn najmniejszą chropowatością odpowiednio 4,0 i 5,6  $\mu m$  odznaczają się materiały MCMgAl9Zn1 i MCMgAl12Zn1 po wtapianiu proszku VC, dla zastosowanej mocy lasera 2,0 kW. Maksymalna chropowatość powierzchni  $R_a = 42,5 \mu m$  występuje w przypadku warstwy wierzchniej stopu MCMgAl9Zn1 po wtapianiu proszku SiC z mocą lasera 1,2 kW. Wzrost nieregularności powierzchni po laserowej obróbce związany jest z fluktuacją materiału wtapianego, wywołanego zmianami napięcia przetapianego materiału oraz pochłaniania energii promieniowania laserowego przez

materiał wtapiany. W każdej warstwie wierzchniej po laserowej obróbce powierzchniowej odlewniczych stopów magnezu  $\text{MCMgAl}_{12}\text{Zn}_1$  oraz  $\text{MCMgAl}_{19}\text{Zn}_1$  występują strefy przetopienia (SP) oraz strefy wpływu ciepła (SWC). Strefy te w zależności od użytej mocy lasera oraz proszku ceramicznego mają różną grubość, a także kształt. W przypadku wtapiania proszków TiC, WC oraz VC dla stopów  $\text{MCMgAl}_6\text{Zn}_1$  występuje nieznaczna grubość strefy wpływu ciepła SWC, która zwiększa się wraz ze wzrostem mocy lasera. W przypadku wtapiania proszków w powierzchnię stopów  $\text{MCMgAl}_3\text{Zn}_1$  powstaje jedynie strefa przetopienia oraz granica pomiędzy strefą przetopienia, a materiałem rodzimym. Zmiana mocy lasera przy stałej prędkości wtapiania wpływa znacząco na zwiększenie grubości obydwu stref w warstwie wierzchniej. Użyta moc lasera wpływa także na kształt oraz wypukłość strefy przetopionej, wznoszącej się ponad powierzchnię materiału poddanego obróbce. Grubość stref uzyskanych w warstwie wierzchniej w funkcji zmian mocy lasera oraz rodzaju materiału stopującego mieści się w szerokich granicach i jest funkcją czterech zmiennych, a mianowicie: mocy wiązki lasera, prędkości wtapiania, rodzaju materiału wtapianego, a także podłoża, przy czym proporcjonalny jest wpływ mocy lasera na grubość obydwu stref. Szerokość utworzonej warstwy wierzchniej również w największym stopniu zależy od mocy lasera, natomiast zmniejsza się wraz ze wzrostem prędkości wtapiania [33].

Struktura materiału krzepnącego po wtapieniu laserowym charakteryzuje się występowaniem obszarów o zróżnicowanej morfologii związanej z krystalizacją stopów magnezu. W wyniku wtapiania laserowego powstaje struktura wolna od defektów z wyraźnym rozdrobnieniem ziarn. Struktura warstwy obrobionej laserowo zawiera głównie dyspersyjne cząstki zastosowanego węgla TiC, WC, VC, SiC, NbC lub tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w osnowie stopu złożonej z dendrytów z eutektyką płytkową  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  i Mg w obszarach międzydendrytycznych, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła. Może to być wytłumaczone występowaniem eutektyki anormalnej z niezwykle małym udziałem  $\alpha$ -Mg w mieszaninie eutektycznej. Ponadto morfologia struktury kompozytu obszaru po laserowej obróbce wynikała ze zmiany stopu z pod- na nadeutektyczny, zależnej od rozmieszczenia pierwiastków wtapianych i zmiany parametrów procesu powierzchni obrabianej laserowo [33].

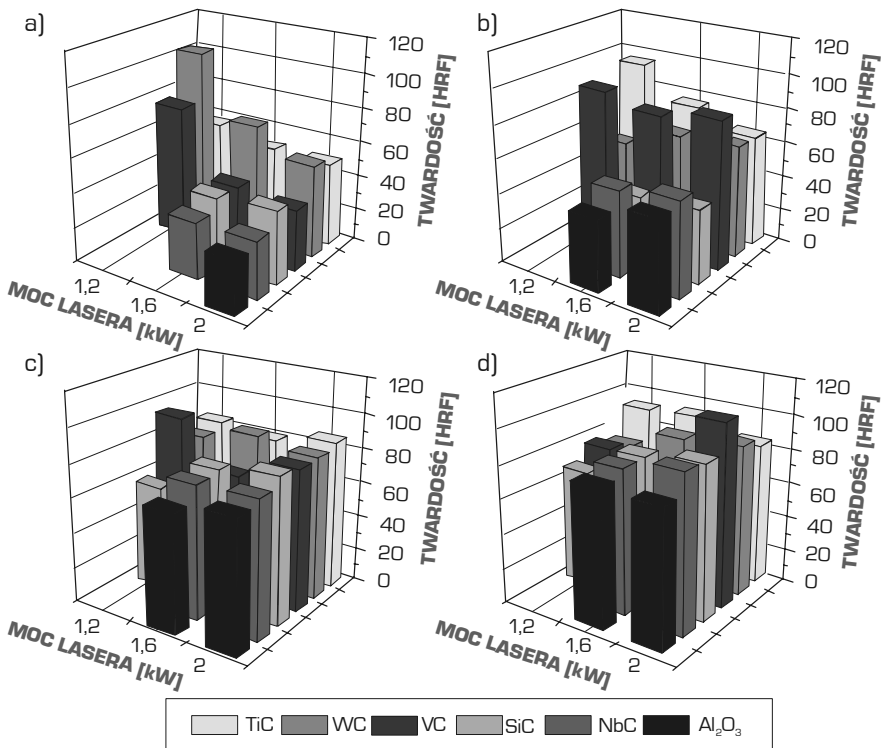
Twardość odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn po wtapieniu laserowym proszków WC, TiC, VC, NbC, SiC oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w większości przypadków dla materiałów  $\text{MCMgAl}_6\text{Zn}_1$ ,  $\text{MCMgAl}_3\text{Zn}_1$  wzrasta, natomiast dla stopów  $\text{MCMgAl}_{12}\text{Zn}_1$  i  $\text{MCMgAl}_{19}\text{Zn}_1$  nie wzrasta,

a w niektórych warunkach obróbki wręcz nieznacznie się pogorsza (rys. 147). Wzrost twardości następuje wraz ze spadkiem mocy lasera oraz wzrostem stężenia aluminium w stopie, a także przy malejącej prędkości wtapienia. Mikrotwardość maleje od powierzchni przetopienia w kierunku podłoża, co spowodowane jest drobnoziarnistą strukturą w górnej powierzchni przetopienia oraz występowaniem twardych cząstek użytych węglików [33].

Największą odpornością na ścieranie warstwy wierzchniej odlewniczych stopów magnezu Mg-Al-Zn, uzyskaną w wyniku laserowej obróbki, której miarą jest stosunek  $\Delta m$  ubytku masy próbki po wtapieniu do  $\Delta m$  ubytku masy próbki obrobionej cieplnie, nie poddanej wtapieniu:

$$\text{Względny ubytek masy} = \frac{\Delta m \text{ próbki stopowane proszkiem}}{\Delta m \text{ próbki obrobione cieplnie}} \cdot 100\% \quad (11)$$

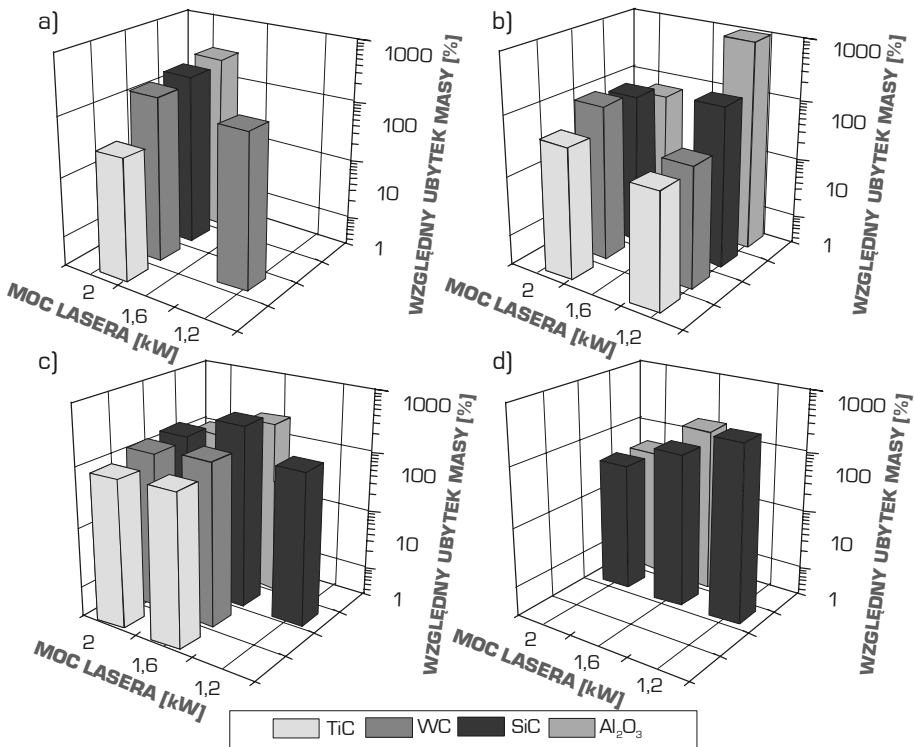
a zatem najmniejszym względnym ubytkiem masy, charakteryzują się stopy magnezu po wtapieniu proszku węgla tytanu TiC, wśród których minimalny procentowy ubytek masy



**Rysunek 147.** Zmiana średniej twardości warstwy wierzchniej odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym: a) MCMgAl3Zn1, b) MCMgAl6Zn, c) MCMgAl9Zn1, d) MCMgAl12Zn1 [33]

zarejestrowano w przypadku stopu MCMgAl3Zn1 poddanego obróbce laserowej przy mocy lasera 1,6 kW (rys. 148).

Stopy Mg-Al-Zn poddane laserowej obróbce powierzchniowej ulegają korozji wżerowej, co ustalono wykorzystując elektrochemiczną metodę potencjodynamiczną w 3% wodnym roztworze NaCl w zależności od stężenia masowego aluminium, zastosowanego węgla, a także mocy lasera. Gęstość prądu korozyjnego  $i_{kor}$  ulega zmianie w zakresie od 0,009 mA/cm<sup>2</sup> do 1,913 mA/cm<sup>2</sup> odpowiednio dla warstwy wierzchniej stopu MCMgAl6Zn1 po wtapieniu proszkiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i stopu MCMgAl3Zn1 po wtapieniu proszkiem TiC z mocą lasera 1,6 kW. Nie stwierdzono występowania napięcia przebicia  $E_{prz}$  po wtapieniu laserowym odlewniczych stopów magnezu z zastosowanymi proszkami, co jest najprawdopodobniej spowodowane rozpoczęciem procesu korozji bezpośrednio po zanurzeniu badanego materiału w elektrolicie i w efekcie niewystępowaniem zakresu pasywnego. Jedyny wyjątek z występującym zakresem pasywnym ma miejsce w przypadku wtapienia w powierzchnię proszków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33].



**Rysunek 148.** Ubytek masy w zależności od zastosowanej cząstki w warstwie wierzchniej badanych odlewniczych stopów magnezu po wtapieniu laserowym: a) MCMgAl3Zn1, b) MCMgAl6Zn, c) MCMgAl9Zn1, d) MCMgAl12Zn1 [33]



## 6.6. Powierzchniowe warstwy stopowe odlewnicze i infiltracyjne

Wśród wielu metod zwiększania trwałości eksploatacyjnej powierzchni elementów maszyn, szczególnego znaczenia nabierają metody odlewnicze, gdzie szczególne własności odlewu stalowego lub żeliwnego uzyskuje się przez wytworzenie **kompozytowej powierzchniowej warstwy stopowej**, bezpośrednio w procesie zalewania ciekłym metalem, do odpowiednio przygotowanych form [645]. Dotyczy to odlewów pracujących w bardzo trudnych warunkach eksploatacyjnych, np. przeznaczonych na elementy maszyn wydobywczych, od których wymaga się zarówno wysokiej odporności na zużycie, jak i odpowiednio wysokich własności mechanicznych i ciągliwych. Zwykle trudno zapewnić wszystkie wymagane własności w całej objętości odlewu, np. ze staliwa stopowego. Stosowana jest technologia otrzymywania powierzchniowych kompozytowych warstw stopowych na wybranych powierzchniach odlewu, zapewniając wysokie własności w jego żądanych miejscach. Powierzchniowe kompozytowe warstwy stopowe znajdują zastosowanie w przemyśle na odlewach odpornych na zużycie ściernie, pracujących w warunkach suchego ścierania przy współpracy par metal-metal i metal-materiał mineralny, np. z węglem kamiennym, brunatnym, materiałami budowlanymi, w tym cementem, klinkierem, piaskiem. Wymagane własności odlewów uzyskuje się przez wytworzenie stopowych powierzchniowych warstw kompozytowych odpornych na ścieranie, bezpośrednio w procesie odlewania na odlewach stalowych lub żeliwnych. Przygotowanie form polega na pokryciu wyznaczonych fragmentów powierzchni wnęki formy materiałem kompozytującym w postaci warstwy o wymaganej grubości. W tym celu przygotowuje się perforowane wkładki do form o grubości 3 do 10 mm ze spoiwem np. organicznym m.in. z żywicy epoksydowej, organicznego rozpuszczalnika lub szkła wodnego [646], np. z proszków węgla chromu lub węgla krzemu o ziarnistości 1,2-2,0 mm, względnie proszków ze stopów niklu z dodatkiem Ti(C,N), lub z węglikiem wolframu o ziarnistości frakcji głównej 0,056 mm, lub z proszku korundu o ziarnistości 1,2-2,5 mm, lub z udziałem stopów Fe-Cr-C jako podstawowym składnikiem materiału kompozytującego o ziarnistości 0,8-1,0 mm, lub proszków na osnowie Fe-Cr i Ni-Cr o ziarnistości od 0,4 do 0,8 mm, lub na robocze powierzchnie formy odlewniczej nanosi się materiał kompozytujący zawierający proszek Ti(C,N) o ziarnistości 0,1-0,3 mm, lub wykonany na bazie rozdrobnionego (<0,3 mm) wysokowęglowego żelazochromu, lub materiału kompozytującego samotopnikującego w postaci rozdrobnionych do ziarnistości poniżej 0,42 mm stopów na osnowie niklu z chromem, krzemem, borem i żelazem, o kształcie

odpowiadającym geometrii powierzchni roboczej odlewu, które następnie są zalewane odpowiednio staliwem lub żeliwem. Umieszczenie materiału kompozytującego w formie następuje różnymi metodami [646-651], np. przez uformowanie warstwy tego materiału bezpośrednio we wnęce formy, przez równomierne rozprowadzenie uprzednio przygotowanej mieszaniny aktywującej w sposób umożliwiający uzyskanie odpowiedniego udziału masowego składnika stopowego na jednostkę powierzchni formy. Spoiwo wchodzące w skład mieszaniny aktywującej wiąże ze sobą ziarna materiału kompozytującego oraz z powierzchnią formy lub rdzenia. Trwałe umocowanie we wnęce formy specjalnie uprzednio przygotowanych kształtek z materiału kompozytującego [647] może polegać na wzajemnym dopasowaniu wymiarów, szpilkowaniu lub przyklejaniu. Oryginalna technologia wytwarzania powierzchniowych kompozytowych warstw stopowych polega na wyeliminowaniu spoiwa ze składu materiału kompozytującego i zastąpieniu go polem magnetycznym [648], przez utworzenie warstwy materiału kompozytującego przy pomocy pola magnetycznego. Prowadzone dotychczas badania nad opracowaniem technologii wytwarzania odlewów z warstwą kompozytową przy użyciu pola magnetycznego [651] pozwoliły na korzystne zmiany warunków infiltracji żeliwa w warstwę materiału kompozytującego poprzez wyeliminowanie spoiwa, co wymaga zastosowania mieszanin materiału niemagnetycznego, o udziale masowym 70%, np. węgliku wolframu o ziarnistości frakcji głównej 0,056 mm, będącego właściwym materiałem kompozytującym, z materiałem magnetycznym umożliwiającym aktywację wnęki formy w polu magnetycznym, którym jest proszek żelaza o ziarnistości frakcji głównej 0,071 mm. W zależności od grubości ścianki odlewu i zastosowanego topnika uzyskano warstwy kompozytowe o grubości do ok. 2,4 mm, o dużej równomierności i dobrej jakości.

Głównym składnikiem stopowym warstw kompozytowych wytworzonych na odlewach wymienionymi metodami jest chrom, a także mangan, bor, nikiel, krzem lub wanad. Uzyskane wyniki badań ujawniają wyraźnie ziarnową strukturę warstw kompozytowych, co wskazuje na penetrację ciekłego metalu w materiał kompozytujący jako główne zjawisko towarzyszące powstawaniu warstwy. Gwałtowna zmiana stężenia takich pierwiastków jak Cr, W, Fe, sugeruje występowanie w ograniczonym stopniu takich zjawisk jak rozpuszczanie oraz dyfuzja. Bardzo istotnym parametrem okazuje się ziarnistość materiału kompozytującego. Analiza statystyczna wykazuje istnienie różnic w twardości i ścieralności warstw kompozytowych wykonanych przy zastosowaniu różnych ziarnistości materiału kompozytującego. Najlepsze

własności ze względu na odporność na zużycie ściernie wykazują warstwy wytwarzane z materiałów o mniejszej ziarnistości [646]. Powierzchniowe warstwy kompozytowe są dość dokładnie opracowane w przypadkach, gdy materiał kompozytujący zawiera składniki stopowe o wysokiej temperaturze topnienia w stosunku do metalu zalewanego, a procesem wiodącym jest penetracja ciekłego stopu w głąb porowatej warstwy materiału kompozytującego, natomiast nie precyzują warunków powstawania warstwy kompozytowej, gdy temperatury topnienia składników materiału kompozytującego są zbliżone lub niższe od temperatury metalu zalewanego.

Metodą łączącą techniki odlewnicze (proces infiltracji) oraz metalurgię proszków (przygotowanie porowatych szkieletów spiekanych) jest infiltracja ciśnieniowa porowatych szkieletów spiekanych, należąca do najprężniej rozwijających się metod wytwarzania materiałów kompozytowych. Zastosowanie procesu infiltracji jako technologii wysoko opłacalnej stanowi podstawę do otrzymywania szerokiej gamy materiałów kompozytowych i pozwala na uzyskanie wielu korzyści technologicznych [652-658], w tym stwarza możliwości lokalnego wzmacniania odlewu. Ostatnia z wymienionych zalet technologii infiltracji ciśnieniowej pozwala na adaptację tej metody do kształtowania powierzchni materiałów inżynierskich. Cienkie szkielety ceramiczne w postaci płyta, tulei, bądź o bardziej złożonym kształcie, umieszczone w formie odlewniczej, infiltruje się ciekłymi stopami (najczęściej metali lekkich) wytwarzając w ten sposób powierzchniowo wzmacniane elementy. Podstawową korzyścią tej metody jest połączenie wytwarzania elementu i kształtowania jego powierzchni w jednym procesie technologicznym. Możliwość kształtowania powierzchni, a nie jak w przypadku konwencjonalnych metod wytwarzania materiałów kompozytowych – całej objętości tworzywa, stwarza kolejne perspektywy w przypadku materiałów wzmacnianych kosztownymi składnikami, lub składnikami, które oprócz pożądanej poprawy jednych własności powodują pogorszenie innych, np. poprawa wytrzymałości przy jednoczesnym znacznym wzroście gęstości w przypadku materiałów wzmacnianych tworzywami o dużo większej gęstości niż osnowa. Podstawą kompozytowych warstw wierzchnich wytwarzanych metodą infiltracji są porowate półprodukty ceramiczne będące ich szkieletem i to właśnie one w głównym stopniu determinują strukturę i własności finalnego produktu. Poprawnie wytworzony półprodukt powinien charakteryzować się strukturą otwartych, połączonych kanałów, umożliwiając jak najłatwiejsze płynięcie ciekłego metalu.

## 6.7. Powierzchniowe warstwy formowane metodami metalurgii proszków

W celu wytwarzania odpornych na zużycie ściernie powłok na stalach, zwłaszcza nisko- i niestopowych może być zastosowana technika formowania niskociśnieniowego lub bezciśnieniowego i spiekania proszków, zachowując w ten sposób relatywnie ciągły rdzeń i odporną na zużycie ściernie powierzchnię o strukturze węglkostali. Bezpośrednio po formowaniu proszku na powierzchni podłoża powstaje powłoka w postaci gęstwy polimerowo-proszkowej, której lepiszczce polimeryzuje, stygnie lub odparowuje z niego rozpuszczalnik. Po operacji formowania otrzymuje się materiał z wyraźną granicą rozdziału pomiędzy podłożem i powłoką, którą stanowi mieszanina lepiszczce–proszek. Po operacji spiekania wyraźna granica pomiędzy powłoką i podłożem zanika w wyniku nasilenia dyfuzji. Stąd obszar powłoki można traktować jako warstwę wierzchnią. O gradientowym lub jednorodnym charakterze struktury warstwy wierzchniej decyduje sposób nakładania gęstwy polimerowo-proszkowej na wcześniej przygotowane powierzchnie stali [54,56,633,659-670]. Wykorzystując tę technologię opracowano również nową generację materiałów narzędziowych odpornych na zużycie ściernie i dyfuzyjne o gradientach własności i struktury wytwarzanych hybrydowymi metodami przez wtryskowe i niskociśnieniowe formowanie proszków i spiekanie [632]. Opracowano także metodę niskociśnieniowego formowania i spiekania powłok na gotowych narzędziach. Zastosowane różne rodzaje lepiszczca spełniają podstawowe zadanie i powłoki w stanie spiekaniem pokrywają materiał podłoża. Pęknięcia i rozwarstwienia występują najczęściej w powłokach, w których zastosowano żywicę termoutwardzalną. Jest to spowodowane szybkością degradacji termicznej żywicy termoutwardzalnej, która ma wpływ na defekty w warstwie wierzchniej. Analogicznie, jak w przypadku stali szybko tnących formowanych niskociśnieniowo i spiekanych, proces degradacji termicznej żywicy termoutwardzalnej jest dość trudny i wymaga wolnego nagrzewania z szybkością  $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  oraz długiego czasu wygrzewania w wysokiej temperaturze degradacji termicznej około  $500^{\circ}\text{C}$ . Nakładanie powłok, w których zastosowano parafinę, parafinę z polipropylenem lub żywicę termoutwardzalną jest technologicznie bardziej skomplikowane w stosunku do powłok, w których zastosowano lakier lub szkło wodne. Jest to związane z tym, że zastosowanie żywicy termoutwardzalnej wymaga następnego wygrzewania w temperaturze około  $115^{\circ}\text{C}$  w celu polimeryzacji lepiszczca. Stosowanie żywicy termoutwardzalnej jako lepiszczca powoduje wzrost stężenia węgla o około  $0,5\%$  w stosunku do udziału węgla w mieszaninie proszków wsadowych. Degradacja lepiszczca powoduje, że na powierzchni

ziarn proszków pozostaje tzw. węgiel resztkowy. Jego stężenie jest zależne od rodzaju lepiszcza. Węgiel ten, pozostający na powierzchni proszku stali szybko tnącej, inicjuje proces spiekania w wysokiej temperaturze. Dyfunduje on do warstw wierzchnich ziarna proszku i obniża temperaturę solidus, co inicjuje proces spiekania. Lepiszczce w postaci lakieru i żywicy powoduje parowanie rozpuszczalnika znajdującego się w lakierze i otwiera pory, które umożliwiają szybką degradację lakieru i żywicy. Rozwiązanie to powoduje, że wzrost stężenia węgla w powłoce w stanie spiekaniem zwiększa się jedynie o 0,3% w stosunku do stężenia węgla w proszku wsadowym. Ze względu na trudności technologiczne związane z formowaniem niskociśnieniowym gęstwy z zastosowaniem żywicy termoutwardzalnej oraz koniecznością stosowania bardzo wolnej degradacji termicznej niekontrolowanym wzrostem stężenia węgla w warstwach wierzchnich po spiekaniu stosowanie lepiszcza w postaci żywicy nie jest korzystne. Stosując parafinę (PW) należy podgrzać mieszaninę polimerowo-proszkową w celu jej nałożenia na powierzchnię materiału podłoża oraz materiał podłoża powyżej temperatury mięknięcia parafiny, tj. 57°C. Przyczepność powłoki, w której zastosowano parafinę jest wyjątkowo dobra, zależna jednak od warunków degradacji termicznej. Zbyt długa degradacja powoduje odwarstwienie powłoki. Najlepsze efekty daje szybka degradacja termiczna prowadzona bezpośrednio podczas nagrzewania do temperatury spiekania. Przykładem jest rozbudowana powierzchnia komercyjnego wiertła ze stali niestopowej C70U pokryta powłoką w postaci proszku stali szybko tnącej HS12-0-5-5 i węglików zmieszanych z parafiną. Zarówno w przypadku stali 41Cr4 pokrytej powłoką z proszku stali szybko tnącej HS6-5-2, jak i stali HS6-5-2 pokrytej proszkiem stali HS12-0-5-5 nie stwierdzono dekohezji. Struktura powłoki charakteryzuje się równomiernym rozmieszczeniem węglików w osnowie roztworu stałego żelaza. Struktura podłoża jest charakterystyczna dla konwencjonalnej stali szybko tnącej i wykazuje segregację pasmową węglików pierwotnych. Technika nanoszenia powłoki polimerowo-proszkowej z zastosowaniem lepiszcza w postaci parafiny i polipropylenu przypomina malowanie proszkowe elementów metalowych. Należy podgrzać materiał podłoża do temperatury około 200°C, następnie nanieść na podłoże mieszaninę proszków z lepiszczem w stanie stałym. Temperatura podłoża jest wyższa od temperatury mięknięcia lepiszcza w złożu fluidalnym, co powoduje że mieszanina polimerowo-proszkowa mięknie i pokrywa powierzchnię podłoża tworząc zwartą i szczelną powłokę. Jedynie powierzchnia powłoki cechuje się wysoką chropowatością, co jest związane z niskim udziałem lepiszcza w stosunku do proszku, wynoszącym jedynie 30%. Wzrost udziału lepiszcza obniża chropowatość powierzchni ze

względu na wzrost fazy ciekłej w temperaturze nakładania powłoki. Zastosowanie szkła wodnego jako lepiszcza, powoduje jego występowanie w powłoce po spiekaniu. Podczas nagrzewania do temperatury spiekania i wygrzewania w tej temperaturze w atmosferze  $N_2$ -10%  $H_2$  szkło wodne nie ulega degradacji, co uniemożliwia jego zastosowanie w postaci lepiszcza do wytwarzania powłok metodą formowania niskociśnieniowego. W przypadku lakieru zastosowanego jako lepiszcze w strukturze powłoki można zaobserwować liczne pory, których udział jest zależny również od temperatury spiekania i czasu degradacji lepiszcza. Mimo licznych porów nie stwierdzono dekohezji pomiędzy podłożem i powłokami, w których zastosowano lakier. Większa porowatość w przypadku zastosowania lakieru w stosunku do zastosowania np. parafiny jest związana z odparowaniem rozpuszczalnika, który wstępnie otwiera pory jeszcze przed degradacją termiczną. W ten sposób struktura jest podobna do uzyskiwanej po degradacji rozpuszczalnikowej, stąd dalsza degradacja termiczna odbywa się szybko podczas nagrzewania do temperatury spiekania. Stosowana może być również międzywarstwa w postaci proszku stali odpornej na korozję X2CrNiMoN17-11-2. Z uwagi na duże stężenie chromu w stali X2CrNiMoN17-11-2 i wysoką zwilżalność chromu podczas spiekania pierwiastek ten zwiększa przyczepność powłoki do podłoża. Opisana technologia ma charakter eksperymentalny i należy spodziewać się jej rozpowszechnienia i rozwoju w najbliższym czasie [632].

## 6.8. Powierzchniowe warstwy ceramiczne

W wielu przypadkach, na podłoża metalowe, ceramiczne lub polimerowe, różnymi metodami nanoszone są **pokrycia ceramiczne** o różnej grubości, w tym również bardzo cienkie, poprawiające różne własności użytkowe produktów. Przykładowo, przez naniesienie  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  lub  $SiO_2$  uzyskuje się warstwy stanowiące bariery dla korozji, zwłaszcza gazowej wysokotemperaturowej. Cienkie warstwy fluorków,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $Si$ ,  $Ge$ ,  $PbTe$  stosowane są na lustra i filtry optyczne lub w światłowodach, jako pokrycia antyrefleksyjne. Cienkie warstwy cermetali zawierających  $NiO$ ,  $Al_2O_3$  z dodatkiem  $Ni$  stosowane są w kolektorach słonecznych, a domieszkowanego  $SnO_2$  – w ogniwach fotowoltaicznych. Epitaksjalne warstwy  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  na podłożu z przewodników elektrycznych mogą być wykorzystane w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych, a warstwy  $SiO_2$  zapewniają elektryczne własności izolacyjne. Cienkie warstwy ferroelektryków, często o własnościach

**Tablica 31.** Powierzchniowe warstwy ceramiczne i ich praktyczne znaczenie (opracowano według R. Pampucha)

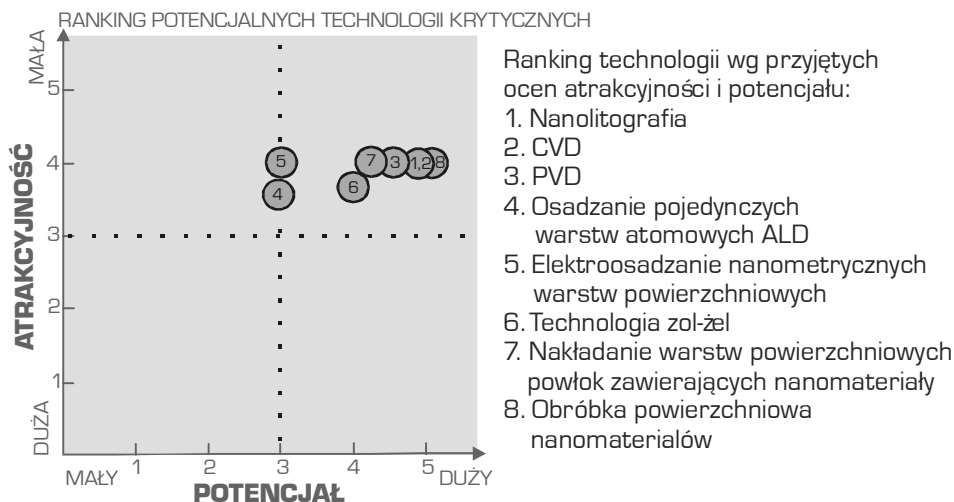
Własności warstwy powierzchniowej	Skład fazowy warstwy powierzchniowej
Odporność na ścieranie	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{B}_4\text{C}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{MoSi}_2$ , $\text{SiC}$ , $\text{TiB}_2$ , $\text{TiC}$ , $\text{WC}$
Odporność termiczna	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MgO}$ , $\text{ZrO}_2$
Odporność na korozję	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{SiO}_2$
Własności półprzewodzące	GaAs, Si
Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
Własności ferroelektryczne	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$
Własności piroelektryczne	$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$
Własności piezoelektryczne	$\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}$
Elektryczne własności izolacyjne	$\text{SiO}_2$
Selektywna transmitancja i refleksyjność	$\text{CeO}_2$ , $\text{CdS}$ , $\text{Ge/ZnS}$
Wykrywanie gazów	$\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$

piroelektrycznych (generowanie prądu elektrycznego lub wysokiego napięcia pod wpływem wzrastającej temperatury lub promieniowania podczerwonego) znalazły zastosowanie w urządzeniach elektronicznych [512,513,515,671,672].

W tablicy 31 przedstawiono kolejne przykłady różnych warstw ceramicznych i ich praktyczne zastosowania. Należy podkreślić, że w wielu przypadkach ceramiczne warstwy powierzchniowe zapewniają korzystniejsze własności użytkowe produktów, niż wykonanie ich z odpowiednich litych materiałów.

## 6.9. Struktura i własności wybranych nanostrukturalnych powłok i warstw wierzchnich

Wśród technologii krytycznych analizowanych przez ekspertów uczestniczących w badaniach foresightowych [22] szczególnego znaczenia nabrały metody umożliwiające uzyskanie bardzo cienkich warstw, zwykle w ramach powłok wielowarstwowych lub gradientowych, a nawet cienkich filmów, jak również uzyskiwanie drobnoziarnistej struktury, o rozmiarach typowych dla nanotechnologii, których rozwój w następnych latach, jak się przewiduje, będzie dynamiczny (rys. 149).

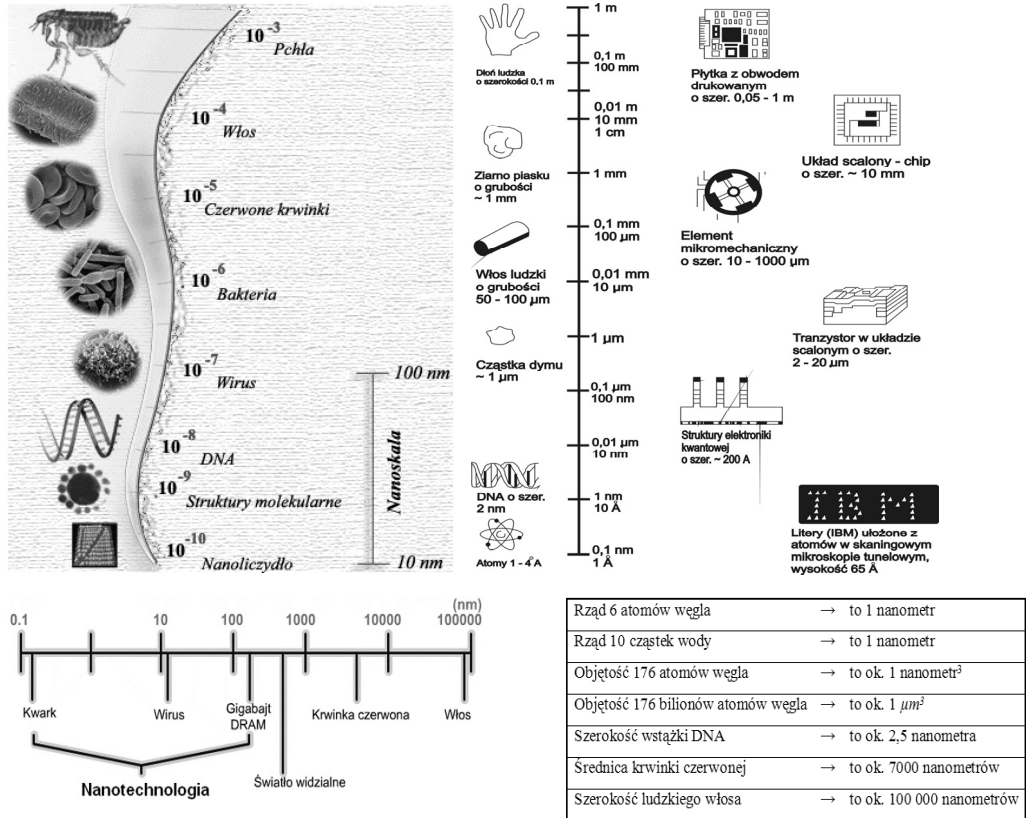


**Rysunek 149.** Analiza wzajemnych zależności wybranych nanotechnologii obróbki powierzchniowej ze względu na ich potencjał i atrakcyjność [20]

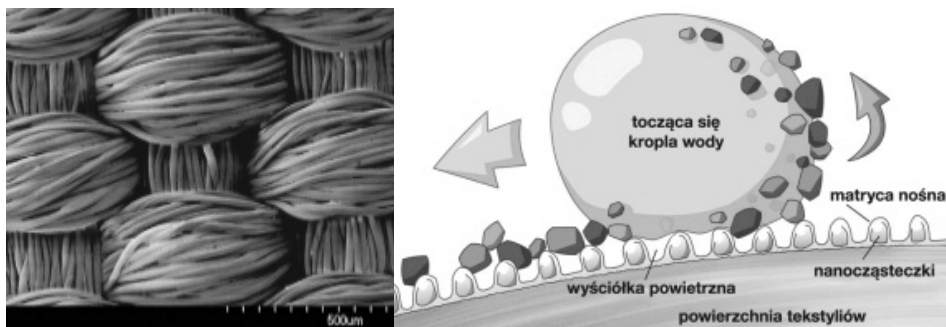
Powłoki o strukturze nanokrystalicznej, zwiększonej odporności korozyjnej, wysokiej twardości i odporności na ścieranie, otrzymywane w wyniku osadzania cząstek lub atomów (technikami PVD, CVD, metodami elektrochemicznymi przez osadzanie z fazy ciekłej) stanowią jedną z czterech grup materiałów nanostrukturalnych [22,673,674], obejmujących ponadto materiały masywne, materiały otrzymywane przez generowanie dużej liczby defektów struktury krystalicznej w wyniku dużego stopnia odkształcenia plastycznego w materiałach polikrystalicznych (przez mielenie, wyciskanie, ścinanie, napromieniowanie cząstkami o dużej energii) oraz materiały otrzymywane jako izolowane cząstki nanometryczne (przez osadzanie z fazy gazowej metodami PVD i CVD, wydzielanie z roztworów, rozkład związków chemicznych oraz pokrywanie tych cząstek powierzchniowo inną substancją). Nanotechnologia [675-678] obejmuje procesy projektowania, badania, wytwarzania oraz zastosowania struktur, urządzeń oraz układów, poprzez kontrolę ich kształtu i rozmiaru w skali atomowej lub cząsteczkowej, wykazując co najmniej jeden wymiar o skali manometrycznej, tj.  $10^{-9}$  m, najczęściej 0,1-100 nm, i swym zasięgiem między innymi obejmuje osiągnięcia fizyki, biologii i chemii. Na rysunku 150 schematycznie porównano wymiary bytów naturalnych z produktami wytworzonymi przez człowieka. Nanotechnologia jest bardzo dynamicznie rozwijającą się dziedziną nauki, a ze względu na bardzo znaczący wpływ na globalny poziom cywilizacyjny jej dalszy rozwój jest nieunikniony. Na rysunku 151 schematycznie zilustrowano rolę nanocząstek na powierzchni



samoczyszczącej tkaniny, natomiast na rysunku 152 podano przykłady zastosowań materiałów nanostrukturalnych w przemyśle lotniczym i kosmicznym.



Rysunek 150. Porównanie rozmiarów wytworów natury z rozmiarami wytworów człowieka [675,676]



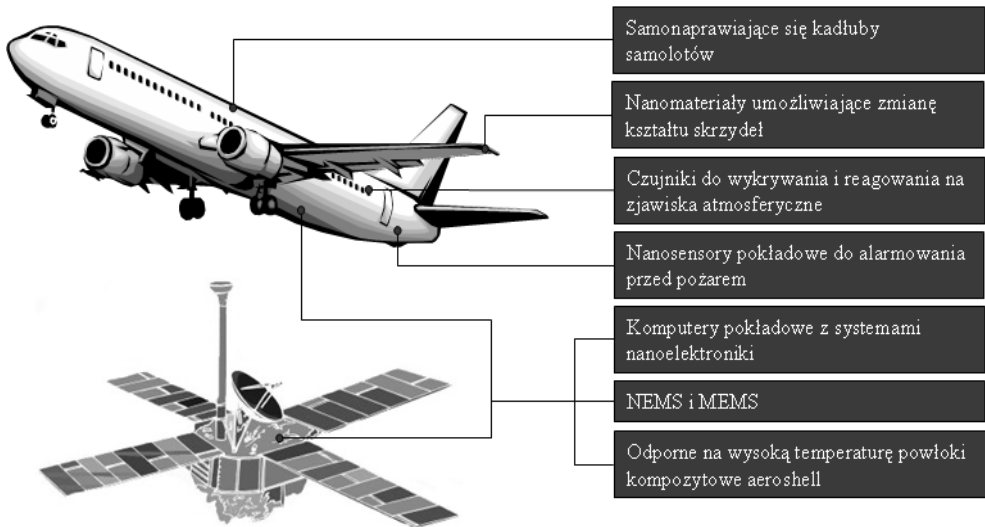
Rysunek 151. Schemat działania nanocząstek na powierzchni samoczyszczącej tkaniny [675,676]

Obszar nanotechnologii obejmuje m.in.: nanomechanikę i nanomechatronkę, nanomateriały i materiały nanostrukturalne, nanoobróbkę, w tym powierzchniową, nanooptykę, mikromaszyny jako narzędzia dla nanotechnologii, molekularne struktury w technologii informatycznej, nanotechnologię półprzewodników, nanoelektronikę, nanochemię, miniaturyzację w biotechnologii, nanomedycynę. Rozróżnia się kilka podejść dotyczących nanotechnologii:

- przyrostowej (poprawianie własności materiałów poprzez sterowanie ich strukturą w skali nanometrycznej),
- ewolucyjnej, polegającej na przebudowie prostych materiałów w skali nanometrycznej oraz na projektowaniu urządzeń w skali manometrycznej,
- radykalnej, polegającej na wytwarzaniu maszyn w skali nanometrycznej, które powstałyby w oparciu o nanotechnologię, biotechnologię oraz informatykę.

Materiały nanostrukturalne, zwane też nanomateriałami, zawierają elementy strukturalne, np. ziarna, nie przekraczające 100 nm. W razie, gdy w nanomateriałach występuje struktura krystaliczna, noszą one nazwę materiałów nanokrystalicznych. Nanomateriały można podzielić [679] na następujące typy struktury zawierające:

- w osnowie elementy **zerowymiarowe** (np. kropki kwantowe),
- elementy **jednowymiarowe** i warstwy **dwuwymiarowe** o nanometrycznej grubości, zbudowane z jednej lub kilku substancji (np. nanodruty lub błony ditlenku tytanu),

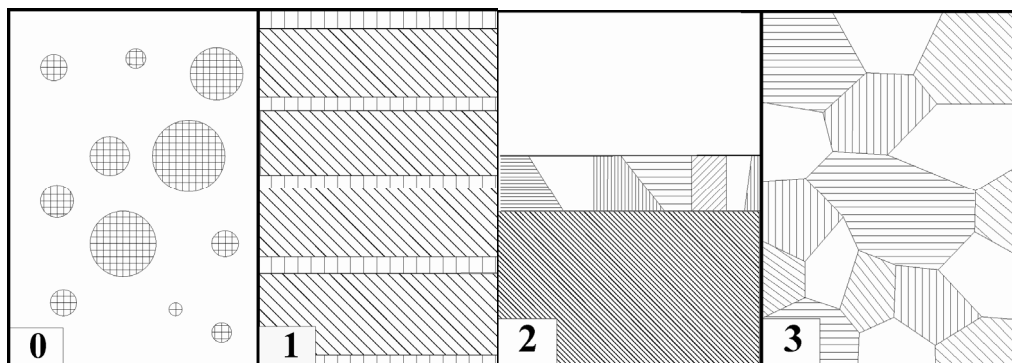


*Rysunek 152. Obszary zastosowań w przemyśle lotniczym i kosmicznym*

- kryształy **trójwymiarowe** o nanometrycznych rozmiarach (rys. 153).

Ze względu na cechy morfologiczne nanometrycznych elementów strukturalnych, wśród nanomateriałów wyróżnia się [680]:

- słupkowe, z elementami strukturalnymi w postaci igieł lub słupków o grubości nanometrycznej,



**Rysunek 153.** Klasyfikacja materiałów nanokrystalicznych według R.W. Siegela; 0 – nanostruktura zerowymiarowa, 1 – nanostruktura jednowymiarowa, 2 – nanostruktura dwuwymiarowa, 3 – nanostruktura trójwymiarowa [679]

SKŁAD CHEMICZNY Kształt ziarn	1 TAKI SAM SKŁAD CHEMICZNY ZIARN	2 RÓŻNY SKŁAD CHEMICZNY ZIARN	3 RÓŻNY SKŁAD CHEMICZNY GRANIC I ZIARN	4 RÓŻNY SKŁAD CHEMICZNY ZIARN LOSOWY
A STRUKTURA WARSZTOWA				
B Kształty słupkowe				
C Kształty równoosiowe				

**Rysunek 154.** Klasyfikacja materiałów nanokrystalicznych według H. Gleitera, która uwzględnia kształt kryształów oraz strukturę fazową materiałów nanokrystalicznych [680]

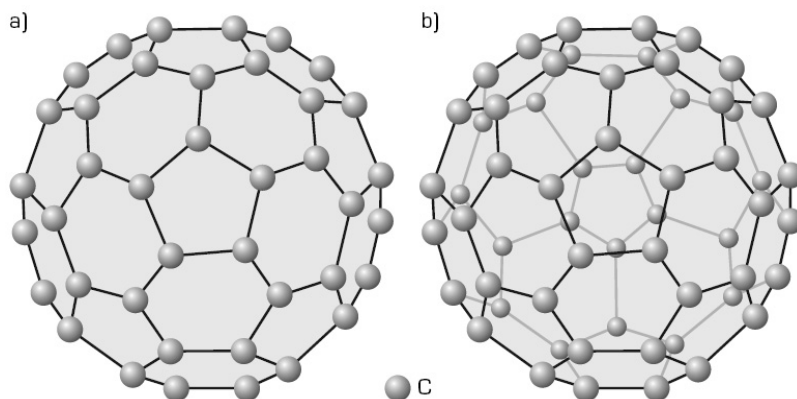
- warstwowe, z płaskimi elementami strukturalnymi o grubości nanometrycznej,
- równoosiowe, w których elementy strukturalne mają postać wielościanów o wymiarach nanometrycznych porównywalnych w różnych kierunkach (rys. 154).

Z kolei uwzględniając skład chemiczny wyodrębnić można [680] następujące kategorie materiałów nanostrukturalnych (rys. 154):

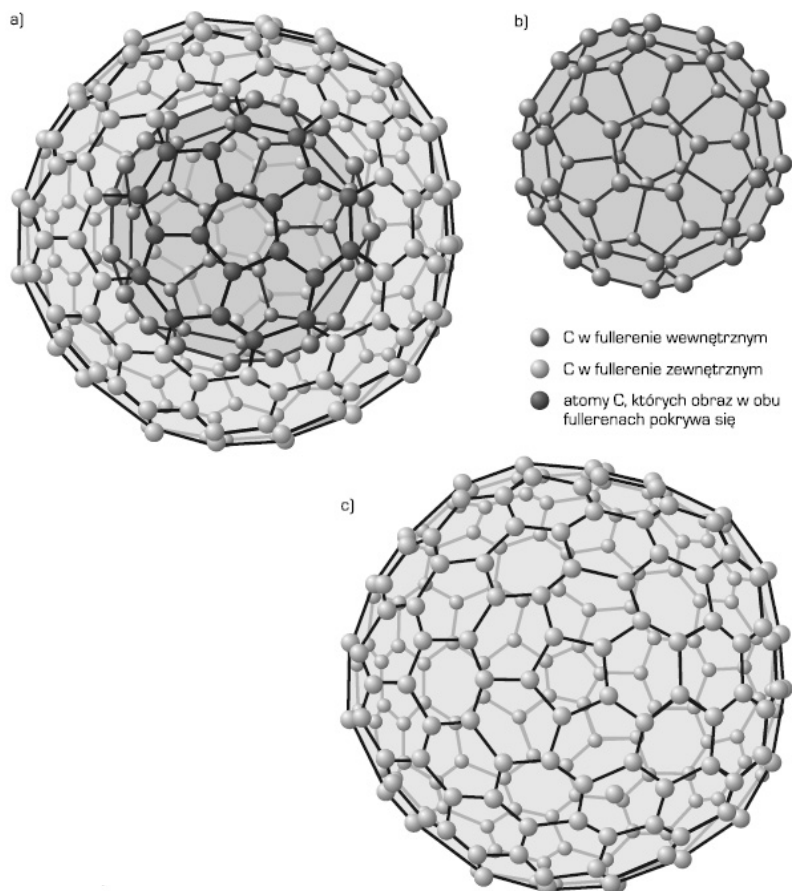
- wszystkie ziarna lub cząstki mają taki sam skład chemiczny (np. semikrystaliczne polimery złożone z krystalicznych płytek w osnowie amorficznej) (typ 1A),
- poszczególne ziarna lub cząstki mają różny skład chemiczny (np. naporowane układy wielowarstwowe) (typ 2A),
- materiały nanokrystaliczne o zróżnicowanym składzie chemicznym ziarn lub cząstek i obszarów granicznych (np. nanokryształy Cu z atomami Bi w granicach ziarn) (typ 3C),
- ziarna lub cząstki rozmieszczone w osnowie o innym składzie chemicznym (np. stopy utwardzane wydzieleniowo) (typ 4C).

Cząstki wchodzące w skład materiałów nanostrukturalnych mogą przyjmować postać [674]:

- **kul** – na przykład fullereny [9,13], stanowiące jedną z postaci alotropowych węgla (rys. 155 i 156),
- **rurek** – na przykład nanorurek węglowych lub mineralnych np. haloizytowych jedno- lub wielowarstwowych (rys. 157) [9,13], o bardzo dużej wytrzymałości na rozciąganie, unikatowych własnościach elektrycznych i bardzo dobrym przewodnictwie cieplnym [681,682],
- **płatków** – na przykład ditlenek tytanu [674].

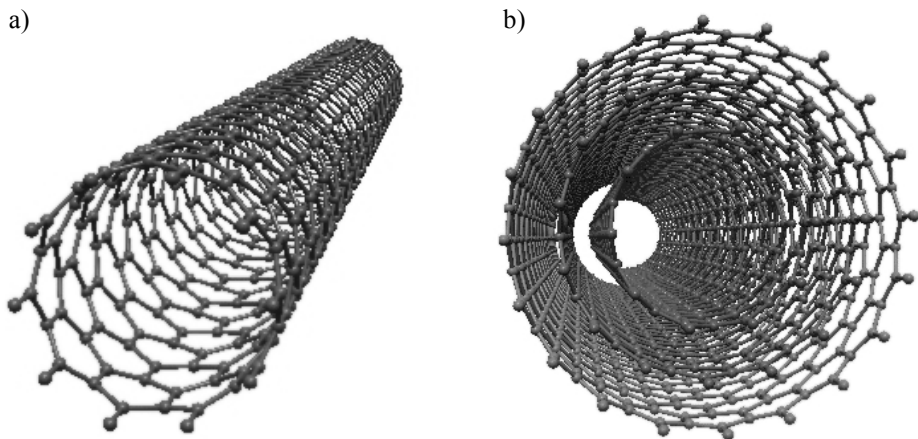


**Rysunek 155.** Struktura fullereny C60 a) widok atomów z przedniej powierzchni, b) widok wszystkich atomów



**Rysunek 156.** Budowa hiperfullerenu a) widok wszystkich atomów, b) widok fullerenu wewnętrznego, c) widok fullerenu zewnętrznego (opracowano według R.D. Hoffmana i W. Kraetschmera)

W nanotechnologii istnieją dwa podstawowe sposoby wytwarzania: **top-down i bottom-up** [8,675,681,683]. Zasadniczą różnicę między tymi technikami stanowi kierunek działań. Technika top-down, stosowana od dawna, polega na rozdrabnianiu materiałów do bardzo drobnych postaci w procesach mechanicznych (mielenie, cięcie), technikami ultraprecyzyjnymi i przez litografię. W metodzie bottom-up większe struktury otrzymuje się z pojedynczych cząstek lub atomów w procesach chemicznej syntezy nanomateriałów oraz niewymuszonej i wymuszonej samoorganizacji. Uważa się, że połączenie obu tych metod wytwarzania będzie kompromisowym rozwiązaniem dla technik nanotechnologii w przyszłości. Nanomateriały charakteryzują się wysoką wartością powierzchni właściwej, czyli wysokim stosunkiem



**Rysunek 157.** Modele nanorurek: a) jednowarstwowej, b) wielowarstwowej [681,682]

powierzchni do masy. Przykładowo dla węgla aktywnych wielkość ta przekracza  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Z tego względu większość procesów związanych z wytwarzaniem i kształtowaniem struktury oraz własności nanomateriałów jest związana z ich powierzchnią, a zatem można przyjąć, że większość, a może nawet całość zagadnień związanych z nanotechnologią i nanomateriałami ma pośredni lub bezpośredni związek z inżynierią powierzchni. W szczególności strukturalne elementy o rozmiarach nanostrukturalnych mogą występować w wielu przypadkach powłok omówionych w poprzednich rozdziałach, np. uzyskiwanych metodami osadzania z fazy gazowej fizycznego PVD lub chemicznego CVD, z fazy ciekłej metodą zol-żel, w przypadku których rozmiary nanostrukturalne nie są główną determinantą własności użytkowych uzyskiwanych powłok lub warstw wierzchnich. Występuje jednak wiele przypadków, gdzie własności eksploatacyjne przedmiotów pokrytych powłokami, lub obrobionych powierzchniowo, są głównie uzależnione od ich struktury nanometrycznej. Wyniki badań foresightowych wskazują [22], na znaczenie następujących technologii krytycznych w tym zakresie, chociaż niektóre z nich omówiono już uprzednio, a niektóre, zwłaszcza litograficzne są omówione w niniejszym rozdziale wraz metodami mikroobróbki:

- reaktywne trawienie jonowe (RIE, j. ang.: *reactive ion etching*),
- elektronolitografia (EBL, j. ang.: *electron beam lithography*),
- chemiczne osadzanie nanometrycznych warstw powierzchniowych z fazy gazowej (CVD),
- fizyczne procesy osadzania próżniowego nanometrycznych warstw powierzchniowych (PVD) z wykorzystaniem wiązki jonowej (IBAD, j. ang.: *ion beam assisted deposition*),

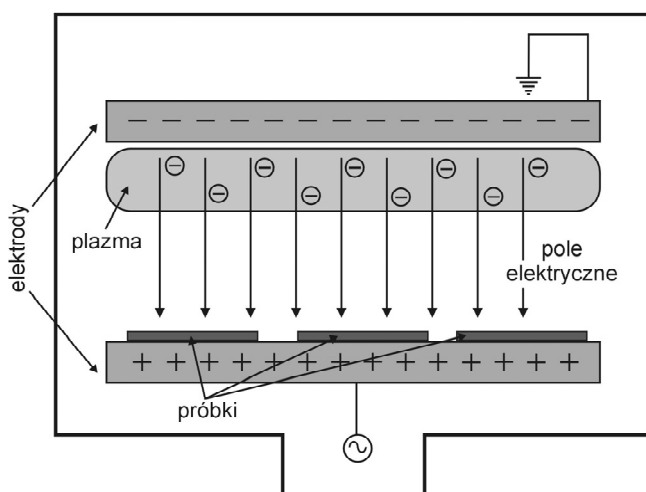
- fizyczne procesy osadzania próżniowego nanometrycznych warstw powierzchniowych (PVD) z wykorzystaniem wiązki elektronów (EB-PVD, j. ang.: *electron beam physical vapour deposition*),
- osadzanie pojedynczych warstw atomowych (ALD, j. ang.: *atomic layer deposition*),
- elektroosadzanie nanometrycznych warstw powierzchniowych,
- technologia zol-żel otrzymywania nanometrycznych warstw powierzchniowych,
- nakładanie na warstwach wierzchnich powłok zawierających nanomateriały,
- obróbka powierzchniowa nanomateriałów.

W pracy [18] wskazano z kolei, że w procesach osadzania cienkich filmów i pokryć wielowarstwowych największe znaczenie mają:

- chemiczne osadzanie nanometrycznych warstw powierzchniowych z fazy gazowej (CVD, j. ang.: *chemical vapour deposition*),
- osadzanie laserem pulsującym (PLD, j. ang.: *pulsed laser deposition*),
- epitaksja wiązką molekularną (MBE, j. ang.: *molecular beam epitaxy*).

W kolejnym rozdziale omówiono wyłącznie wybrane aspekty dotyczące nanostrukturalnych pokryć, powłok i warstw wierzchnich.

**Reaktywne trawienie jonowe RIE** (j. ang.: *reactive ion etching*) umożliwia usunięcie na sucho, za pomocą wiązki jonów, relatywnie dużej objętości materiału poprzez trawienie selektywne, a przy tym anizotropowe, gdyż nie zależy od krystalografii podłoża. W reaktywnym

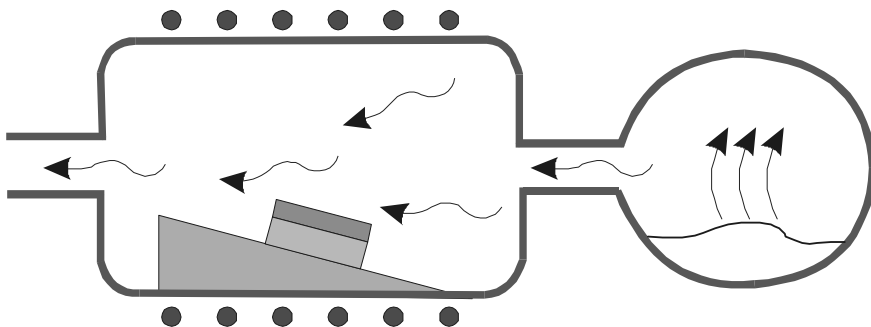


*Rysunek 158. Schemat reaktywnego trawienia jonowego*

trawieniu jonowym główną rolę odgrywają procesy fizyczne (rys. 158), polegające na wybijaniu atomów lub cząsteczek trawionego materiału przez wysokoenergetyczne jony, natomiast procesy chemiczne, polegające na reakcji wolnych rodników z materiałem podłoża, wytworzeniu lotnych produktów tej reakcji i odpompowaniu ich z reaktora mają mniejsze znaczenie. Technologia ta umożliwia formowanie wzorów nanostrukturalnych, czyszczenie powierzchni materiału oraz zdejmowanie fotorezystów i masek z trawionych powierzchni. Technologia reaktywnego trawienia jonowego wymaga skomplikowanej aparatury, stosowania bezolejowego systemu pompowego, odpornego na działanie gazów aktywnych chemicznie.

**Nanometryczne powłoki powierzchniowe chemicznie osadzone z fazy gazowej (CVD)** powstają przez homogeniczne reakcje zachodzące w fazie gazowej (otrzymywanie nanoproszków) i/lub heterogeniczne reakcje chemiczne zachodzące na lub w pobliżu ogrzewanej powierzchni (otrzymywanie warstw) (rys. 159, porównaj rozdz. 3.3). Opracowano liczne odmiany metody CVD, wspomagających realizację procesu osadzania oraz umożliwiających przebieg procesu w niższej temperaturze, która w przypadku osadzania nanometrycznych warstw powierzchniowych wynosi ok. 450°C.

W technologii **osadzania warstw atomowych ALD** (j. ang.: *atomic layer deposition*) ultra cienkie warstwy o grubości kilku nanometrów nakładane są kolejno w kilku cyklach, w sposób ściśle kontrolowany w skali nanometrycznej, po jednej warstwie atomowej w każdym cyklu. Prekursory gazowe, ciekłe lub stałe, podobne jak w metodach CVD lub MOCVD, wytwarzają silne wiązania chemiczne, po kolejnym wprowadzeniu ich w stan gazowy w ogrzewanej komorze reakcyjnej z umieszczonymi w niej podłożami. Temperatura procesów ALD wynosi 25-500°C i musi być wystarczająco wysoka, aby umożliwić reakcję między prekursorami, ale

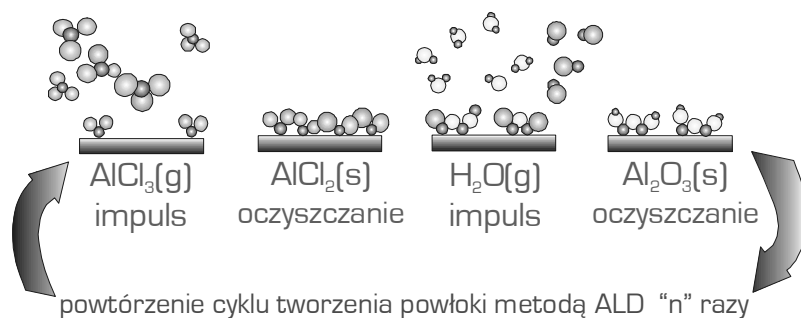


**Rysunek 159.** Chemiczne osadzanie nanometrycznych warstw powierzchniowych z fazy gazowej (CVD)



wystarczająco niska, aby uniknąć ich rozkładu (rys. 160). Gazy uwalniane są bardzo powoli, sekwencyjnie i impulsowo, tak że na podłożu jest nanoszona powłoka złożona z monowarstw atomowych. Powłoki osadzone metodą ALD mają równomierną grubość na wszystkich ściankach i otworach osadzanego podłoża nawet o bardzo skomplikowanych kształtach. Metodą ALD są wytwarzane m.in. powłoki: tlenkowe ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ), azotkowe ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Ta}_x\text{N}_x$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{MoN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{HfN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{W}_x\text{N}$ ,  $\text{InN}$ ), węglkowe ( $\text{TiC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ), metalowe ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$ ), siarczkowe ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{PbS}$ ), fluorkowe ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ), a także biomateriały ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -hydroksyapatyt), polimery (PMDA-ODA, PMDA-DAH), domieszkowane ( $\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{ZnS:Mn}$ ,  $\text{SrS:Ce}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (YSZ)), nanolaminaty ( $\text{HfO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), wieloskładnikowe ( $\text{TiAlN}$ ,  $\text{TaAlN}$ ,  $\text{AlTiO}$  (ATO),  $\text{TiCrO}_x$ ) [435,684].

Osadzanie pojedynczych warstw atomowych w procesie ALD opiera się na dwóch mechanizmach: chemisorpcji na powierzchni i reakcjach chemicznych przy powierzchni obrabianego przedmiotu. Każdy cykl powoduje wzrost grubości warstwy o ściśle określoną wartość 0,01-0,3 nm, a liczba cykli zależy od oczekiwanej grubości warstwy. Właściwy dobór warunków procesu (rys. 161) zapewnia stabilny wzrost kolejnych warstw, jednakowy w każdym cyklu osadzania. Pomiędzy kolejnymi cyklami osadzania komora reaktora jest przepłukiwana gazem obojętnym. Umożliwia to uzyskanie różnych struktur wielowarstwowych, dzięki czemu metoda jest atrakcyjna w mikroelektronice, np. może być wykorzystana w produkcji układów scalonych, a także znalazła zastosowanie w produkcji katalizatorów

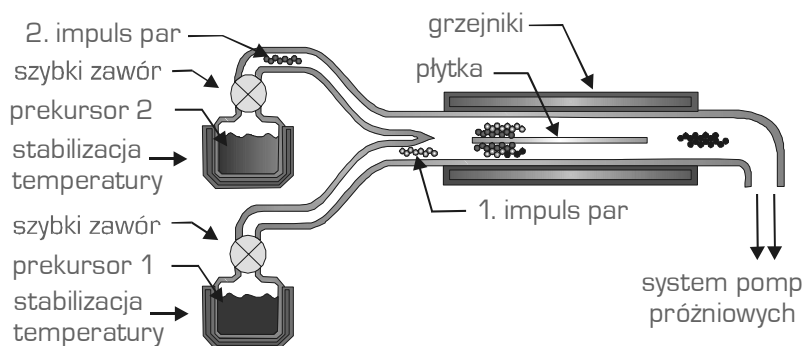


**Rysunek 160.** Proces tworzenia monowarstwy o grubości ok. 0,1 nm podczas osadzania atomów metodą ALD (według katalogu firmy Beneq, 2009)

i materiałów optoelektronicznych oraz w innych obszarach nanotechnologii. Niska efektywność i mała szybkość procesu osadzania tą metodą należą do wad tej metody, natomiast skomplikowany charakter reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni wpływa na trudności związane z kontrolą procesu technologicznego.

**Elektroosadzanie nanometrycznych powłok powierzchniowych**, ze względu na nanometryczny rozmiar ziarn w powłokach, zapewnia własności często lepsze w porównaniu z konwencjonalnymi gruboziarnistymi powłokami polikrystalicznymi, a różnice te dotyczą cech morfologicznych, przewodnictwa elektrycznego, wytrzymałości i twardości, poprawy ciągliwości, zmniejszenia gęstości, zmniejszenia modułu sprężystości, wzrostu współczynnika rozszerzalności cieplnej, poprawy własności magnetycznych nałożonych powłok (porównaj rozdz. 4.3).

**Otrzymywanie nanometrycznych powłok powierzchniowych metodą zol-żel** polega na syntezie chemicznej, której istotą jest utworzenie, zazwyczaj na drodze hydrolizy, zolu soli danego związku, który poddawany jest następnie ogrzewaniu, w celu zamiany zolu w żel a następnie suszeniu w podwyższonej temperaturze, w wyniku czego otrzymuje się proszki (np. tlenków) o rozmiarach nanometrycznych. Technologia polegająca na przejściu zolu w żel umożliwia modyfikacje struktury na poziomie molekularnym i jest stosowana do produkcji cienkich warstw ochronnych, membran o kontrolowanej porowatości i innych wieloskładnikowych materiałów (porównaj rozdz. 4.4). Grubość nanoszonej powłoki może być dowolna (większa niż 100 nm), istotne jest, aby co najmniej jeden ze składników powłoki był nanomateriałem. W omawianym obszarze największą rolę odgrywają powłoki nanokompozytowe (zawierające dodatek nanomateriałów, w szczególności nanokompozyty zawierające minerały

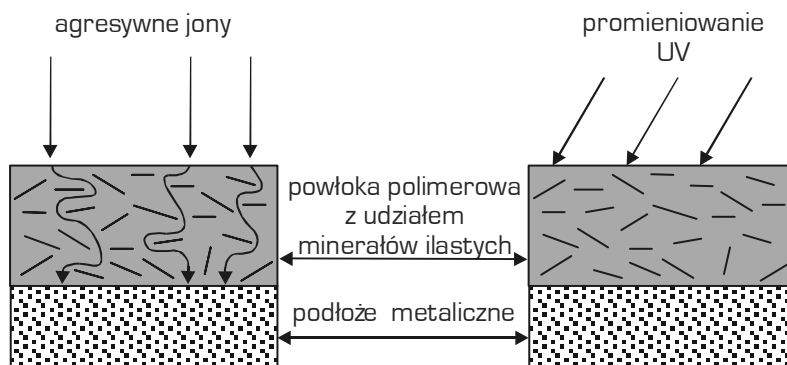


**Rysunek 161.** Schemat procesu ALD [685]

ilaste) oraz powłoki nanokrystaliczne. Cechy nanostrukturalne powłoki decydują o wzroście twardości i wytrzymałości, przyczyniając się do poprawy odporności na zużycie nanoszonych warstw wierzchnich.

**Nakładanie powłok zawierających nanomateriały** obejmuje powłoki nanokompozytowe (zawierające dodatek nanomateriałów, w szczególności nanokompozyty zawierające minerały ilaste) oraz powłoki nanokrystaliczne. Grubość nanoszonej powłoki w tym przypadku może być dowolna (większa niż 100 nm), natomiast istotne jest, że co najmniej jeden ze składników powłoki jest nanomateriałem, najczęściej wymagane jest osiągnięcia zamierzonej dyspersji powłok kompozytowych zawierających cząstki o rozmiarach manometrycznych, co wiąże się z zachowaniem nanometrycznej wielkości krystalitów i zapobieganie ich rozrostowi. Cechy nanostrukturalne powłok decydują o wzroście twardości i wytrzymałości, przyczyniając się do poprawy odporności na zużycie nanoszonych powłok. Przykładem technologii, która znajduje zastosowanie ze względu na dostępność i niską cenę zastosowanego nanomateriału jakim jest glinokrzemian oraz poprawę własności – mniejszą palność, lepsze własności barierowe i korozyjne, jest nakładanie powłok polimerowych z udziałem minerałów ilastych (glinokrzemianu). Przygotowanie nanokompozytów polimerowych z udziałem minerałów ilastych polega na rozwarstwieniu i losowym, równomiernym rozmieszczeniu płytek minerału w polimerze (łuszczenie) lub umieszczeniu pomiędzy cząsteczkami polimeru płytek minerału (wtrącenie). Zapewnia to m.in. poprawę odporności korozyjnej oraz na oddziaływanie promienia nadfioletowego UV (rys. 162).

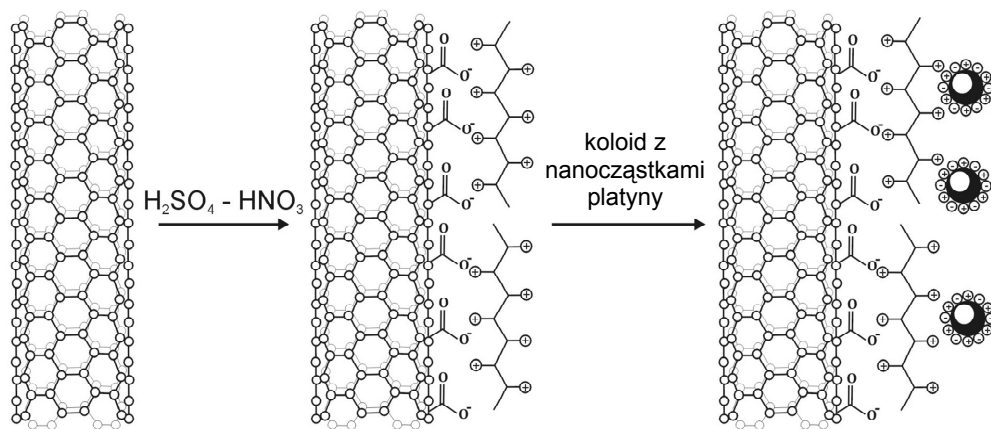
**Obróbka powierzchniowa nanomateriałów** ma na celu dodatkowe przetworzenie nanostruktur, umożliwiając poprawę ich własności fizycznych, chemicznych, optycznych,



*Rysunek 162. Schemat ogólny powłok zawierających nanomateriały*

elektrycznych i/lub geometrycznych. Technologia ta stwarza możliwość budowania większych, również trójwymiarowych, hierarchicznych struktur oraz łączenia z innymi materiałami, w sposób kontrolowany i powtarzalny. W większości przypadków pierwszym etapem takich procesów jest odpowiednie przygotowanie powierzchni nanomateriałów, tak aby możliwe było połączenie wielu składników, wśród których mogą występować zarówno nanomateriały, jak i materiały lite. Do zalet tych procesów można zaliczyć możliwość uzyskania całkowicie nowych własności, wysoki stopień wykorzystania użytych surowców, miniaturyzację produktów, precyzję obróbki (rozdzielczość nanometryczna, architektura 3D).

Przykładem procesu technologicznego obróbki powierzchniowej nanomateriałów jest **modyfikacja powierzchni nanorurek węglowych** poprzez pokrycie nanokryształami metali szlachetnych, np. platyny (rys. 163), przez co zwiększa się ich czułość na zmiany przewodnictwa elektrycznego wywołane obecnością niektórych substancji chemicznych, co pozwala je wykorzystać jako element aktywny sensorów gazu. Konduktywność elektryczna nanorurek węglowych z naniesionymi na ich powierzchnię nanokryształami metali szlachetnych (np. Au, Ag, Pt, Pd, Rh) ulega bowiem zmianie alternatywnie wzrastając lub malejąc w atmosferze gazów uciążliwych dla środowiska [686-688]. Wielkość i charakter zmiany konduktywności elektrycznej nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami metali szlachetnych są zależne od rodzaju metalu naniesionego na nanorurki, morfologii i dyspersji naniesionych nanokryształów oraz od rodzaju gazu znajdującego się w atmosferze. Podstawą realizacji tego celu jest wytwarzanie nanokompozytów typu CNT-NPs (j. ang.: *carbon nanotubes-nanoparticles*).



**Rysunek 163.** Schemat ogólny/przykładowy przebiegu procesu osadzania platyny na powierzchni nanorurek węglowych

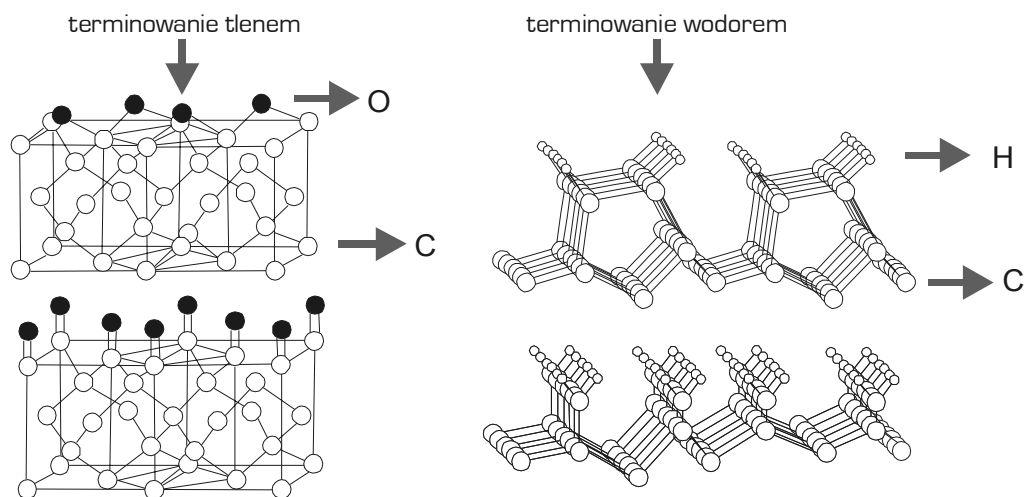
Materiały o unikatowych własnościach elektrycznych, mechanicznych i cieplnych mogłyby znaleźć w przyszłości zastosowanie jako element aktywny sensorów o dużej czułości, szybkości działania, selektywności i dokładności, a także w biomedycynie w roli implantów kontrolujących stan zdrowia pacjenta, w medycynie jako sensory cholesterolu [689] i glukozy [690], w przemyśle motoryzacyjnym do precyzyjnego monitorowania parametrów pracy w poszczególnych podzespołach silnika [691], w przemyśle spożywczym do monitorowania warunków przechowywania żywności i detekcji substancji toksycznych, w przemyśle rolniczym do oceny warunków panujących w szklarniach, w ochronie środowiska do badań stężenia CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, i CH<sub>4</sub> oraz do oceny szczelności i detekcji substancji niebezpiecznych w domowych i przemysłowych instalacjach gazowych [691]. Należy wyraźnie podkreślić, że przedstawione przykłady potencjalnych przyszłych zastosowań nowo opracowanych nanokompozytów typu CNT-NPs stanowią jedynie hipotezę, której potwierdzenie wymaga przeprowadzenia szeroko zakrojonych badań naukowo-wdrożeniowych.

Zainteresowanie materiałami kompozytowymi typu CNT-NPs powstałymi w wyniku osadzania nanocząstek metali szlachetnych na powierzchni nanorurek węglowych wynika z unikatowych własności ich elementów składowych, które się wzajemnie uzupełniają, a w niektórych przypadkach nawet wzmacniają w procesie synergii. Metody uzyskiwania nanokompozytów typu CNT-NPs dzielą się na fizyczne, chemiczne i elektrochemiczne [692-694].

Zgodnie z innym podziałem [693] uwzględniającym typ oddziaływania wytworzonego pomiędzy powierzchnią nanorurki i nanocząstki, metody te można podzielić na bezpośrednie, z użyciem których nanokryształy są formowane bezpośrednio na nanorurkach węglowych, i pośrednie, polegające na osadzaniu nanocząstek w dwóch oddzielnych etapach obejmujących syntezę nanocząstek i przyłączenie ich do powierzchni nanorurek. Metody bezpośrednie obejmujące m.in.: formowanie nanocząstek in-situ na powierzchni nanorurek węglowych, reakcje redukcji oraz osadzanie elektrolityczne są bardzo wydajne, lecz wymagają stosowania toksycznych reagentów. Ich wadą jest również zazwyczaj niekorzystny wpływ na własności elektryczne nanorurek. Metody pośrednie pozwalają natomiast na zachowanie niezmięnionej struktury elektronowej nanorurek węglowych, co jest szczególnie istotne w przypadku spodziewanych potencjalnych zastosowań w obszarze elektroniki i optoelektroniki [691].

Metoda pośrednia wymaga otrzymania w dwóch osobnych procesach nanokryształów metali szlachetnych i sfunkcjonalizowanych nanorurek, a następnie zmieszaniu zawiesiny, by nanokryształy metali mogły osadzić się na powierzchni nanorurek tworząc tym samym

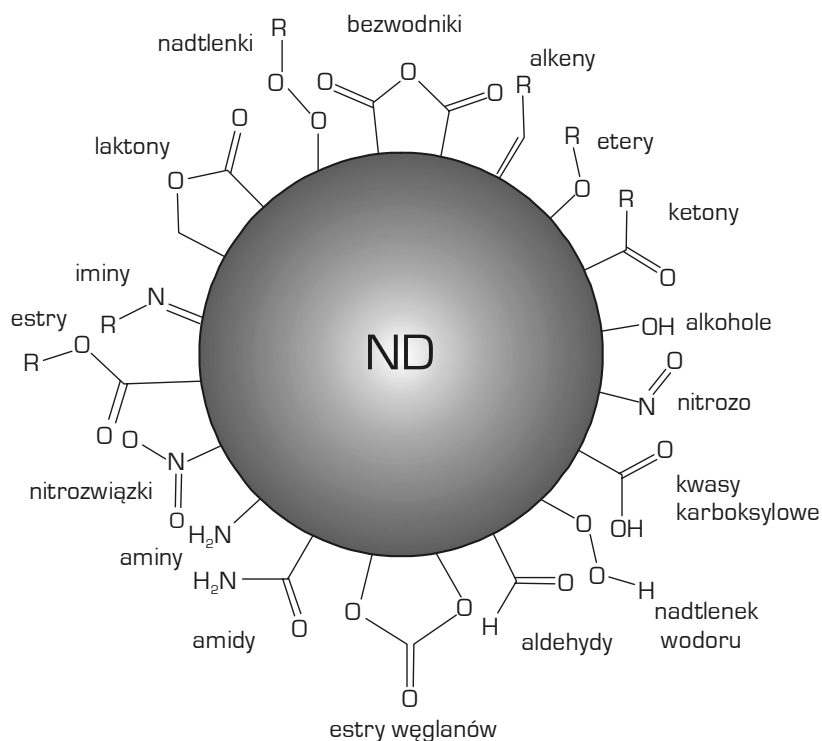
nanokompozyt typu CNT-NPs. Metodą tą można pokrywać nanorurki węglowe różnymi rodzajami nanocząstek, m.in.:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , Ti, Pd, Ag, Pt, Au, Cu, CdS, CdSe, CdTe [692-696]. Przykładowo nanokryształy złota można otrzymać w reakcji redukcji borowodorkiem sodu  $\text{NaBH}_4$  kwasu tetrachlorozłotowego (III)  $\text{HAuCl}_4$  w obecności kwasu cytrynianu trisodowego  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ . W wyniku mieszania zawiesiny w obecności ultradźwięków, płukania i odwirowania nanokryształy złota osadzają się na dnie naczynia. Funkcjonalizowanie powierzchni nanorurek węglowych oddzielonych uprzednio mechanicznie od wafla krzemowego na którym wzrastały może zostać natomiast przeprowadzone w procesie utleniania mieszaniną kwasów  $\text{HNO}_3$  oraz  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w odpowiednich proporcjach. Utlenione powierzchnie nanorurek charakteryzują się dużą gęstością występowania grup funkcyjnych takich jak karboksylowa (-COOH), karbonylowa (-CO) oraz grupa hydroksylowa (-OH), do których mogą łatwo przyłączyć się wytworzone w osobnym procesie nanokryształy metalu szlachetnego. Po wprowadzeniu sfunkcjonalizowanych nanorurek mających liczne grupy karboksylowe, karbonylowe i/lub hydroksylowe do zawiesiny zawierającej nanokryształy metalu szlachetnego i środek redukujący, którym może być woda destylowana lub czysty alkohol, nanokryształy metalu szlachetnego osadzają się na powierzchni nanorurek tworząc kompozyt typu CNT-NPs. Możliwości otrzymywania nanokompozytów CNT-NPs metodą pośrednią są potwierdzone [691-696], jednak w praktyce jej wydajność nie zawsze jest zadowalająca, co wymaga dalszych prac badawczych



**Rysunek 164.** Schemat ogólny przebiegu terminowania nanodiamentu tlenem i wodorem [488,697]

w celu opracowania technologii bardziej wydajnych, powtarzalnych, lepiej dostosowanych do konkretnych zastosowań oraz umożliwiających osadzanie nanokryształów o założonej morfologii i dyspersji.

Kolejnym przykładem procesu technologicznego obróbki powierzchniowej nanomateriałów jest **terminowanie i funkcjonalizowanie powierzchni proszków nanodiamentowych**. Terminowanie polega na wysyceniu niewysyconych wiązań (j. ang.: *dangling bonds*) na powierzchni diamentu, które ulegają wiązaniu chemicznemu z atomami otaczającego środowiska, np. C-H lub C-O (rys. 164), co wpływa na hydrofilność (w przypadku tlenu) lub hydrofobowość (w przypadku wodoru), a także stabilność powierzchni proszków nanodiamentowych [488,697-699]. Funkcjonalizowanie z kolei polega na przyłączaniu przez powierzchnię proszków nanodiamentowych grup funkcyjnych (rys. 165) poprzez obróbki plazmowe oraz obróbki chemiczne mokre i w fazie gazowej, co zapewnia zmiany morfologiczne nanoproszków oraz modyfikację ich własności (tabl. 32).



**Rysunek 165.** Schemat możliwości funkcjonalizowania powierzchni proszków nanodiamentowych [488,697]

**Tablica 32.** Przykładowe możliwości modyfikacji powierzchni proszków nanodiamentowych [488]

Metoda modyfikacji	Podstawowe parametry	Cel
Utlenianie w powietrzu [700-703]	380-600°C	zmiana $sp^3/sp^2$ oraz hydrofobowości, przyczepienie grup tlenowych
	400°C, 1-5 h	zwiększenie stężenia C o 4%, oraz stopnia rozwinięcia powierzchni z 283 do 415 $m^2/g$ , obniżenie odporności na utlenianie
	425°C, 5 h	usunięcie grup C-H; wzrost udziału grup C-O, ponad stukrotne zwiększenie przewodności elektrycznej
Utlenianie w mieszaninie powietrza i ozonu [704]	120-400°C	zmiana $sp^3/sp^2$ oraz hydrofobowości, przyczepienie grup tlenowych
Obróbka cieplna w $NH_3$ , [705]	600-850°C	oczyszczanie proszku wg schematu reakcji $C + NH_3 = HCN + H_2$ , usunięcie wiązań C-C, czterokrotne obniżenie hydrofilowości, usunięcie grup C=O, tworzenie grup C-H oraz C-N dla polimerów
Obróbka cieplna w $Cl_2$ [705]	850°C	usuwanie zanieczyszczeń: tlenkowych, Al, Cr, Fe, Si, aktywacja powierzchni pod albuminy
	400°C, 1 h	tworzenie grup chlorowych oraz aminowych
Obróbka cieplna w mieszaninie Ar/ $CCl_4$ [705,706]	450°C	wzrost stosunku $sp^3/sp^2$ , +6,8% Cl, -7% O, dwudziestokrotne obniżenie hydrofilowości
Fluorowanie [707]		+9% F, tworzenie wiązań kowalencyjnych ze szkłem za pośrednictwem grup $NH_2$
Grafityzacja w $N_2$ + utlenianie w powietrzu [708]	1000°C, 1 h 450°C	zmiana wielkości cząstek
Obróbka w octadecylamin (ODA) [709]		tworzenie kompozytu ND-ODA z udziałem wiązań kowalencyjnych, zjawisko fluorescencji w świetle niebieskim, tworzenie zawiesiny z agregatami o rozmiarach 100-200 nm
Grafityzacja i tworzenie struktur OLC [710]	1800-1900°C	wzrost przewodności cieplnej, dla mikroelektroniki
Obróbka cieplna w $H_2$ [703,704,711-714]	800°C	wzrost adsorpcji, redukcja stężenia tlenu z 9 do 1%, zatrzymanie grup C-HO-H, usunięcie grup C=O, wzrost udziału grup C-H, pozostawienie grup O-H
	850°C	usunięcie do 95% wszystkich grup funkcyjnych, +1% H
	900°C	wzrost stężenia C z 78 do 89%, obniżenie stężenia O z 19 do 7%, wzrost odporności na utlenianie, wzrost stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej z 283 do 427 $m^2/g$ , zapoczątkowanie tworzenia grup C-H oraz wyizolowanych grup OH



## 6.10. Struktura powierzchni materiałów elektronicznych obrobionych metodami litograficznymi i nanolitograficznymi

**Litografię** stosuje się w celu wytworzenia tranzystorów bipolarnych (BJT – *bipolar junction transistor*) i polowych (FET – *field-effect transistor*) z wykorzystaniem krzemu monokrystalicznego dla odwzorowania na płycie półprzewodnikowej rysunku warstw, m.in. baz i emiterów tranzystorów bipolarnych i polowych, bramek tranzystorów polowych, oraz ścieżek połączeniowych, zgodnie z projektem topograficznym. Krzem monokrystaliczny najczęściej służy jako podłoże wewnątrz którego lub na którym są wytwarzane nierozłącznie w jednym cyklu technologicznym wszystkie lub część elementów wraz z połączeniami, układów scalonych<sup>\*)</sup>, jako mikrominiaturowych układów elektronicznych, będących głównymi urządzeniami współczesnej elektroniki, w których jednymi z najważniejszych elementów są tranzystory<sup>\*\*)</sup>. Półprzewodnikowy układ scalony nazywany jest monolitycznym. Mikroplątka krzemowa z wytworzonymi elementami pojedynczego układu jest nazywana **chipem** lub **strukturą układu scalonego<sup>\*\*\*)</sup>**, montowaną nierozłącznie w zunifikowanej osłonie hermetycznej polimerowej, ceramicznej, a niekiedy metalowej, w celu trwałej ochrony przed uszkodzeniami mechanicznymi i oddziaływaniem środowiska (wyjątek np. w zegarkach elektronicznych, gdzie chipy nie mają osłony). Oprócz krzemu, w wielu urządzeniach elektronicznych, w tym także w licznych układach scalonych, m.in. opartych na tranzystorze polowym typu MESFET (*metal-semiconductor field-effect transistor*) stosowany jest arsenek galu GaAs jako najważniejszy spośród związków półprzewodnikowych. Tranzystor ten w porównaniu z tranzystorami krzemowymi cechuje się dużą ruchliwością elektronów oraz ma większą odporność na promieniowanie, przy wyższych jednak kosztach niż w przypadku zastosowania monokrystalicznego krzemu.

Wspólną cechą wszystkich **metod litograficznych** jest stosowanie emulsji światłoczułej, tzw. fotorezystora, do maskowania i lokalnego wytrawiania odsłoniętych warstw odpowiednio SiO<sub>2</sub>, Al i krzemu polikrystalicznego. **Proces fotolitografii** jest zazwyczaj wieloetapowy i składa się kolejno z przygotowania powierzchni (odtłuszczenie i wygrzanie), nałożenia

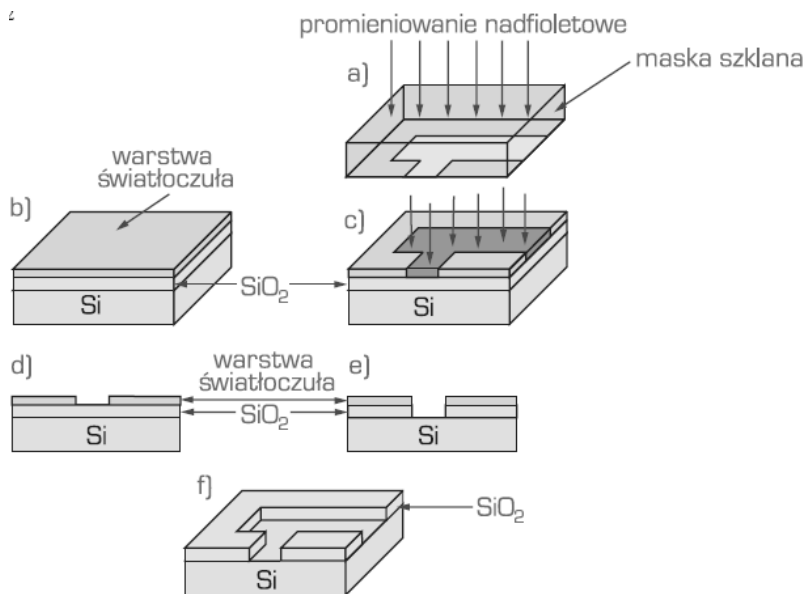
---

<sup>\*)</sup> W roku 2000 nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki, za wkład w wynalezienie układów scalonych otrzymał J.S. Kilby.

<sup>\*\*\*)</sup> Nazwa pochodzi od słów TRANSfer resISTOR, co oznacza element transformujący rezystancję. Tranzystor wynaleźli W.B. Shockley, J. Bardeen i W.H. Brattain z Lucent Technologies Bell Labs w roku 1947, za co w roku 1956 uzyskali nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.

<sup>\*\*\*)</sup> Aby nie pomylić ze strukturą materiałograficzną dalej stosowane jest pojęcie chip.

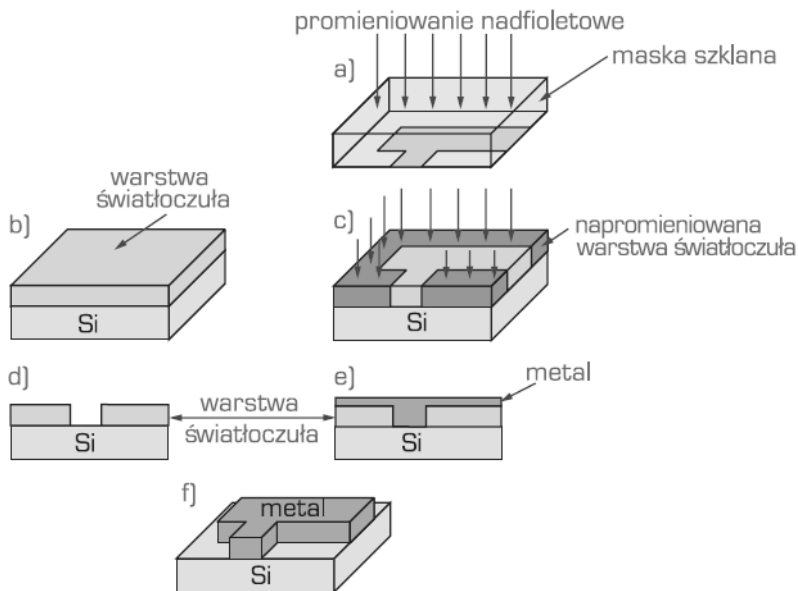
emulsji światłoczułej (najczęściej polega to na pokryciu całej powierzchni nierównomierną warstwą emulsji, a następnie poprzez odwirowanie następuje wyrównanie grubości emulsji na całej powierzchni płytki, wygrzewania emulsji (płytkę z nałożoną emulsją wygrzewa się przez pewien czas w suszarce lub na płycie grzewczej), naświetlenia (do płytki z emulsją przykładana jest fotomaska, przez którą naświetla się odpowiednio dobranym promieniowaniem np. ultrafioletowym emulsję światłoczułą, jako źródła światła używając np. lampy rtęciowej, linia I – 365 nm, bądź lasera ekscymerowego), wywołania (w tym etapie następuje usunięcie części emulsji, w przypadku emulsji pozytywowej – naświetlonej, a w przypadku emulsji negatywowej – nienaświetlonej, przy użyciu wywoływaczy, często zawierających NaOH), trawienia podłoża lub tworzenia dodatkowych warstw np. metalicznych lub tlenkowych (w miejscach gdzie nie ma emulsji podłoże zostaje wytrawione, lub powstaje dodatkowa warstwa) i wreszcie usunięciu pozostałej emulsji z powierzchni płytki. Na rysunkach 166 i 167 przedstawiono schematycznie tradycyjną metodę fotolitografii stykowej na przykładzie ważniejszych faz wytwarzania okien w warstwie  $\text{SiO}_2$ .



**Rysunek 166.** Schemat procesu fotolitograficznego – etapy wytwarzania wzoru ze szklistego  $\text{SiO}_2$  na podłożu krzemowym: a) maska szklana, b) pokrycie warstwą światłoczułą, c) napromieniowanie warstwy światłoczułej, d) usunięcie napromieniowanej warstwy światłoczułej, e) wytrawianie  $\text{SiO}_2$ , f) pozostawienie wzoru  $\text{SiO}_2$  (opracowano według J.W. Mayera i S.S. Laua)

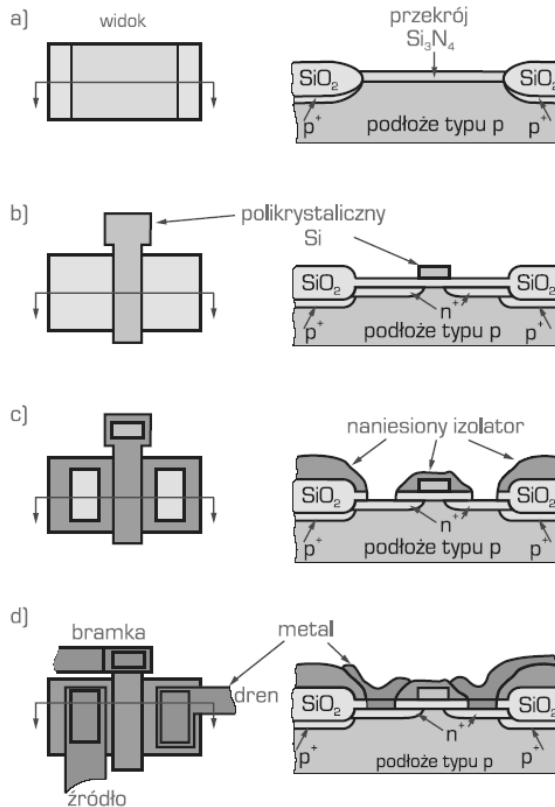
Na rysunkach 168 i 169 przedstawiono schematycznie sekwencję operacji związanych z wytwarzaniem układów scalonych zawierających  **tranzystory polowe MOS** (*metal-oxide-semiconductor*). Najważniejszym elementem układu scalonego IC (*integrated circuit*) jest chip będący małym prostokątnym podłożem monokrystalicznego krzemu o dużej czystości, złożonego z tysięcy elementów, tj. tranzystorów, rezystorów, diod i innych, które z kolei powstają przez selektywne dodawanie domieszek w ściśle kontrolowanym stężeniu, w pobliżu powierzchni materiału półprzewodzącego. Chip ma wymiary kilku mm i ok. 0,4 mm grubości. W celu zapewnienia odpowiedniego przewodnictwa elektrycznego chipy pokrywa się przewodzącą warstwą aluminium, lub stopu aluminium-krzem (ok. 1% Si masowo), chociaż ostatnio zastosowanie do tego celu znajduje również miedź. Największa część chipów jest wytwarzana z kołowych cienkich plastrów monokryształu Si o średnicy do ok. 200 mm, z których wycina się pojedyncze elementy (*dice*). Podłożem może być również arsenek galu GaAs [8,13].

W wyniku procesu CVD na powierzchni plastra krzemowego nanosi się cienką warstwę azotku krzemu  $Si_3N_4$ . Metodą litograficzną w pierwszym kroku określa się obszary, w których



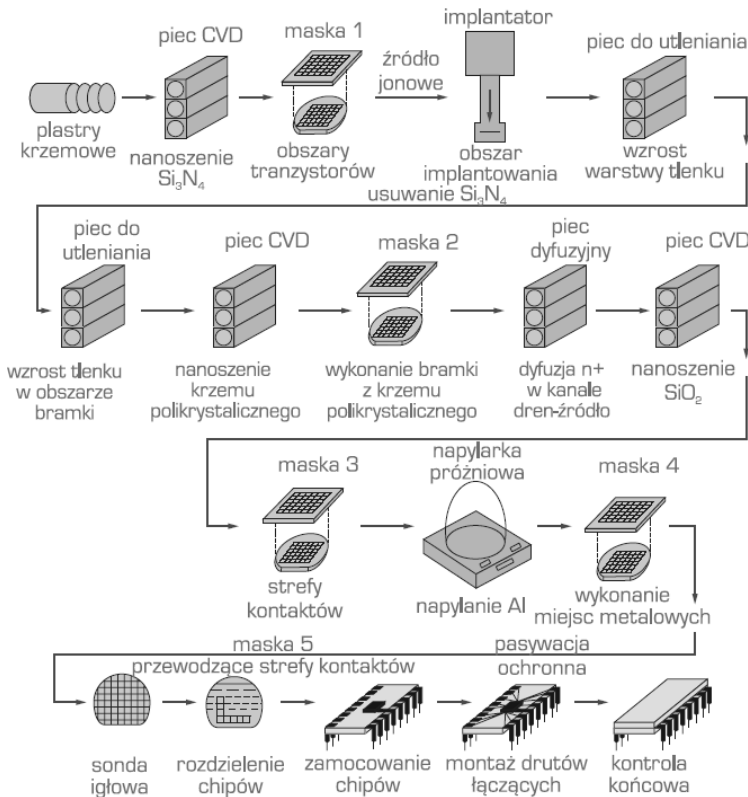
**Rysunek 167.** Schemat procesu fotolitograficznego – etapy wytwarzania wzoru metalowego na podłożu krzemowym: a) maska szklana, b) pokrycie warstwą światłoczułą, c) napromieniowanie warstwy światłoczułej, d) usunięcie nienapromieniowanej warstwy światłoczułej, e) nanoszenie warstwy metalu, f) usunięcie warstwy światłoczułej i metalu w celu pozostawienia metalowego wzoru na krzemie (opracowano według J.W. Mayera i S.S. Laua)

będą formowane tranzystory. Metodami trawienia chemicznego usuwany jest nadmiar azotku krzemu z obszarów, w których nie będą występowały tranzystory. Jony boru typu  $p$  są implantowane we wskazanych obszarach, dla uniemożliwienia niepożądanego przewodzenia między miejscami tranzystorów. Następnie warstwa dwutlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  o grubości ok.  $1 \mu\text{m}$  jest nanoszona cieplnie, przez ekspozycję plastra krzemowego tlenem w piecu elektrycznym, w procesie selektywnego lub lokalnego utleniania. Azotek krzemu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  jest odporny na tlen, co zapewnia przebieg utleniania w strefach tranzystorów. Następnie usuwany jest  $\text{Si}_3\text{N}_4$  w wyniku wytrawiania chemicznego z użyciem odczynnika, który nie oddziałuje na  $\text{SiO}_2$ . Czysty termiczny tlenek o grubości ok.  $0,1 \mu\text{m}$  utworzony w obszarach tranzystorów jest ponownie poddawany utlenianiu w piecu. Następny proces CVD zapewnia nanoszenie warstwy polikrystalicznego krzemu na całej powierzchni plastra. Kolejny proces litograficzny wyznacza



**Rysunek 168.** Etapy wytwarzania tranzystora NMOS: a) pierwsza maska, b) druga maska, bramka z krzemu polikrystalicznego, kanał źródło–dren, c) trzecia maska: strefy kontaktu, d) czwarta maska, wzór metalowy (opracowano według D.A. Hodgesa i H.G. Jacksona)

pożądane położenie miejsc na elektrody bramki. Miejsca niewyznaczone pod bramki są usuwane w procesach następnego trawienia chemicznego lub plazmą albo gazem reaktywnym. Domieszki typu  $n$  (fosfor lub arsen) są wprowadzane w obszary, które będą źródłami lub drenami tranzystorów, metodami dyfuzji cieplnej lub implantacji jonowej. Cienkie pola tlenku  $\text{SiO}_2$  i polikrystalicznego krzemu tam gdzie wyznaczono bramki są barierami dla domieszek, ale w trakcie tej operacji krzem polikrystaliczny jest silnie domieszkowany. W kolejnym procesie CVD nanoszona jest warstwa izolacyjna, często  $\text{SiO}_2$ , na całą powierzchnię plastra krzemowego. Trzeci etap maskowania w procesach litograficznych określa obszary, w których będą wykonane kontakty z tranzystorem. Selektywne trawienie chemiczne lub plazmą wyznacza odsłonięty krzem mono- lub polikrystaliczny w polach kontaktowych. Następnie na całą powierzchnię plastra krzemowego nanoszone jest aluminium przez naporowanie, z gorącego tygla w próżni. Czwarty etap maskowania w procesach litograficznych umożliwia naniesienie



**Rysunek 169.** Schemat procesu technologicznego układu scalonego opartego na tranzystorze polowym NMOS (opracowano według W.F. Smitha)

ścieżek przewodzących obwodu scalonego. Ochronna warstwa pasywna jest nanoszona na całą powierzchnię plastra krzemowego. Końcowe maskowanie usuwa tę warstwę izolującą z obszarów, gdzie będą wykonane kontakty. Obwody są testowane z wykorzystaniem sond w kształcie igieł. Uszkodzone obwody są zaznaczone, a z plastra krzemowego następnie są wycinane pojedyncze chipy. Dobre chipy są wykończane i poddawane końcowemu sprawdzeniu. Opisany proces dotyczy tranzystorów typu NMOS i należy do najprostszych, a w bardziej skomplikowanych liczniej występują etapy maskowania, związane z procesami litograficznymi [8,13].

Wyprodukowanie **chipu CMOS** (*complementary metal-oxide-semiconductor*) zawierającego obydwa typy tranzystora MOSFET, tj. NMOS i PMOS wymaga zwiększenia kompleksowości obwodów i zmniejszenia gęstości tranzystorów w chipie. Tranzystory typu CMOS mogą być wytworzone przykładowo przez odizolowanie wszystkich układów NMOS jako wysp w materiale typu *p*. Układy typu CMOS zapewniają mniejsze zużycie energii. Znalazły zastosowanie w **układach scalonych o dużym stopniu scalenia LSI CMOS** (*large-scale-integrated CMOS*) stosowanych zwykle w zegarkach elektronicznych i kalkulatorach, a także w mikroprocesorach<sup>\*)</sup> oraz pamięciach komputerowych. W ostatnim dziesięcioleciu rozwinięto zintegrowane chipy krzemowe o coraz to większej gęstości tranzystorów i szybkości procesorów oraz coraz to mniejszej ich wielkości. Postęp w technologii CMOS osiągnięty w ostatnim piętnastolecu związany był między innymi z reoksydacją Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> metodą ONO, w wytwarzaniu bramki technologią LO COS, wytwarzaniu warstw izolacyjnych zapewniających coraz lepszą rozdzielczość metodą twin-wells kontrolującą wysokoenergetyczną implantację jonów w źródle i drenie, zapewnienie całkowicie epitaksjalnego wzrostu podłoża, zastosowanie technologii LATID – wysokokątowego obrotu implantowanego drenu. **Technologia BiCMOS**, związana z połączeniem tranzystorów bipolarnych z polowymi komplementarnymi, zapewnia zwiększenie szybkości oraz gęstości tranzystorów w chipie.

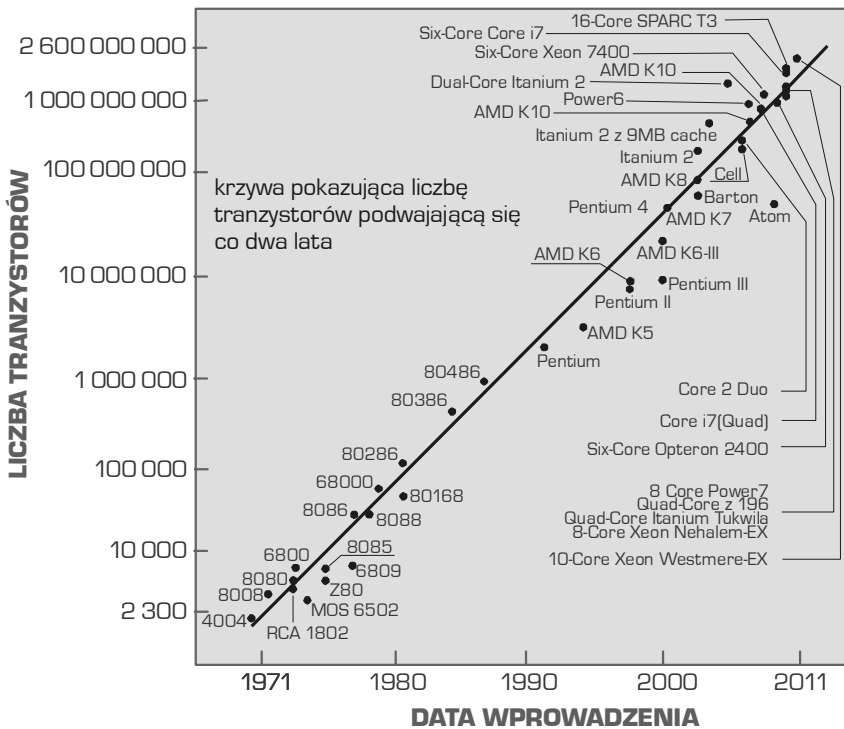
**Rozdzielczość chipów** (charakterystyczna wielkość lub wymiar charakterystyczny przygotowywanego układu mikroelektronicznego, np. odległość między bramkami) w roku 1993 wynosiła 0,35 μm przy zawartości 3,1 milionów tranzystorów w chipie. Technologia zapewniająca rozdzielczość 0,35 μm została wyparta przez proces gwarantujący rozdzielczość 0,25 μm, następnie 0,13 μm i kolejno 65, 45 i 32 nm. Postęp technologiczny w tym obszarze jest tak

---

<sup>\*)</sup> Pierwszy mikroprocesor 4004 opracował w 1971 roku T. Hoff w firmie Intel założonej przez G. Moore'a i B. Noyce'a.

ogromny, że zgodnie z empirycznym prawem G. Moore'a liczba tranzystorów na chip podwaja się w ciągu każdych 18-24 miesięcy (rys. 170), czemu towarzyszy szybko postępująca miniaturyzacja. Rozmiary te nie mogą się jednak zmniejszyć poniżej rozmiaru atomu, wobec czego prawo to musi kiedyś przestać obowiązywać. Według dokumentów International Technology Roadmap for Semiconductors, uwzględniających potencjalne problemy z rozwojem i miniaturyzacją układów scalonych, należy oczekiwać kolejnych procesorów dostępnych na rynku: 22 nm w roku 2012, 16 nm w 2018 roku, a 11 nm w 2022 roku. Są jednak znane deklaracje producentów, że procesory o rozdzielczości 16 nm zostaną wyprodukowane do roku 2013.

Technologicznym progmem miniaturyzacji naświetlanych wzorów są ograniczenia dyfrakcyjne wynikające z praw optyki. Rozdzielczość układu optycznego, czyli wielkość najmniejszego rozróżnialnego szczegółu jest proporcjonalna do długości fali stosowanego promieniowania  $\lambda$  i odwrotnie proporcjonalna do apertury numerycznej obiektywu NA, a działania dotyczą poprawienia obu tych czynników. Postęp jest związany ze stosowaniem początkowo



**Rysunek 170.** Prognoza zmiany gęstości pamięci i rozdzielczości układów scalonych, w latach 1971-2011 zgodnie z prawem G. Moore'a (według [715])

widzialnego światła niebieskiego (Hg-G 436 nm) zastąpionego następnie promieniowaniem ultrafioletowym przy użyciu kolejnych pasm lampy rtęciowej (Hg-H 405 nm i Hg-I 365 nm) oraz laserów (250 nm i 193 nm). Równoległe do prac nad źródłem promieniowania udoskonalano optykę zwiększając aperturę z początkowych 0,1 do 1,7 NA przez wykorzystanie olejku immersyjnego lub ultra czystej wody. Do roku 2009 najbardziej zaawansowane metody obejmowały fotolitografię immersyjną, z wykorzystaniem czystej wody jako cieczy immersyjnej, co stosowano dla technologii 45 i 32 nm. Niektórzy wytwórcy stosując podwójne wzorce wykorzystują metody fotolitografii immersyjnej, także z wykorzystaniem olejków immersyjnych (do ok. 1,7 NA) do technologii 22 i 16 nm, a po kolejnych adaptacjach nawet 11 nm. Systematyczne zmniejszanie rozdzielczości w wyniku wprowadzania nowych metod, decyduje równocześnie o ograniczeniu zastosowania metod tradycyjnych nie litograficznych, w tym trawienia. Prowadzone prace dotyczą także narzędzi litografii nie wymagającej stosowania masek.

**Litografia następnej generacji** NGL (j. ang.: *next-generation lithography*) (tabl. 33) jest pojęciem stosowanym dla określenia metod wytwarzania układów scalonych, zastępujących metody fotolitografii. Do metod litografii następnej generacji NGL można zaliczyć: litografię nadfioletową EUVL (13 nm, j. ang.: *extreme ultraviolet lithography*), rentgenolitografię, elektronolitografię EBL (j. ang.: *electron beam lithography*), litografię zogniskowanej wiązki

**Tablica 33.** Ogólna charakterystyka wybranych metod litografii następnej generacji NGL

Technika	Rozdzielczość, nm	Uwagi
193 nm 1,35 NA (obecnie)	40	immersja – woda czysta
193 nm 1,7 NA	30	wymagane materiały o wysokim współczynniku immersji (możliwe ograniczenia)
157 nm 1,7 NA	25	niedobór materiałów, wymagany CaF <sub>2</sub> do zastąpienia wypalanej krzemionki (ograniczenia) [716]
13,5 nm 0,25 NA (EUVL)	~30 (elektrony wtórne)	jonizacja, nadmierny hałas, energochłonność, defekty masek [717,718]
Rentgenolitografia	~30 (elektrony wtórne)	maski membranowe (ograniczenia), źródła (możliwe ograniczenia)
Nanoimprint	~30 (elektrony wtórne)	pełerzyki jako defekty (możliwe ograniczenia) [719, 720], maski pierwotne
Elektronolitografia	~30 (elektrony wtórne)	nadmierny hałas, interakcja między równoległymi elektronami
Projekcja cząstek naładowanych	~30 (elektrony wtórne)	kontaminacja otwartych szablonów, wymagana dwukrotna ekspozycja szablonów dla wysp, maski membranowe (możliwe ograniczenia)

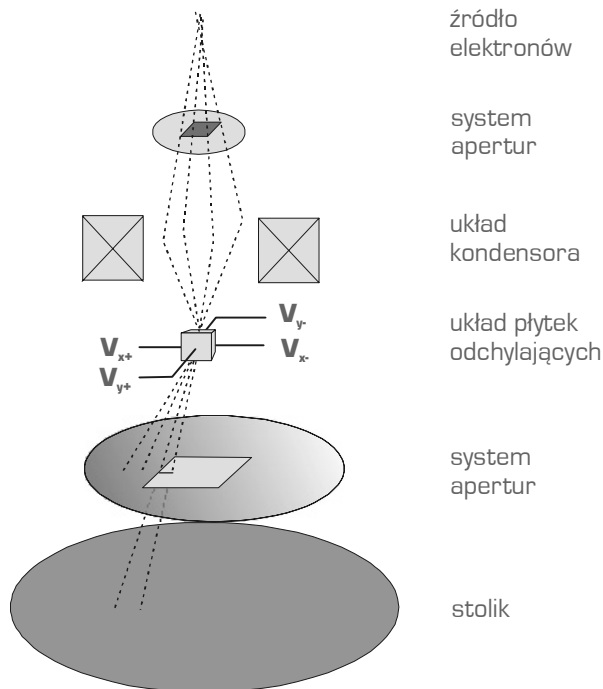


jonów FIBM (j. ang.: *focused ion beam lithography*) i litografię nanoimprint NIL (j. ang.: *nanoimprint lithography*). Ogólnie metody te można również określić jako **nanolitografię**, która jest działem nanotechnologii dotyczącym badań i zastosowania struktur wytwarzanych w skali manometrycznej, w tym nanoukładów scalonych LESIC (j. ang.: *leading-edge semiconductor integrated circuits*) lub systemów nanoelektromechanicznych NEMS (j. ang.: *nanoelectromechanical systems*). Elektronolitografia EBL była bardzo popularna w latach 1970. lecz została zastąpiona przez rentgenolitografię w latach 1980. i do połowy 1990., a następnie od połowy lat 1990. do połowy 2000. w związku z rozkwitem litografii nadfioletowej EUVL. Litografia zogniskowanej wiązki jonów FIBM jest szczególnie przydatna do naprawy defektów. Najpowszechniej stosowaną techniką nanolitograficzną jest elektronolitografia EBDWL (j. ang.: *electron-beam direct-write lithography*), do wytwarzania wzorów w materiałach polimerowych np. w poli(metakrylanie metylu) (PMMA). Litografia nadfioletowa EUVL (j. ang.: *extreme ultraviolet lithography*) stosuje najkrótsze promieniowanie (13,5 nm) spośród stosowanych w litografii optycznej i jest najpowszechniej stosowaną techniką spośród metod litografii następnej generacji NGL. Popularność litografii nanoimprint NIL zwiększa się i jest porównywalna z osiąganą przez litografię nadfioletową EUVL, ze względu na prostotę technologiczną i niskie koszty oraz możliwości zastosowania w produkcji twardych dysków, diod elektroluminescencyjnych LED (j. ang.: *light-emitting diode*).

W **litografii nadfioletowej** EUVL (13 nm, j. ang.: *extreme ultraviolet lithography*) stosuje się promieniowanie wytwarzane w synchrotronach. Badania te wymusiły dostosowanie układów optycznych do pracy w dalekim ultrafiolecie (stosuje się specjalne materiały nie absorbujące UV) oraz spowodowały konieczność pracy w warunkach próżniowych ze względu na silną absorpcję dalekiego UV przez gazy atmosferyczne.

**Rentgenolitografia** jest odmianą procesu litografii i polega na użyciu promieniowania rentgenowskiego o długości fal od  $\lambda=0,4$  do 1 nm. Jako podłoża masek do rentgenolitografii stosowane są cienkie membrany krzemowe, oraz takie materiały jak tytan, SiC, mylar, poliamidy oraz inne, natomiast jako materiał pochłaniający promieniowanie – złoto. Podstawową zaletą zastosowania promieni rentgenowskich o długości fali około 800 razy mniejszej od fal stosowanych w klasycznej fotolitografii jest uzyskanie większej rozdzielczości. Wytwarzanie masek do rentgenolitografii jest skomplikowanym i wieloetapowym procesem. Poza tym maski są wykonywane ze pomocą innej metody litograficznej, najczęściej elektronolitografii. Wadą tej metody są także błędy geometryczne wynikające z rozbieżności wiązki.

**Elektronolitografia EBL** (j. ang.: *electron beam lithography*) oprócz fotolitografii i rentgenolitografii jest techniką wykorzystywaną do produkcji zminiaturyzowanych układów elektronicznych na podłożach półprzewodnikowych. Zamiast fotonów wykorzystuje się wiązkę elektronów. Wiązkę elektronów można sterować bezpośrednio za pomocą pola elektrycznego lub pola magnetycznego, wobec czego nie jest konieczne stosowanie maski. Korekcja elektrostatyczna działa szybciej niż magnetyczna, jest jednak mniej precyzyjna. Płytki umieszczane są na stolikach, których położenie kontrolowane jest z dokładnością do ułamków nanometrów za pomocą interferometrów laserowych. Podstawowym elementem systemu do elektronolitografii jest źródło elektronów, od którego wymaga się wysokiej jasności, dobrej stabilności, małego przekroju wiązki i znacznej żywotności. Wiązka jest emitowana przez źródło elektronów termiczne (katoda wolframowa lub kryształ  $\text{LaB}_6$ ) lub polowe, by po przejściu przez system apertur, układ kondensora, układ płytek odchyłających oraz drugi system apertur, trafić na powierzchnię obrabianego materiału (rys. 171). Wykorzystanie elektronów o energii 10-50 keV pozwala uzyskać wysoką rozdzielczość ok. 0,1 nm. Wysokoenergetyczne elektrony ulegają rozproszeniu elastycznemu (rozpraszanie Rutherforda) oraz nieelastycznemu, któremu towarzyszy



**Rysunek 171.** Schemat elementów systemu do elektronolitografii

emisja elektronów wtórnych, emisja elektronów Augera, rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego, katodoluminescencja i wzbudzenie fononowe, co powoduje uszkodzenia materiału oraz przemiany chemiczne na powierzchni. Poważnym ograniczeniem elektronolitografii jest szybkość ograniczona przez skanowanie wiązki. Do wad należą także wysokie koszty procesu. Metoda ta jest powszechnie stosowana w laboratoriach badawczych, jednak w przemyśle elektronicznym ustępuje fotolitografii nadal bezkonkurencyjnej pod względem szybkości (100 razy szybsza). Metody elektronolitografii stosuje się do wykonywania maski wykorzystywanej w następnych procesach litograficznych, co ze względu na zdolność do precyzyjnego tworzenia wzorów o nanometrycznych rozmiarach jest obecnie podstawowym z zastosowań, chociaż możliwa jest także bezpośrednia obróbka powierzchni materiału.

**Litografia zogniskowanej wiązki jonów FIBM** (j. ang.: *focused ion beam lithography*) jest przydatna do wykonywania wysokiej jakości wzorów na powierzchniach trójwymiarowych [721] i oferuje wyższą rozdzielczość niż metody nadfioletowe, rentgenolitografia i elektronolitografia, gdyż długość fali w tym przypadku jest mniejsza, a jony prawie nie ulegają dyfrakcji i rozpraszaniu i mniejsza jest wrażliwość wytwarzanych struktur na oddziaływanie promieniowania [723].

**Litografia nanoimprint NIL** (j. ang.: *nanoimprint lithography*) to metoda wytwarzania wzorców w skali nanometrycznej. Jest to prosty proces o niskiej kosztocłonności, wysokiej wydajności i wysokiej rozdzielczości. W kilku odmianach tej metody (Step-i-Flash, LISA i LADI) tworzy się wzory przez mechaniczną deformację, a nadrukowany polimerowy preparat jest utwardzany pod wpływem ciepła lub światła nadfioletowego.

Wśród innych metod nanolitograficznych, zapewniających wysoką rozdzielczość można też wyróżnić **litografię cząstek naładowanych CPL** (j. ang.: *charge particles lithography*) wykorzystującą projekcje elektronów lub jonów (PREVAIL, SCALPEL, LEEPL). **Litografia wiązki jonów IBL** (j. ang.: *ion beam proximity lithography*) wykorzystuje skupioną wiązkę lekkich jonów (np.  $\text{He}^+$ ) [724]. **Litografia cząstek obojętnych NPL** (j. ang.: *neutral particle lithography*) wykorzystuje natomiast wiązkę cząstek obojętnych [721,722]. **Litografia sondą skanującą SPL** (j. ang.: *scanning probe lithography*) przykładowo może polegać na zmianie położenia poszczególnych atomów za pomocą końcówki skanującej w mikroskopie tunelowym STM (j. ang.: *scanning tunnelling microscope*), a technika DPN (j. ang.: *dip-pen nanolithography*) jest pierwszą komercyjnie dostępną technologią SPL opartą na mikroskopii sił atomowych AFMN (j. ang.: *atomic force microscopic nanolithography*) [723]. **Magnetolitografia**

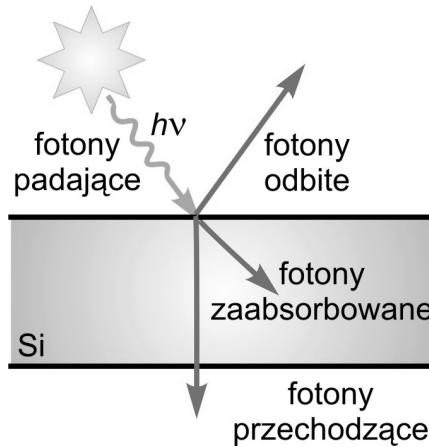
ML (j. ang.: *magnetolithography*) opiera się na wykorzystaniu pola magnetycznego na podłożu z użyciem masek metalu paramagnetycznego, zapewniających wymagany rozkład pola magnetycznego. Wymienione metody są stale rozwijane, zapewniając dalszy rozwój technologii elektronicznych i komputerowych i stanowią istotnie o rozwoju tego szczególnego obszaru inżynierii powierzchni [725].

## 6.11. Struktura i własności powierzchni materiałów fotowoltaicznych

Współczesny przemysł zgłasza coraz większe zapotrzebowanie na energię, czemu towarzyszy sukcesywne wyczerpywanie się jej najbardziej tradycyjnych źródeł (węgla kamiennego i brunatnego, torfu, ropy naftowej i gazu ziemnego), ciągły wzrost cen i niepewność dostaw tych paliw naturalnych oraz trwające kontrowersje wokół bezpieczeństwa wykorzystania paliwa nuklearnego (uran 235). Czynniki te w połączeniu z dążeniem do ograniczania efektu cieplarnianego i emisji zanieczyszczeń do środowiska naturalnego powodują, że coraz większym zainteresowaniem cieszy się pozyskiwanie odnawialnej energii: słonecznej, wiatru, wodnej, geotermalnej, prądów morskich, pływów i falowania, ciepłej oceanu oraz wytwarzanie biopaliwa, biomasy i biogazu [18,23,26,726]. W ten trend wpisuje się rosnące zapotrzebowanie i towarzyszący mu wzrost produkcji przemysłowej ogniw fotowoltaicznych<sup>\*)</sup> umożliwiających przetwarzanie energii promieniowania słonecznego bezpośrednio na energię elektryczną. Do produkcji ogniw słonecznych wykorzystuje się m.in.: arsenek galu (GaAs), tellurek kadmu (CdTe), selenek indowo-miedziowy (CuInSe<sub>2</sub>), fosforek indu (InP), jednak ponad 95% udział w rynku ma krzem (Si). Dominująca rola krzemu w tym obszarze jest wysoce uzasadniona, ponieważ jest on drugim po tlenie najbardziej rozpowszechnionym na Ziemi pierwiastkiem, a jego udział w skorupie ziemskiej wynosi 27%. W naturze najczęściej występuje w połączeniu z tlenem w postaci krzemionki SiO<sub>2</sub> [22,24]. Ogniwa słoneczne są wytwarzane z krzemu mono- i polikrystalicznego. Ogniwa z krzemu monokrystalicznego charakteryzującego się uporządkowanym rozmieszczeniem przestrzennym atomów z zachowaniem jednakowej orientacji wszystkich elementarnych komórek sieciowych w całej objętości kryształu uzyskują wysokie sprawności, są jednak stosunkowo kosztowne. Proces krystalizacji krzemu polikrystalicznego o uporządkowanej budowie ziarn mających jednak przypadkową orientację krystalograficzną odbywa się ze znacznie większą szybkością i jest mniej

---

<sup>\*)</sup> Zamiennie stosowane są pojęcia: ogniwo fotowoltaiczne, ogniwo słoneczne i ogniwo solarne.



**Rysunek 172.** Schemat oddziaływania fotonów z krzemem [727]

energochłonny, a tym samym tańszy. Wadę tego rozwiązania stanowi obecność defektów strukturalnych powodujących mniejszą o ok. 2-3% sprawność ogniw polikrystalicznych w porównaniu z ogniwami monokrystalicznymi [18,726]. Rachunek ekonomiczny uzasadnia naukowe poszukiwania dla opracowania technologii wytwarzania z krzemu polikrystalicznego ogniw słonecznych o wyższej sprawności, niż dotychczas.

Obróbka powierzchniowa materiałów fotowoltaicznych ma znaczący wpływ na własności optyczne i elektryczne ogniw słonecznych. Jeżeli fotony padają na powierzchnię półprzewodnika część z nich ulega odbiciu, zostaje zaabsorbowana wewnątrz lub może przez niego przejść (rys. 172). W ogniwach słonecznych wykorzystywana jest tylko absorpcja fotonów, które wywołują przejścia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa (rys. 173). Takie przejście jest możliwe tylko wtedy, gdy energia zaabsorbowanego fotonu  $E_{ph}$  będzie większa od energii odpowiadającej szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika  $E_g$  [727]:

$$E_{ph} = h\nu > E_g, \quad (12)$$

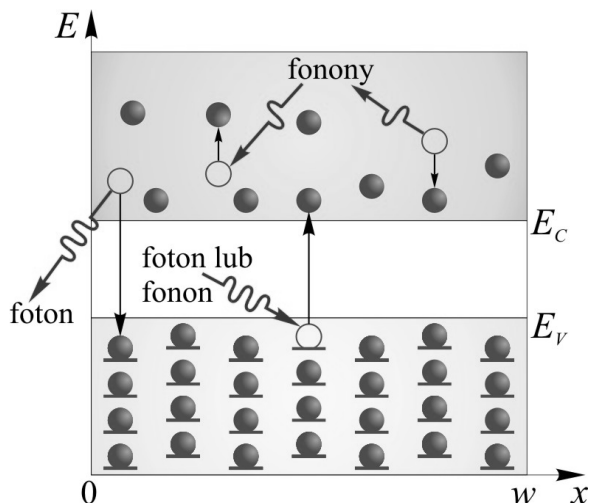
gdzie:

$\nu$  – częstość drgań promieniowania elektromagnetycznego związana z długością fali świetlnej  $\lambda$  wzorem:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (13)$$

gdzie:

$c$  – prędkość światła.



**Rysunek 173.** Przejście elektronu z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa, jego powrót do pasma podstawowego oraz ruch elektronów wewnątrz pasm [727]; ● – nośnik związany z rdzeniem atomu, ○ – nośnik przed pochłonięciem lub wydzieleniem energii związany z rdzeniem atomu, ○ – nośnik przed pochłonięciem lub wydzieleniem energii nie związany z rdzeniem atomu

Gdy energia fotonu jest znacznie większa od szerokości przerwy energetycznej, to nadwyżka energii zamienia się w energię cieplną i jest tracona. Istotną własnością półprzewodnika z punktu widzenia jego zastosowań fotowoltaicznych jest intensywność pochłaniania promieniowania wnikającego do jego wnętrza [727].

Absorpcję światła charakteryzuje współczynnik absorpcji  $\alpha$ , który wyraża względną szybkość zmniejszania się natężenia światła wzdłuż jego drogi poruszania się [728]:

$$\alpha = \frac{1}{P_{in}(h, \nu)} \frac{d(P_{in}(h, \nu))}{dx} \quad (14)$$

gdzie:

$P_{in}(h, \nu)$  – natężenie promieniowania słonecznego.

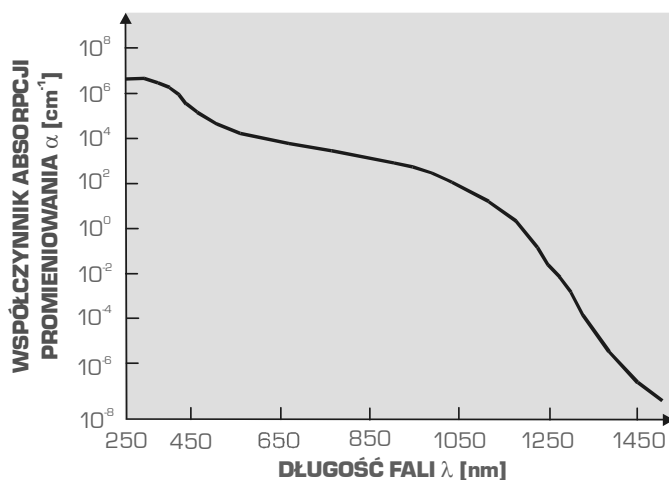
Ogniwa fotowoltaiczne wykonane z monokrystalicznego krzemu, wytwarzanego metodą Czochralskiego\*) o czystości nawet 99,999999999% [729], osiągają wysoką sprawność, lecz są przy tym kosztowne. Obniżenie kosztów można osiągnąć stosując krzem krystaliczny do

\*) Prof. Jan Czochralski (1885-1953) – polski chemik, metaloznawca, wynalazca w 1916 roku powszechnie stosowanej do dzisiaj metody otrzymywania monokryształów krzemu, nazwanej później metodą CZ (Czochralskiego), współcześnie stosowaną na masową skalę do produkcji mikroprocesorów; jeden z najczęściej wymienianych polskich uczonych we współczesnym świecie techniki.

produkcji ogniw słonecznych (j. ang.: *solar grade silicon – SG silicon*). W tabelicy 34 zamieszczono zestawienie stężeń zanieczyszczeń w krzemie typu SG, które wpływają na powstawanie wad struktury krystalicznej oraz osadzanie obcych atomów w strukturze kryształu, co powoduje m.in. tworzenie się centrów rekombinacji nośników ładunku, wzrost jej prędkości oraz zmniejszenie czasu życia nośników mniejszościowych [731]. Powierzchnia krzemu jest uszkodzona w wyniku cięcia bloku krzemowego piłą diamentową lub drutową oraz może być zanieczyszczona tlenkami naturalnymi, związkami organicznymi i metalicznymi, co wymaga usunięcia uszkodzonej warstwy wierzchniej przynajmniej o grubości 7  $\mu\text{m}$  przez obróbkę chemiczną w roztworze KOH, a także przez kąpiel w kwasach: siarkowym, solnym, fluorowodorowym (tabl. 35) [180,732]. Po każdej operacji czyszczenia powierzchni krzemu następuje

**Tablica 34.** Stężenie zanieczyszczeń w krzemie typu SG [730]

Pierwiastek	ppm	atomy/cm <sup>3</sup>
O	1	$5 \cdot 10^{16}$
C	1	$5 \cdot 10^{16}$
B	0,5	$2,5 \cdot 10^{16}$
P	0,025	$1,25 \cdot 10^{15}$
As	0,025	$1,25 \cdot 10^{15}$
Fe, Al, Cr, Ni, Mo, V, Cu, Zn	suma $\leq 0,1$	$5 \cdot 10^{15}$
pozostałe zanieczyszczenia metaliczne	–	$< 5,0 \cdot 10^{13}$



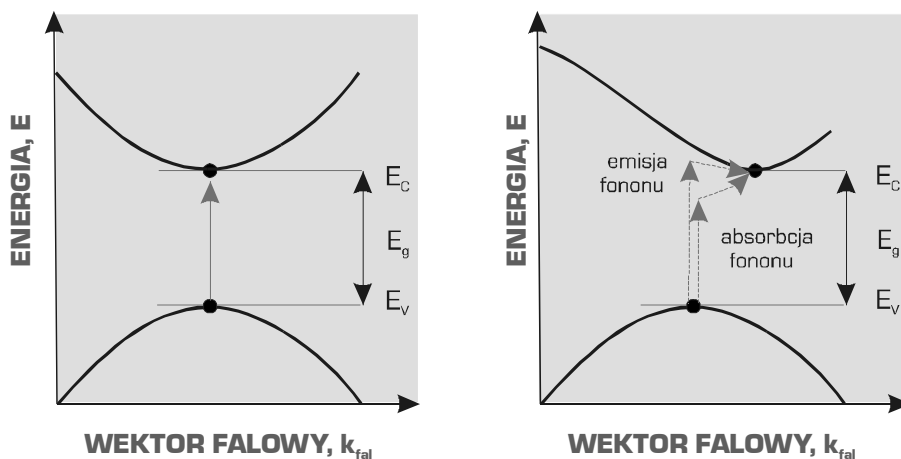
**Rysunek 174.** Współczynnik absorpcji promieniowania  $\alpha$  w funkcji długości fali  $\lambda$  dla krzemu [733]

dotaddkowe oczyszczenie płytki przez płukanie w wodzie dejonizowanej  $\text{DIH}_2\text{O}$  i suszenie z wykorzystaniem wirówki. Powszechnie stosowane są także myjki ultradźwiękowe.

Na rysunku 174 przedstawiono zależność współczynnika absorpcji promieniowania dla krzemu w zależności od długości fali padającego promieniowania. Wykazuje on znaczny spadek wraz ze wzrostem długości fali, co jest ściśle związane z występującą w nim skośną przerwą energetyczną. Z tego względu, dla zapewnienia odpowiedniego pochłaniania padającego promieniowania, w ogniwach fotowoltaicznych stosuje się płytki krzemowe o odpowiedniej grubości (ok. kilkaset mikrometrów) [733].

**Tablica 35.** Operacje czyszczenia podczas obróbki powierzchniowej monokrystalicznego krzemu [732]

Operacje czyszczenia	Odczynnik	Czas, min	Temperatura, °C
Usunięcie zanieczyszczeń organicznych	aceton	10	25
Usunięcie warstwy uszkodzonej	20% KOH	3-4	80
Chemiczne teksturowanie powierzchni	IPA (alkohol izopropylowy) + $\text{H}_2\text{O}$ + KOH	30	80
Neutralizacja jonów potasu	98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $\text{H}_2\text{O}$ 1:1	10	25
Usunięcie zanieczyszczeń metalicznych	2% HCl	10	25
Usunięcie tlenku $\text{SiO}_2$	5% HF	2	25

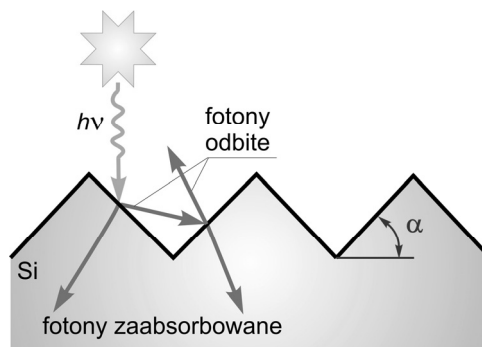


**Rysunek 175.** Prosta i skośna przerwa energetyczna [728]



W materiałach ze skośną przerwą energetyczną podczas przejścia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa biorą udział fotony oraz absorbowany lub emitowany jest jeden lub więcej fononów [728]. Na rysunku 175 przedstawiono zależność energii elektronu od wektora falowego  $k_{fal}$ , gdzie dla skośnej przerwy energetycznej minimum pasma przewodnictwa nie pokrywa się z maksimum pasma walencyjnego. W półprzewodnikach ze skośną przerwą energetyczną absorpcja światła jest znacznie mniejsza niż z prostą przerwą energetyczną jednak czas życia nośników jest dłuższy [728].

Absorpcję padających fotonów w ogniwach fotowoltaicznych można zwiększyć przez zmniejszenie odbicia światła od przedniej powierzchni. Współczynnik odbicia promieniowania słonecznego  $R(\lambda)$  dla płytek krzemowych mieści się w zakresie 35-50% dla długości fali w granicach 400-1100 nm [734]. Teksturowanie\*<sup>1</sup> powierzchni krzemu jest skuteczną metodą zmniejszającą odbicie światła. Dzięki teksturowaniu powierzchni ogniwa fotowoltaicznego odbity od powierzchni foton ma szansę po raz drugi być zaabsorbowany (rys. 176). W przypadku krzemu monokrystalicznego, o orientacji krystalograficznej powierzchni (100), konwencjonalną metodą teksturowania powierzchni jest anizotropowe trawienie na mokro w roztworach alkalicznych np. KOH lub NaOH [735]. Wówczas na powierzchni powstają nierówności w postaci piramid o rozmiarach mikrometrycznych, ograniczone ścianami o orientacji krystalograficznej (111). Kryształ trawi się z różną szybkością w różnych kierunkach krystalograficznych, co daje znaczne możliwości jego przestrzennego kształtowania, np. przez wytwarzanie struktury piramidalnej dla orientacji (100) [736]. Miarą anizotropii trawienia jest wzajemny



**Rysunek 176.** Wpływ teksturowania powierzchni na odbicie i absorpcję promieniowania [734]

\*<sup>1</sup>) Teksturowanie polega na obróbce związanej ze zwiększaniem powierzchni właściwej obrabianych elementów i rozwinięciem tej powierzchni.

stosunek szybkości trawienia płaszczyzny (100) do szybkości trawienia płaszczyzn (110) lub (111), które dla krzemu najczęściej tworzą relacje [737]:

$$v_{100} > v_{110} > v_{111} \quad (15)$$

$$\frac{v_{100}}{v_{111}} \approx 100 \quad (16)$$

gdzie:

$v_{100}$ ,  $v_{110}$ ,  $v_{111}$  – szybkość trawienia odpowiednio dla płaszczyzny (100), (110), (111).

Temperatura roztworu trawiącego wpływa na szybkość i anizotropię trawienia, natomiast stężenie na anizotropię i w niewielkim stopniu na szybkość trawienia. W silnie stężonych roztworach (około 40 %) uzyskuje się powierzchnie gładkie. W miarę zmniejszania stężenia KOH powierzchnia trawiona ulega rozwinięciu [737,737]. W tablicy 36 przedstawiono wpływ stężenia roztworu KOH na jakość trawionych powierzchni. Nieduże stężenie alkoholu izopropylowego (IPA) w roztworze trawiącym zapewnia znaczne zmniejszenia szybkości trawienia płaszczyzn o wyższych indeksach (*hkl*). Ponadto alkohol poprawia zwilżalność powierzchni krzemu dzięki czemu uzyskuje się teksturę o lepszej jednorodności [737].

W przypadku zastosowania krzemu polikrystalicznego duża selektywność odczynników trawiących KOH i NaOH w stosunku do różnych orientacji krystalograficznych, ogranicza ich zastosowanie [734,736]. Trawienie krzemu polikrystalicznego w KOH sprawia, że powierzchnia jest niejednorodna i występują uskoki pomiędzy ziarnami, co powoduje przerwy w metalowych kontaktach nanoszonych metodą sitodruku [734]. Z tego powodu w produkcji masowej stosuje się obecnie izotropowe trawienie kwasowe w roztworach mieszaniny kwasów  $\text{HNO}_3:\text{HF}$ , umożliwiające jednoczesne usunięcie uszkodzonej warstwy oraz teksturowanie

**Tablica 36.** Wpływ stężenia roztworu KOH w temperaturze 80 °C na jakość trawionych powierzchni krzemu monokrystalicznego [737]

Stężenie KOH	
>30%	< 30%
dobra anizotropia podstawowa – duża wartość stosunku $v_{100}/v_{111}$	mniejszy stosunek $v_{100}/v_{111}$
gładka powierzchnia	chropowata powierzchnia
bardzo duże podtrawienie płaszczyzn o wyższych wskaźnikach <i>hkl</i>	mniejsze podtrawienia płaszczyzn o wyższych wskaźnikach <i>hkl</i>
mała selektywność Si-SiO <sub>2</sub> ; silna penetracja i miejscowe uszkodzenia maski	lepsza selektywność w stosunku do warstw tlenku krzemu

powierzchni krzemu. W wyniku takiego trawienia niejednokrotnie na powierzchni powstaje jednak nanoporowata warstwa, którą usuwa się w roztworach zasadowych. Współczynnik odbicia od tak przygotowanej powierzchni jest mniejszy w porównaniu z trawieniem w KOH, ale nadal zbyt wysoki, aby w istotny sposób zwiększyć sprawność ogniw fotowoltaicznych [738]. W wyniku teksturowania mechanicznego [739], z wykorzystaniem ostrza diamentowego, na powierzchni otrzymuje się teksturę o dużej powtarzalności w formie piramid lub rowków w kształcie litery V. Po teksturowaniu mechanicznym konieczne jest jednak usunięcie uszkodzeń powstałych na powierzchni w wyniku obróbki przez trawienie w roztworach alkalicznych. Reaktywne trawienie jonowe RIE (j. ang.: *reactive ion etching*) wykonywane w plazmie [740] umożliwia wytworzenie tekstury w postaci "igieł", które stanowią barierę dla naniesienia elektrody przedniej metodą sitodruku. Korzystną i ciągle rozwijaną alternatywą [35,165,179-181,183-190,741] jest teksturowanie laserowe polegające na żłobieniu przez wytworzeniu na całej powierzchni tekstury w postaci równoległych lub przecinających się rowków. Zaletą tej metody jest bezkontaktowość, selektywność, jednak wiązka laserowa powoduje powstanie uszkodzonej warstwy w miejscu jej oddziaływania i w obszarze z nim sąsiadującym [35,180,186]. Na podstawie obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym topografii powierzchni płytek laserowo teksturowanych, stwierdzono że kształt rowków jest nieregularny z wypływkami na brzegach. Wytworzone zagłębienia są wtórnie zalane stopionym i nie w pełni odparowanym materiałem. Obszary między wypływkami sąsiednich rowków są pokryte zakrzepłym materiałem, który został wyrzucony z zagłębienia oraz osadzonymi z fazy gazowej produktami wydobywającymi się podczas odparowania materiału na

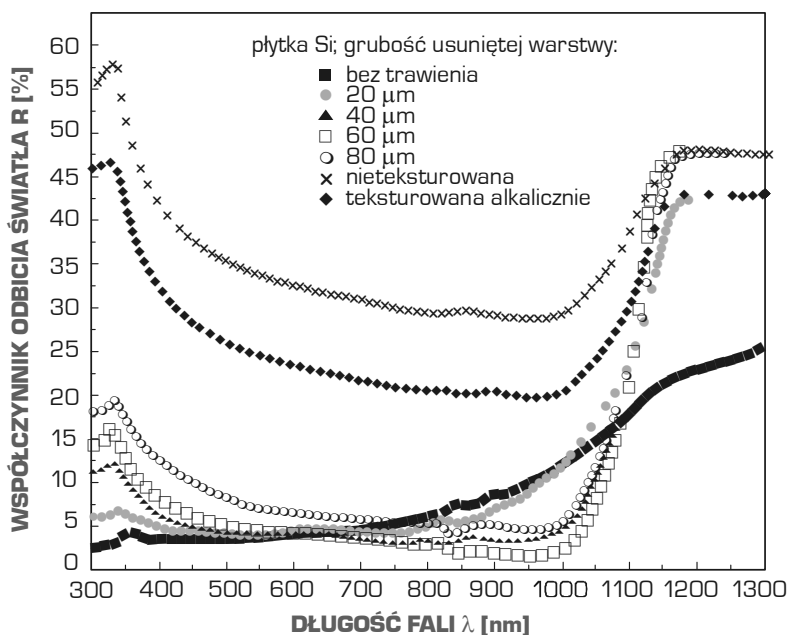
**Tablica 37.** Porównanie efektywnego współczynnika odbicia światła w zakresie długości fal 400-1200 nm dla płytek krzemu teksturowanych różnymi metodami [742]

Metoda teksturowania		Efektywny współczynnik odbicia $R_{eff}$
Trawienie w roztworach NaOH lub KOH	bez maskowania	~24
	z maskowaniem fotolitograficznym	~20
Trawienie w roztworach HNO <sub>3</sub> -HF	bez maskowania	~9
	z maskowaniem fotolitograficznym	~3
Trawienie w plazmie		~3
Teksturowanie mechaniczną piłą diamentową		~5
Teksturowanie laserowe		~10

zewnątrz rowka. Na powierzchni poddanej teksturowaniu występują mikropęknięcia i mikroszczeliny zarówno w zagłębieniach jak i w wypływkach.

Porównania efektywnego współczynnika odbicia światła dla krzemu polikrystalicznego teksturowanego powierzchniowo różnymi metodami przedstawiono w tabelicy 37, a na rysunku 177 i w tabelicy 38 przedstawiono odpowiednio wpływ laserowego teksturowania powierzchni krzemu polikrystalicznego na sprawność i efektywny współczynnik odbicia światła ogniw fotowoltaicznych wykonanych z płytek nieteksturowanych, teksturowanych laserowo oraz po usunięciu warstwy uszkodzonej powierzchniowo w wyniku obróbki laserowej przez trawienie alkaliczne warstwy o zróżnicowanej grubości uprzednio obrobionej laserowo w porównaniu z własnościami właściwymi dla płytek nieteksturowanych po usunięciu uszkodzeń warstwy wierzchniej powstałych w wyniku cięcia bloku krzemowego [35].

Współczynnik odbicia światła dla płytek nieteksturowanych po usunięciu uszkodzeń warstwy wierzchniej powstałych w wyniku cięcia bloku krzemowego porównano ze współczynnikiem odbicia światła płytki poddanej alkalicznemu teksturowaniu w roztworze 40% KOH:IPA: :DIH<sub>2</sub>O. Współczynnik odbicia światła w funkcji długości fali padającego promieniowania



**Rysunek 177.** Współczynnik odbicia światła dla płytek krzemu nieteksturowanych, teksturowanych alkalicznie, teksturowanych laserowo i teksturowanych laserowo z chemicznym trawieniem biorąc pod uwagę grubości warstw usuniętych podczas tego procesu [35]

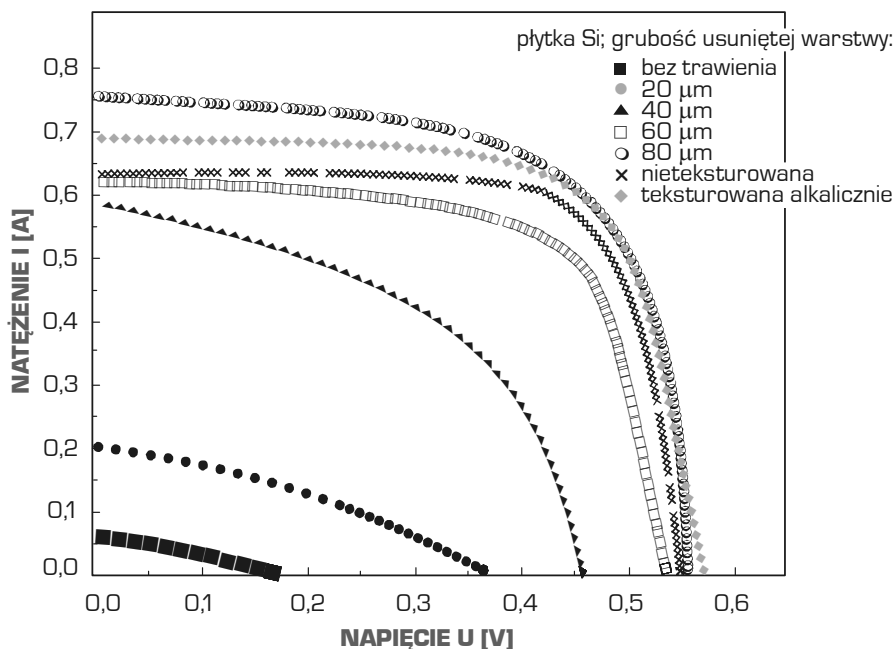
dla tych płytek przedstawiono na rysunku 177. Alkaliczne teksturowanie powoduje zmniejszenie współczynnika odbicia światła w porównaniu z płytkami nie poddanymi żadnej obróbce powierzchniowej. Własności optyczne powierzchni płytek teksturowanych laserowo zależą istotnie od warunków obróbki laserowej. Teksturowanie powierzchni płytek z teksturą odpowiadającą siatce rowków powoduje zmniejszenie współczynnika odbicia światła w porównaniu z tym współczynnikiem dla płytek nieteksturowanych (tabl. 38, rys. 177). W miarę postępu trawienia laserowo teksturowanych płytek wyraźne zwiększenie wartości współczynnika  $R_{eff}$  następuje dopiero po usunięciu w wyniku obróbki laserowej warstwy uszkodzonej o grubości 80  $\mu\text{m}$  [35].

Wyniki pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych wskazują, że teksturowanie krzemu polikrystalicznego w wodnym roztworze KOH poprawia własności elektryczne wytworzonych ogniw fotowoltaicznych i wpływa na zwiększenie sprawności w porównaniu do ogniw wykonanych z płytek o nieteksturowanej powierzchni (tabl. 38 i rys. 178). Zwiększenie sprawności tych ogniw słonecznych jest niewielkie, gdyż w wyniku alkalicznego trawienia krzemu polikrystalicznego w roztworze 40 % KOH : IPA :  $\text{DIH}_2\text{O}$  na powierzchni powstaje tekstura zależna od orientacji krystalograficznej poszczególnych ziarn. Laserowe teksturowanie powierzchni krzemu polikrystalicznego pogarsza własności elektryczne ogniw fotowoltaicznych wykonanych z przygotowanych w ten sposób płytek (tabl. 38 i rys. 178). Na całej laserowo teksturowanej powierzchni bezpośrednio po wykonaniu siatki rowków znajduje się

**Tablica 38.** Wpływ laserowego teksturowania powierzchni krzemu polikrystalicznego na sprawność, efektywny współczynnik odbicia światła ogniw fotowoltaicznych wykonanych z płytek nieteksturowanych, teksturowanych laserowo po usunięciu przez trawienie warstwy o zróżnicowanej grubości oraz alkalicznie [35]

Powierzchnia płytki	Sprawność ogniwa fotowoltaicznego, %	Efektywny współczynnik odbicia $R_{eff}$ , %
Teksturowana alkalicznie	10,79	24,65
Nieteksturowana	10,21	34,08
Teksturowana laserowo, nietrawiona	0,14	10,21
Teksturowana laserowo po strawieniu warstwy o grubości (w $\mu\text{m}$ ):	20	1,05
	40	5,09
	60	8,96
	80	11,01
		13,56

warstwa uszkodzonego materiału powstała w wyniku kondensacji fazy ciekło-gazowej występującej w trakcie obróbki laserowej. Po usunięciu uszkodzonej warstwy materiału przez trawienie sprawność ogniw fotowoltaicznych wzrasta i jest największa gdy wytrawiona jest warstwa o grubości 80  $\mu\text{m}$ . Zastosowana metoda mokrego trawienia powierzchni umożliwia poprawę własności elektrycznych ogniw fotowoltaicznych wytworzonych z płytek krzemu polikrystalicznego uprzednio laserowo teksturowanych, w porównaniu z ogniwami wykonanymi z płytek nie poddawanych teksturowaniu oraz teksturowanych alkalicznie (tabl. 38, rys. 178). W wyniku trawienia następuje wygładzenie powierzchni. Początkowo następuje stopniowe zmniejszenie szerokości i wysokości wypływek, następnie pojawiają się w nich luki, po czym następuje ich całkowite usunięcie. Trawieniu ulegają również ściany boczne i dno zagłębienia. W czasie trawienia całkowicie usuwane są wypływki oraz powstają zagłębienia powtarzalne na całej teksturowanej powierzchni o regularnym wielościennym kształcie zależnym od orientacji krystalograficznej podłoża [35]. W miarę postępu trawienia laserowo teksturowanych płytek zwiększenia się również wartości współczynnika odbicia światła (tabl. 38).



**Rysunek 178.** Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw fotowoltaicznych wykonanych z płytek nieteksturowanych, teksturowanych laserowo po usunięciu przez trawienie warstwy uprzednio uszkodzonej w wyniku teksturowania laserowego o zróżnicowanej grubości oraz teksturowanych alkalicznie [35]

Efekt zminimalizowania współczynnika odbicia światła uzyskuje się m.in. przez nakładanie warstwy antyrefleksyjnej ARC (j. ang.: *anti reflective coating*) na powierzchnię ogniwa słonecznego (rys. 179). Dzięki naniesieniu na powierzchnię jednozłączonego ogniwa słonecznego warstwy antyrefleksyjnej część promieni słonecznych, które uległy odbiciu od powierzchni jest zwracana do wnętrza ogniwa.

Zasadniczy wpływ na minimalizację współczynnika odbicia światła warstwy antyrefleksyjnej ARC, mają dwie wielkości: współczynnik załamania światła oraz grubość warstwy [742,743].

Oczekiwana grubość warstwy  $d$  wyznaczana jest ze wzoru:

$$n_{arc}d = \frac{\lambda_{opt}}{4} \quad (17)$$

gdzie:

$n_{arc}$  – współczynnik załamania światła warstwy antyrefleksyjnej,

$\lambda_{opt}$  – długość fali, dla której strumień fotonów osiąga maksimum.

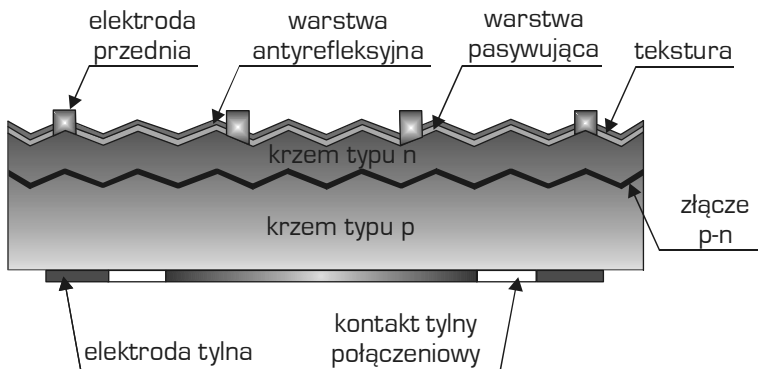
Minimalną wartość współczynnika odbicia promieniowania słonecznego można obliczyć z zależności Fresnela [742]:

$$R = \left( \frac{n_{arc}^2 - n_0 n}{n_{arc}^2 + n_0 n} \right)^2 \quad (18)$$

gdzie:

$n_0$  – współczynnik załamania światła w danym ośrodku (w powietrzu  $n_0=1$ ),

$n$  – współczynnik załamania światła materiału z którego wykonane jest ogniwo słoneczne.



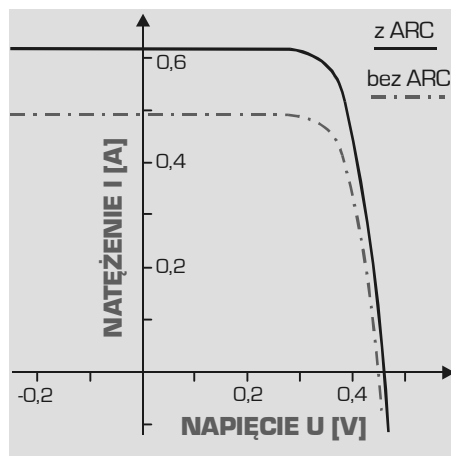
**Rysunek 179.** Schemat budowy krzemowego ogniwa fotowoltaicznego [740,742]

Minimalna wartość współczynnika odbicia promieniowania słonecznego będzie równa 0 dla  $n_{arc} = \sqrt{n_0 n}$ . W przypadku krzemu o współczynniku załamania  $n = 3,87$  dla długości fali  $\lambda = 632,8$  nm, odpowiednią warstwą antyrefleksyjną jest materiał o współczynniku załamania  $n = 1,97$  [741]. Na warstwy antyrefleksyjne stosuje się materiały, których współczynnik załamania światła mieści się w przedziale 1,3-2,6. W tablicy 39 przykładowo przedstawiono wybrane warstwy antyrefleksyjne stosowane w krzemowych ogniwach słonecznych, metody ich nanoszenia oraz współczynnik załamania światła. Ważne jest, aby warstwa antyrefleksyjna nie tylko minimalizowała odbicie światła od powierzchni ogniwa, ale także miała dobre własności pasywne. Wymagania te spełnia warstwa antyrefleksyjna  $Si_xN_y:H$  naniesiona metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą PECVD, której współczynnik załamania waha się w granicach  $n = 1,9-2,6$  [741]. Oprócz tego, że warstwa  $SiN_x:H$  stanowi bardzo dobrą warstwą antyrefleksyjną to zmniejsza równocześnie prędkość rekombinacji powierzchniowej i pasywuje wierzchnią warstwą materiału, w tym zerwane wiązania powierzchniowe oraz w przypadku krzemu polikrystalicznego obszary granic ziarn [741-743]. W krzemowych ogniwach słonecznych stosuje się również  $TiO_2$  nanoszony metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD (j. ang.: *chemical vapour deposition*) oraz  $SiO_2$  wytwarzany w drodze utleniania termicznego [742].

**Tablica 39.** Wybrane warstwy antyrefleksyjne stosowane w ogniwach słonecznych [742]

Material	Metoda	Współczynnik załamania światła $n_{arc}$
$SiO_2$	utlenianie termiczne	1,46
$TiO_2$	hydroliza z $Ti(OC_3H_7)_4$	2,38-2,44
	hydroliza z $(C_2H_5O)_4Ti$	2,3-2,5
$Si_3N_4$	osadzanie z fazy gazowej $SiH_4:H_2:NH_3$ w plazmie	1,9-2,6
	osadzanie w wysokiej temperaturze z fazy gazowej $NH_3:C_2H_6Cl_2Si$	1,55-2,2
$SnO_2$	hydroliza z $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	1,68
$ZnO$	rozpylanie jonowe w atmosferze 1% $O_2/Ar$ z tarczy $ZnO:Al_2O_3$	1,9-2
$xSiO_2 \cdot yP_2O_5$	osadzanie z fazy gazowej z $POCl_3$	1,71-1,85
$MgF_2/ZnS$	naparowanie w próżni	1,38/2,34
$MgF_2/CeO_2$	naparowanie/rozpylanie jonowe z tarczy Ce	1,38/2,47



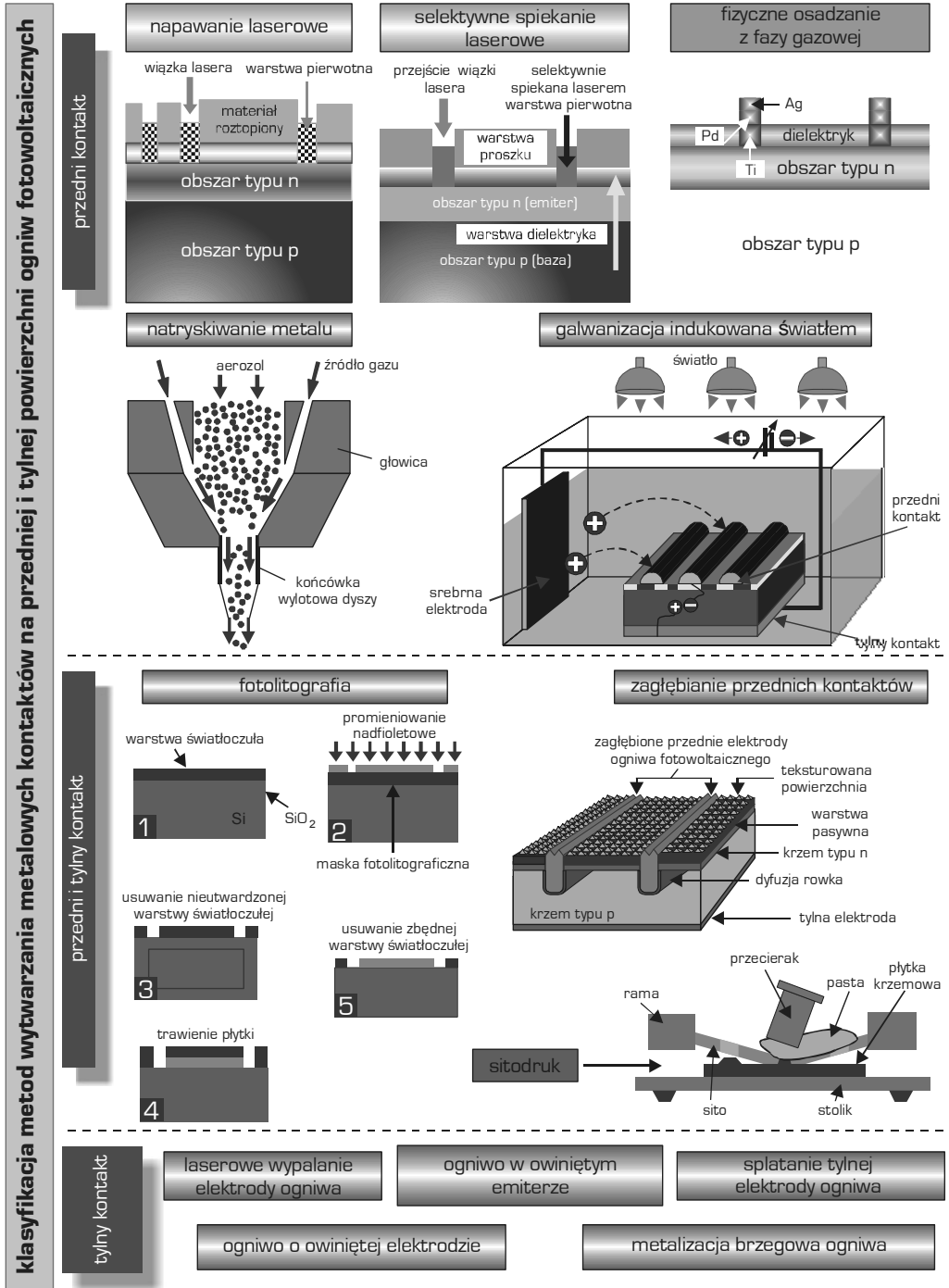


**Rysunek 180.** Wpływ warstwy antyrefleksyjnej (ARC) na charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa słonecznego [743]

Wpływ warstwy antyrefleksyjnej na charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa słonecznego przedstawiono na rysunku 180.

Jedną z ostatnich operacji wytwarzania ogniw fotowoltaicznych jest nanoszenie kontaktów elektrycznych. Zagadnienie z istoty należy również do zakresu inżynierii powierzchni, chociaż dotyczy tylko wybranych miejsc, w których elektroda jest nanoszona. Dla zapewnienia niskiej rezystancji strefy połączenia elektrody z podłożem krzemowym warstwa elektrody powinna spełniać różne wymagania, do których należą: materiał (elektrody i podłoża) i warunki jego wytworzenia, kształt oraz rozmiar elektrody, przyczepność elektrody do podłoża i morfologia podłoża. Stosowane są różne techniki wytwarzania elektrod ogniw fotowoltaicznych o zróżnicowanych właściwościach elektrycznych (rys. 181) [744-757].

Spośród wielu, jedną z najczęściej stosowanych jest **metoda sitodruku SP** (j. ang.: *screen printing*) nanoszenia przednich i tylnych elektrod na krzemowe ogniwa fotowoltaiczne, przedstawiona schematycznie na rysunku 182 [751,758,759]. Sito jest umieszczone w ściśle określonej odległości od górnej części płytki krzemowej. Na sito nakłada się pastę metaliczną (np. srebrną, aluminiową lub miedzianą), z wykorzystaniem przecieraka rozprzeczającego równomiernie pastę na całej długości sita oraz przecieraka dociskającego, służącego do przeciskania z właściwym naciskiem pasty z wypełnionych obszarów sita na powierzchnię płytki. Po wypoziomowaniu nadrukowana warstwa jest suszona, a następnie wypalana w piecu grzewczym w celu zapewnienia jej stabilności. W celu uzyskania odpowiednich właściwości elektrod

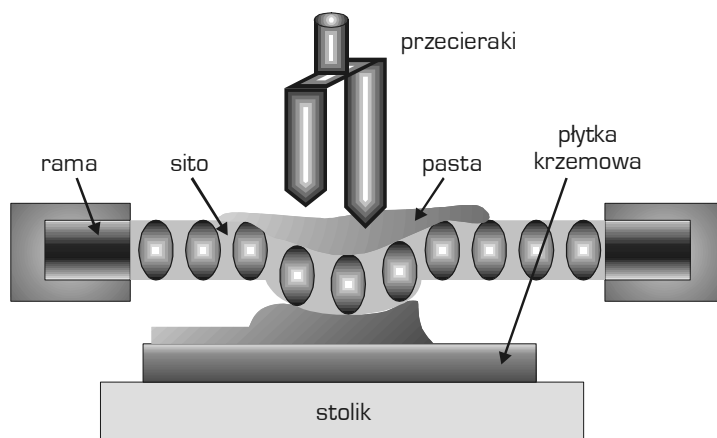


Rys. 181. Klasyfikacja metod wytwarzania elektrod ogniw fotowoltaicznych [182]

należy dobrać m.in. lepkość pasty, liczbę oczek w sicie, odległość między sitem a podłożem, ciśnienie oraz prędkość wyciskacza. Na rysunku 179 przedstawiono elektrody przednią i tylną naniesione metodą sitodruku [757,759-762]. Standardowe krzemowe ogniwa fotowoltaiczne, w których elektrody są nanoszone metodą sitodruku osiągają sprawność ok. 15 i ok. 16,5 % w przypadku wykorzystania krzemu odpowiednio polikrystalicznego i monokrystalicznego do produkcji ogniw [755,763-770].

**Selektywne spiekanie laserowe SLS** (j. ang.: *selective laser sintering*) polega na scalaniu warstw proszku przy użyciu wiązki światła laserowego (np. Nd-YAG lub CO<sub>2</sub>). Różne materiały, począwszy od termoplastycznych materiałów polimerowych przez niskotopliwe metale i ich stopy, aż po materiały ceramiczne mogą być wytwarzane tą techniką, która może być też wykorzystana do wytwarzania elektrod w ogniwach fotowoltaicznych. Poprzez dobór odpowiednich warunków i własności wiązki laserowej możliwe jest stopienie lub spieczenie cząstek proszku w ściśle określonych obszarach, selektywnie wybranych z wykorzystaniem odpowiedniego programu komputerowego, sterującego operacją (rys. 183).

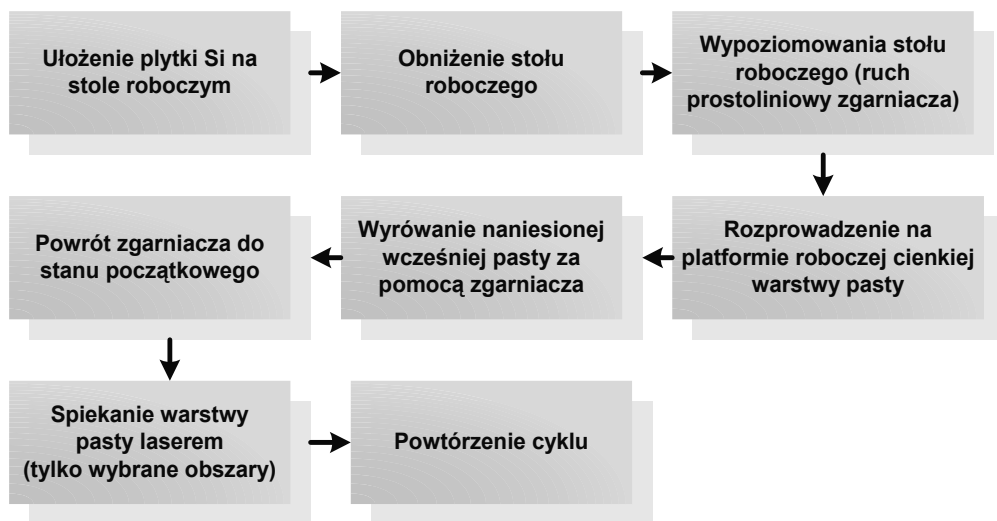
Wykonanie przedniej elektrody z wykorzystaniem technologii SLS (rys. 184) [189,745, 771-773] wymaga umieszczenia płytki krzemowej w komorze roboczej, gdzie zgarniacz równomiernie rozprowadza metaliczny proszek (np. W, Mn, Pd, Ag, Al albo ich mieszanki) na powierzchni płytki (rys. 184a), nadmiar proszku zgarniając do pojemnika, w celu ponownego wykorzystania. Wiązka lasera skanuje powierzchnię warstwy proszku płytki krzemowej przeta-  
piając lub spiekając kolejne warstwy proszku (rys. 184b), aż do momentu uzyskania elektrody



**Rysunek 182.** Schemat dociskania pasty do powierzchni płytki krzemowej metodą sitodruku [751,758,759]

przedniej na powierzchni ogniwa fotowoltaicznego (rys. 184c). W celu zwiększenia przewodności warstwy pierwotnej, elektrodę przednią pogrubia się innym materiałem z zastosowaniem metody galwanizacji indukowanej światłem (rys. 184d). Do zalet selektywnego spiekania laserowego SLS w zastosowaniu do wytwarzania elektrod ogniwa fotowoltaicznych zalicza się m.in. zmniejszenie obszarów zacienienia na powierzchni ogniwa w porównaniu z metodą sitodruku, zmniejszenie rezystancji elektrod poprzez zastosowanie czystych proszków metali zamiast past, regulację grubości nakładanej warstwy proszku, oszczędność materiału poprzez odzyskiwanie jego nadmiaru w porównaniu z technikami odparowywania, brak mechanicznego nacisku na płytkę podczas nanoszenia elektrody, a więc eliminacja pęknięć i uszkodzeń płytki. Natomiast do wad zalicza się czasochłonne wytwarzanie warstwy po warstwie z powodu konieczności wykonywania wielokrotnych powtórzeń oraz możliwość uszkodzenia ogniwa fotowoltaicznego podczas wykonywania elektrody przedniej lub jej pogrubiania, np. metodą galwanizacji indukowanej światłem [745].

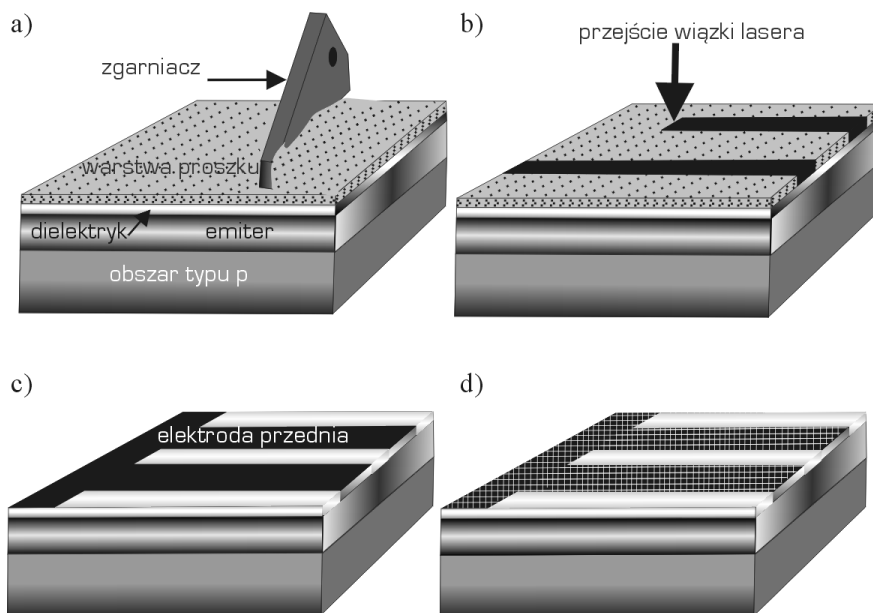
Selektywne spiekanie laserowe elektrody przedniej do powierzchni ogniwa, z użyciem lasera CO<sub>2</sub> wpływa na poprawę jego jakości, przez minimalizację rezystancji połączenia elektrody przedniej z podłożem. Właściwości elektryczne elektrody ściśle zależą od udziału poszczególnych składników past z których są wykonywane, od granulacji, kształtu cząstek proszku. Najniższa rezystancja układu elektroda przednia–podłoże krzemowe występuje po



**Rysunek 183.** Schemat selektywnego spiekania lub nadtopienia pasty srebrnej za pomocą skupionej i komputerowo sterowanej wiązki laserowej [758]

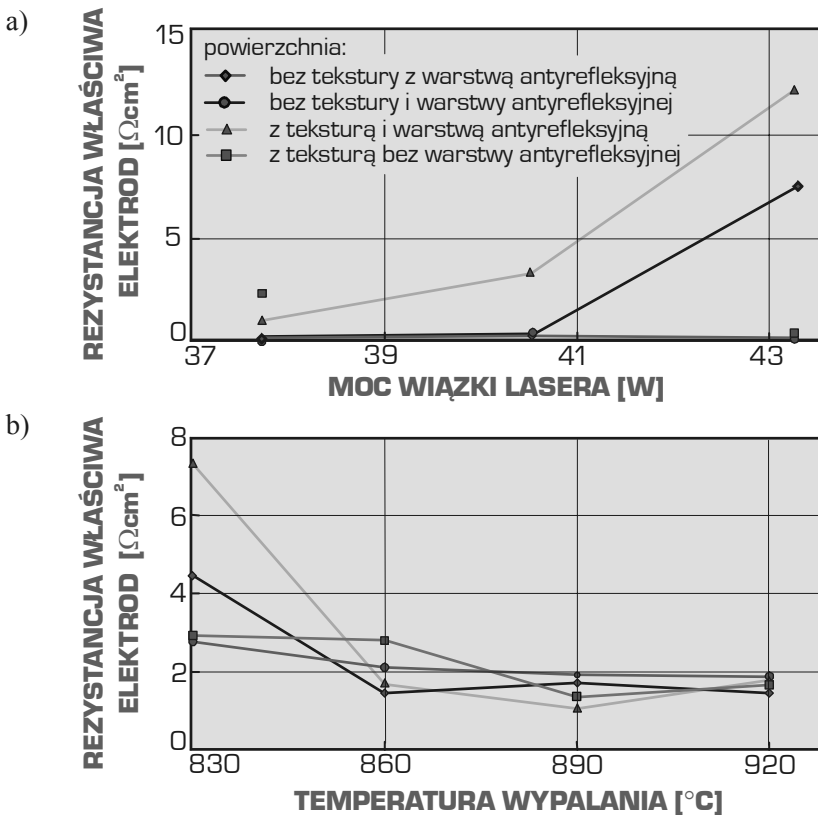
obróbce przy mocy wiązki lasera 37,8 W, prędkości skanowania wiązką lasera 50 mm/s, składzie nanopasty 83% Ag+2% SiO<sub>2</sub>+15% nośnika organicznego, grubości naniesionej warstwy 35 μm oraz powierzchni ogniwa fotowoltaicznego bez tekstury i naniesionej warstwy antyrefleksyjnej. Spośród analizowanych elektrod przednich najlepszymi własnościami elektrycznymi oraz strukturalnymi charakteryzuje się spiekana laserowo nanopasta przewodząca z proszkiem o granulacji nanometrycznej (rys. 185). W skład pasty przewodzącej wchodzi trzy zasadnicze rodzaje materiałów: materiał podstawowy, decydujący o przewodnictwie warstwy – srebrny nanoproszek o granulacji <40 nm; spoiwo, wiążące cząsteczki materiału podstawowego między sobą i podłożem, mieszanina substancji organicznych nadająca paście odpowiednią lepkość. Zastosowano szklivo ceramiczne SiO<sub>2</sub> firmy Stanchem oraz nośnik organiczny.

Rozwijającą się grupę materiałów stosowanych w fotowoltaice stanowią wielowarstwowe materiały kompozytowe złożone z warstwy aktywnej fotowoltaicznie, warstw ochronnych i elektrodowych zawierających nanorurki węglowe, grafen lub grafit ekspandowany, nanoszonych na podłoża metalowe (stal i tytan), ceramiczne, polimerowe lub szkło. Oczywiście istotny jest wzajemny wpływ struktury, składu fazowego i chemicznego warstwy aktywnej fotowoltaicznie



**Rysunek 184.** Schemat selektywnej mikroobróbki laserowej warstwy proszku na powierzchni krzemu: a) rozprowadzanie proszku na powierzchni płytki, b) skanowanie warstwy proszku wiązką lasera, c) uformowanie przedniej elektrody techniką SLS, d) pogrubienie elektrody przedniej materiałem, np. Ag, Mo, W [189,745]

oraz pozostałych warstw i twardego lub elastycznego podłoża. W dalszym ciągu wykonywane są badania naukowe dotyczące nanoszenia aktywnych fotowoltaicznie warstw na podłoża zarówno przewodzące, jak i nieprzewodzące prąd elektryczny, o małej i dużej powierzchni. Barwnikowe ogniwa słoneczne DSSC (j. ang.: *dye-sensitized solar cells*), składające się ze struktury warstwowej są nowym kierunkiem w fotowoltaice, rozwijanym od ok. 20 lat [774,775]. Jednym z obszarów ich zastosowania jest zintegrowanie z budownictwem BIPV (j. ang.: *building integrated photovoltaics*). W ostatnich latach szybki rozwój technologii ogniw barwnikowych DSSC doprowadził do uzyskania sprawności 10,2-10,6% dla małej powierzchni aktywnej ( $<1\text{ cm}^2$ ) [775], natomiast dla modułu fotowoltaicznego osiągnięto sprawność 6% [776,777]. Rozmiar oraz mała przewodność podłoża wpływają na wewnętrzną rezystancję,

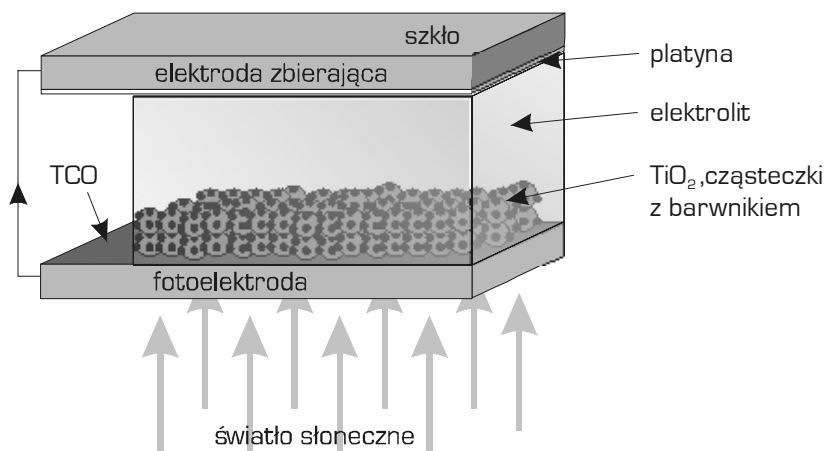


**Rysunek 185.** Porównanie rezystancji właściwej elektrod: a) układu ze spiekanej laserowo nanopasty przewodzącej z proszkiem o granulacji nanometrycznej, b) układu testowego elektrod z pasty DuPont PV 145, w zależności od temperatury wypalania przy różnej obróbce powierzchni [182]

prowadząc do obniżenia wartości zarówno współczynnika wypełnienia FF (j. ang.: *fill factor*), jak i sprawności [775,777]. Podejmowane badania ogniw barwnikowych mają na celu zwiększenie konkurencyjności w stosunku do technologii krzemowych ogniw fotowoltaicznych w zastosowaniach zewnętrznych, jak np. w budownictwie zintegrowanym z fotowoltaiką (BIPV). Ze względu na niski koszt produkcji, łatwe przenoszenie, relatywnie wysoką wydajność konwersji fotonu na prąd oraz prostą technologię wytwarzania, ogniwa barwnikowe mogą być alternatywą dla ogniw krzemowych. Ponadto, wzrost wydajności ogniw barwnikowych zapewnia znaczące korzyści środowiskowe [778]. W przeciwieństwie do tradycyjnych półprzewodnikowych ogniw słonecznych, barwnikowe ogniwa słoneczne DSSC są fotoelektrochemicznym urządzeniem składającym się z dwóch elektrod naniesionych na przewodzące podłoże i połączonych warstwą elektrolitu redox (rys. 186) [779]. Barwnikowe ogniwo słoneczne DSSC składa się z 5 elementów (rys. 186) [779]:

- mechanicznego podłoża pokrytego warstwą przezroczystych przewodzących tlenków TCO (j. ang.: *transparent conductive oxide*),
- powierzchniowej folii półprzewodnika, np.  $\text{TiO}_2$ ,
- sensybilizatora zaabsorbowanego na powierzchni półprzewodnika,
- elektrolitu zawierającego przenośnik redox,
- przeciwelektrody zdolnej do regenerowania przenośnika redox, jak np. platyna.

Przebieg zjawisk zachodzących w barwnikowym ogniwie słonecznym DSSC zależy od materiałów z jakich jest wykonane. Główną częścią ogniwa barwnikowego jest półprzewodnik.



**Rysunek 186.** Schemat budowy barwnikowego ogniwa słonecznego DSSC [779]

Ze względu na niski koszt, dostępność oraz nietoksyczność jako półprzewodnik stosuje się dwutlenek tytanu, którego cienka warstwa ma budowę nanokrystaliczną. Z tego względu inną nazwą ogniw barwnikowych są nanokrystaliczne ogniwa słoneczne. Cienka warstwa dwutlenku tytanu  $\text{TiO}_2$  jest nanoszona metodą sitodruku i natryskiwania, a następnie jest wygrzewana w różnej temperaturze. Warstwa dwutlenku tytanu nie pochłania światła widzialnego, wobec czego stanowi nośnik dla cząsteczek barwnika organicznego, zaabsorbowanych na powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Jako pierwszy barwnik został użyty zespół Ruthenium np.  $[\text{Ru}(4,4'\text{-dicarboxy-2,2'\text{-bipyridine ligand}})_3]$ , który w dalszym ciągu jest wykorzystywany [779]. Światło widzialne padające na ogniwo słoneczne wzbudza cząsteczki barwnika do wyższego stanu elektronowego. Wzbudzony elektron przechodzi do pasma przewodnictwa tlenku tytanu i dalej wędruje do elektrody, zaś cząsteczka barwnika odzyskuje elektron pobierając go z przeciwelektrody za pośrednictwem odpowiedniego elektrolitu redox, którym jest nasycana warstwa dwutlenku tytanu  $\text{TiO}_2$ , zapewniając przebieg reakcji redox. Jako główną parę redox stosuje się trójjodek/jod. Warstwy przewodzące w postaci elektrody i przeciwelektrody są ważnym składnikiem ogniw barwnikowych. Zadaniem przeciwelektrody jest gromadzenie elektronów napływających z zewnętrznego prądu oraz katalizowanie redukcji jonów trójjodku. Najczęściej stosowanym materiałem na przeciwelektrodę jest platyna. Pomimo tego, że platyna ma wysoką aktywność katalityczną, jej niedobór w zasobach, wysoki koszt oraz możliwość korozji przez roztwór trójjodku wstrzymują jej wykorzystywanie na dużą skalę w przyszłości [780]. Z tego względu poszukuje się alternatywnych materiałów, które charakteryzują się elektrochemiczną aktywnością oraz chemiczną stabilnością. Do tej pory jako przeciwelektroda zostały użyte: platyna, węgiel, przewodzące materiały polimerowe,  $\text{CoS}$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  i  $\text{WC}$  [780,781]. Niedrogie oraz dostępne materiały węglowe jak czarny węgiel, grafit, nanorurki węglowe [778], fullereny oraz węgiel porowaty są alternatywnymi materiałami dla platyny ze względu na ich wysoką odporność korozyjną, wysoką reaktywność dla redukcji trójjodku oraz niski koszt [780-786]. Pomimo tego, że wady w aktywności katalitycznej w porównaniu do platyny mogą być rekompensowane wzrastającą powierzchnią aktywną warstwy katalitycznej z wykorzystaniem porowatej struktury, sprawność konwersji jest wciąż mniejsza niż dla przeciwelektrod opartych na platynie [780]. Perspektywy do zastosowania węgla jako przeciwelektrody daje formowanie wysokiej jakości taśm węglowych na podłożu. Z tego względu opracowano kilka metod takich jak: nadruk pasty węglowej zawierającej grafit i/lub czarny węgiel lub nanoszenie



za pomocą specjalnej listwy zgarniającej wykorzystującej układ koloidalny  $\text{TiO}_2$  jako łączące spoiwo. Materiały węglowe (nanorurki, grafen, grafit ekspandowany) w warstwie przewodzącej mogą być nanoszone na warstwę przezroczystych tlenków przewodzących TCOs (j. ang.: *transparent conductive oxides*) metodą rozpylania oraz wirową, natomiast platyna – metodą sitodruku oraz fizycznego osadzania z fazy gazowej PVD. Materiały węglowe można również nanosić bezpośrednio na podłoże, tak by pełniły rolę transparentnej warstwy przewodzącej. Wymienione materiały węglowe mają zbliżony skład chemiczny (ok. 100% C), ale są znacząco różnicowane pod względem struktury. Grafen złożony jest z pojedynczych płaskich warstw węglowych (grafenowych), nanorurki węglowe składają się z pojedynczej lub wielu (nawet kilkuset) współosiowo zwiniętych płaszczyzn węglowych. Grafit ekspandowany powstaje w wyniku interkalacji sieci krystalicznej grafitu atomami innego pierwiastka, a następnie eksfoliacji, w następstwie czego tworzą się nanoagregacje grafenowe. W związku z tym, że zastosowane materiały węglowe oraz tlenek tytanu składają się z nanometrycznych jednostek strukturalnych lub pojedynczych warstw węglowych barwnikowe ogniwa słoneczne DSSC są ogniwami nanokrystalicznymi.

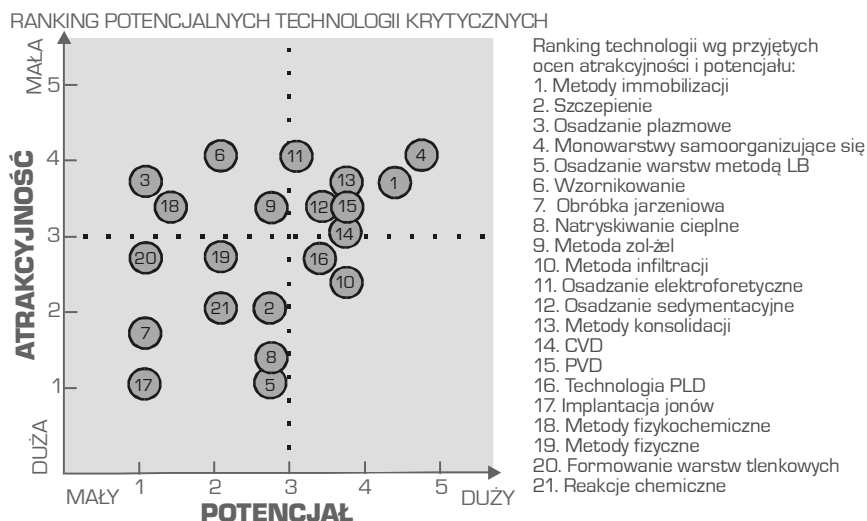
W standardowym procesie wytwarzania barwnikowych ogniw słonecznych DSSC buduje się je na przewodzącym podłożu szklanym, które zapewnia najwyższe zanotowane sprawności konwersji energii, jednak wykazuje ono wady związane zwłaszcza z produkcją przemysłową na wielką skalę [787]. Podejmuje się zatem działania, w celu zastąpienia szkła innymi materiałami takimi jak: lekkie i elastyczne folie z materiałów polimerowych PET/ITO Poli(tereftalan etylenu)/Indium Tin Oxide [781,788], metale [787], stale [789-791], papier [792] lub tytan [793,794], co może obniżyć koszty, jako że podłoże szklane stanowi 15-20% ceny całego ogniwa słonecznego [795]. Cena podłoża PET/ITO w ciągu ostatnich 10 lat wzrosła o 250%, przez co stało się drogim materiałem w produkcji ogniw słonecznych [791]. Elastyczność podłoża jest również ważnym aspektem w wysokowydajnej przemysłowej produkcji roll-to-roll. Lepsza konduktywność metali obniża rezystancję szeregową ogniw, co zwiększa ich ogólną sprawność, szczególnie w przypadku większych powierzchni. Zastąpienie podłoża PET/ITO materiałem nie wykazującym kruchości, jak np. metalem, zwiększa długoterminową wydajność ogniw przez zmniejszenie ryzyka przecieków elektrolitu i zanieczyszczenia materiału przez możliwe pęknięcia w podłożu, jak to ma miejsce w przypadku szkła. Zainteresowanie podłożami metalowymi jest znacznie mniejsze w porównaniu do wykonywanych z materiałów polimerowych. Ogniwa ze stali oraz folia niklowa stabilizowana w zawierającym

jodynę elektrolicie uzyskała sprawność konwersji energii 5%. Wykorzystanie stali jako podłoża ogniwa barwnikowego jest rozwiązaniem nowym, gdyż pierwsze wysoko sprawnościowe elastyczne ogniwa barwnikowe na podłożu ze stali nierdzewnej zaprezentowano w 2006 roku i dało to możliwości zastosowania wysokiej temperatury spiekania [790]. Jodyna, która jest podstawowym składnikiem elektrolitu wykazuje własności korozyjne oraz jest chemicznie agresywna. Z tego względu niezbędne są testy stabilności materiału w jodynowym elektrolicie. Folie miedziane oraz aluminiowe rozpuszczają się w elektrolicie w wyniku redukcji kompleksu trójjodku. Arkusze ze stali nierdzewnej oraz niklowe mają natomiast dobrą stabilność w roztworze elektrolitu. Taśmy polistyrenowe słabo rozpuszczają się w roztworze elektrolitu w temperaturze otoczenia, natomiast podłoża z poliestru (OHP) oraz ITO-PEN nie wykazują żadnych zmian zarówno w temperaturze otoczenia jak i 60°C [796]. Barwnikowe ogniwa słoneczne na podłożu papierowym [792], znacznie tańszym w porównaniu do innych podłoży mogą przynieść znaczące korzyści w masowej produkcji roll-to-roll. Do ochrony ogniw słonecznych na podłożu papierowym przed wpływem wilgoci wykorzystywana jest laminacja, która jest powszechnie stosowaną technologią w przemyśle papierniczym.

Wielowarstwowe materiały kompozytowe złożone z warstwy aktywnej fotowoltaicznie, warstw ochronnych i elektrodowych, zawierających nanorurki węglowe, grafen lub grafit ekspandowany, nanoszonych na podłoża metalowe (stal i tytan), ceramiczne, polimerowe lub szkło, znajdują szerokie zastosowanie w systemach fotowoltaicznych zintegrowanych z budownictwem (BIPV). Zintegrowanie systemów fotowoltaicznych z budynkiem umożliwia zredukowanie kosztów instalacji oraz zoptymalizowanie wykorzystywanej przestrzeni. Przewiduje się również możliwość zastosowania fotowoltaicznych materiałów kompozytowych w motoryzacji jako AuIPVCs (j. ang.: *automotive integrated photovoltaic composites*) oraz w przemyśle lotniczym i kosmicznym jako AeIPVCs (j. ang.: *aerospace integrated photovoltaic composites*) oraz w budownictwie, jako BIPVCs (j. ang.: *building integrated photovoltaic composites*). Rozwój energetyki odnawialnej ma istotne znaczenie dla realizacji podstawowych celów polityki energetycznej, a wykorzystanie tych źródeł niesie za sobą większy stopień uniezależnienia się od dostaw energii z importu. Energetyka odnawialna umożliwia podniesienie lokalnego bezpieczeństwa energetycznego oraz zmniejszenie strat przesyłowych. Produkcja energii ze źródeł odnawialnych zapewnia pozytywne efekty ekologiczne. Nanokrystaliczne ogniwa fotowoltaiczne stanowią atrakcyjny i nowoczesny kierunek rozwoju fotowoltaiki, a w szczególności wykorzystanie w ich strukturze materiałów węglowych.

## 6.12. Struktura i własności powierzchni implantów i biomateriałów stosowanych w medycynie oraz w inżynierii stomatologicznej

Metody inżynierii powierzchni, w tym zwłaszcza metody fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej, odpowiednio PVD i CVD, a także powłoki diamentopodobne DLC oraz inne znalazły szerokie zastosowanie w procesie wytwarzania **implantów**, zwłaszcza metalowych oraz biomateriałów (rys. 187).



**Rysunek 187.** Analiza wzajemnych zależności wybranych technologii obróbki powierzchniowej biomateriałów i implantów ze względu na ich potencjał i atrakcyjność [20]

Współczesne zainteresowanie biomateriałami wynika ze skupienia się na jednym z najważniejszych celów rozwojowych, jakim jest ogólnie rozumiana poprawa jakości życia, a w tym szczególnie ochrona zdrowia i wydłużenie życia człowieka [797-808]. Biomateriałem określa się substancję sztuczną, zarówno syntetyczną, jak i pochodzenia naturalnego, mającą za zadanie uzupełnienie lub zastąpienie tkanek, narządów lub ich części i pełnienie ich funkcji, w celu poprawy komfortu życia lub jego przedłużenia. Ze względu na wykonywane funkcje wśród biomateriałów wyróżnia się [808-812] implanty biostatyczne, bioestetyczne i biomechaniczne, materiały do zespolenia tkanek (np. nici chirurgiczne, kleje do tkanek, cementy kostne), sztuczne narządy i ich części, błony półprzepuszczalne i inne (m.in. oczne soczewki kontaktowe). Dla zastosowania w ciele ludzkim od biomateriałów wymaga się wysokiej biotolerancji i odporności korozyjnej oraz własności fizycznych i chemicznych jak najbardziej

zbliżonych do własności żywych tkanek, biokompatybilności, braku toksyczności, alergizowania, mutagenności oraz kancerogenności, a także obojętności chemicznej i immunologicznej w stosunku do żywych tkanek. Biomateriałom stawia się także wymagania dotyczące własności technologicznych, mechanicznych (wytrzymałość, sprężystość, wytrzymałość zmęczeniowa, stabilność wymiarowa, obrabialność), trybologicznych (odporność na zużycie, współczynnik tarcia), fizycznych (gęstość, lepkość, przewodność cieplna i elektryczna, własności magnetyczne) oraz ceny. Z punktu widzenia biokompatybilności biomateriałów i implantów bardzo istotne są wymagania dotyczące stanu powierzchni (odporność korozyjna, morfologia powierzchni) oraz możliwości jego kształtowania metodami inżynierii powierzchni. Do pożądaných własności powierzchni należą m.in. zapewnienie biokompatybilności i odpowiednich własności chemicznych, fizycznych oraz mechanicznych., zwiększenie biotolerancji i odporności korozyjnej, własności adhezyjnych, antibakteryjnych i antykancerogennych, umożliwienie aplikacji leków oraz stymulacji regeneracji tkanek. Własności powierzchni implantów, w tym powierzchniowe zdefektowanie sieci krystalicznej lub jej amorficzność i związane z tym zmiany wartości sił adhezji, chropowatości powierzchni, zwilżalności, krystaliczności, dyfuzji powierzchniowej oraz topografii, energii powierzchniowej, tekstura, domenowość, gradientowość, wpływają na reakcje biomateriału z otaczającym go środowiskiem biologicznym. Stąd kształtowanie powierzchni biomateriałów jest zagadnieniem niezwykle istotnym z punktu widzenia klinicznego, terapeutycznego oraz rekonwalescencji pacjentów, oraz stanowi ważne zadanie inżynierii powierzchni dla sprostania wymogom medycznym.

Współczesne biomateriały są wynikiem współpracy medycyny oraz biologii, chemii i inżynierii materiałowej, dzięki czemu możliwe jest ich dostosowanie pod względem funkcji i własności do uszkodzonego miejsca organizmu ludzkiego, w wyniku czego obecnie medycyna dysponuje bardzo szeroką gamą tych materiałów o bardzo zróżnicowanych własnościach i możliwościach aplikacyjnych [797-814]. Biomateriały inżynierskie (sztuczne) są wytwarzane na drodze typowych procesów technologicznych [797-814]. O ile do końca lat 70. XX wieku największym zainteresowaniem w medycynie cieszyły się materiały metalowe i ich stopy (stałe austenityczne, stopy na osnowie kobaltu, tytan i jego stopy, stopy z pamięcią kształtu), o tyle w kolejnym okresie obserwuje się wzrost trendu zastosowań materiałów ceramicznych (bioceramika resorbowalna w organizmie, z kontrolowaną reaktywnością, obojętna, kompozyty bioceramiczne), polimerowych syntetycznych (biostabilnych, biodegradowalnych) i naturalnych (proteiny, polisacharydy), kompozytów polimerowych oraz materiałów węglowych.

Biomateriałami naturalnymi są głównie biopolimery i małowczątkowe związki organiczne i nieorganiczne.

Typowym przedstawicielem biomateriałów metalicznych są austenityczne stale kwasoodporne (Cr-Ni-Mo) wytwarzane w postaci blach, prętów i różnego rodzaju profili specjalnych, z których wykonuje się igły śródszpikowe, płytki kostne, śruby, nakrętki, groty i druty kostne, igły o różnym kształcie, rzadziej endoprotezy i niektóre ich elementy, stenty oraz wykorzystuje przy wytwarzaniu instrumentarium medycznego. Stopy kobaltu stosowane są głównie na endoprotezy stawowe, a także na płytki, wkłady kostne, druty i elementy kształtowe do zespołów dociskowych kości oraz implanty dentystryczne. Tytan i jego stopy znalazły zastosowanie w chirurgii kostnej m.in. do wytwarzania elementów rekonstrukcyjnych, do zespalania odłamów kostnych, jako wszczepy protetyczne i endoprotezy stawów, elementy sztucznego serca, narzędzia chirurgiczne, elementy urządzeń medycznych [797-812] i w implantologii stomatologicznej. Najnowszy kierunek zastosowań biomateriałów na bazie tytanu dotyczy struktur porowatych [797,808-812,815], umożliwiających szybkie i zarazem głębokie narastanie tkanki kostnej. Stopy z pamięcią kształtu Fe-Cr-Ni stosowane są na krótkookresowe implanty w chirurgii i ortopedii, stopy Ti-Al – na implanty długookresowe, stopy NiTi – do produkcji klamer ortopedycznych, stentów, stabilizatorów, drutów łukowych stosowanych w ortodoncji, płytek zespołów dociskowych, tulei dystansowych, na elementy konstrukcyjne sztucznego serca i pomp do dializy [8,807-812]. Stopy na bazie złota, srebra, palladu oraz stopy metali z rutenem są stosowane w stomatologii m.in. na korony, mosty, protezy szkieletowe, wkłady wielopowierzchniowe, i wypełnienia. Do biomateriałów ceramicznych implantacyjnych zaliczają się fosforany wapnia, ceramika tlenkowa i węglowa oraz bioaktywne szkła i materiały szkło-ceramiczne, w porównaniu z biomateriałami metalicznymi charakteryzujące się większą wytrzymałością na ściskanie i na ścieranie, większą odpornością na korozję oraz większą biotolerancją w środowisku tkankowym, a jej porowatość umożliwia wrastanie tkanek [805,808-812,816]. Materiały bioceramiczne mogą być obojętne (ceramika korundowa, ceramika cyrkonowa, węgiel), wykazywać kontrolowaną reaktywność powierzchniową (hydroksyapatyt-HAp, bioszkła, szkło-ceramika) lub być resorbowane w tkankach (dwuortofosforan trójwapnia – TCP, gips, aragonit, niektóre bioszkła, niektóre tworzywa szkło-ceramiczne). Są stosowane na implanty dentystryczne, elementy endoprotez stawu biodrowego, sztuczne organy wewnętrzne, implantowane struktury trójwymiarowe dla inżynierii tkankowej oraz substancje farmakologicznie czynne [803,804,809-812,817].

Polimery biomedyczne obejmują polimery pochodzenia naturalnego (proteiny-kolagen, soja, fibrynogen oraz polisacharydy-celuloza, kwas alginowy, alginiany, chityna, chitozan i kwas hialuronowy) oraz polimery syntetyczne (polimery niedegradowalne oraz polimery bioresorbowalne i biodegradowalne) [803,809-812,818]. Materiały te znajdują zastosowanie jako skóra zastępcza, do korekty tkanek miękkich, w plastyce rogówki, moczowodów (głównie kolagen), dla dostarczania energii dla reakcji komórkowych oraz zapewnieniu sztywności i wytrzymałości mechanicznej ścianom komórek, jako kleje do narządów mięsaszowych, zespoń nerwów, przełyku, żołądka, do sklejania wszczepów skóry z podłożem, modyfikowania chemicznego nici, zespalania tkanek lub też do uszczelniania syntetycznych protez naczyniowych (polisacharydy) [803,804,809-812,817]. Niedegradowalne polimery biomedyczne są najczęściej stosowane na protezy, np. sutka, małych stawów (silikony), protezy naczyniowe i nici chirurgiczne (politetrafluoroetylen), elementy sztucznego serca, protezy naczyń krwionośnych o małym przekroju (poliuretany), do protezowania ubytków chrząstki i kości w rekonstrukcji twarzy, protezy stawów, cewniki, siatki stosowane w dużych przepuklinach (polietylen), nici chirurgiczne, siatki (poliamidy i polipropylen), protezy naczyniowe, protezy ścięgien i powięzi, nici chirurgiczne (politereftalan etylenu) oraz części protez dużych stawów, uzupełnienia ubytków kości czaszki, soczewki wewnątrzgałkowe (polimetakrylan metylu) [803,804,809-812].

Polimery bioresorbowalne i biodegradowalne, do których należą polilaktyd (PLA), poliglikolid (PGA), polilaktyd glikolid (PLGA), poli(kaprolakton), poli(dioksan), węglan trójmetylenowy, poli( $\beta$ -hydroksymaślan), poli(g-etyloglutaminian), poli(DTH iminowęglan), poli(biofenol Aiminowęglan), poli(ortoester), poli(cyjanoakrylan), poli(fosfazen), w środowisku biologicznym ulegając stopniowej resorpcji, degradują się do nieszkodliwych produktów ubocznych [803,804,809-812,819]. Znajdują one zastosowanie na porowate rusztowania, implanty o podwyższonych własnościach mechanicznych, katalizatory, rekonstrukcje złamań oczodołów, nośniki leków. Materiały kompozytowe w całości ulegające rozpadowi, przy czym matryca polimerowa ulega szybszej degradacji niż faza wzmacniająca i kompozyty resorbowalno-resorbowalne (PGA/PLA, PLLA/P(L/DL)LA) są szeroko stosowane w przypadkach ubytków oraz złamań kostnych [814,817]. Dla uniknięcia uszkodzenia fazy wzmacniającej kompozytu przez osnowę, włókna lub cząstki pokrywane są cienkimi powłokami lub przez zastosowanie stabilnych polimerów w postaci włókien, siatki, tkaniny, lub wiskerów, stanowiących miejsca rozpoczęcia odbudowy w uszkodzonych miejscach organizmu [814,820,821].

Biomateriały węglowe obejmują włókna węglowe, węgiel szklisty, powłoki pirolityczne oraz kompozyty krystaliczne lub amorficzne [804,808-812]. Niektóre odmiany węgla wykazują ponadto działanie zbliżone do leków i nie będą tu omówione. W medycynie znajduje zastosowanie węgiel chemicznie obojętny (tzw. inertny) węgiel pirolityczny LTIC (j. ang.: *low temperature isotropic carbon*), węgiel ultraizotropowy ULTIC (j. ang.: *ultra low temperature isotropic carbon*), węgiel fizycznie nanoszony z fazy gazowej PVDC (j. ang.: *physical vapour deposited carbon*) oraz węgiel diamentopodobny DLC (j. ang.: *diamond like carbon*) [804,808-812,822], najczęściej w postaci biozgodnych i odpornych na ścieranie warstw i pokryć, które nanoszone są na powierzchnie implantów metalicznych i polimerowych, do zastosowań kardiologicznych, o powierzchni charakteryzującej się nietrombogennością. Węgiel szklisty i szkłopodobny nie powoduje stanów zapalnych w tkance przyległej do implantu, ani reakcji ciała okołooobcego i dlatego znalazł zastosowanie w stomatologii, ortopedii, kardiologii, okulistyce, na zastawki serca, elementy elektrodowe rozruszników serca, elementów kontaktujących się z krwią, a także jako substytuty tkanek kostnych [804,808-812,823]. Włókna węglowe mogą być stosowane w różnych postaciach geometrycznych, takich jak: rowing, tkaniny, maty, w postaci ciętej (włókna krótkie) oraz układów hybrydowych z innymi typami włókien, w kompozytach o osnowie polimerowej, a ostatnio także w materiałach kompozytowych węgiel-węgiel, stosowane są jako łączniki, płytki i śruby w osteosyntezie, a także jako protezy więzadeł lub ścięgien, do rekonstrukcji okołostawowych, do szycia tkanek miękkich, uszkodzeń ścięgna Achillesa oraz zespolenia żuchwy [804,808-812,824,825]. Nanostrukturalne odmiany węgla (nanorurki i fullereny) dają perspektywę zastosowań jako sztuczne komórki, wprowadzone do krwioobrotu pacjenta w celu transportowania tlenu, do niszczenia komórek nowotworowych i usuwania złogów miażdżycowych [804,808-812,824,825].

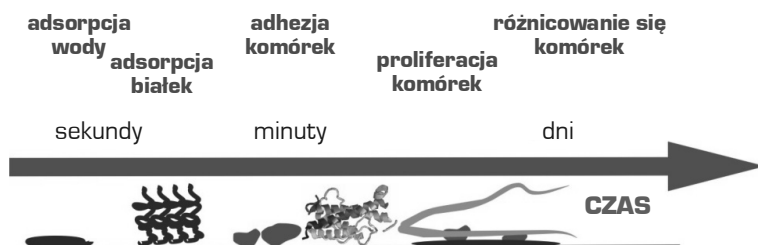
Zastosowanie biomateriałów najczęściej wymaga odpowiedniego ukształtowania ich powierzchni, ukierunkowanego na pożądany sposób zachowania się komórek żywych po implantacji, wspomagający osiadanie komórek, ich namnażanie i w konsekwencji odbudowę uszkodzonej tkanki. Natura procesów na granicy biomateriałów a tkanek żywych po implantacji wiąże się w pierwszej kolejności ze zwilżaniem powierzchni biomateriału wodą (preadsorpcja) i z kolei z adsorpcją białek na powierzchni biomateriału [814,826], stanowiąc warunek nieodwracalny i konieczny do wytworzenia wiązań pomiędzy receptorami błonowymi komórkami, a powierzchnią materiału. Wynikiem tych zjawisk jest proliferacja, migracja, różnicowanie się komórek, a w skrajnych przypadkach reakcji toksycznych nawet ich obumierania

(rys. 188). Strefa odpowiednio ukształtowanej powierzchni biomateriałów o możliwie najmniejszej grubości 0,1-1 nm, choć w praktyce wynosi to 2,5-5 nm [814,827], nie wpływa na własności mechaniczne i użytkowe całego materiału [828], a przy tym nie ulega rozwarstwieniu ani pękaniu oraz szczelnie i w trwały sposób pokrywa powierzchnię lub stanowi warstwę wierzchnią biomateriału [814,826], pomimo zachodzących w niej zjawisk dyfuzji jonów, molekuł i rodników do wnętrza materiału oraz zmian orientacji łańcuchów w polimerach i biomolekułach [829,830], co może destabilizować jej strukturę. Kształtowanie powierzchni biomateriałów obejmuje metody:

- fizykochemiczne, zapewniające zmiany tekstury, chropowatości, zwilżalności lub energii powierzchniowej (osadzanie, powlekanie, szczepianie) [814,826],
- chemiczne, obejmujące zmiany strukturalne powierzchni (trawienie, szczepianie, reakcje chemiczne na powierzchni),
- biologiczne, polegające na immobilizacji biomolekuł na powierzchni (w tym celu stosuje się polisacharydy np: alginiany, hiauroniany lub proteiny-fibryna, kolagen) lub na szczepianiu wybranych elementów białkowych bądź samych aminokwasów (morwy RGD, glicyna, alanina) [831].

Kształtowanie struktury powierzchni biomateriałów w zastosowaniu na implanty może być dokonywane typowymi i wcześniej opisanymi metodami inżynierii powierzchni, w tym przez:

- plazmową obróbkę cieplno-chemiczną stali i stopów tytanu i nasycenie wierzchniej warstwy biomateriału azotem, węglem i tlenem [797,832-839], a zwłaszcza pokrywanie warstwą azotku tytanu, która odznacza się dużą biogodnością w kontakcie z implantami kostnymi oraz z krwią,
- metodę galwaniczną zwaną galwanoforing (z wykorzystaniem nietoksycznych kąpieli siarczanowych) pozwalającej uzyskać czyste złoto (99,99%) do wykonywania precyzyjnych



**Rysunek 188.** Schemat zjawisk zachodzących na granicy faz: komórka-powierzchnia biomateriału [814]



stomatologicznych uzupełnień protetycznych, jako materiał najbardziej biokompatybilny, mający działanie oligodynamiczne, dobrą odporność korozyjną oraz wysoką podatność technologiczną [840,841], który znalazł zastosowanie przede wszystkim w uzupełnieniach inlay-onlay, na korony licowane porcelaną na zęby przednie i boczne, mosty, korony teleskopowe,

- natryskiwanie cieplne wytwarzania powłok hydroksyapatytu na tytanowych implantach kostnych, z tworzeniem się fosforu tytanu zapewniającego dobrą przyczepność powłoki [797], stosowanych na bezcementowe endoprotezy stawu biodrowego oraz sztuczne korzenie zębów,
- chemiczne oraz fizyczne osadzanie powłok na implantach z fazy gazowej CVD (j. ang.: *chemical vapour deposition*) oraz PVD ((j. ang.: *physical vapour deposition*) [8,397,826, 841-852],
- implantowanie jonów metali i niemetalu, mieszanie jonowe i stopowanie jonowe w celu podwyższenia odporności biomateriałów na zużycie ściernie, korozyjne i bioaktywność [853],
- technologię wytwarzania cienkich powłok nanokrystalicznych węgla diamentopodobnego DLC oraz warstw kompozytowych na biomateriałach przy użyciu lasera PLD ((j. ang.: *pulsed laser deposition*),
- metody hybrydowe polegające na łączeniu różnych obróbek powierzchniowych biomateriałów, tj. natryskiwania cieplnego hydroksyapatytu z obróbką cieplną, azotowanie lub węglazotowanie plazmowe z metodą PLD, chemiczne, autokataliczne nanoszenie powłok z obróbką plazmową,
- metodę zol-żel w reakcjach nieorganicznych (szklistych i ceramicznych) oraz nieorganiczno-organicznych (hybrydowych) polimerów i nanokompozytów, które mogą być otrzymywane nie tylko w postaci powłok, lecz także w postaci materiałów objętościowych, monolitów, nanocząstek lub włókien [797,800,826], a dzięki enkapsulacji w żelach krzemionkowych związki o znaczeniu biologicznym uzyskują unikatowe własności, takie jak większa odporność mechaniczna czy też podwyższona odporność na degradację biologiczną i chemiczną, zachowując przy tym własności spektroskopowe i aktywność biologiczną, co umożliwia ich zastosowanie na biosensory, hydroksyapatytowe powłoki o dużej biotolerancji: amorficzne i krystaliczne, katalizatory, systemy kontrolowanego uwalniania leków oraz narzędzia diagnostyczne,

- metody fizykochemiczne wytwarzanie na powierzchni implantów warstw wapniowych, które reagują z macierzą tkanki kostnej wzmacniając połączenie implant–kość [797], polerowanie ręczne, polerowanie elektrolityczne, utlenianie jarzeniowe, szlifowanie, piaskowanie lub też rowkowanie, fotolitografię, teksturowanie laserowe, oddziaływanie promieniowaniem rentgenowskim lub wiązką elektronów [797,854,855].
- trawienie elektrochemiczne w celu usunięcia powierzchniowej warstwy metalu lub oczyszczanie powierzchni przedmiotów metalowych z produktów korozji, tlenków, zgorzeliny połączone z pasywacją powierzchni biomateriału [841] dla utworzenia porowatych powierzchni implantów uzyskujących lepsze połączenie z żywą tkanką, np. stopy tytanu, porowaty krzem,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,
- anodowanie dla wytwarzania warstw pasywnych, najczęściej tlenkowych, na powierzchni biomateriałów metalicznych (np. stali austenitycznej Cr-Ni-Mo, stopów Ti-Ni, Co-Cr-Mo oraz Ti) [813,826,841,856-861],
- powstawanie warstwy tlenkowej biomateriałach tytanowych, podnoszącej biogodność implantów i obniżającej aktywację reakcji zapalnych w strefie kontaktu materiał–komórki/tkanki [797,862], w warunkach biologicznych z wbudowującymi się w pierwiastkami z otaczających płynów, komórek i tkanek, tj. Ca, P, S, co umożliwia wytworzenie silnych połączeń pomiędzy materiałem implantowanym endoprotez i wszczepów kostnych a tkanką,
- metody wytwarzania materiałów gradientowych – FGMs (j. ang.: *functionally gradient materials*), infiltracji, ceramiki z gradientem porowatości do wytwarzania implantów ortopedycznych w chirurgii kostnej, w tym w układzie hydroksyapatyt/tytan [8,863-865], osadzania elektroforetycznego pozwalającego na wytworzenie jednorodnej powłoki, zazwyczaj ceramicznej, ale także bioaktywnych zazwyczaj na stopach tytanu oraz metodą sedymentacyjną,
- konsolidację proszków metodami metalurgii proszków lub konsolidacji tlenkowych materiałów magnetycznych materiałami polimerowymi lub niskotopliwymi metalami, np. cynkiem, do formowania jednostkowych implantów.

Wśród dedykowanych metod obróbki powierzchniowej biomateriałów należy wyróżnić immobilizację bioaktywnych molekuł na powierzchniach biomateriałów, polegającą na:

- adsorpcji fizycznej,

- pułapkowaniu, zwanym również mikrokapsulkowaniem [814,866-868] do czasu, kiedy znajdzie się w korzystniejszych warunkach środowiska (odpowiednia temperatura, pH) i ulegnie desorpcji [869],
- metodzie chemicznej prowadzącej do powstawania wiązań chemicznych, jeśli skutek ma być długotrwały np. uwalnianie antybiotyku, modyfikacja powierzchni polimeru biodegradowalnego (zwilżalność, energia powierzchniowa) lub regulacja procesów biodegradacji [814,866-868].

Metody szepiania radiacyjnego, promieniowaniem nadfioletowym, fotoszczepiania i z użyciem wysokoenergetycznej wiązki elektronowej polegają na przyłączaniu reaktywnych grup takich jak:  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$  lub molekuł do powierzchni hydrofobowych lub powierzchni o wyjściowym charakterze obojętnym [814,826,870,871] wskutek zniszczenia wiązań chemicznych w warstwie wierzchniej materiału i reakcji miejsc aktywnych na działanie monomerów aktywowanych przez obecne w atmosferze reakcyjnej pierwiastki, rodniki lub nadtlenki wytworzone w procesie promieniowania [814,826,870,871]. Metody plazmowe uważane za najbardziej efektywne, przy niskim ciśnieniu gazów ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ;  $NH_3$ ) dyfundujących w cienkiej warstwie wierzchniej materiałów, umożliwiają uzyskanie na powierzchni jednorodnej warstwy aktywnych grup funkcyjnych [872] lub mieszaninę cząstek lub polimerów, a także osadzanie warstw ochronnych lub poprawiających adhezję i podnoszących biogodność.

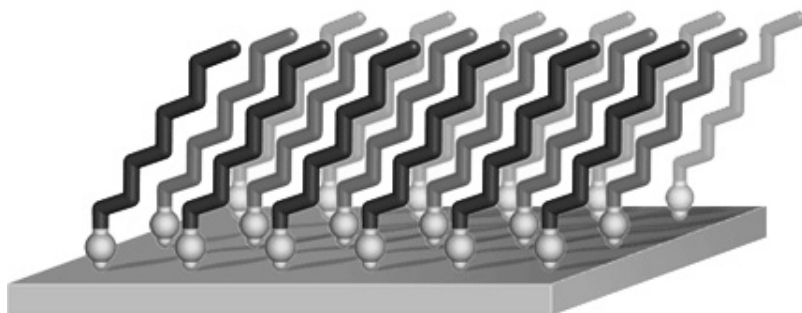
Osadzanie warstw metodą LB (Langmuira-Blodgetta) polega na zastosowaniu surfaktantów o biegunowym rozmieszczeniu ładunków elektrycznych, przez zanurzenie obrabianego elementu w roztworze i osadzanie się filmu fosfolipidowego i następną wewnętrzną polimeryzację tuż po uformowaniu powłoki [826,873-875], co umożliwia jednorodne ułożenie cząstek na powierzchni wody.

W warstwach samoorganizujących się SAM (j. ang.: *self-assembled monolayer*) alkanotioli, n-alkilosilanów na powierzchni biomateriałów metalicznych, grupy SH lub SiH łatwo oddziałują z powierzchnią metalu, tworząc trwałe wiązanie chemiczne, gdy druga grupa funkcyjna znajdująca się na przeciwnym końcu łańcucha węglowego może być wykorzystywana do przyłączania innych molekuł [826,876-881]. Zasada osadzania warstw samoorganizujących się SAMs jest podobna do osadzania filmów LB, chociaż powstający film warstw samoorganizujących się SAMs jest przytwierdzony do podłoża przez kowalencyjne wiązania chemiczne (rys. 189), a dodatkowo jest stabilizowany przez wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe i wiązania van der Waalsa pomiędzy łańcuchami [814,826,877-881]

Najlepszą stabilizację struktury SAMs uzyskuje się przy łańcuchach węglowodorowych nie dłuższych niż 24 grupy CH, a taką strukturę monowarstwy określa się jako quasikrystaliczną. Jest ona zdolna do pułapkowania, sieciowania innych molekuł, takich jak białka lub elementy nukleotydów [814,826,877-881].

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 do pokrywania niektórych implantów, pomimo że częściej są wykorzystywane 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 kolagenem lub polimerami biodegradowalnymi, także mogą być nanoszone metodą CVD i PVD, ale głównie napyłania plazmowego oraz elektroforezy, rozpylania jonowego i osadzania elektrochemicznego, na powierzchni 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 **bioceramicznych**, zawierających  $Al_2O_3$ , ale także kompozycje  $CaO-Al_2O_3$ ,  $CaO-TiO_2$ ,  $CaO-ZrO_2$ , nanoszonych na powierzchnie endoprotez ze stopów kobaltu lub tytanu metodami metalurgii proszków, implantacji jonowej lub napyłania plazmowego, kompozytowych, ze szkła i biomateriałów ceramicznych powierzchniowo aktywnych, zawierających  $Na_2O-CaO-SiO_2$  z udziałem



**Rysunek 189.** Schemat monowarstwy prostych cząsteczek organicznych na stałym, płaskim podłożu; przedstawienie podłoża jako idealnie płaskiego jest uproszczeniem, ponieważ w tej skali podłoże powinno być raczej zobrazowane jako zbiór atomów; struktura cząsteczek również jest uproszczona, gdyż pokazano jedynie łańcuch węglowy [882]

$P_2O_5$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$  lub  $Ta_2O_5/TiO_2$ , resorbowanych w sposób kontrolowany przez tkanki, nanoszonych na powierzchnie endoprotez, szklitych, 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 [797-800].

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. 40).

**Tablica 40.** 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
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	
bioszkoło	włókna ze stali austenitycznej, włókna tytanowe
kolagen, polietylen	hydroksyapatyt
poli(metakrylan metylu)	fosforanowo-krzemianowe szkła apatytowe
polimer	szkoło 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

Zagadnienia inżynierii powierzchni odgrywają szczególnie ważną rolę w **inżynierii stomatologicznej**. Celem zastosowania biomateriałów w tym obszarze, jak we wszystkich innych działach medycyny, jest odtworzenie morfologii i funkcji narządów, utraconych w wyniku procesów patologicznych. Szerokie zastosowanie biomateriałów w protetyce stomatologicznej, a zwłaszcza materiałów metalowych i ceramicznych, wynika z możliwości spełnienia przez te materiały wyjątkowych wymagań mechanicznych, związanych z dużymi obciążeniami występującymi w narzędzie żucia. W każdym przypadku zastosowania implantu lub protezy stomatologicznej dochodzi w organizmie ludzkim do reakcji i zjawisk z istoty powierzchniowych, na granicy fazowej implant lub proteza a tkanki żywe. Stąd każdy opis dotyczący możliwości aplikacyjnych stopów metali staje się zagadnieniem inżynierii powierzchni. Dlatego też w dalszej części przedstawiono niektóre informacje ogólne dotyczące zastosowania stopów metali w inżynierii stomatologicznej, zwłaszcza w protetyce. U podstaw znaczenia materiałów metalowych w inżynierii stomatologicznej w kontekście inżynierii powierzchni leży szkodliwe oddziaływanie niektórych z nich w środowisku tkanek i płynów ustrojowych, gdzie wśród rozpoznanych efektów ubocznych i potencjalnego ryzyka można wymienić m.in. reakcje toksyczne i alergiczne oraz oddziaływania rakotwórcze. Bowiem metale, pomimo że występują w organizmach żywych, pełniąc w nich m.in. funkcje budulcowe, stabilizujące struktury biologiczne, regulujące różne mechanizmy komórkowe, wchodząc w układy reakcji red-ox, aktywując enzymy i często będąc uważanymi za pierwiastki niezbędne [883], jak: Fe, Zn, Cu, Ca,

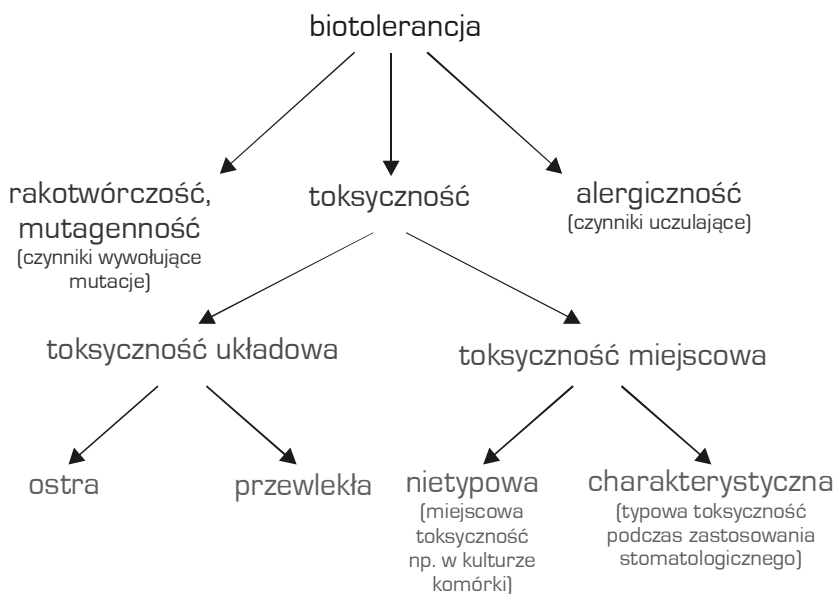
*Tablica 41. Szkodliwe oddziaływanie niektórych metali w środowisku tkanek i płynów ustrojowych [883,887]*

Pierwiastek metalowy	Rozpoznane efekty uboczne			Potencjalne ryzyko		
	reakcje toksyczne	reakcje alergiczne	oddziaływanie rakotwórcze	reakcje toksyczne	reakcje alergiczne	oddziaływanie rakotwórcze
Be				x		x
Cd				x		x
Cr		x			x	x
Ni		x			x	
Co		x			x	
Au		x			x	
Pd		x	?		x	(x)
Hg		x		x	x	
Sn		x			x	
Ag		x			x	
Cu		x			x	

Mg, a w mniejszych stężeniach As, Cr, Co, Mn, Mo, Ni, Se oraz V [884], to występując w nadmiarze zaburzają homeostazę i stają się toksyczne, jak zwłaszcza metale ciężkie [885, 886], w tym także te, które występują w stopach stosowanych obecnie lub dotychczas w stomatologii (tabl. 41) [883,887]. Szkodliwe działanie metali zostało potwierdzone badaniami doświadczalnymi [888-890].

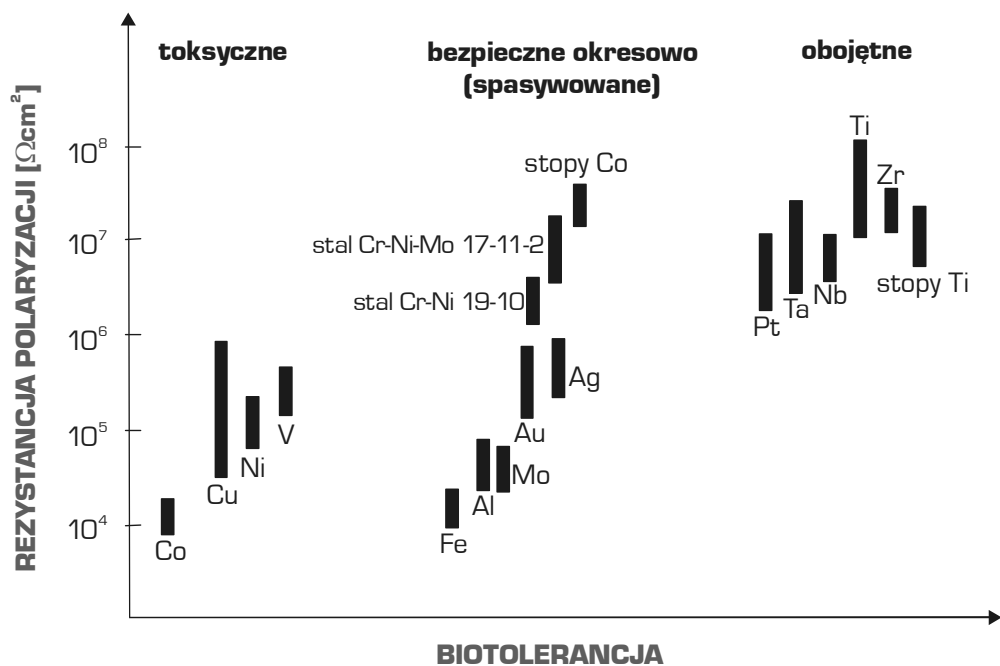
Warunki panujące w jamie ustnej, związane z użytkowaniem protez uzębienia, w tym zwiększenie retencji resztek pokarmowych i powstawanie płytki nazębnej, powodują rozwój patogennej flory bakteryjnej i należą do czynników etiologicznych stanów zapalnych błony śluzowej jamy ustnej i przyzębia [883]. Implanty podlegające korozji, powodują przemieszczanie się metali do organizmu, które wspomagają lub hamują czynność białek enzymatycznych, decydując o procesach metabolicznych i immunologicznych w organizmie, co oczywiście zależy od odporności korozyjnej metali, natomiast tolerancja biologiczna (biotolerancja) (rys. 190) [891], zależy od rozpuszczalności produktów korozji w tkankach (rys. 191) [807, 883].

Żaden ze stosowanych w protetyce stomatologicznej stopów metali nie wykazuje pełnej odporności na korozję, ponieważ warunki panujące w jamie ustnej są silnie korozjogenne, natomiast to szkodliwe działanie nie ma miejsca, dopóki nie nastąpią procesy korozyjne.



**Rysunek 190.** Schemat szkodliwych oddziaływań, których wykluczenie decyduje o biotolerancji (według [891])

Procesom tym towarzyszy przenikanie produktów korozji i jonów metali do otoczenia tkankowego, a jony metali, uwalniane w wyniku korozji z implantów metalowych, gromadzą się w otaczających tkankach, osiągając często bardzo wysokie stężenia (np. w tkankach przylegających bezpośrednio do implantów ze stopów Co, jego stężenie zwiększa się 300-6000 razy) [807]. Jony metali, uwolnione z metalowych protez, przedostają się do przewodu pokarmowego, a następnie gromadzą się w żołądku, wątrobie, śledzionie, nerkach, kościach i błonie śluzowej [883]. Stopień szkodliwego oddziaływania stomatologicznych protez metalowych zależy głównie od stężenia uwolnionych produktów korozji i jonów metali, a także od obecności w jamie ustnej protez z różnych metali i od stopnia toksycznego oddziaływania różnych metali, panującego tam pH, oraz jest wynikiem równoczesnego wprowadzenia do jamy ustnej uzupełnień protetycznych wykonanych z różnych stopów i związanej z tym korozji elektrochemicznej. Pomiędzy znajdującymi się w jamie ustnej uzupełnieniami z różnych metali występują bowiem duże różnice potencjałów, np. między stopami o dużym stężeniu złota a amalgamatem (500 mV) oraz między stopami o niskim stężeniu tego metalu a stopami metali nieszlachetnych (200-600 mV) [883]. Produkty korozji metali w środowisku płynów ustrojowych,



**Rysunek 191.** Wzajemna zależność biotolerancji i odporności korozyjnej w środowisku tkanek i płynów ustrojowych (według [807])



zwłaszcza związki metali rozpuszczalne w wodzie i płynach ustrojowych są silnie toksyczne, w odróżnieniu od nierozpuszczalnych soli metali [884,886]. Po przekroczeniu krytycznego stężenia, różnego dla poszczególnych metali, w organizmie występują reakcje toksyczne oraz alergiczne. Substancje, które uwalniają się w trakcie procesów korozyjnych mogą oddziaływać na komórki z przestrzeni międzykomórkowych lub wnikać do ich wnętrza, a lokalne oddziaływanie jonów metali lub produktów korozji implantu na organizm nazwano **metalozą** [883]. W jamie ustnej w wyniku metalozy w bezpośrednim otoczeniu uzupełnienia protetycznego występują przebarwienia lub plamy rogowacenia białego, a także miejscowe zmiany chorobowe na języku, na błonie śluzowej policzków lub w kątach ust, czemu zwykle towarzyszy ból, pieczenie, zwiększone wydzielanie śliny lub metaliczny smak w ustach [883,892].

Zmiany patomorfologiczne w różnych tkankach lub narządach występują w zależności od rodzaju i stężenia pierwiastków metalowych [883]. Ze względu na brak alternatywnych materiałów, o porównywalnej wytrzymałości mechanicznej i trwałości, pomimo korozji i szkodliwego działania, współczesna stomatologia powszechnie wykorzystuje stopy metali, a poszukiwania nowych gatunków przydatnych do tego celu są stale wykonywane [883]. Nadzwyczaj wysoką odporność na korozję w środowisku tkanek i płynów ustrojowych wykazują stopy tytanu [893], jednofazowe stopy o stężeniu powyżej 75% metali szlachetnych, aczkolwiek i one ulegają korozji [883], wywołując odpowiedź biologiczną ze strony ustroju [894], a w dziąsłach sąsiadujących z metalowymi koronami i wkładami można wykryć jony metali, nawet jony złota [883]. Stopy o niskim stężeniu metali szlachetnych, najczęściej na bazie srebra i palladu oraz miedzi i palladu, wykazują niższą odporność korozyjną. Miedź i cynk, zawsze uważano za metale toksyczne, natomiast toksyczność srebra uzależniano od rodzaju faz występujących w stopie. Pallad, pomimo że tak jak złoto jest metalem mało reaktywnym, jednak w znacznie większym stopniu niż srebro sprzyja ostremu zapaleniu z wytworzeniem silnie unaczynionej tkanki ziarninowej, jak wykazują wyniki badań biologicznych [895]. Stopy Ni-Cr i Co-Cr cechuje najwyższy stopień szkodliwego działania i wykazują one najniższą odporność korozyjną [896], co potwierdzono również wynikami obserwacji klinicznych stanu dziąseł, będących w kontakcie z koronami wykonanymi z tych stopów. Korzystną odporność na korozję wykazują stopy metali nieszlachetnych, jeżeli w środowisku organizmu ludzkiego nastąpi pokrycie powierzchni warstwą pasywną, która nie ulegnie korozji wżerowej, np. stopy Co-Cr-Mo wykazują dobrą tolerancję biologiczną w związku z samopasywacją, czyli z samoistnym powstawaniem warstw pasywnych na ich powierzchni [897,898], decydujących

o przydatności tych materiałów w protetyce stomatologicznej [899,900]. Warstwy pasywne charakteryzują się bowiem małym przewodnictwem jonowym, ograniczonym przewodnictwem elektronów, bardzo niską rozpuszczalnością, wysoką wytrzymałością na ścieranie i wysoką adhezją do podłoża [883]. Czyste metale nie wykazują własności alergizujących, natomiast alergizująco oddziałują ich sole, chociaż alergia kontaktowa ma bezpośredni związek z kontaktem metali z organizmem ludzkim [901]. Za toksyczne są uznawane kobalt, magnez i jego stopy, żelazo, stopy Cu-Al, gdy cynk, srebro, cer, nikiel, związki aluminium i niektóre gatunki stali określono jako średnio toksyczne, natomiast złoto, aluminium, tytan, niektóre stale odporne na korozję, stop Vitalium, uznano za materiały metalowe nietoksyczne [892]. Brak jest natomiast wystarczających dowodów o zagrożeniu rakotwórczym stopami metali stosowanymi w protetyce stomatologicznej, chociaż do grupy podwyższonego ryzyka zaliczane są: beryl, chrom, kobalt, nikiel, arsen oraz kadm (tabl. 41) [884,885,902].

Wyjątkowo niekorzystne środowisko jamy ustnej w jakim znajdują się uzupełnienia protetyczne o silnym oddziaływaniu korozyjnym, przy cyklicznych obciążeniach mechanicznych w warunkach tarcia, dla spełnienia wymagań odnoszących się do estetyki uzupełnień protetycznych, w tym gładkości, połysku i właściwej barwy powoduje, że uzupełnienia protetyczne oprócz wprowadzania coraz to nowszych materiałów wymagają wykorzystania dostępnych technologii inżynierii powierzchni. Służy to wyeliminowaniu lub przynajmniej osłabieniu obserwowanych w jamie ustnej skutków ubocznych, będących reakcją organizmu ludzkiego na zastosowane stopy metali, jak i zmniejszeniu uporczywości tych dolegliwości, jako następstwa korozji, metalozy, alergii, toksyczności i rakotwórczości, w celu zapewnienia możliwie najlepszej biokompatybilności stosowanych materiałów protetycznych. Poprzez utlenianie, azotowanie, implantację jonów (np. krzemu) oraz nanoszenie powłok można bowiem polepszyć własności użytkowe uzupełnień protetycznych [883,893].

Głównym zadaniem powłok ochronnych jest podwyższenie odporności korozyjnej implantów i protez stomatologicznych w stosunku do zapewnianych przez podłoże, jak również zapewnienie bariery dyfuzyjnej od- i dordzeniowej czynników oddziałujących na powłokę, w tym m.in. wody, pary wodnej, elektrolitów, gazów przy wysokiej tolerancji biologicznej [369,903]. Materiały węglowe i wykonane z nich powłoki o dobrej tolerancji biologicznej w środowisku tkankowym [904], a zwłaszcza amorficzny, uwodorniony węgiel (a-C:H) znajduje zastosowanie jako materiał do pokrywania powierzchni, m.in. implantów oraz protez stomatologicznych [905-907]. Wykorzystuje się do tego celu wszystkie dostępne technologie

(porównaj rozdz. 3.7). Elementy metalowych protez stomatologicznych mogą być pokrywane azotkami, w tym tytanu, cyrkonu lub hafnu. Powłoki azotku tytanu, charakteryzują się dużą pasywnością i odpornością korozyjną [883], chociaż zaleca się aby je stosować dla stopów o relatywnie lepszej odporności korozyjnej, o grubości nieprzekraczającej zwykle 2  $\mu\text{m}$ . Powłoki węgla krzemu łączą bardzo dobre własności biologiczne, fizykochemiczne i mechaniczne oraz mają korzystny wpływ na własności trybologiczne i aseptyczne materiałów protetycznych. Powłoki tlenku aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  charakteryzują się dużą biogodnością oraz znaczną odpornością na oddziaływanie śliny oraz płynów tkankowych, wykazując praktycznie niezauważalne zmiany chemiczne. Powłoki tlenku aluminium wykazują dobrą przyczepność do stopów metali, zwłaszcza po dodaniu do nich lantanowców tworzących strukturę perowskitu typu  $\text{ABO}_3$ , gdzie A to np. lantan, a B – jeden z metali przejściowych, np. Cr, Ti. Powłoka tlenku aluminium może stanowić warstwę pośrednią dla napalanej porcelany dzięki swej dobrej przyczepności do metalowego podłoża, a z drugiej strony do warstwy porcelany [883]. Na stopach półszlachetnych lub nieszlachetnych, warstwę tlenkową uzyskuje się przez piaskowanie powierzchni proszkiem tlenku aluminium, który wbijany jest mechanicznie w warstwę wierzchnią stopu, a następnie wyżarzany, by być równie dobrą warstwą pośrednią dla napalanej porcelany. Powłoki wieloskładnikowe oraz wielowarstwowe, łączą atrakcyjne własności kilku materiałów i często charakteryzują się większą od powłok jednoskładnikowych szczelnością, wytrzymałością oraz własnościami antykorozyjnymi [883]. Na powierzchni implantów, także stomatologicznych, można nanosić także krystaliczne lub amorficzne warstwy hydroksyapatytów o strukturze typu  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  oraz kompozytowych warstw ceramicznych na bazie szkła i ceramiki powierzchniowo aktywnej o kontrolowanej resorpcji w tkankach ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  lub  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaF}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ), które po rozpuszczeniu się w środowisku biologicznym, dostarczają tkance kostnej substancji pobudzających osteointegrację implantów, wykazując w ten sposób bardzo wysoką biokompatybilność [883,908].

Bardzo istotną własnością jest przyczepność powłoki do podłoża, z którego wykonano implanty lub protezy stomatologiczne. W zależności od zastosowanych materiałów podłoża i rodzaju powłok o sile tego połączenia decydują różne czynniki. W przypadku połączenia mechanicznego decydującą rolę odgrywa chropowatość i stopień rozwinięcia powierzchni podłoża, natomiast w przypadku połączenia chemicznego, decydujący wpływ wywiera aktywność chemiczna, której miarą jest swobodna energia powierzchni. Mogą również zachodzić

reakcje ceramiki i zanieczyszczeń występujących na powierzchni podłoża [909]. Na różnych etapach przygotowania elementów konstrukcji protetycznej stosowane są obróbki ubytkowe, w tym obcinanie, frezowanie, szlifowanie, polerowanie oraz obróbka strumieniowo-ścierna (abrazyjna), stosowana dla oczyszczenia powierzchni odlewu, przygotowania jej pod licowanie ceramiką lub materiałami kompozytowymi, najczęściej w celu usunięcia nadmiaru materiału, nadania kształtu obrabianych elementów, a także uzyskania wymaganej jakości powierzchni protez [909]. W przypadku różnych kombinacji materiałów podłoża i powłoki, a zatem jakości powierzchni uzyskanej w wyniku procesów mechanicznej i chemicznej obróbki powierzchni metalowego podłoża, różny jest udział każdego z tych mechanizmów w jakości połączenia, co w efekcie ma wpływ na jakość napalonej ceramiki, a przez to na wytrzymałość połączenia materiałów, i to zarówno w układzie podłoże–ceramika, jak i tkanki lub kości–powierzchnia implantu [909].