

Wykład

Nowoczesne technologie w inżynierii powierzchni

Bogusław Major



Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie

PROGRAM WYKŁADU „Inżynieria powierzchni”

- 1. Zakres dyscypliny naukowej „inżynieria powierzchni”**
- 2. Nowoczesne metody wytwarzania technologicznych warstw wierzchnich**
- 3. Jednostki ciśnienia,**
 - 3a. Próżnia**
- 4. Mechaniczne metody modyfikacji powierzchni**
- 5. Chemiczne metody modyfikacji powierzchni CVD**
- 6. Krystalizacja powłok z fazy gazowej**
- 7. Plazma**
- 8. Fizyczne metody modyfikacji powierzchni PVD**
- 9. Oddziaływanie jonów i elektronów z powierzchnią ciała stałego**
- 10. Oddziaływanie wiązki laserowej z powierzchnia**
- 11. Wyładowanie magnetronowe w procesach plazmowych**
- 12. Modyfikacja powierzchni poprzez oddziaływanie jonów**
- 13. Modyfikacja powierzchni poprzez plazmową implantację jonów**
- 14. Modyfikacja powierzchni nisko-energetyczną i wysoko-prądową wiązką elektronów**

- 15. Laserowa modyfikacja powierzchni poprzez przetopienie**
- 16. Szybkie laserowe prototypowanie**
- 17. Osadzanie laserem impulsowym z wykorzystaniem ablacji laserowej**
- 18. Czyszczenie powierzchni z wykorzystaniem ablacji laserowej**
- 19. Modyfikacja powierzchni plazmą termiczną**
- 20. Odparowanie łukowe**
- 21. Metody diagnostyki powierzchni**
 - a. spektroskopowe metody analizy powierzchni**
 - b. diagnostyka strukturalna (AFM, SEM, TEM)**
 - c. naprężenia własne i metody ich pomiaru**
 - d. diagnostyka właściwości mikro-mechanicznych**
- 22. Twarde i supertwarde powłoki na bazie azotków, węglików, borków i nanokompozytów**
- 23. Powłoki na bariery termiczne**
- 24. Powłoki polimerowe uzyskiwane poprzez polimeryzację plazmową**
- 25. Kierunki rozwoju inżynierii powierzchni na świecie**

„Nigdzie tak mało nie znaczy tak wiele jak warstwa wierzchnia dla jakości części wyrobów i systemów maszynowych”

Parafraza słynnego powiedzenia Winstona Churchilla z okresu II Wojny Światowej, wypowiedziana przez profesora Kaczmarka w 1995r.

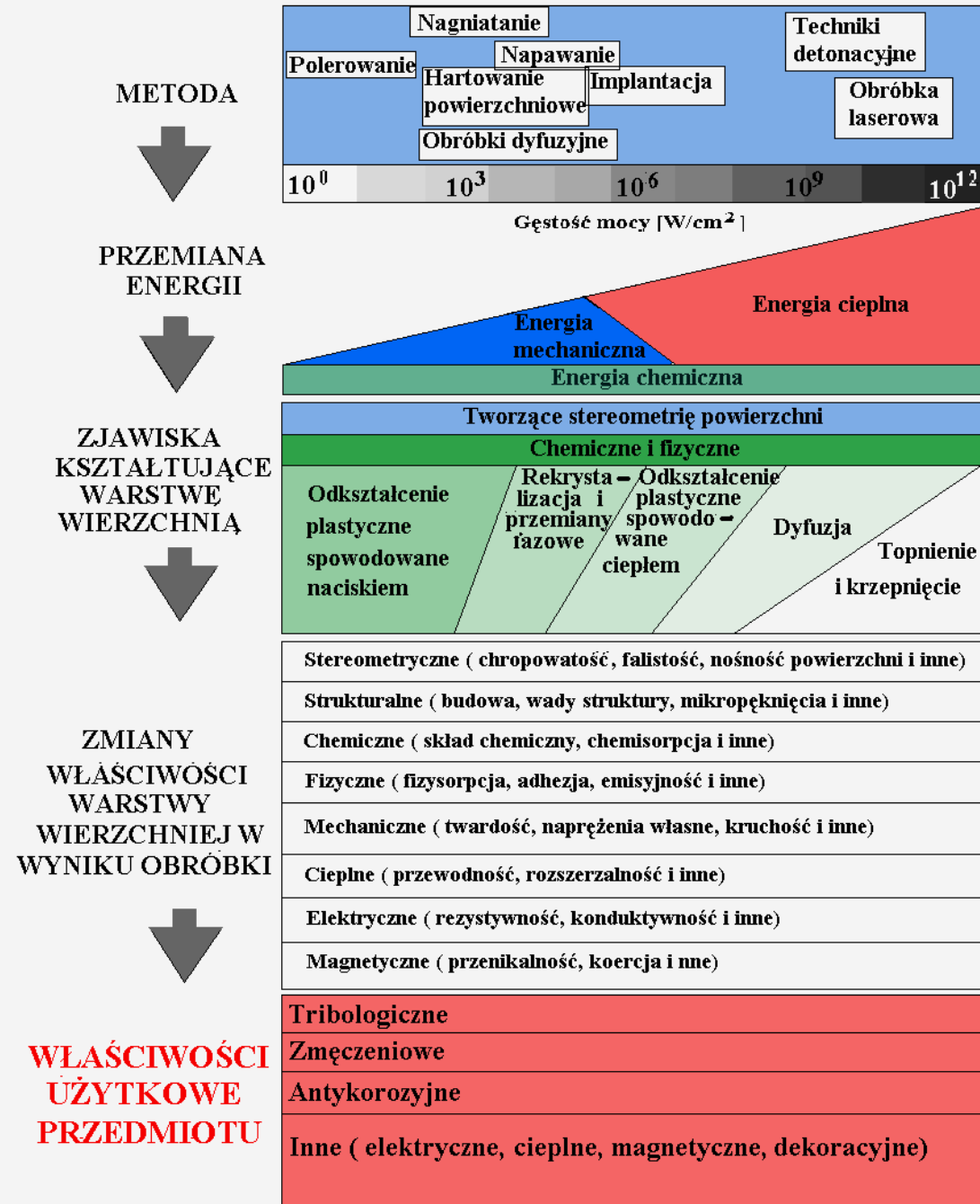
„Zastosowanie tradycyjnych i innowacyjnych technologii otrzymywania warstw wierzchnich i powłok w celu wytworzenia materiału kompozytowego o właściwościach nieosiągalnych oddzielnie zarówno dla materiału podłoża jak i materiału warstwy powierzchniowej, to obecnie zasadniczy cel inżynierii powierzchni.”



1. Zakres dyscypliny naukowej

„inżynieria powierzchni”

Schemat wpływu procesu technologicznego kształtowania warstwy powierzchniowej na właściwości użytkowe przedmiotu





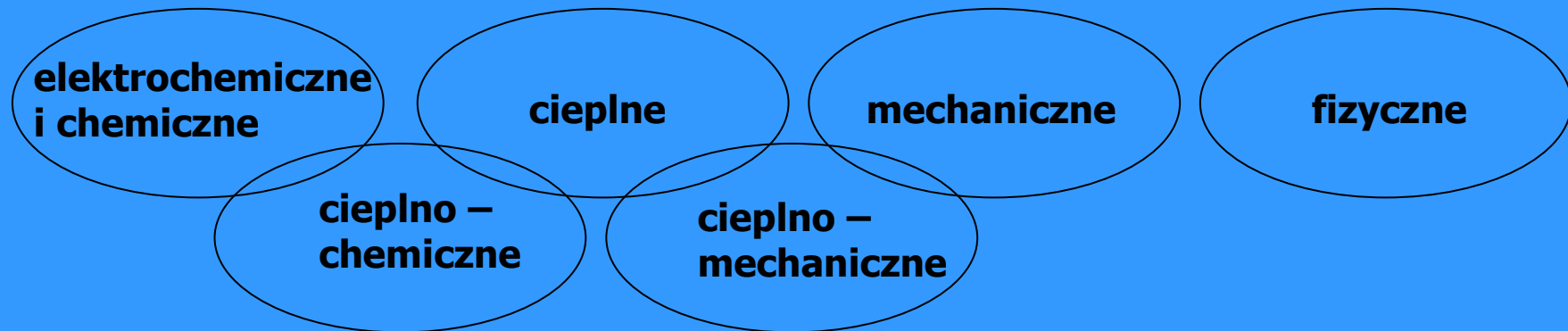
Ogólne podstawy inżynierii powierzchni

Powłoka- warstwa materiału wytworzona w sposób naturalny lub sztuczny na powierzchnię przedmiotu wykonanego z innego materiału w celu uzyskania określonych właściwości technicznych lub dekoracyjnych

-
-
- Podział powłok
ze względu na:
 - materiał
 - przeznaczenie
 - sposób wytwarzania

2. Nowoczesne metody wytwarzania technologicznych warstw wierzchnich

Techniki wytwarzania warstw wierzchnich



Nowoczesne techniki

- **Techniki elektronowe**
- **Techniki laserowe**
- **Techniki implantacyjne**
- **Techniki jarzeniowe i techniki osadzania próżniowego metodami chemicznymi CVD**
- **Techniki osadzania próżniowego metodami fizycznymi PVD**

CVD:

APCVD- atmospheric pressure CVD

LPCVD- low pressure CVD

MOCVD- metal organic CVD

PACVD- plasma assisted CVD

MWCVD- microwave CVD

PVD:

ARE- activated reactive evaporation

BARE- bias activated reactive evap.

TARE- thermoionic arc evaporation

HCD- hot hollow cathode discharge

ICB- ionized cluster beam deposition

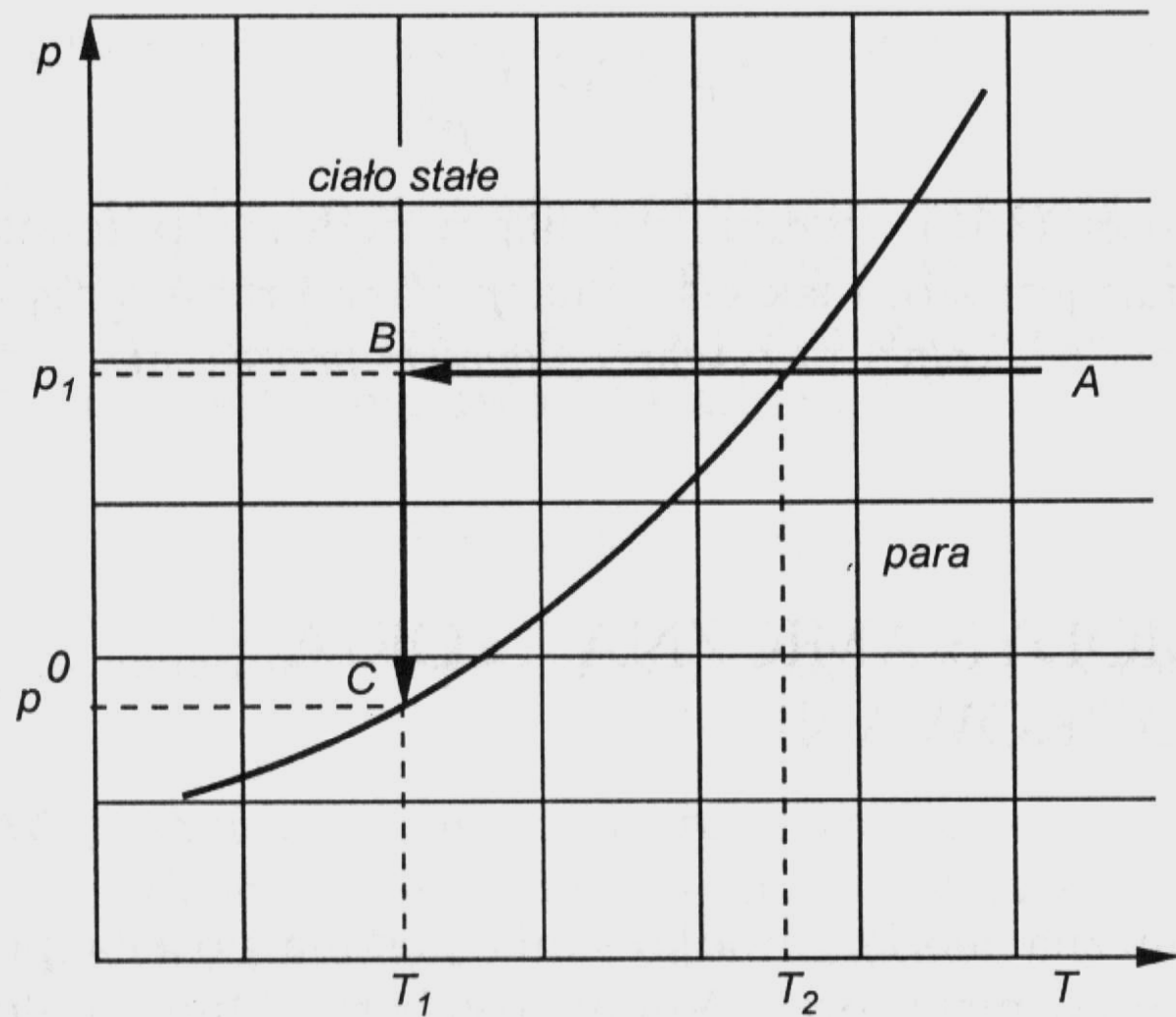
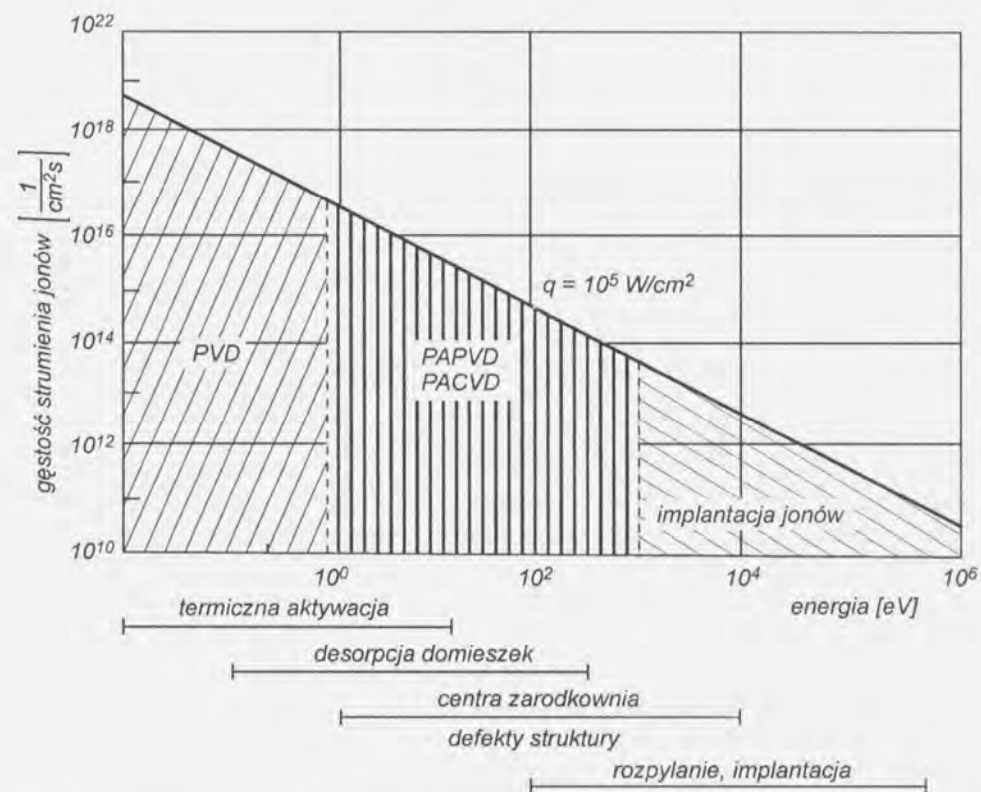


Diagram fazowy para–ciało stałe

Energia cząstek dla różnych metod nakładania powłok

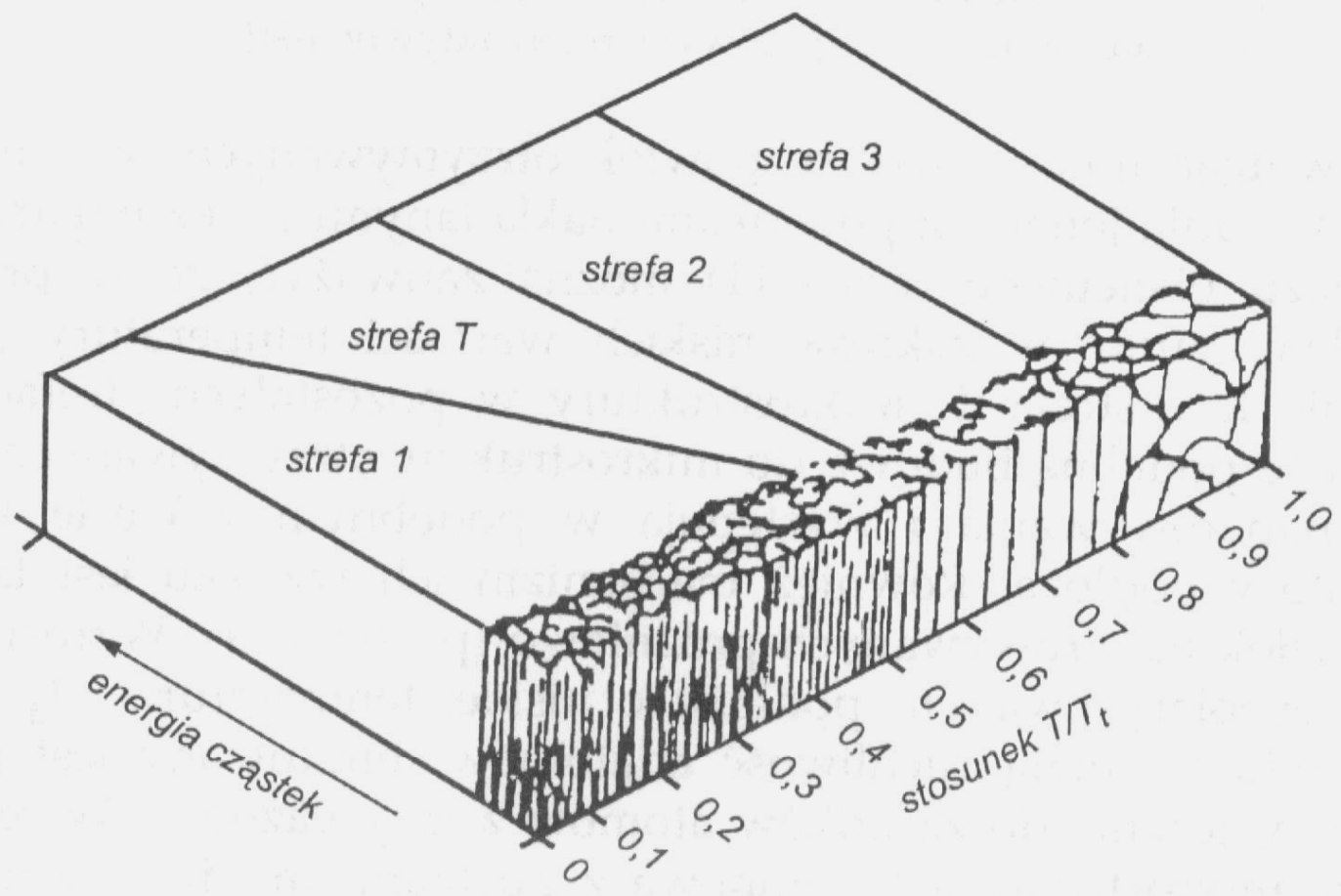
Metoda	Cząstki docierające do podłoża	Ciśnienie [Pa]	Średnia energia kinetyczna [eV]
Naparowywanie	Atomy, klastery	$< 10^{-5}$	0,2
ARE	Okolo 1% jony, atomy	$< 10^{-3}$	0,2
IP, TRIP	Okolo 30% jony, atomy	$10^{-2} - 10^{-1}$	0,2 - 50*
Arc Evaporation	Okolo 100% jony, klastery, krople	$10^{-5} - 1$	5 - 80*
Impulsowo-plazmowa	Okolo 100% jony, klastery, krople	> 100	okolo 100
Rozpylanie jonowe	Okolo 5% jony, atomy, klastery	$10^{-5} - 5$	5 - 20*

* Energia cząstek zależna od ciśnienia i napięcia między anodą a katodą



Rysunek 8.3

Skutki bombardowania ciała stałego wywołane przez jony o różnej energii [54]



Wpływ energii cząstek i temperatury podłoża na mikrostrukturę powłoki [63]

3. Jednostki ciśnienia (Układ SI - Wikipedia)

$$\begin{aligned} 1 \text{ bar} &= 1 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \\ &= 1 \times 10^3 \text{ hPa} = 100 \text{ kPa} \end{aligned}$$

- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa}$
- $1 \text{ mbar} = 1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$
- $1013,25 \text{ mbar} = 1013,25 \text{ hPa} = 1 \text{ atm}$ (ciśnienie normalne)

	Pascal	Bar	Atmosfera techniczna	Atmosfera fizyczna	Torr	Funt /cal²
	[Pa]	[bar]	[at]	[atm]	[torr]	[psi]
	1 N/m ²	1 Mdyn/cm ²	1 kp/cm ²	p _{STP}	1 mm _{Hg}	1 lbf/in. ²
1 Pa	1	1,0000x10 ⁻⁵	1,0197x10 ⁻⁵	9,8692x10 ⁻⁶	7,5006x10 ⁻³	1,4504x10 ⁻⁴
1 bar	1,0000x10 ⁵	1	1,0197x10 ⁰	9,8692x10 ⁻¹	7,5006x10 ²	1,4504x10 ¹
1 at	9,8067x10 ⁴	9,8067x10 ⁻¹	1	9,6784x10 ⁻¹	7,3556x10 ²	1,4223x10 ¹
1atm	1,0133x10 ⁵	1,0133x10 ⁰	1,0332x10 ⁰	1	7,6000x10 ²	1,4696x10 ¹
1torr	1,3332x10 ²	1,3332x10 ⁻³	1,3595x10 ⁻³	1,3158x10 ⁻³	1	1,9328x10 ⁻²
1 psi	6,8948x10 ³	6,8948x10 ⁻²	7,0307x10 ⁻²	6,8046x10 ⁻²	5,1715x10 ¹	1

3a. Próźnia

Tablica 2.1

Zakresy ciśnienia pracy oraz szybkość pompowania dla różnych typów pomp (wartości orientacyjne) [1]

Rodzaj pompy	Ciśnienie [Pa]	Szybkość pompowania [l/s]
Obrotowe olejowe 1-stopniowe	$10^5 - 10^0$	1 - 100
Obrotowe olejowe 2-stopniowe	$10^5 - 10^{-1}$	1 - 100
Bezsmarowe Rootsa	$10^3 - 10^{-3}$	50 - 2000
Molekularne	$10^{-2} - 10^{-5}$	1 - 10
Turbomolekularne	$10^0 - 10^{-8}$	5 - 5000
Dyfuzyjne z chłodzeniem wodnym	$10^0 - 10^{-5}$	5 - 100000
Dyfuzyjne z wymrażaniem	$10^{-1} - 10^{-8}$	3 - 60000
Jonowo-sublimacyjne	$10^{-4} - 10^{-10}$	≤ 100000

4. Mechaniczne metody modyfikacji powierzchni

Wykorzystuje się nacisk narzędzia lub energię kinetyczną narzędzia lub cząstek w celu umocnienia na zimno warstwy wierzchniej metalu czy stopu metalu lub otrzymania powłoki na zimnym metalu podłoża.

- ◆ Nagniatanie
- ◆ Kulowanie
- ◆ Nanoszenie detonacyjne
- ◆ Platerowanie

Nagniatanie

Odkształcenie plastyczne materiału w obrębie warstwy wierzchniej przez oddziaływanie na powierzchnię obrabianego elementu narzędziem o odpowiednich krzywiznach, które może się toczyć bez poślizgu, ślizgać lub zderzać się z powierzchnią elementu.

Przeprowadza się na obrabiarkach skrawających za pomocą odpowiedniego oprzyrządowania jak również z wykorzystaniem specjalnych obrabiarek do nagniatania.

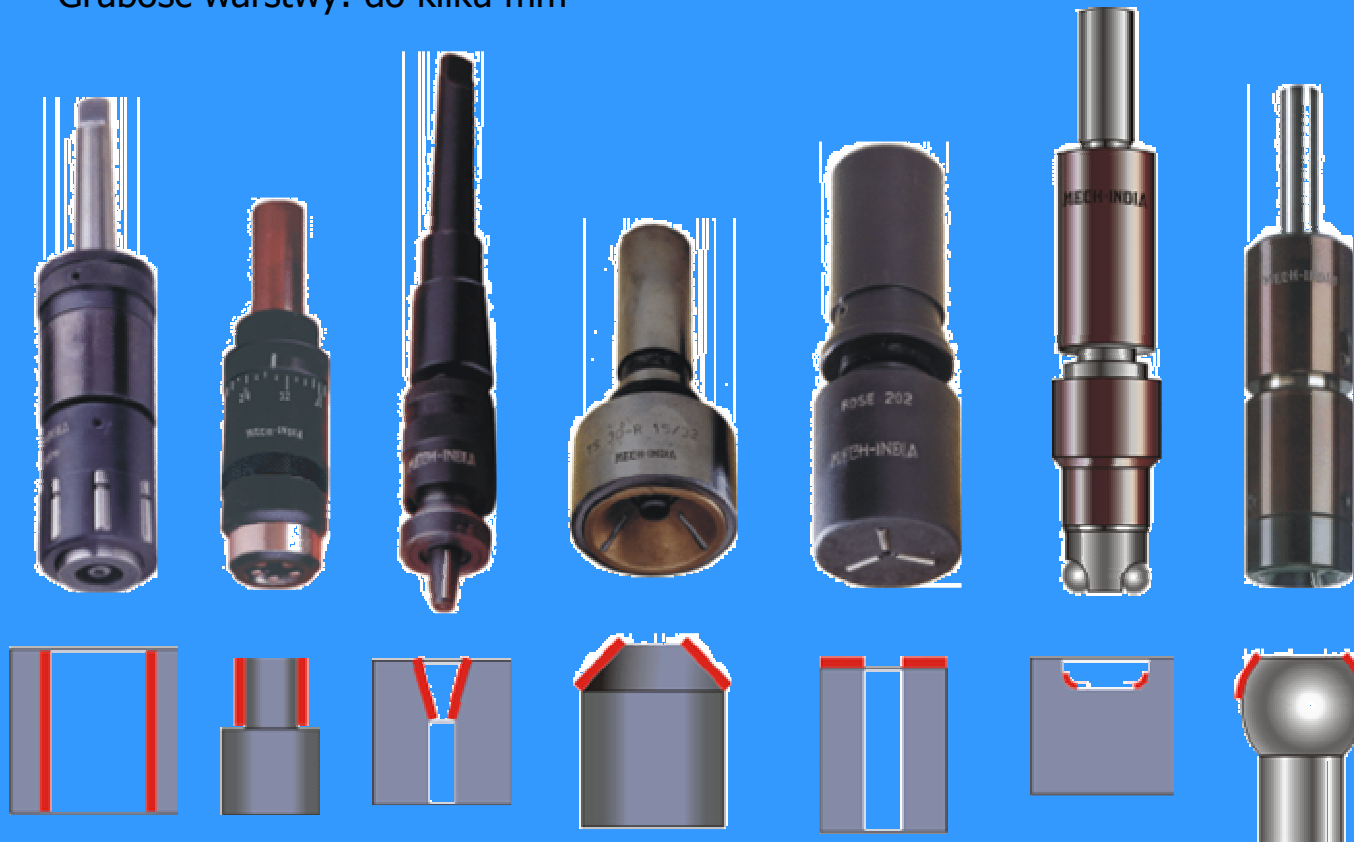
Nagniatanie statyczne – siła oddziaływania elementu narzędzia jest stała lub wolnozmienna.

Nagniatanie dynamiczne – gdy podczas obróbki zachodzą zderzenia elementów roboczych z powierzchnią obrabianą i charakterystyka impulsu siły w pojedynczym zderzeniu zależy od energii zderzenia i własności materiału obrabianego.

Nagniatanie statyczne

- **toczne**: kulkowanie, krążkowanie, rolkowanie (zwykłe i oscylacyjne)

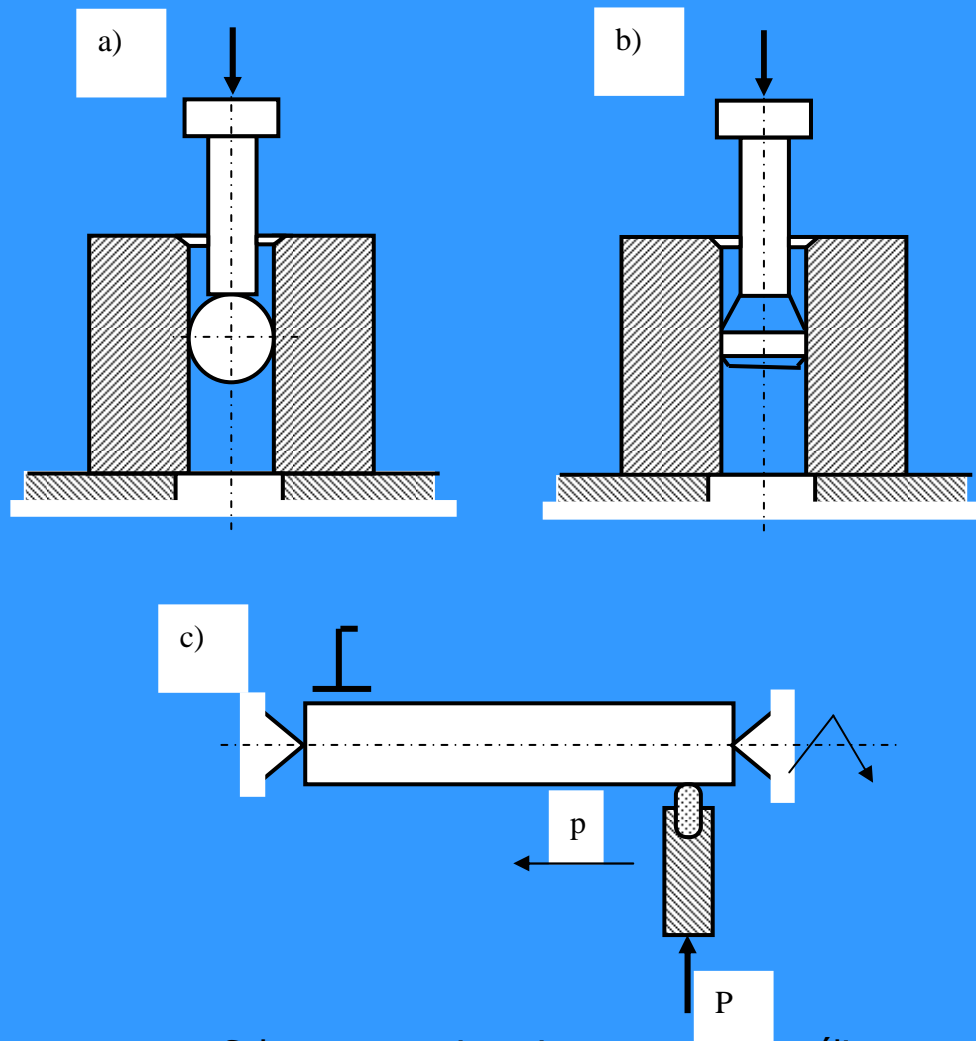
Grubość warstwy: do kilku mm



Typy narzędzi do nagniatania kulowego, rolkowego i krążkowego

Nagniatanie statyczne

- ślizgowe: przeciąganie (przepychanie) kulki lub trzpienia, wygładzanie ślizgowe

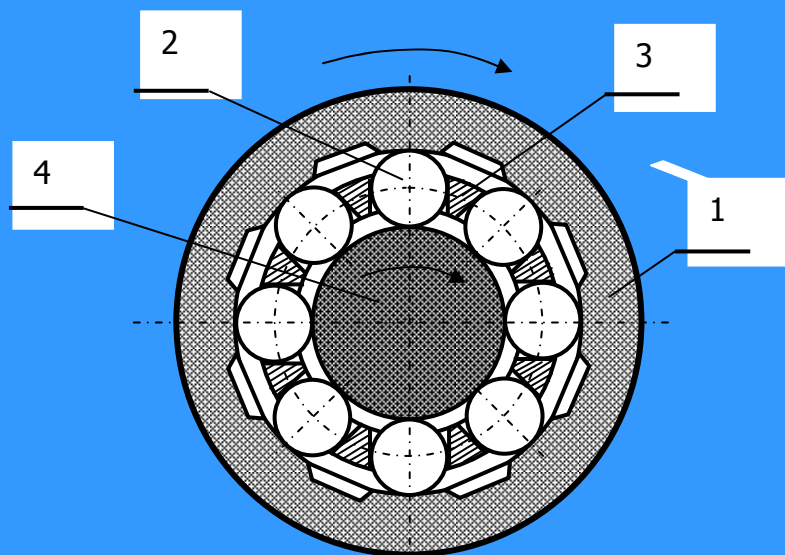


Schemat nagniatania statycznego – ślizgowego

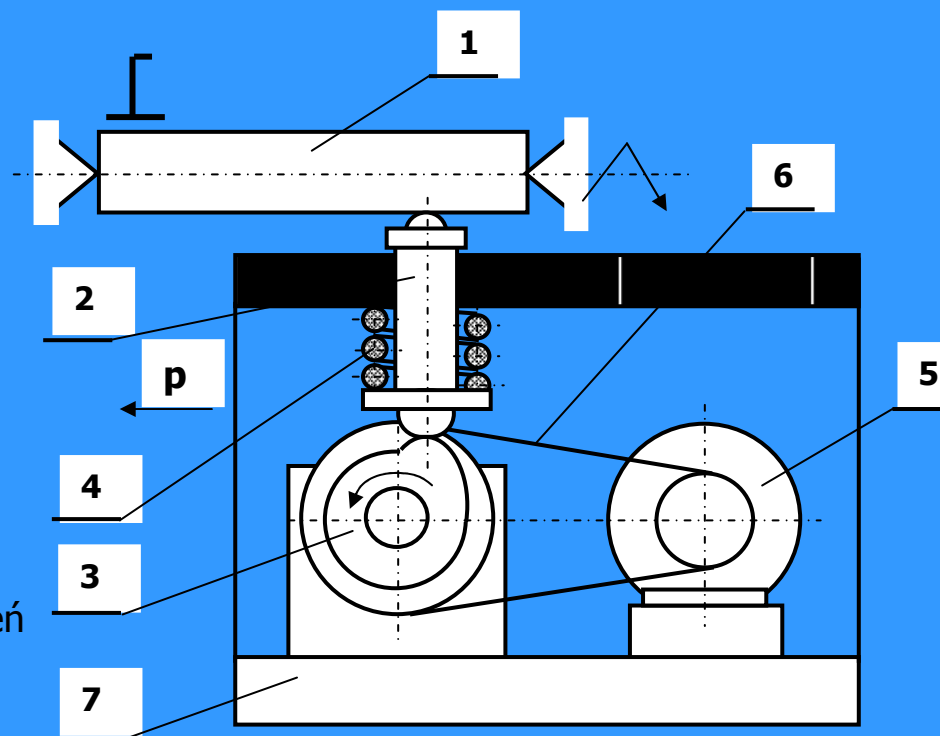
a) przepychanie kulki, **b)** przepychanie trzpienia, **c)** wygładzanie ślizgowe narzędziem z końcówką z węglików

Nagniatanie dynamiczne

- skoncentrowane: krążkowanie, kulcowanie, rolkowanie odśrodkowe i impulsowe oraz młotkowanie



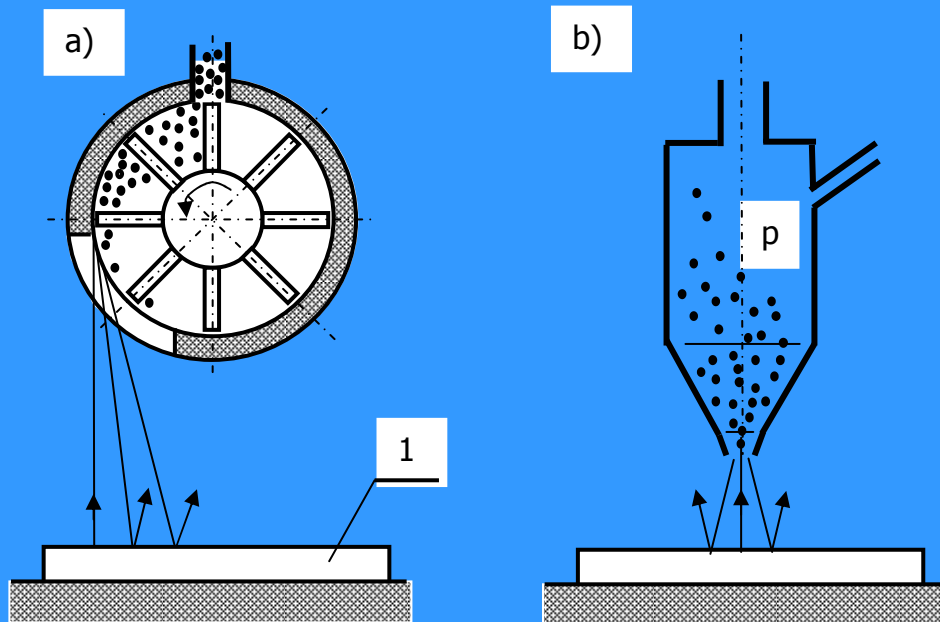
Schemat rolkowania impulsowego: 1 - przedmiot obrabiany, 2 - element nagniatający (rolka), 3 - pierścień prowadzący, 4 - wirujący pierścień z występami



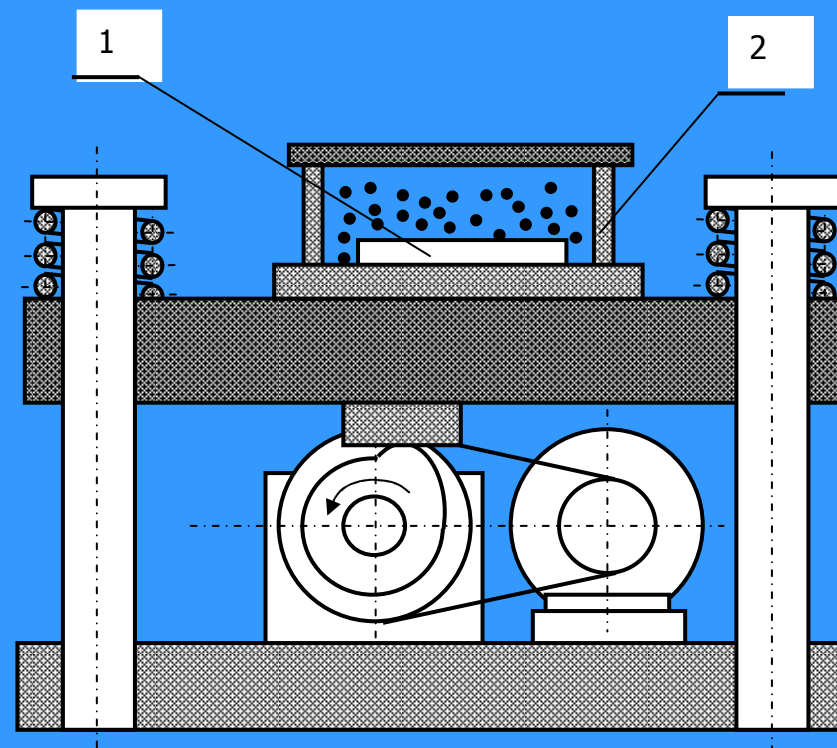
Schemat młotkowania: 1 - przedmiot obrabiany, 2 - bijak, 3 - krzywka, 4 - sprężyna, 5 - silnik elektryczny, 6 - przekładnia pasowa, 7 - korpus przyrządu mocowany na suporcie obrabiarki, p - posuw

Nagniatanie dynamiczne

- rozproszone - kulkowanie strumieniowe i wibracyjne



Kulkowanie strumieniowe: wyrzucanie kulek za pomocą
a) wyrzutnika wirnikowego lub b) z dyszy sprężonym
powietrzem



Schemat kulkowania wibracyjnego: przedmiot
obrabiany (1) jest umieszczony
w pojemniku zamkniętym (2) wypełnionym
kulkami i ustawionym na wibratorze
mechanicznym

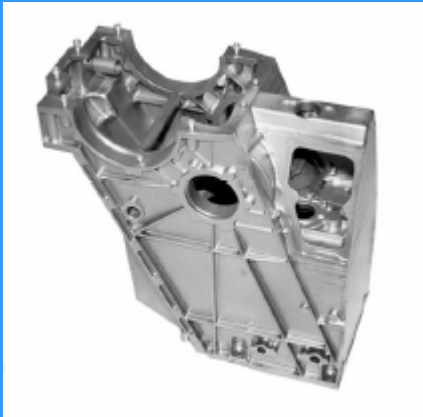
Kulowanie

- Działanie na obrabiany element strumieniem okrągłego śrutu stalowego, ceramicznego lub kulek szklanych
- Wysokowydajne wirniki rzutowe miotają śrut z prędkością wylotową wynoszącą ok. 80m/s
- Strugi śrutu posiadają bardzo dużą jednorodność, decydującą o bardzo równomiernej obróbce na całych powierzchniach elementów
- Uderzenia śrutu w powierzchnię obrabianego elementu powodują wytworzenie odkształcenia plastycznego o głębokości od kilku setnych milimetra do ok. 1,5mm
- Wielkość odkształcenia zależy od intensywności kulowania oraz od twardości obrabianego przedmiotu

Kulowanie

Zastosowanie

- duże koła zębate
- osie i wały
- łopatki turbin
- sprężyny talerzowe
- sprężyny śrubowe
- sprężyny płaskie
- stabilizatory
- wały korbowe
- korbowody
- części samolotów





Platerowanie

Pokrycie metalu podłoża innym metalem lub stopem przez wytworzenie nacisku ma materiał pokrywający w podwyższonej temperaturze.

Powłokowe materiały platerujące: Al i stopy, Cu i stopy, Mo i stopy, stale chromowe, chromowo-niklowe, metale szlachetne, stopy Monela i inne.

CEL: Zwiększenie odporności na korozję atmosferyczną i gazową w wysokich temp. i w środowisku agresywnym chemicznie

Grubość warstwy: od kilku μm do kilku mm

Platerowanie - zastosowanie



Obróbka plastyczna – umocnienie zgniotem

Walcowanie – materiał kształtowany plastycznie między obracającymi się walcami

Kucie - materiał kształtowany plastycznie przez uderzenie młota lub nacisk statyczny prasy (wyciskanie, ciągnięcie, tłoczenie)

CEL: Ukształtowanie lub podzielenie materiału obrabianego, zmiana właściwości fizykochemicznych, struktury i gładkości powierzchni lub wytworzenie naprężeń własnych

Obróbka skrawaniem - wykorzystuje się nacisk narzędzia (ostrza) w celu usunięcia pewnej części materiału i uzyskania finalnego kształtu; nowoczesne narzędzia skrawające; obrabiarki sterowane numerycznie

Natryskiwanie detonacyjne

Energia kinetyczna cząstek w postaci proszków metali (ceramiki) nadawana w wyniku detonacji gazu przy nieznacznym nagrzaniu powierzchni

CEL: Uzyskanie powłoki o innych niż podłoże metalowe właściwościach

Proszki stosowane do natryskiwania:

- proszki metali i ich stopów
- proszki związków chemicznych – tlenki, węgliki, borki
- proszki metalowo-ceramiczne
- proszki ceramiczne

Grubość warstwy: 0,3-0,4mm (nawet do 1mm)

5. Chemiczne metody modyfikacji powierzchni CVD

**POWŁOKI CVD AKTYWOWANE
TERMICZNIE I WSPOMAGANE PLAZMĄ**

Metody CVD (*Chemical Vapour Deposition*) obejmują procesy, w których substraty do nakładania powłoki transportowane są w postaci lotnych związków chemicznych do podłoża, na którym zachodzi reakcja chemiczna z utworzeniem powłoki.

Podział metod CVD:

✓ *nie wspomagane:*

- **APCVD** (*Atmospheric Pressure CVD*)
- **LPCVD** (*Low Pressure CVD*)

✓ *wspomagane poprzez:*

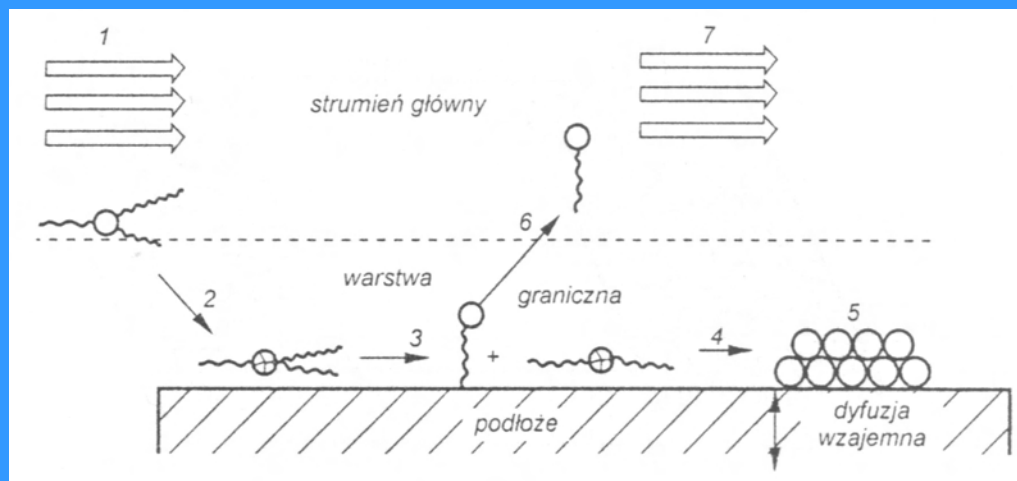
- dobór odpowiednich atmosfer gazowych i zastosowanie związków metaloorganicznych **MOCVD** (*Metall-Organic CVD*)
- wprowadzenie techniki laserowej **Laser CVD**
- aktywację elektryczną środowiska gazowego za pomocą wyładowania jarzeniowego **PACVD** (*Plasma Assisted CVD*)

Metody CVD nie wspomagane

Zastosowanie:

- o przemysł elektroniczny: otrzymywanie półprzewodnikowych struktur z krzemu, germanu, związków półprzewodnikowych oraz warstw dielektrycznych
- o pokrywanie narzędzi skrawających powłokami z trudno topliwych i twardych materiałów.

Zjawiska zachodzące podczas osadzania powłok

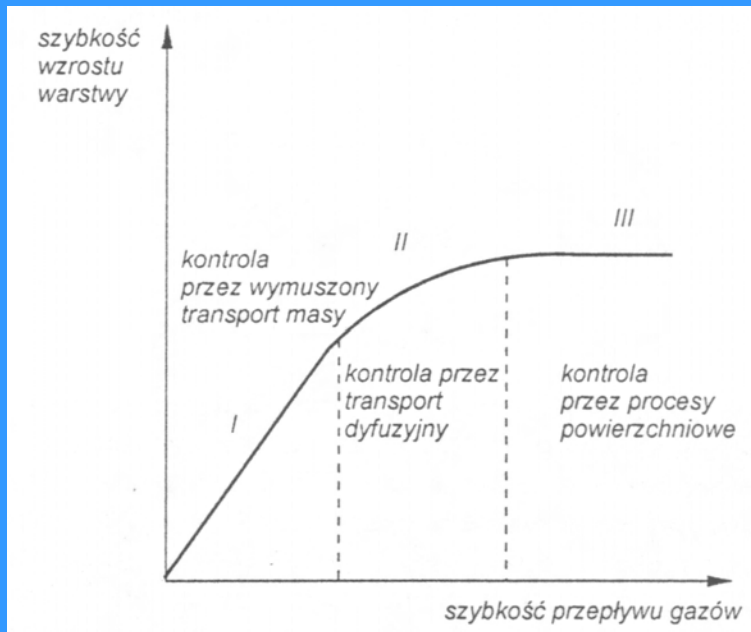


1. Transport gazowych reagentów do strefy granicznej
2. Transport gazowych reagentów przez warstwę graniczną do powierzchni podłoża
3. Homogeniczne reakcje w fazie gazowej
4. Adsorpcja reagentów na powierzchni podłoża
5. Heterogeniczne reakcje chemiczne
6. Zarodkowanie i wzrost powłoki
7. Desorpcja zbędnych produktów reakcji chemicznych
8. Transport gazowych produktów reakcji chemicznych na zewnątrz warstwy granicznej
9. Transport gazowych produktów reakcji chemicznych z powierzchni podłoża do fazy gazy gazowej objętościowej

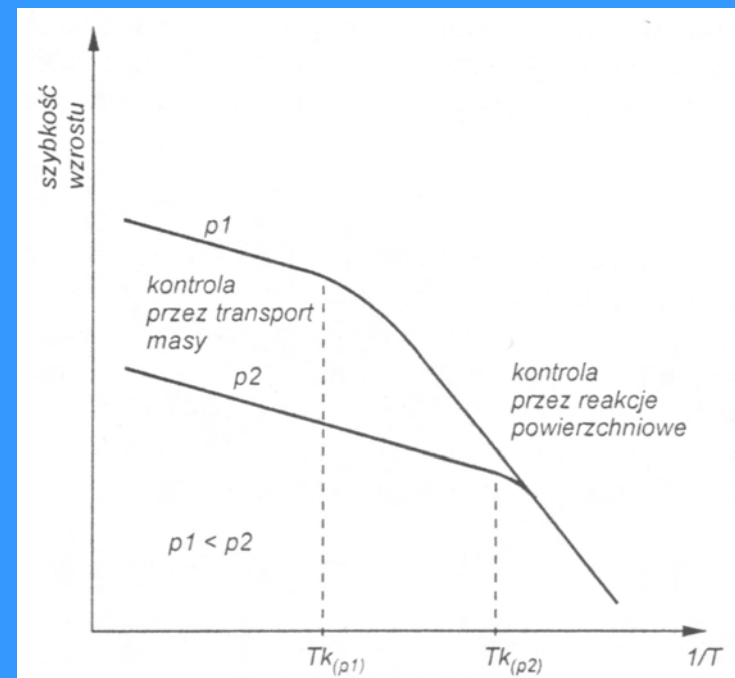
Metody CVD nie wspomagane

Szybkość wzrostu powłoki w zależności od:

- zmiany szybkości przepływu reagentów



- zmiany temperatury dla różnych wartości ciśnienia w reaktorze



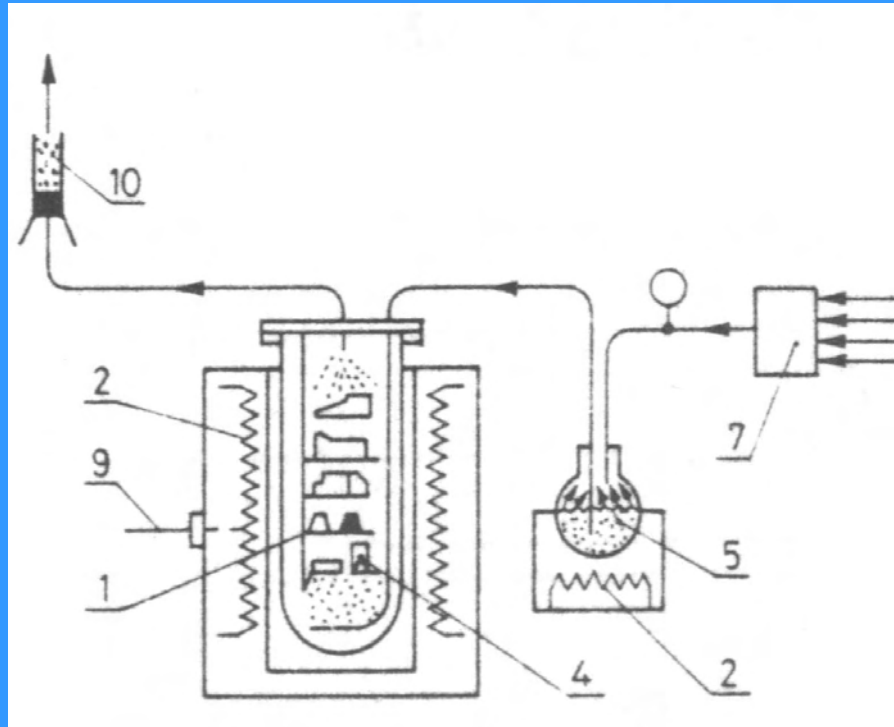
Metody CVD nie wspomagane

Reakcje chemiczne w procesach CVD:

- ❖ *reakcje rozkładu* *wysoko* (powyżej 873K) i *niskotemperaturowe* (293-873K), w których substratami mogą być zarówno związki nieorganiczne (chlorki metali, niektóre jodki, wodoroki metali) jak i związki organiczne (karbonylki metali i związki metaloorganiczne),
- ❖ *reakcje redukcji* halogenków wodorem lub metalem,
- ❖ *reakcje transportu* zachodzące w trzech etapach:
 1. przejście materiału źródła w lotny związek chemiczny,
 2. transport lotnego związku ze źródła do podłoża,
 3. rozkład lotnego związku z utworzeniem powłoki.

Metody CVD nie wspomagane

Schemat urządzenia do realizacji procesu CVD



1. komora robocza
2. oporowe elementy grzejne
4. wsad
5. dozownik
7. układ dozujący gazy z mieszalnikiem
9. miernik temperatury
10. filtr gazu

Metody PACVD

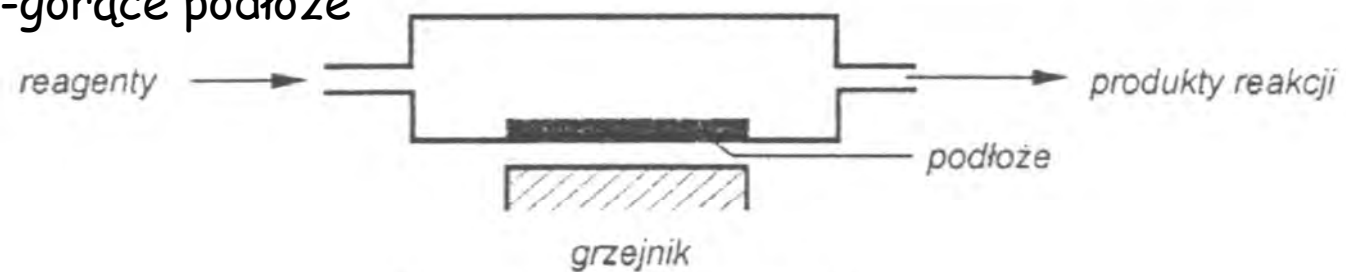
Zastosowanie:

- otrzymywanie powłok z diamentu i regularnego azotku boru stosowanych w technologii elektronicznej jako: powłoki dielektryczne, ogniwa fotoelektryczne oraz jako materiały na narzędzia skrawające,
- nanoszenie twardych powłok antyściernych na narzędzia skrawające i części maszyn (procesy z wyładowaniem jarzeniowym DC),
- w przemyśle elektronicznym: otrzymywanie kondensatorów, warstw maskujących w litografii, warstw półprzewodnikowych i dielektrycznych (procesy z wyładowaniem jarzeniowym RF i mikrofalowym).

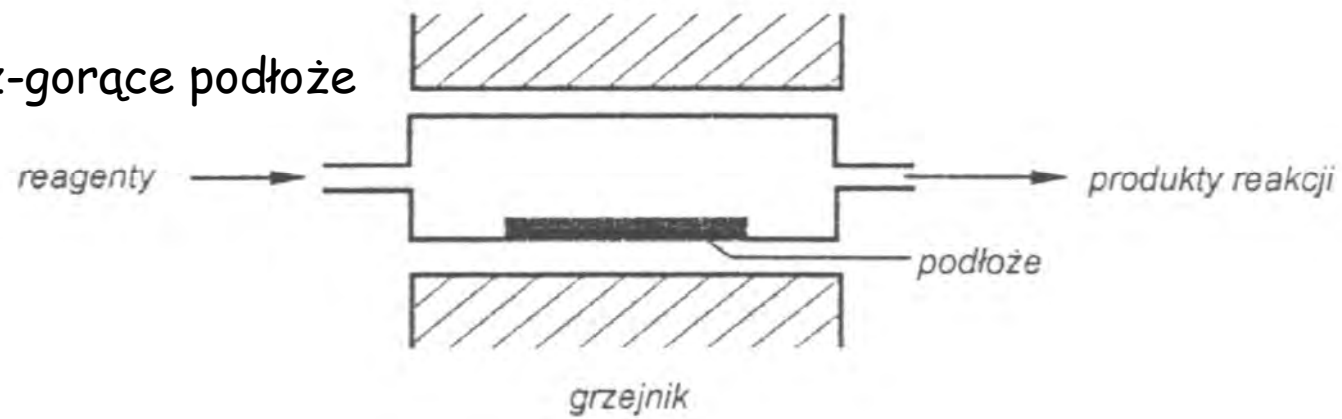
Metody CVD nie wspomagane

Schematy układów reakcyjnych procesu CVD:

zimny gaz-gorące podłoże



gorący gaz-gorące podłoże



Metody PACVD

W procesach PACVD dla wzbudzenia plazmy stosuje się wyładowanie jarzeniowe:

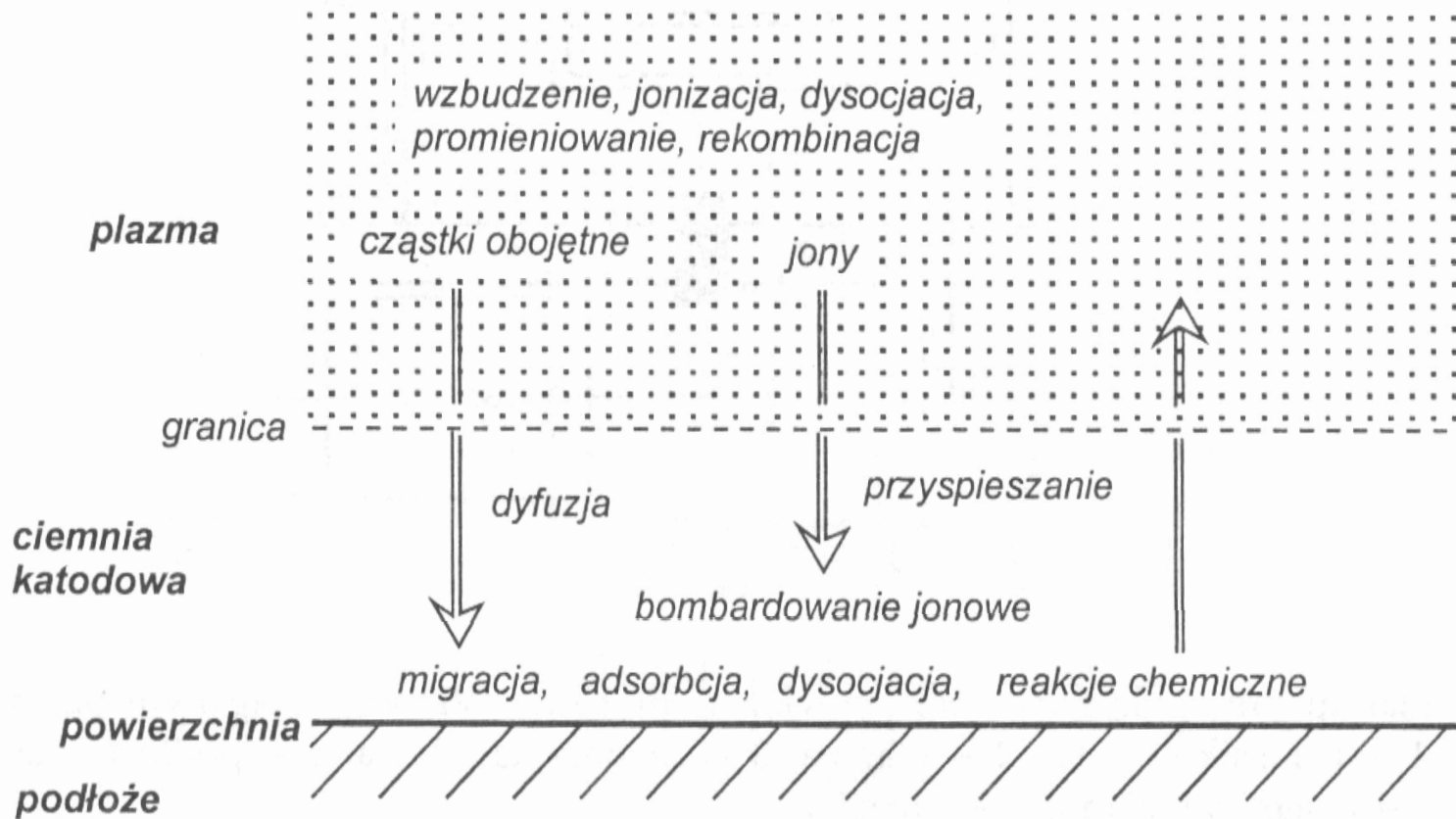
- **prądu stałego DC (Direct Current)**, powstające przy przepływie prądu w gazie między dwoma elektrodami (katodą i anodą) pod obniżonym ciśnieniem w zakresie 0.1 - 10³ Pa. Napięcie podtrzymujące wyładowanie jarzeniowe zależy od rodzaju gazu, materiału elektrod i ciśnienia. Typowe napięcie jest rzędu kilkuset wolt a prąd wyładowania rzędu setek miliamperów;
- **o częstotliwości radiowej RF (Radio Frequency)** i zależy ono od rodzaju gazu, jego ciśnienia, częstotliwości pola elektrycznego oraz od rozmiarów komory wyładowania. Energia ze źródła zasilania może być doprowadzona przy użyciu elektrod umieszczonych na zewnątrz komory lub wewnątrz;
- **mikrofalowe** nie wymaga żadnych elektrod do wzbudzenia plazmy ponieważ proces też następuje absorpcji energii mikrofalowej, która jest koncentrowana i lokalizowana w określonej objętości gazu. Źródłem energii promieniowania mikrofalowego są tzw. magnetrony mikrofalowe lub klistrony (2.45GHz). Energia wyładowania mikrofalowego od źródła do reaktora doprowadzona jest falowodem w postaci promieniowania elektromagnetycznego.

Metody PACVD

Zastosowanie:

- otrzymywanie powłok z diamentu i regularnego azotku boru stosowanych w technologii elektronicznej jako: powłoki dielektryczne, ogniwa fotoelektryczne oraz jako materiały na narzędzia skrawające,
- nanoszenie twardych powłok antyściernych na narzędzia skrawające i części maszyn (procesy z wyładowaniem jarzeniowym DC),
- w przemyśle elektronicznym: otrzymywanie kondensatorów, warstw maskujących w litografii, warstw półprzewodnikowych i dielektrycznych (procesy z wyładowaniem jarzeniowym RF i mikrofalowym).

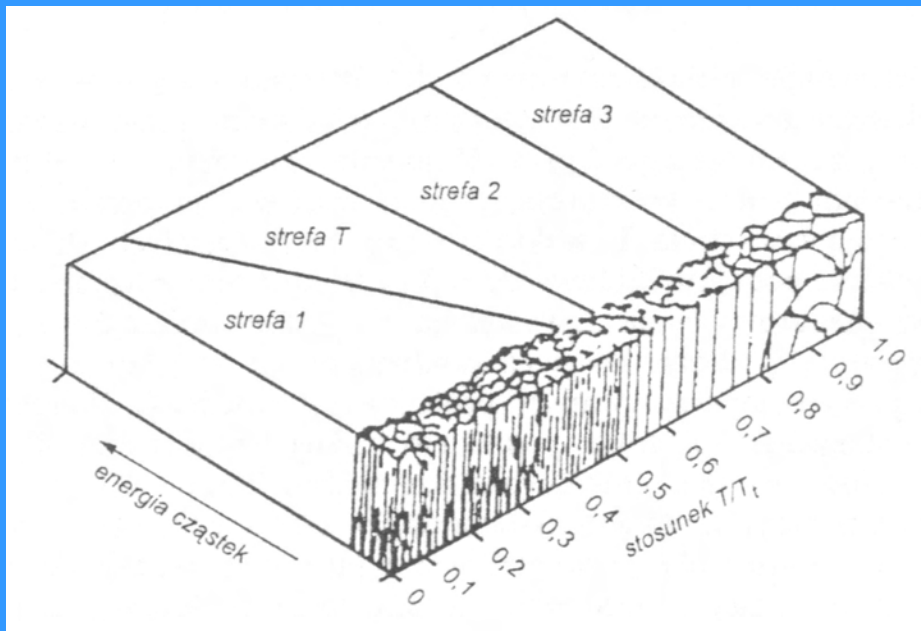
Metody PACVD



Schemat obrazujący reakcje w procesie CVD wspomaganym plazmą

Metody PACVD

Mikrostruktura powłok osadzanych z udziałem plazmy



Strefa 1 - mikrostruktura porowata, zbudowana ze słupkowych krystalitów, między którymi występują pustki

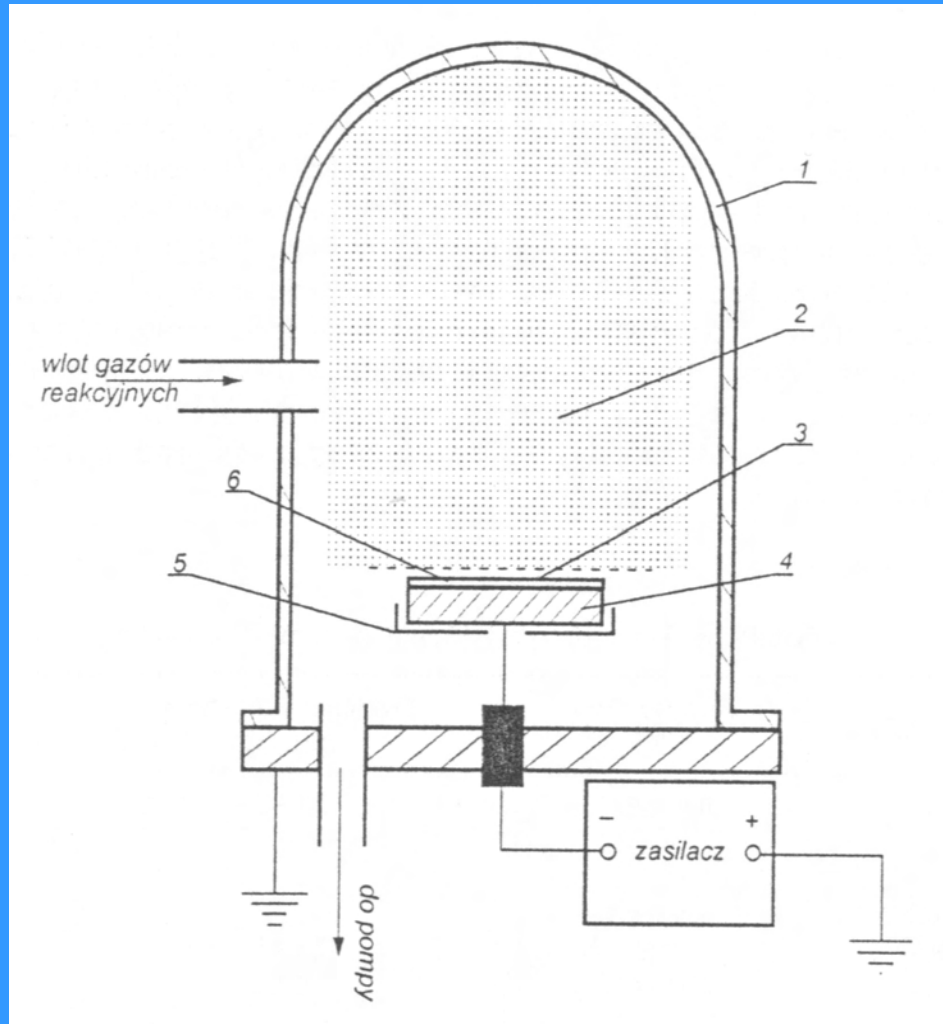
Strefa T - ultradrobnoziarnista zorientowana mikrostruktura włóknista

Strefa 2 - mikrostruktura o ziarnach kolumnowych

Strefa 3 - mikrostruktura z ziarnami różnoosiowymi

Metody PACVD

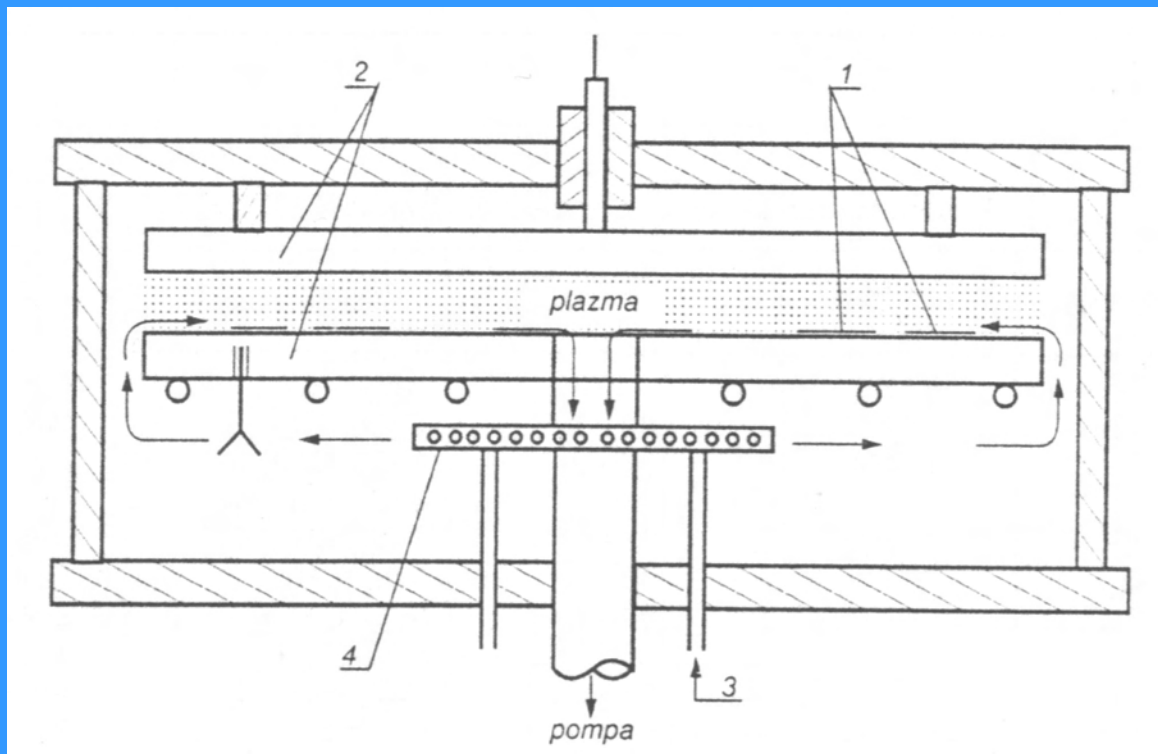
Schemat aparatury do nanoszenia powłok w procesie CVD wspomaganym plazmą DC



1. zbiornik (anoda)
2. plazma
3. ciemnia katodowa
4. podłoże (katoda)
5. uziemiony ekran
6. powłoka

Metody PACVD

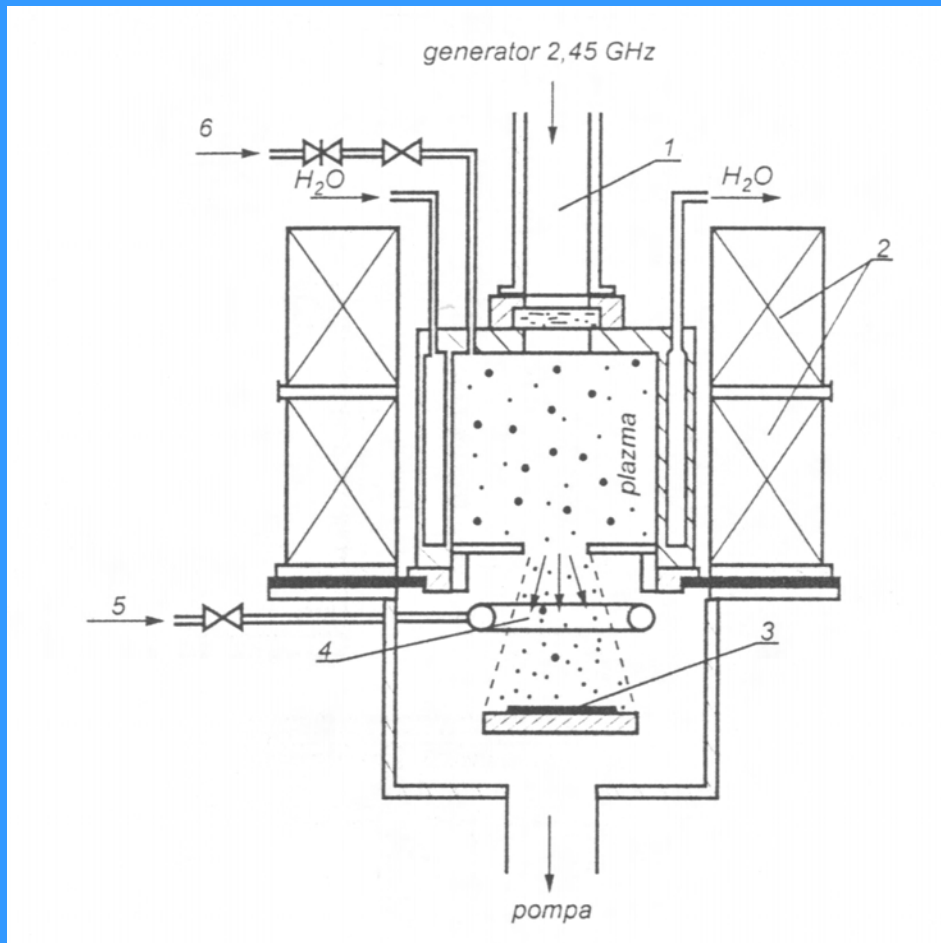
Schemat aparatury do nanoszenia powłok w procesie CVD wspomaganym plazmą RF wzbudzoną między płaskimi elektrodami



1. podłoże
2. elektrody wyładowcze
3. wlot gazu reakcyjnego
4. dysza rozprowadzająca gaz

Metody PACVD

Schemat aparatury do nanoszenia powłok w procesie CVD wspomaganym plazmą mikrofalową



1. falowód
2. elektromagnesy
3. podłoże
4. strumień plazmy
5. gazy reakcyjne
6. gaz plazmotwórczy

Porównanie metod CVD

na przykładzie wytwarzania warstw azotku tytanu

<i>Nazwa metody</i>	<i>APCVD</i>	<i>LPCVD</i>	<i>PACVD</i>
<i>Sposób nagrzewania przedmiotów</i>	Grzanie oporowe komory roboczej	Grzanie oporowe	Grzanie w warunkach wyładowania jarzeniowego
<i>Ciśnienie w komorze roboczej</i>	atmosferyczne	10 - 500 hPa	3- 13 hPa
<i>Temperatura procesu</i>	1170 - 1220 K	1150 K	770 -820 K
<i>Czas procesu</i>	długi	długi	krótki

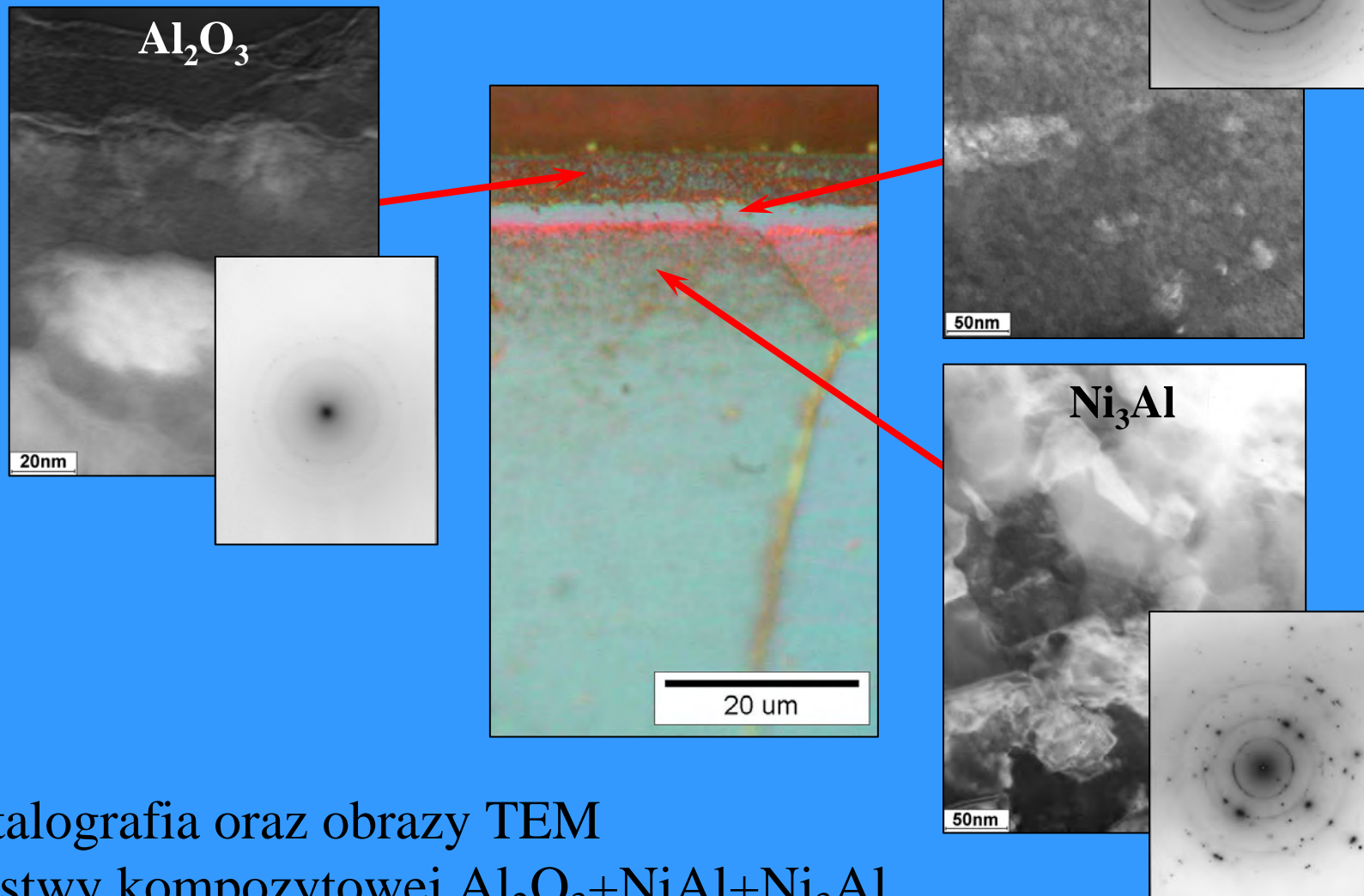
Dwustopniowe obróbki tzw. duplex, hybrydowe lub po prostu łączone polegają na kolejnym zastosowaniu dwóch (lub więcej - multipleksowe) technologii inżynierii powierzchni w celu wytworzenia kompozytowej warstwy powierzchniowej o właściwościach nieosiągalnych przez zastosowanie tylko jednej ze znanych technologii obróbek powierzchniowych.

Przykłady warstw powierzchniowych wytwarzanych metodami CVD z atmosfer zawierających związki organiczne

Składnik atmosfery gazowej	Temperatura procesu [°C]	Rodzaj warstwy (metoda)
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	400÷600	Al_2O_3 (PACVD)
$\text{Zr}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4 + \text{O}_2$	500÷580	ZrO_2 (LPCVD)
Dimetylogliksym niklu	300÷690	Ni (PACVD)
Diacetyloacetonian miedzi $\text{Cu}(\text{acac})_2$	225÷300	Cu (PhCVD)
$\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$	375÷500	MoC (PACVD)
Dicyklopentadienylovanad $\text{V}(\text{Cp})_2$	500	VC (PACVD)
1,2 dimetylosilan $\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2$	1000	SiC (RFCVD)
$\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3))_4$	300÷500	TiN (PACVD)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2$, CH_4	800	NCD (RFCVD)

Metoda PACVD

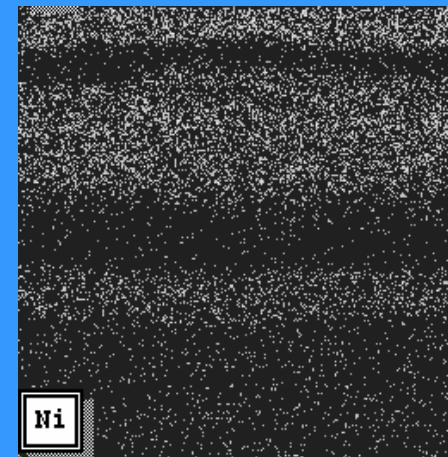
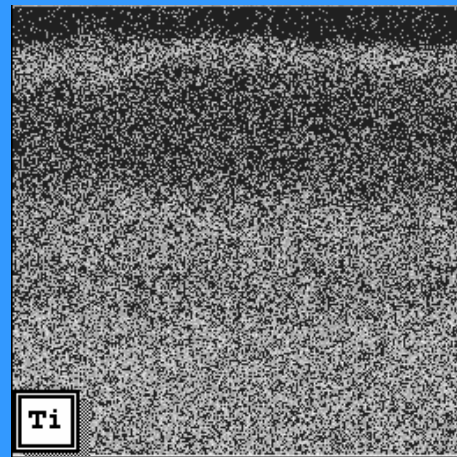
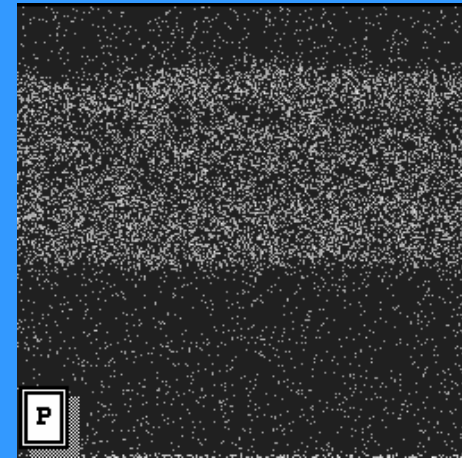
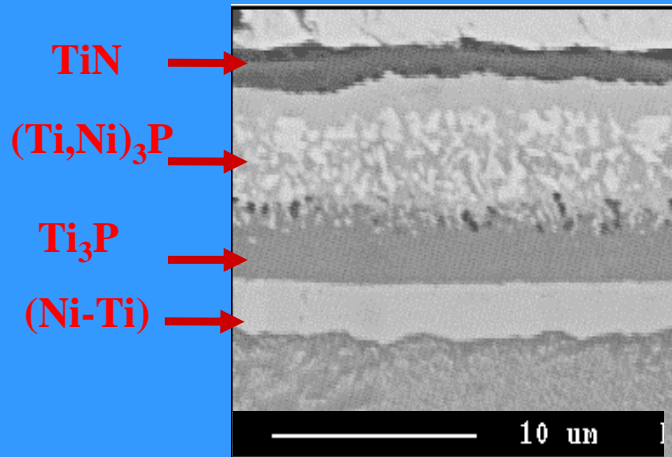
(atmosfera reaktywna: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2$)



Metalografia oraz obrazy TEM

warstwy kompozytowej $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al}$

Struktura i rozkład niklu, tytanu i fosforu w kompozytowej warstwie
typu $\text{TiN} + (\text{Ti,Ni})_3\text{P} + \text{Ti}_3\text{P} + (\text{Ni-Ti})$
wytworzonej na stopie tytanu Ti1Al1Mn.



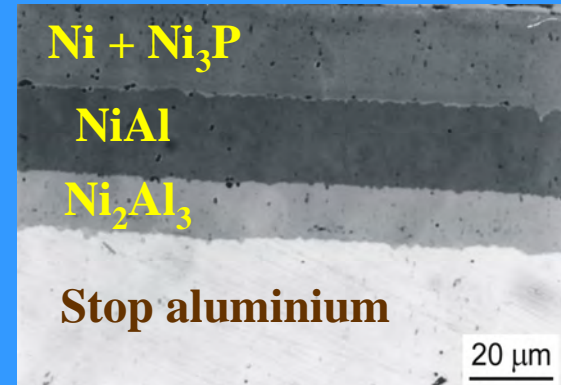
Warstwy kompozytowe otrzymywane na stopach aluminium

Chemiczne,
bezprądowe osadzanie
powłok Ni(P)

Obróbka
jarzeniowa

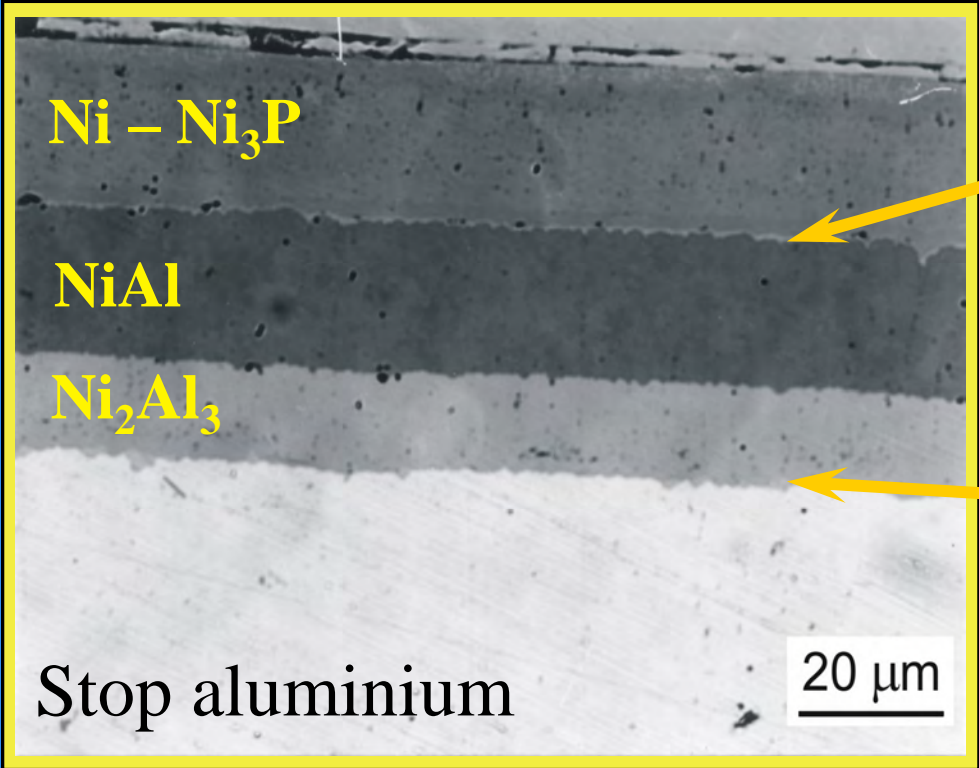
Stop
aluminium

Powłoka Ni(P)
Stop
aluminium



Mikrostruktura

TEM



6. Krystalizacja powłok z fazy gazowej

Przesycenie = stosunek ciśnienia gazu w plazmie do ciśnienia równowagowego $\rightarrow p/p_0$

Energia swobodna Gibbsa = entalpia swobodna = potencjał termodynamiczny \rightarrow funkcja stanu układu $\rightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Adsorpcja = proces w którym cząstki jednej fazy gromadzą się na powierzchni drugiej fazy, powierzchni granicy faz. Nie występuje penetracja składników poprzez tę granicę (wtedy absorpcja).

- **Fizysorpcja** \rightarrow siły van der Waalsa \rightarrow odwracalna
- **Chemisorpcja** \rightarrow wiązania atomowe, spolaryzowane, jonowe \rightarrow reakcja chemiczna \rightarrow często nieodwracalna

Desorpcja \rightarrow proces odwrotny do adsorpcji

Pojęcia podstawowe

Adsorpcja = proces w którym cząstki jednej fazy gromadzą się na powierzchni drugiej fazy, powierzchni granicy faz. Nie występuje penetracja składników poprzez tę granicę (wtedy absorpcja).

Istnieniu na powierzchni adsorbentu niezrównoważonych sił powoduje nadmiar energii swobodnej w stosunku do fazy objętościowej.

Adsorpcja → **obniżenie energii powierzchniowej**

Fizysorpcja → siły van der Waalsa → odwracalna

Chemisorpcja → wiązania atomowe, spolaryzowane, jonowe → reakcja chemiczna → często nieodwracalna

Desorpcja → proces odwrotny do adsorpcji

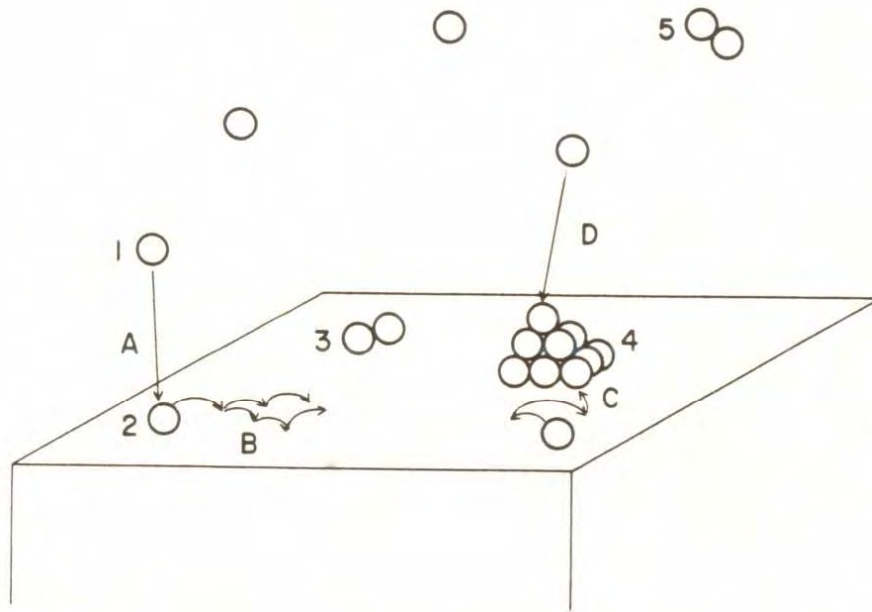
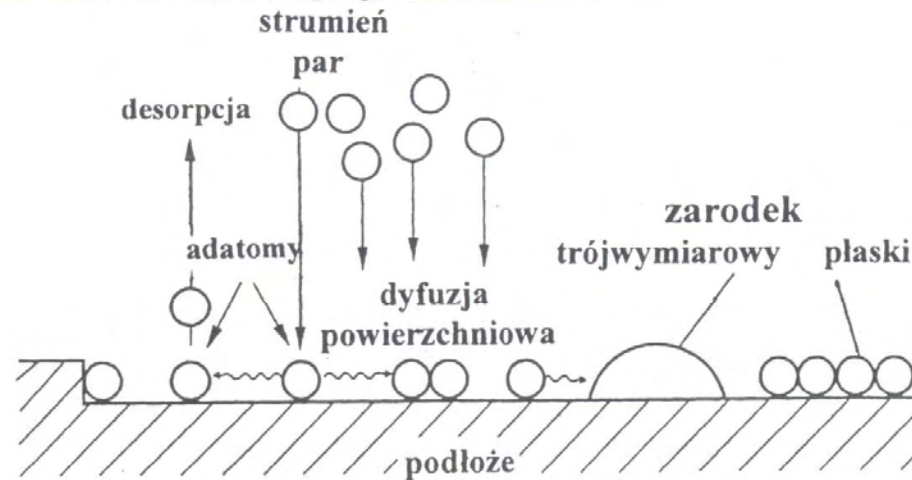


FIG. 1. Schematic illustration of interaction of vapor and substrate showing (1) monomer in vapor, (2) monomer adsorbed, (3) dimer adsorbed, (4) embryo, and (5) dimer in vapor, and the processes of (A) adsorption, (B) surface diffusion, (C) growth of embryo by surface diffusion addition, and (D) growth of embryo by vapor impingement.

Odbicie
Adsorpcja
Dyfuzja
Desorpcja



Rys. IV.2. Elementarne zjawiska w początkowym okresie wzrostu powłoki z fazy gazowej [Chrisey, Hubler, 1994].

Etapy wzrostu powłoki

I. Nukleacja = **zarodkowanie** → z barierą energetyczną lub bez

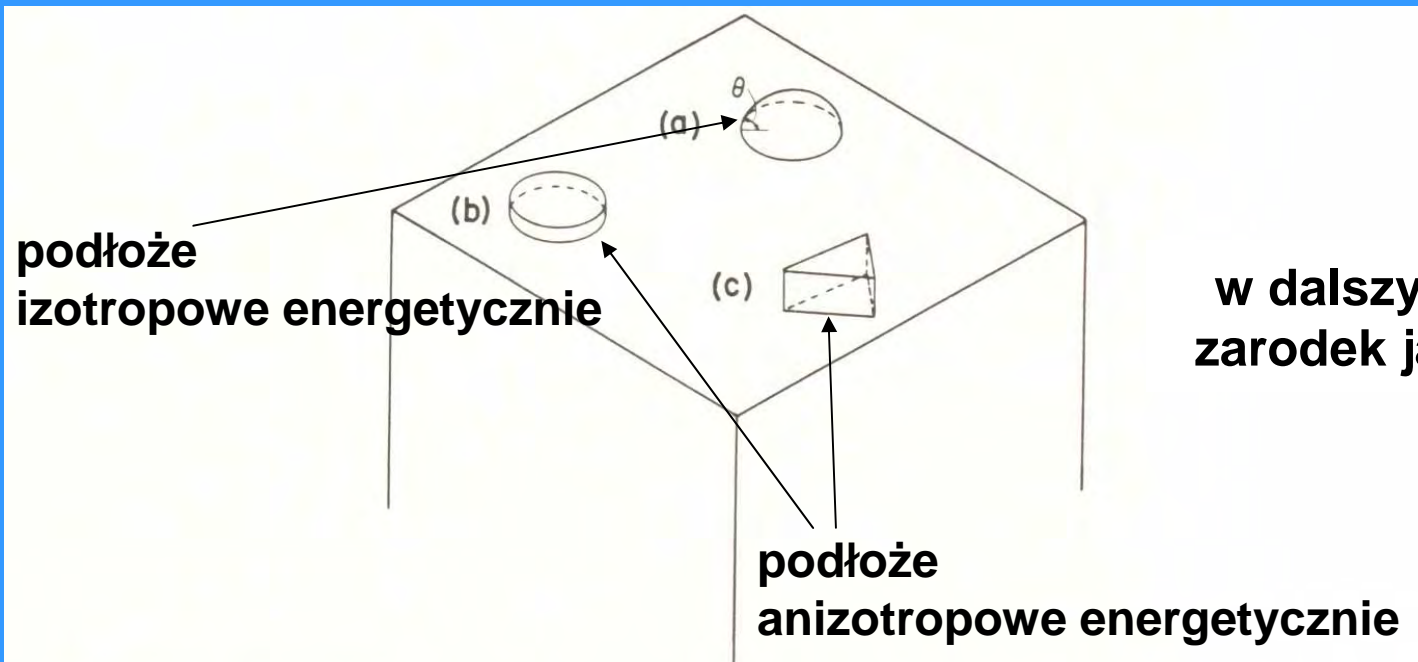
II. Stopniowy **wzrost** zarodków i tworzenie ciągłej powłoki

Zarodkowanie aktywowane cieplnie (dyfuzyjne)

- **Zarodkowanie jednorodne**
- **Zarodkowanie niejednorodne**

TERMODYNAMICZNA = KAPILARNA TEORIA ZARODKOWANIA

- na powierzchni podłoża tworzą się skupiska atomów → klaster, agregaty, zarodki
- przebieg tworzenia zarodka rozpatruje się określając zmiany G
- ujęcie makroskopowe → klaster traktowany jest jako kontinuum fazy



w dalszych rozważaniach
zarodek jako wycinek kuli !

FIG. 3. (a) Spherical cap-shaped nucleus meeting the substrate at a contact angle θ . (b) Disk-shaped nucleus. (c) Polyhedral nucleus.

Zarodkowanie jednorodne

Energia swobodna Gibbsa zarodka składa się z 2 składowych

$$G = G_V + G_S$$

G_V = energia (składowa) objętościowa

G_S = energia (składowa) powierzchniowa

Zmiana energii swobodnej ΔG podczas wzrostu bądź zmniejszania się zarodka:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$$

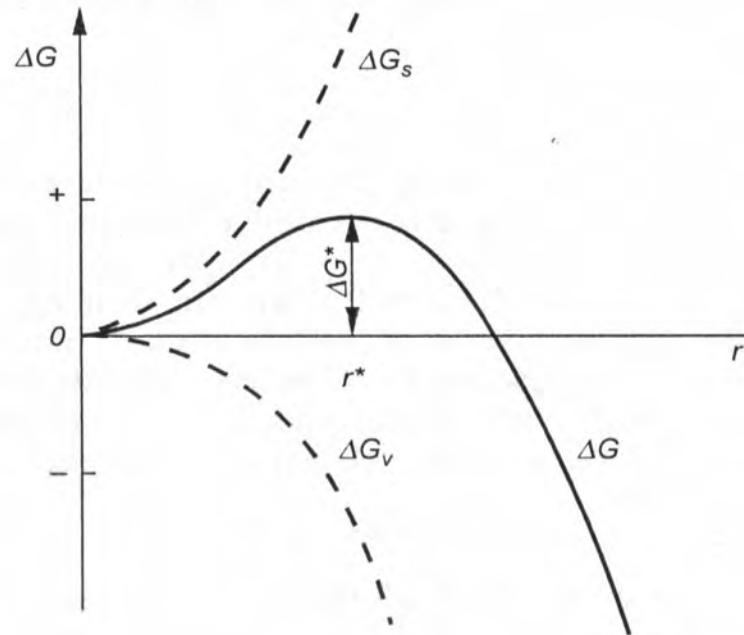
$$\Delta G_r = - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

r – promień zarodka

ΔG_V – różnica między entalpią swobodną jednostkową objętości kryształu i cieczy

γ – energia właściwa granicy międzyfazowej kryształ-ciecz

zależność zmian funkcji ΔG od r



Schemat zmian swobodnej energii tworzenia zarodka

- wyraźne maksimum przy pewnej wartości promienia
- przy przyłączaniu atomów do klasteru wartość ΔG rośnie aż do r^* i następnie maleje

Co wpływa na wartości ΔG^* i r^*

Stopień przesylenia fazy gazowej (p/p_0)

- im większe jest p/p_0 tym mniejszy r^* (mniejsze zarodki stają się stabilne)
- p/p_0 rośnie to ΔG^* maleje (maleje energia potrzebna do uzyskania stabilnego zarodka)

Temperatura podłoża

- zwiększanie T przy stałym strumieniu osadzania atomów zwiększa r^*

Zarodkowanie niejednorodne

Stan równowagi zarodka określa równanie Younga

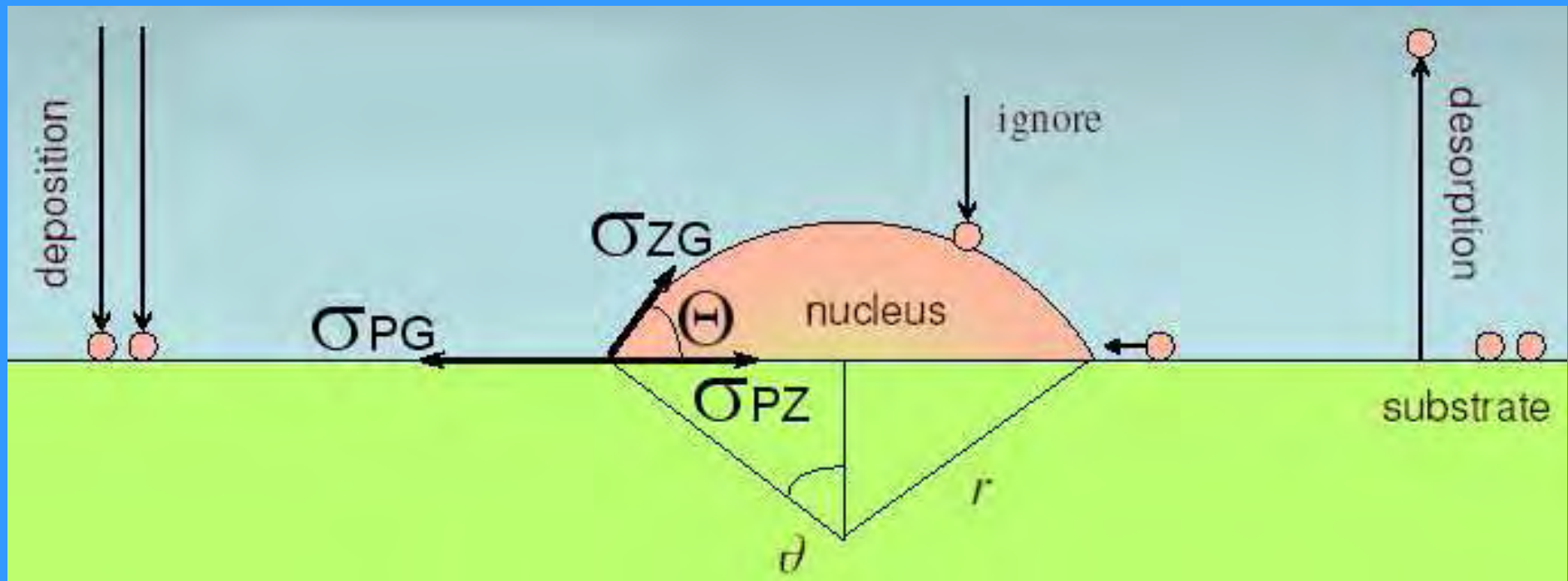
$$\sigma_{GP} = \sigma_{ZP} + \sigma_{ZG} \cos \Theta$$

σ_{GP} = energia powierzchniowa na granicy faz gaz-podłoże

σ_{ZP} = energia powierzchniowa na granicy faz zarodek-podłoże

σ_{ZG} = energia powierzchniowa na granicy faz zarodek-gaz

Θ = kąt zwilżania



Etapy wczesnego wzrostu

- dyfuzja powierzchniowa jest wystarczająco duża, by pozwalać na szybką migrację atomów
- struktury są w stanie osiągać stan zbliżony do równowagi, na jeden z 3 sposobów

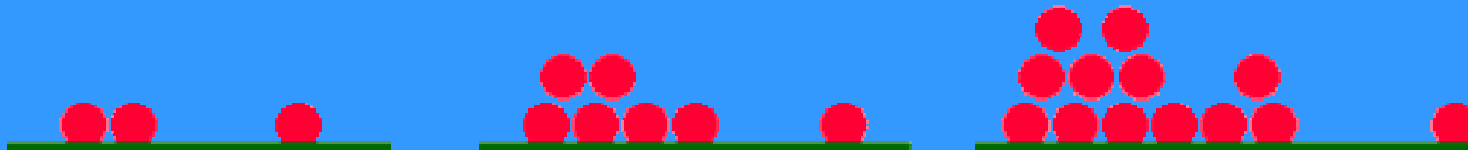
a) typu Volmer Weber

b) typu Frank van der Merwe

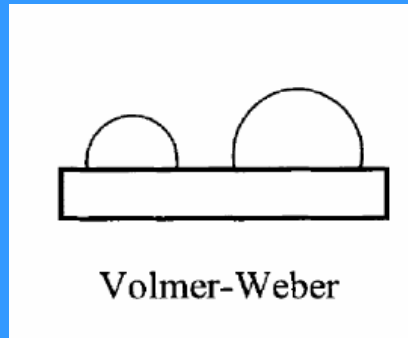
c) typu Stranski Krastanov

WZROST WYSEPKOWY TYPU VOLMER WEBER

- podłoże ma niższą energię swobodną niż granice fazowe,
- czyli atomy osadzanego materiału wytwarzają silniejsze wiązania z samym sobą niż z podłożem.
- siły kohezji są wyższe niż adhezji
- materiał niejako unika podłoża



Mechanizm typu Volmer Weber

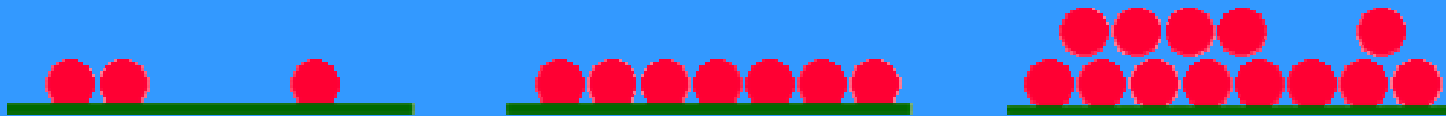


- **wzrost wysepkowy**
- **materiał silniej wiąże się z sobą niż z podłożem**
- **siły adhezji większe od sił kohezji**

$$\sigma_{PG} \leq \sigma_{ZG} + \sigma_{PZ}$$

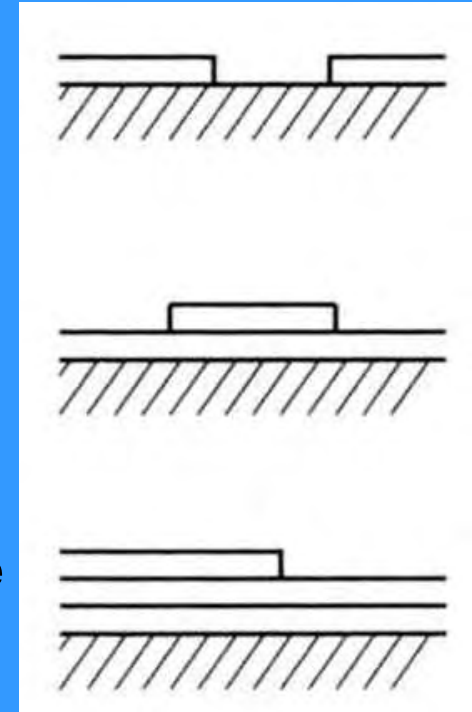
WZROST WARSTWOWY TYPU FRANK VAN DER MERWE

- silne wiązania podłoże-powłoka, czyli siły adhezji znacznie przewyższają siły kohezji w materiale powłoki
- niska energia powierzchniowa materiału powłoki
- wysoka energia powierzchniowa podłoża
- szybka dyfuzja powierzchniowa to czynnik korzystny



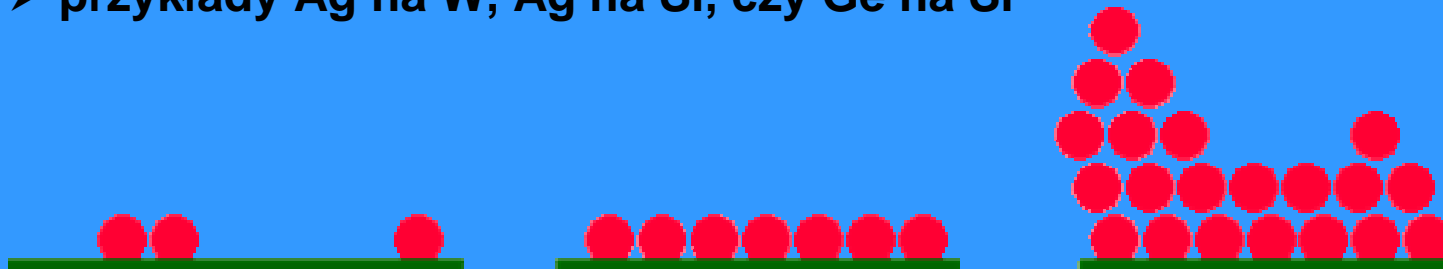
$$\sigma_{PG} \geq \sigma_{ZG} + \sigma_{PZ} \quad \text{oraz } \Theta = 0$$

- zarodki płaskie 2D
- rozrastają się poprzecznie
- nie ma bariery dla nukleacji
- wymagane jedynie aby w jednym miejscu znalazła się określona liczba atomów tak by mogły utworzyć nieruchomy klaster
- duża ilość zarodków na podłożu ma kluczowe znaczenie
- atomy uderzające w takie klastery są skłonne do tego, by migrować i ulokować się na krawędzi zarodka, dzięki temu zarodek rozrasta się poziomo, nie pionowo

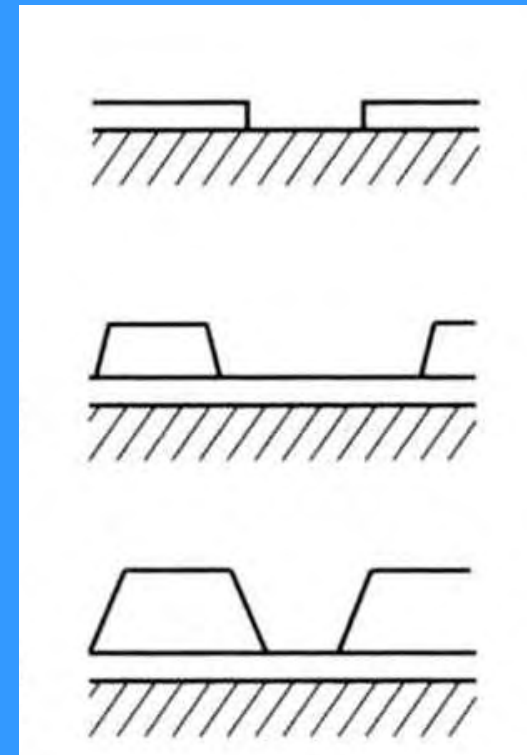


WZROST MIESZANY TYPU STRANSKI KRATANOV

- w pierwszej fazie osadzania materiał warstwy tworzy ciągłe monowarstwy zgodnie z mechanizmem FM zwykle 1-5 warstw
- na tych warstwach zaczynają zarodkować trójwymiarowe wysepki zgodnie z mechanizmem VW
- oba mechanizmy zostały już opisane
- przykłady Ag na W, Ag na Si, czy Ge na Si



- parametr sieci zarodka znacznie różni się od parametru sieci podłoża.
- niedopasowanie sieci powoduje powstanie naprężeń własnych w warstwie, które zwiększają się w miarę wzrostu grubości powłoki
- po kilku monowarstwach naprężenia stają się tak duże, że układ dążąc do ich zmniejszenia zmienia sposób wzrostu na wysepkowy, co prowadzi do znacznej relaksacji naprężeń
- ponadto silne wiązania pomiędzy podłożem a atomami warstwy zmieniają energię powierzchniową warstwy, co prowadzi do zmiany warunków energetycznych i sposobu wzrostu



ETAPY PÓŹNEGO WZROSTU

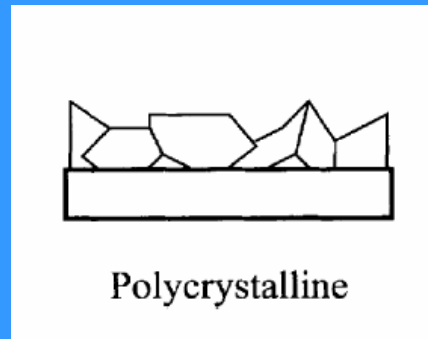
- **procesem wzrostu zaczynają kierować czynniki kinetyczne, a nie dyfuzja powierzchniowa**
- **efekty kinetyczne stają się istotne gdy ziarna osiągną pewien rozmiar krytyczny**
- **taki rozmiar, że dyfuzja po ich powierzchni zostaje bardzo ograniczona**
- **zbyt wolne poruszanie się atomów uniemożliwia osiągnięcie stanów równowagi**
- **pojawia się gdy dyfuzja powierzchniowa występuje tylko w ograniczonym zakresie**
- **procesem wzrostu zaczynają kierować czynniki kinetyczne**

Mechanizmy późnego wzrostu

a) polikrystaliczny

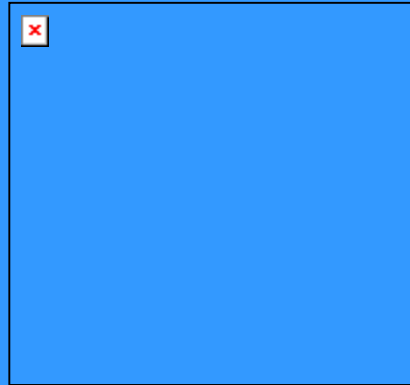
b) kolumnowy

ETAP POŹNEGO WZROSTU - POLIKRYSTALICZNY



- **zwarta warstwa bez znaczącej ilości pustek, ale z wyraźnymi granicami ziaren**
- **bardzo często w takich przypadkach podłoże stanowi materiał amorficzny lub też polikrystaliczny ale z dużym niedopasowaniem sieci w stosunku do materiału warstwy**

ETAP POŹNEGO WZROSTU - KOLUMNOWY



- w tym przypadku dyfuzja powierzchniowa w zasadzie nie występuje
- atomy pozostają na miejscach, na które zostały osadzone
- bardzo chropowata struktura
- kryształy kolumnowe o średnicach 10-100 nm
- dużo wolnych przestrzeni nawet do 50%
- struktura ta najbardziej odbiega od stanu równowagi



7. Plazma

Czwarty stan materii /Sir William Crookes 1879/

Def. Częściowo lub zupełnie zjonizowany gaz w którym naładowane cząstki znajdują się w stanie kolektywnego oddziaływania

Stopień jonizacji (α)

$\alpha = \text{koncentracja cząstek naładowanych} / \text{początkowa koncentracja cząstek}$

Plazma -> gdy koncentracja cząstek tak duża, że ich obecność
decyduje o właściwościach gazu

(plazma przewodzi prąd elektryczny)



Otrzymywanie plazmy (w elektrycznych wyładowaniach w gazie)

- ze względu na warunki wyładowania (niesamoistne, samoistne)
- ze względu na czas (stacjonarne, niestacjonarne)
- ze względu na mechanizm fizyczny (jarzeniowe, łukowe, RF, MW)

Czynniki wpływające na charakter wyładowania:

- napięcie
- natężenie
- ciśnienie

Przebicie gazu – napięcie przy którym następuje zapłon wyładowania

Przejście w stan plazmy:

- ogrzanie gazu
- wyładowanie elektryczne
- absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

$$1\text{eV} = 1.602 \cdot 10^{-19}\text{J} = k \cdot 11600 \text{ K}$$

Kwazineutralność plazmy

Zmagazynowana energia elektryczna = energia ruchu termicznego

$$e^2 n_e \lambda_D^2 / \epsilon_0 = kT_e$$

Promień Debye'a - λ_D

wielkość na jaką mogą rozdzielić się cząstki naładowane w plazmie

8. Fizyczne metody modyfikacji powierzchni PVD

Fizyczne osadzanie powłok
z fazy gazowej z udziałem plazmy

Thermal deposition (osadzanie termiczne)- jony (atomy) są osadzane a częściowo odbijane, prowadzi to do osadzania cienkich filmów

Sputter- or Beam-Assisted Deposition (osadzanie rozpyleniowe lub wspomagane wiązką) – zachodzi przy wysokiej energii termicznej do 1eV, powoduje wzrost temperatury w otoczeniu osadzanych cząstek w czasie kilka ps prowadząc do wzrostu dyfuzji powierzchniowej; osadzanie jest ciągle dominującym procesem

Sputtering (rozpylanie) – powyżej kilku eV (do MeV) uderzające jony mają wystarczającą energię do penetracji do tarczy i głównie ze względu na sprężyste kolizje, zachodzi emisja atomów tarczy; występuje erozja tarczy

Ion implantation (implantacja jonów) – implantowane jony tracą energię poprzez oddziaływanie elektronowe i jądrowe z atomami podłoża

Radiation damage, phase transformation, ion beam mixing (niszczenie radiacyjne, przemiany fazowe, mieszanie wiązką jonów) – spowalnianie jonów zachodzi poprzez kolizje z atomami tarczy dając efekty strukturalne (wakasje, zmiany rozmieszczenia atomów; mieszanie, stopowanie)

Bombardowanie elektronami ciała stałego – elektrony penetrują do warstwy powierzchniowej i zachodzą procesy rozpylania; penetracja wiąże się ze zjawiskami: generowania X-ray, elektrony Auger, a, elektrony wstecznie odbite, elektrony wtórne emitowane z powierzchni

Rozpylanie sprężyste elektronów- można przybliżyć poprzez propagację fali i wyliczyć różniczkowane przekroje poprzeczne na bazie mechaniki kwantowej

Rozpylanie niesprężyste elektronów-prowadzi do jonizacji, obowiązuje empiryczna formuła Bethe dla energii powyżej 1keV

Schematyczne trajektorie elektronów (Pau 1.13)

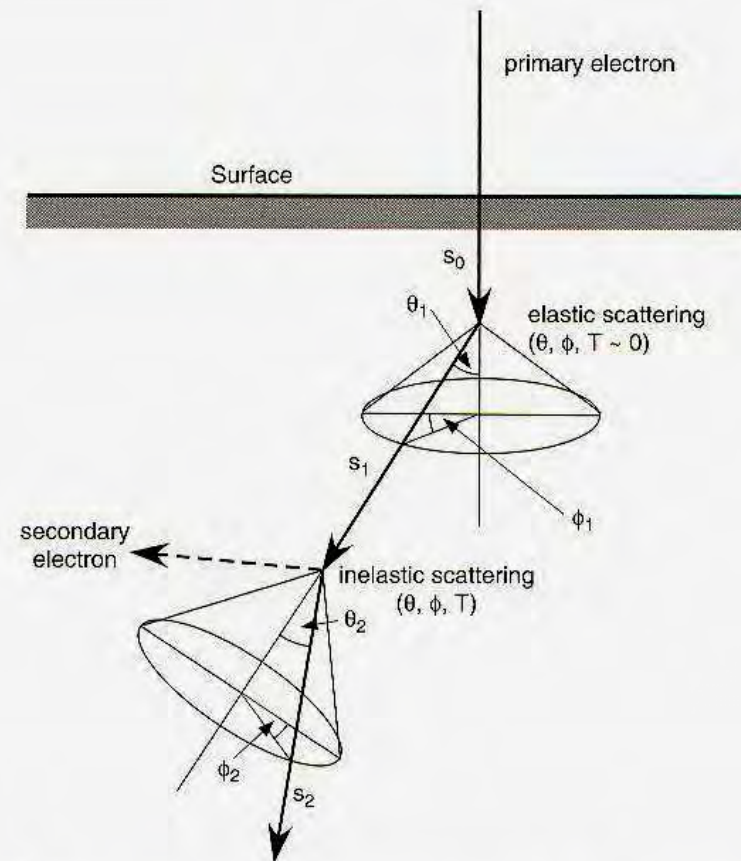
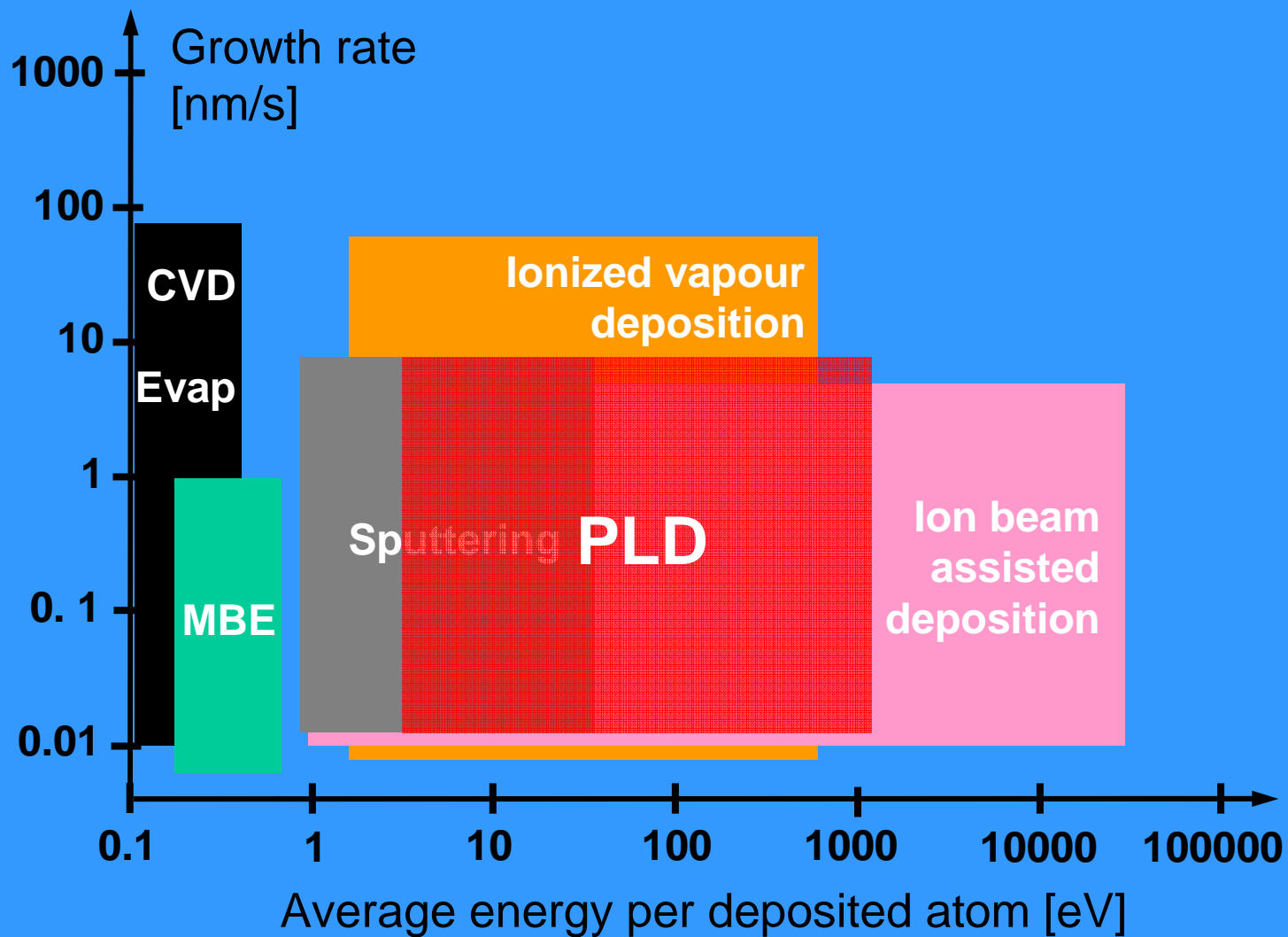
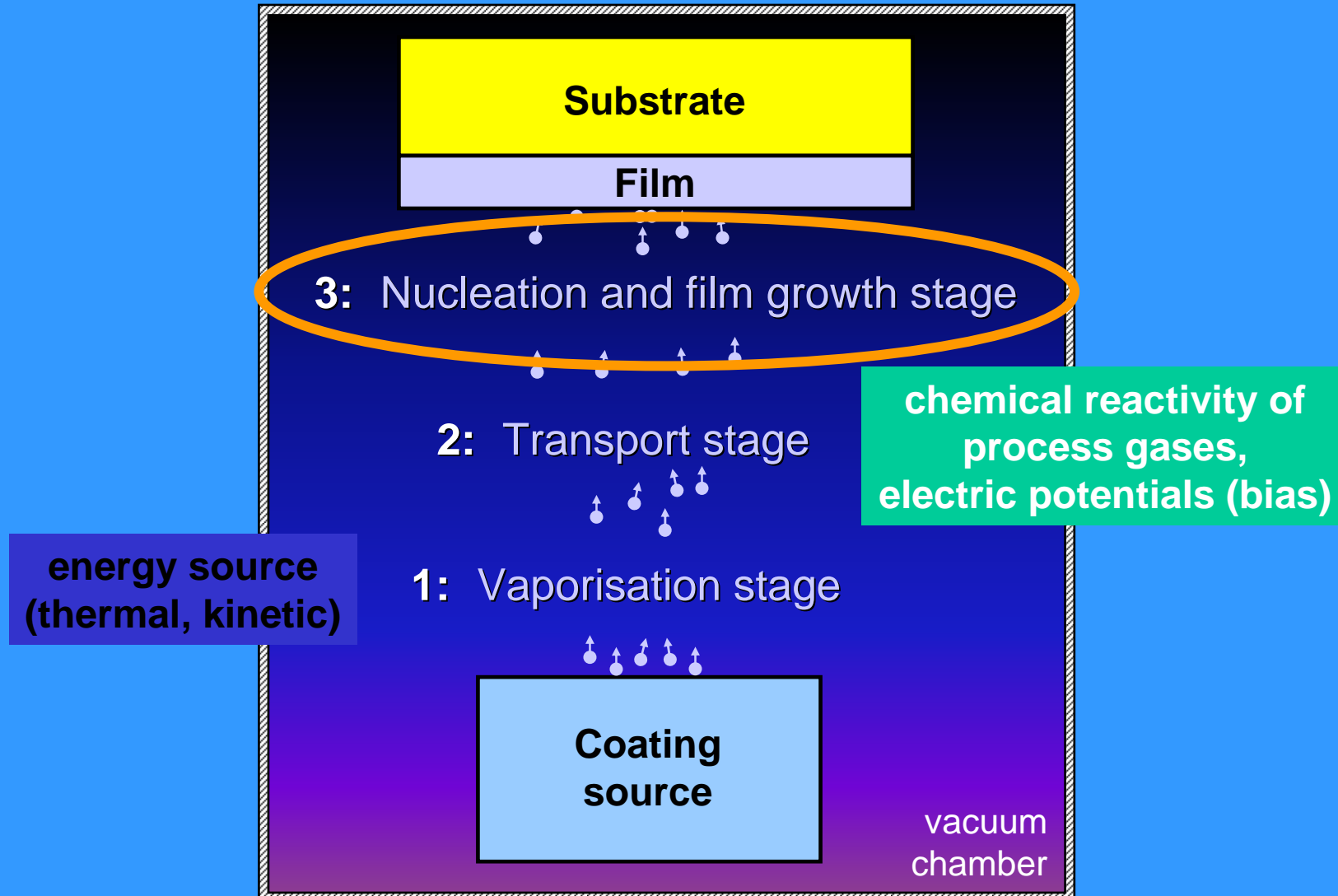


Figure 1.13: Schematic view of an electron trajectory in an MC simulation. T is the energy loss of the incident electron in an inelastic collision.

Vapour energy (energia par)



Principles of vacuum coating



Demands – industrial coating

economically competitive

Low temperature
(new materials: polymers, biomaterials, light metal alloys; and for preventing distortion)

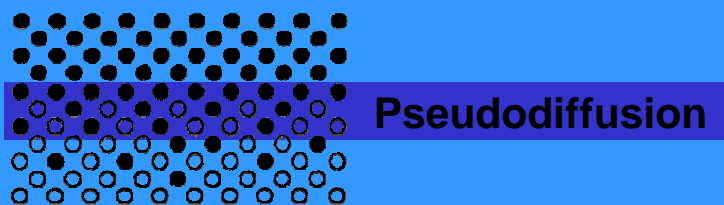
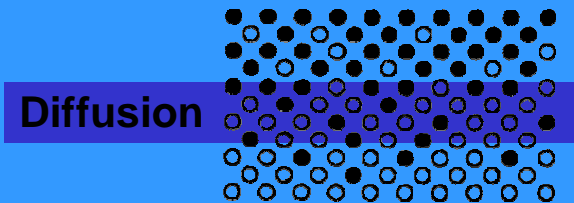
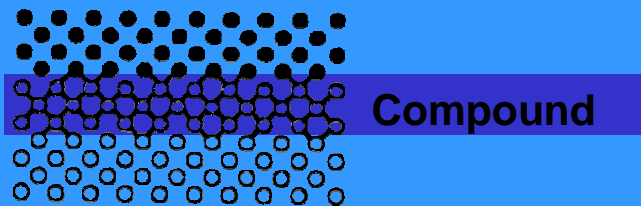
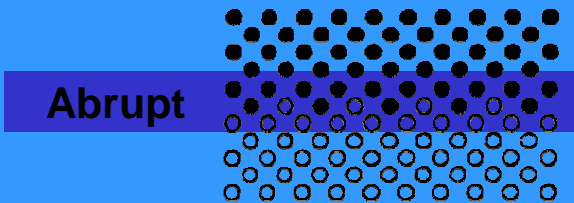
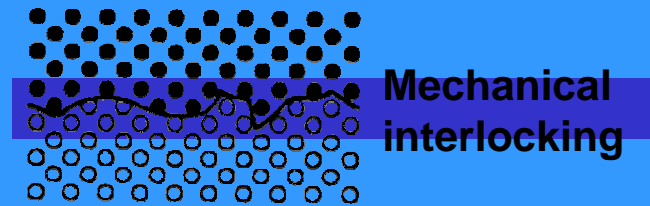
high reproducibility
of optimized film properties

high-rate

High functionality
Combination of tribological, sensoric, decorative, optical, electrical ... properties

large-area

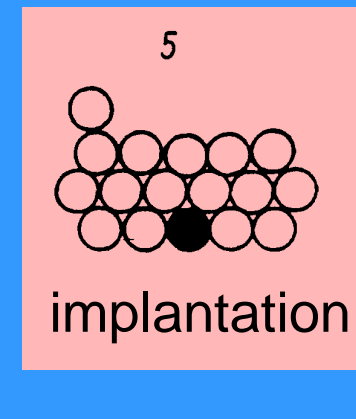
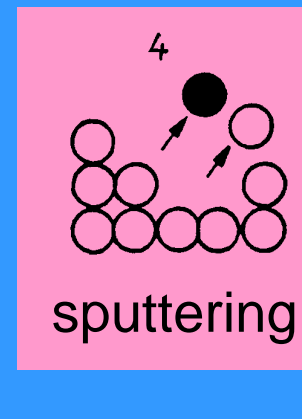
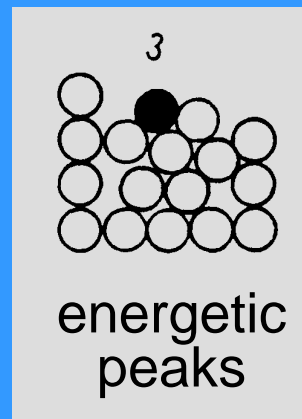
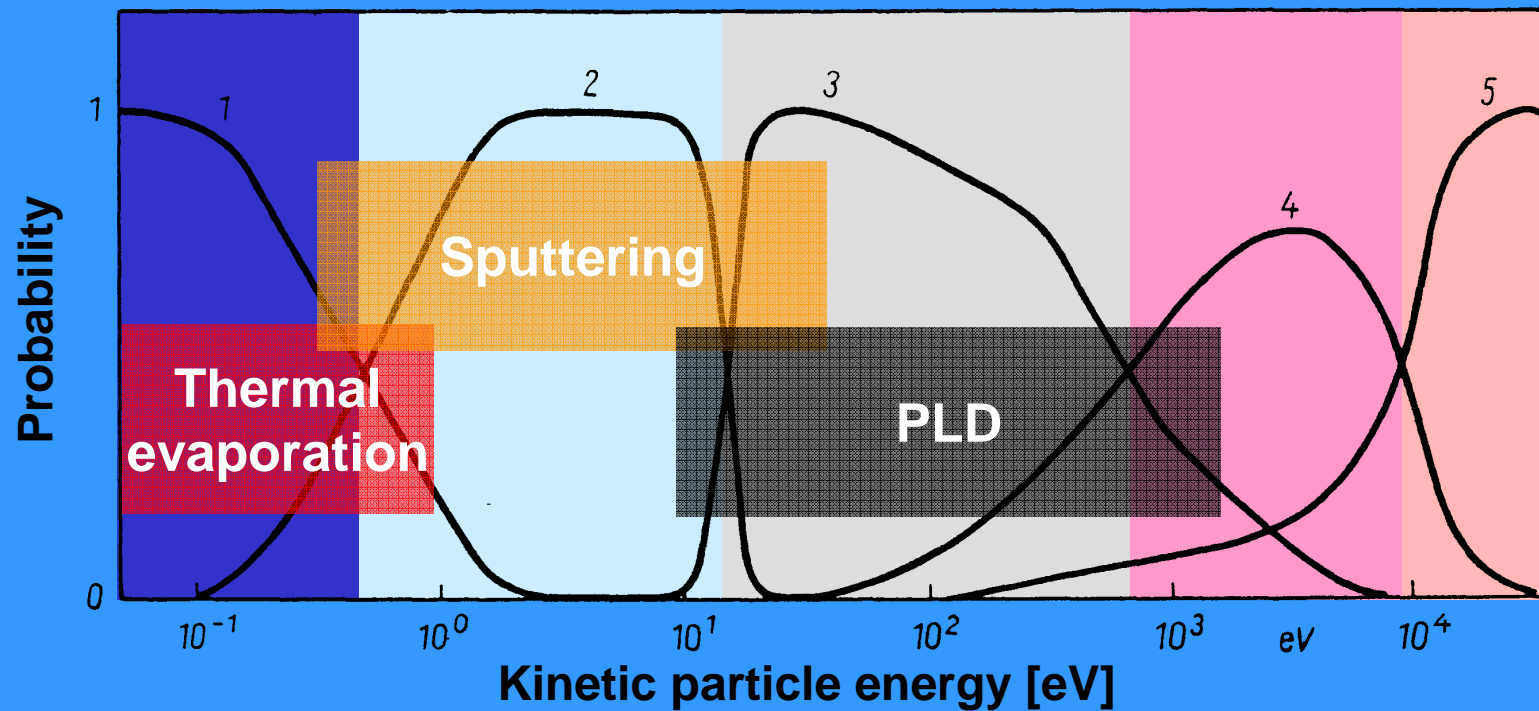
Additional demand



Dependent on:

- surface topography
- deposition temperature
- energy of vapour (particles)
- etc.

Energetic aspects in thin film growth



Metoda dwustopniowa (hybrydowa) Warstwy kompozytowe otrzymywane na stopach niklu

Metoda PVD

Obróbka jarzeniowa

Stop niklu

Powłoka
aluminium
Stop niklu

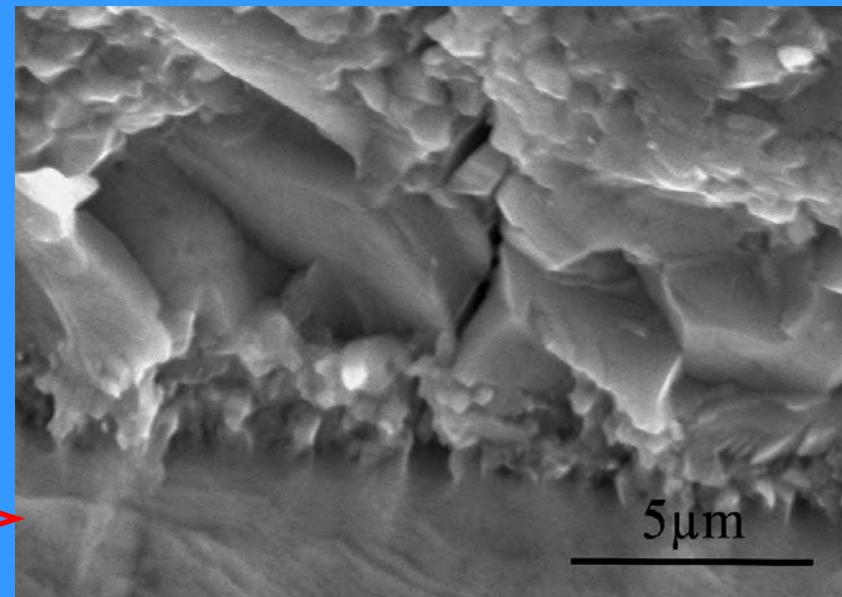
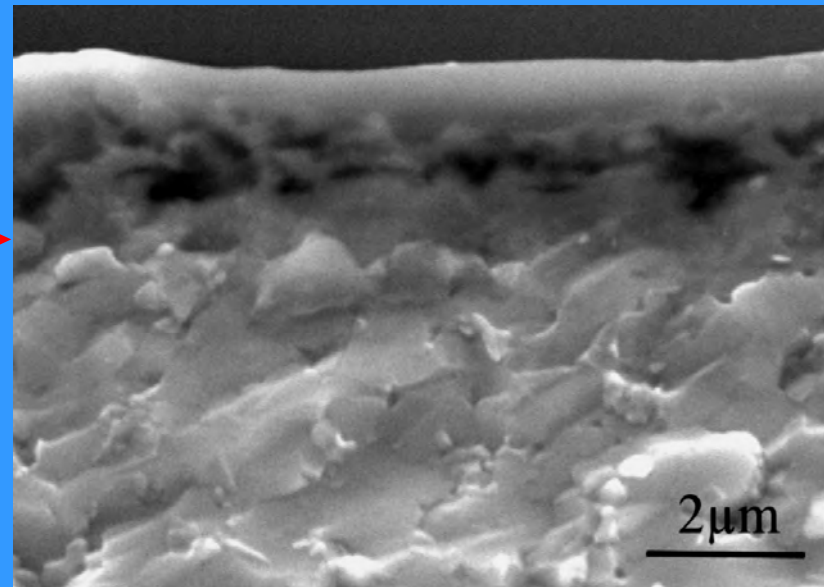
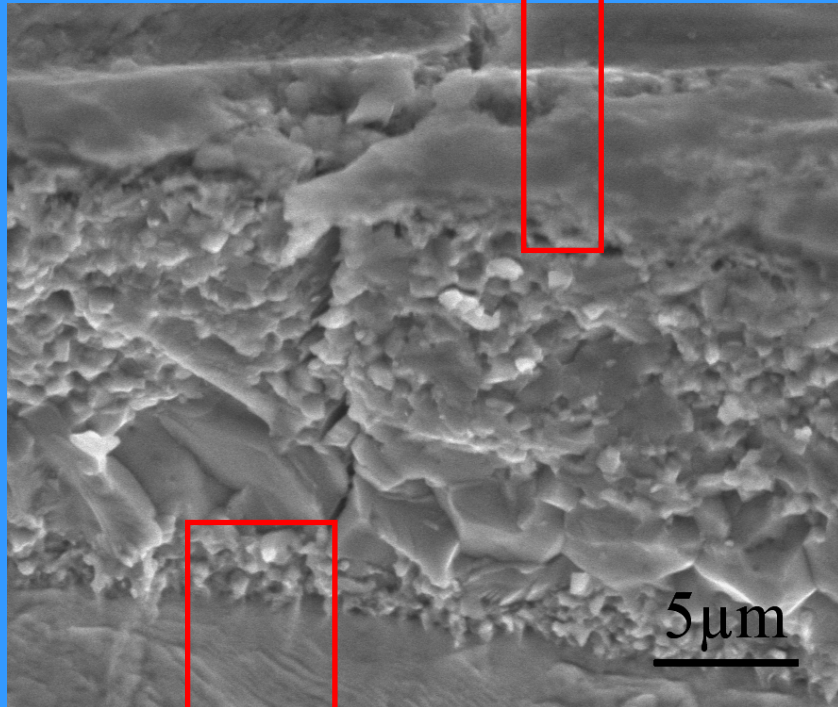
Utlenianie

Al_2O_3
NiAl
Ni_3Al
Strefa dyfuzyjna
Stop niklu

Azotowanie

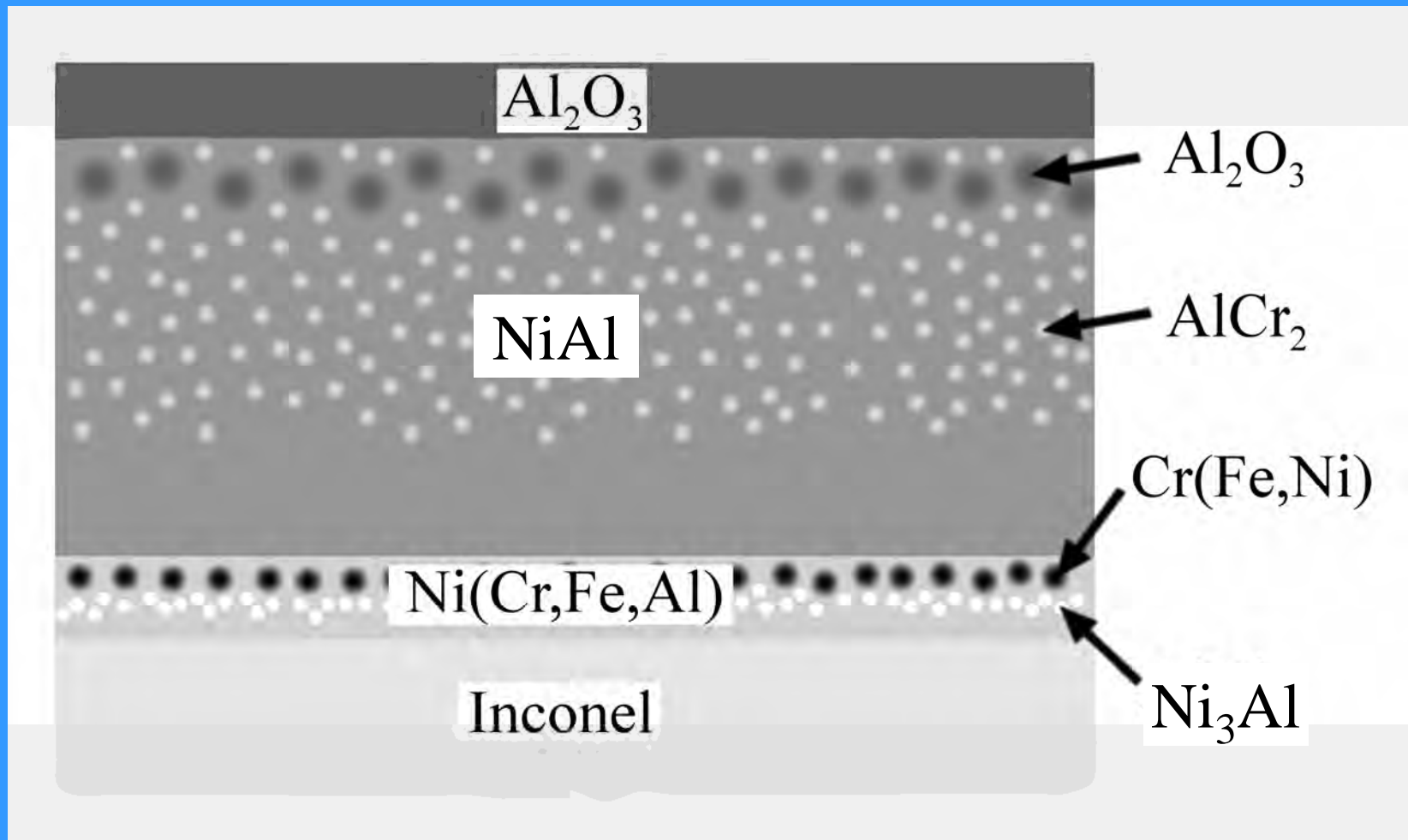
AlN
NiAl
Ni_3Al
Strefa dyfuzyjna
Stop niklu

Fraktografia



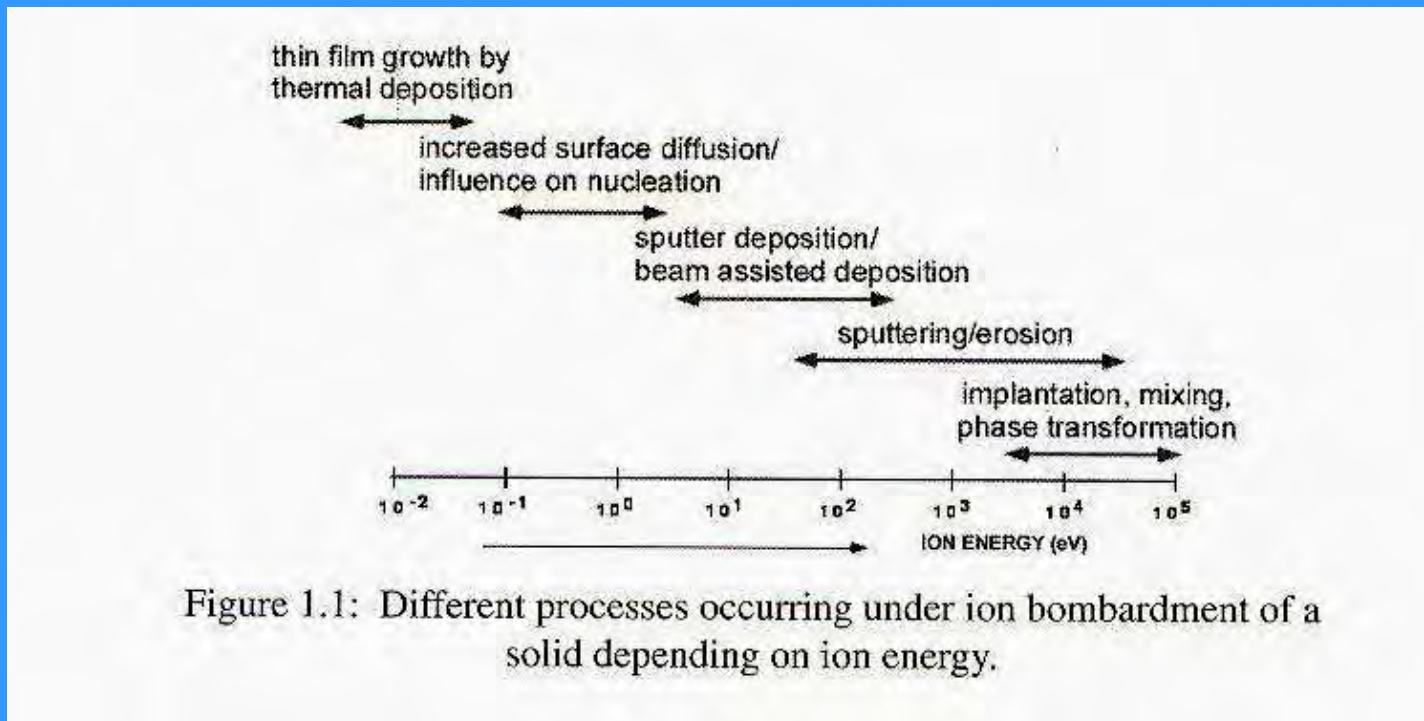
warstwa kompozytowa typu:
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlCr}_2 + \text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Cr}(\text{Ni}, \text{Fe}) + \text{Ni}(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})$

Model warstwy kompozytowej



9. Oddziaływanie jonów i elektronów z powierzchnią ciała stałego

Procesy zachodzące podczas bombardowania jonami ciała stałego w zależności od energii jonów (Pau1.1)



10. Oddziaływanie wiązki laserowej z powierzchnią

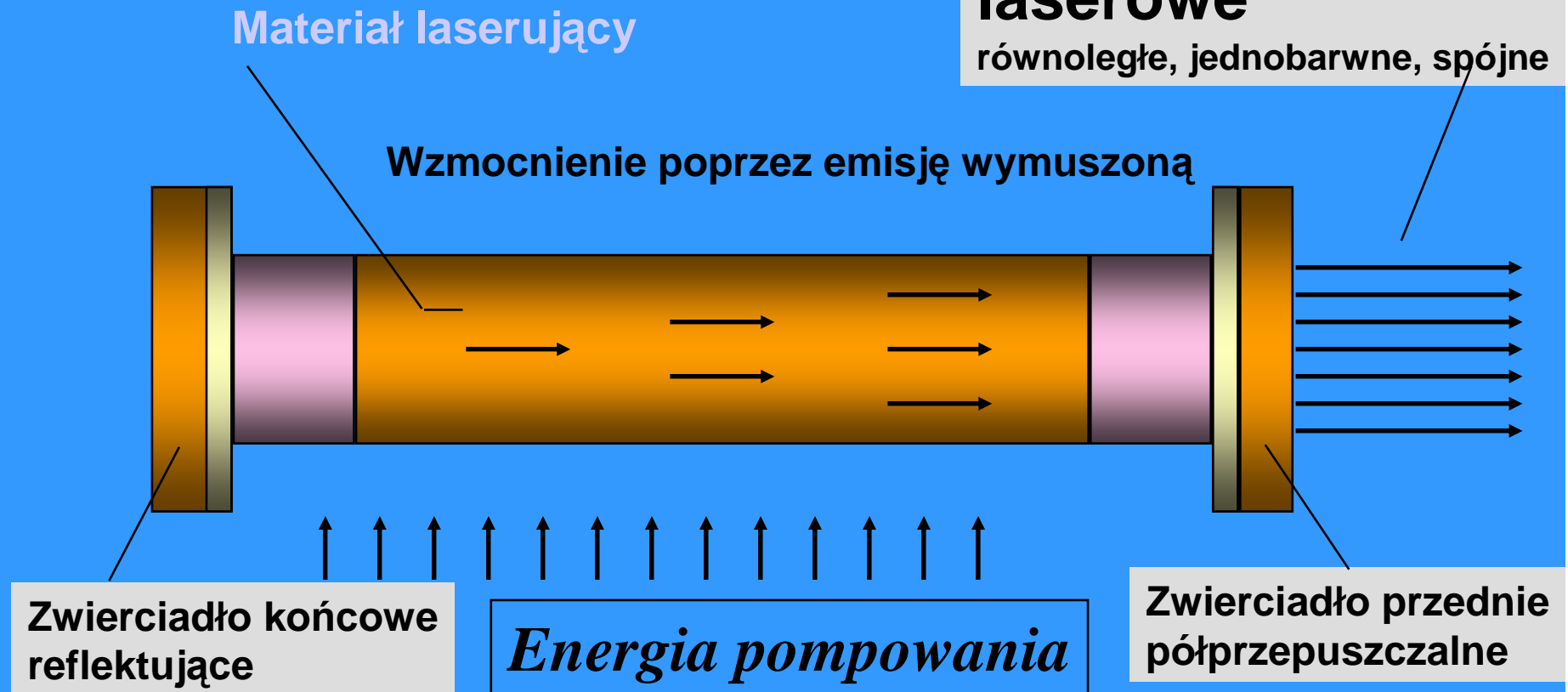
Zastosowanie laserów w inżynierii materiałowej:

- Cięcie
- Spawanie
- Nagrzewanie powierzchniowe i hartowanie
- Drażenie
- Przetapianie powierzchniowe
- Natapianie – szybkie laserowe prototypowanie
- Ablacja i osadzanie laserem impulsowym

Budowa lasera

Promieniowanie laserowe

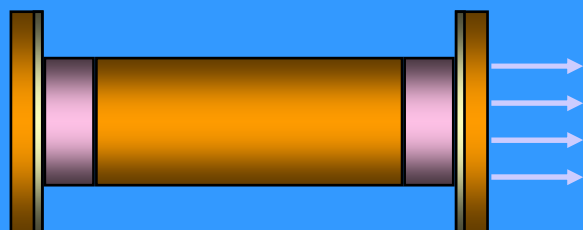
równoległe, jednobarwne, spójne



Właściwości promieniowania laserowego

Mała rozbieżność

Laser



mocno skupione,
równoległe

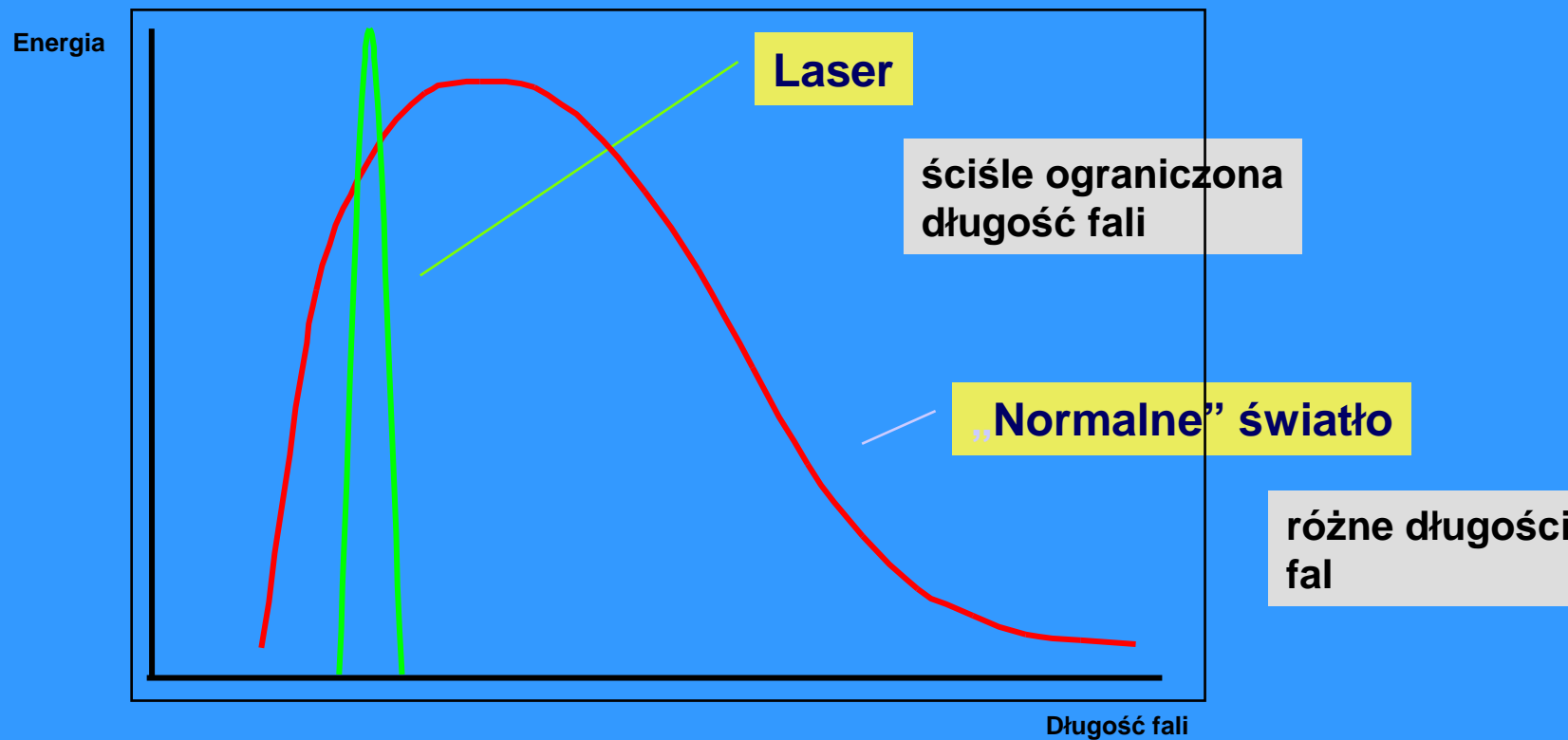
„Normalne” światło



rozproszone,
przestrzenne

Właściwości promieniowania laserowego

Monochromatyczność (jednobarwność)



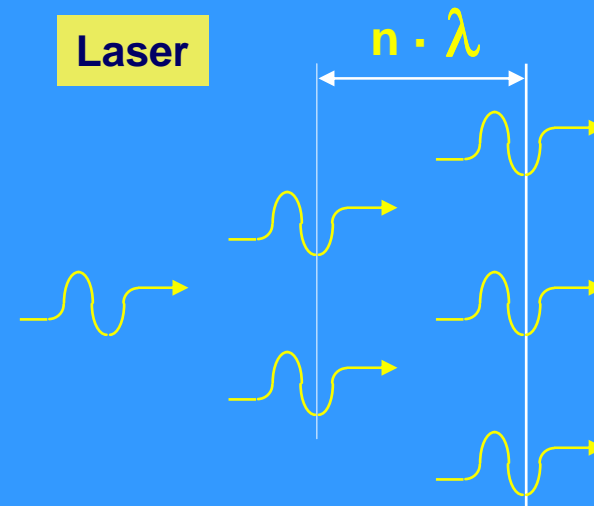
Właściwości promieniowania laserowego

Spójność (czasowa i przestrzenna)



"Normalne" światło

"Normalne" światło,
fale różnią się w fazie,
rozchodzą się
przestrzennie



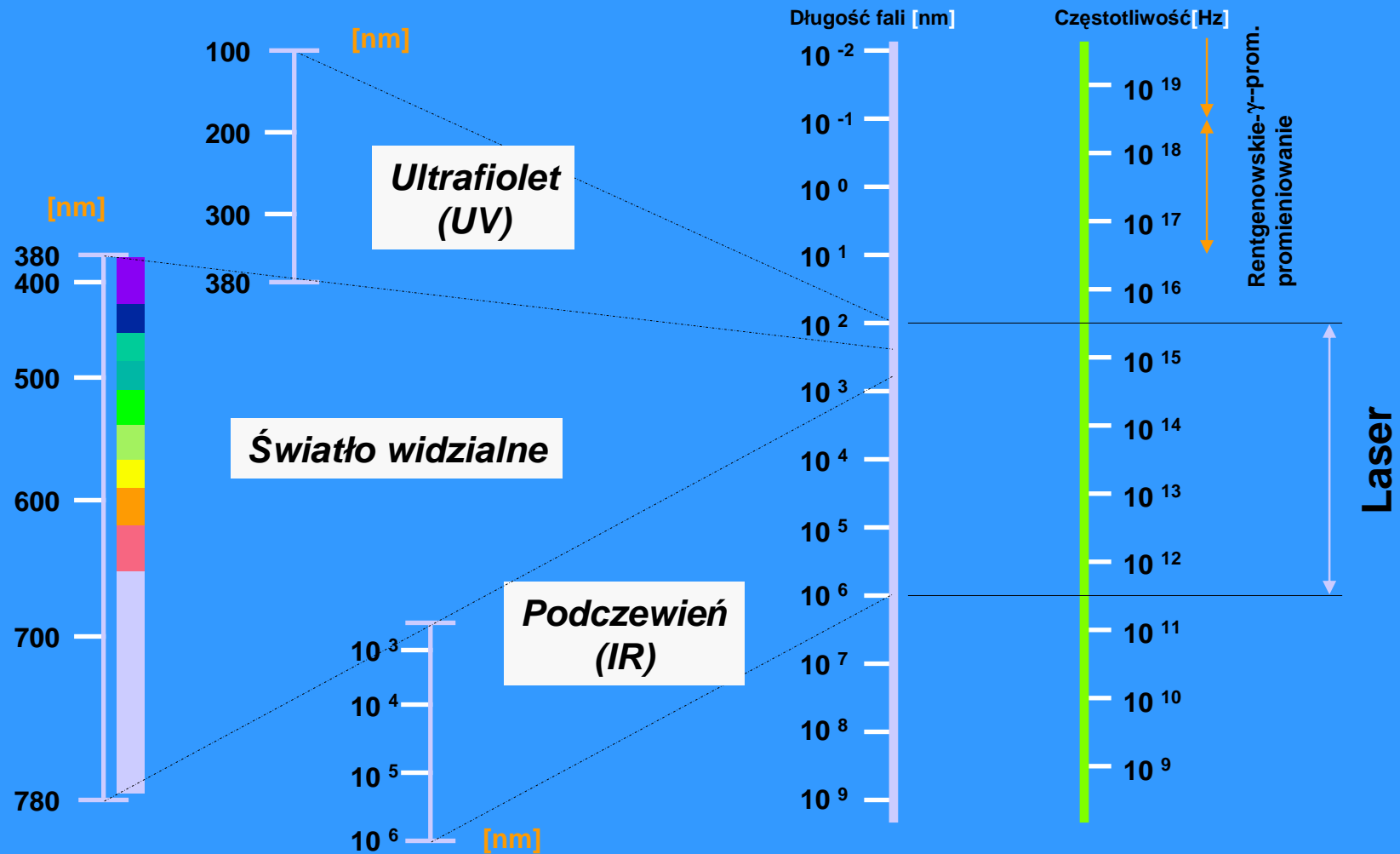
Laser

Promieniowanie laserowe,
fale w tej samej fazie i
amplitudzie

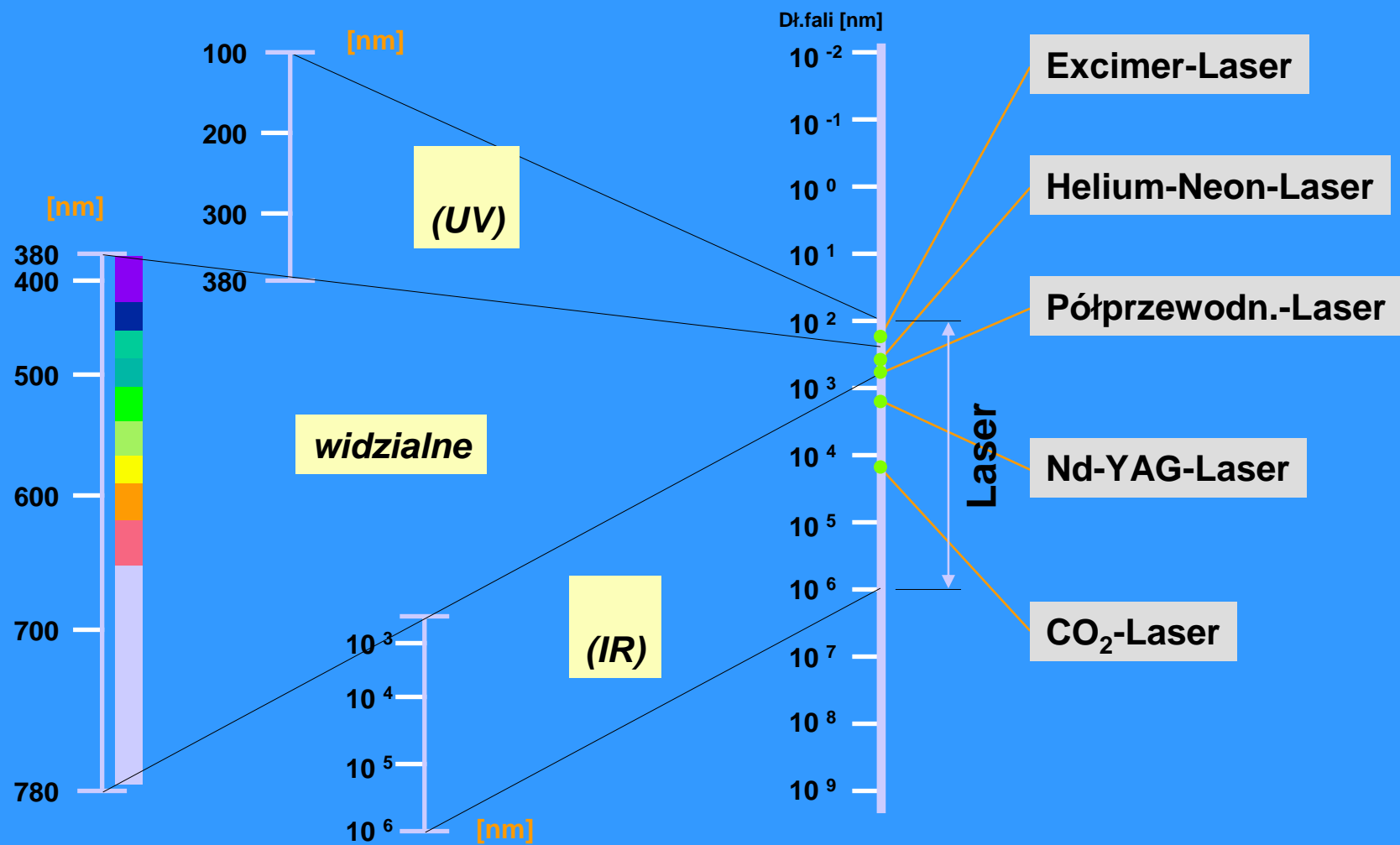
Typy laserów

Laser	Budowa	Materiał laserujący	Zastosowanie
Hel-Neon Argon Tlenek węgla	Gazowy Gazowy Gazowy	Ne Ar CO ₂	Pomiary Holografia Obróbka materiałów
Rubin Nd-YAG	Ciało stałe Ciało stałe	Cr Nd	Obróbka materiałów Obr.materiałów- precyzyjna
Barwnikowy	Ciekły	Organ. barwnik	Spektroskopia
Półprzewodnikowy	Ciało stałe	Ga As	Opt.przekaz inform. Obróbka materiałów

Zakres długości fal



Zakres długości fal



Oddziaływanie promieniowania laserowego

Zakres dł.fal		Oddziaływanie na oko	Oddziaływanie na skórę
100-315 nm	UV	Zapalenie rogówki	Poparzenie, przyspieszenie starzenia Excimer-Laser
315-380 nm		Mętnienie soczewki	Wzmocnienie pigmentu He-Ne-Laser
380-780 nm	Widz.	Uszkodzenie siatkówki	Ciemnienie pigmentu, zapalenie
780-1400 nm	IR	Mętnienie soczewki, uszkodzenie siatkówki	Nd-YAG-Laser Diodowy laser dużej mocy
1400-3000 nm		Mętnienie soczewki, zapalenie rogówki	Zapalenie CO ₂ -Laser
3000-100000 nm		Zapalenie rogówki	

Oddziaływanie impulsów laserowych

Mechanizm niszczenia przy impulsach laserowych (wysokie energie i moce)

Czas oddziaływ.	Rodzaj impulsu	Mechanizm niszczenia
krótszy niż 10^{-9} s	Mody sprzężone	Przebicie elektryczne
10^{-9} do 10^{-1} s	Impulsy gigantyczne	Akustyczna fala uderzeniowa, Odparowanie, Procesy termiczne
0,1 do 10 s	Laser impulsowy, powyżej 0,25 s laser liniowy	Procesy termiczne
dłuższy niż 10 s	Laser liniowy	Procesy termiczne, Procesy fotochemiczne

Absorpcja światła laserowego

Promieniowanie laserowe rozprzestrzeniając się w różnych ośrodkach podlega prawom odbicia, załamania, polaryzacji i pochłaniania

Gdy promieniowanie monochromatyczne, tworzące równoległą wiązkę przechodzi przez ośrodek pochłaniający, jego natężenie maleje w miarę przenikania promieniowania wgłąb, a zmianę natężenia promieniowania opisuje prawo Lamberta

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

I_0 , I – natężenia początkowe i po przebyciu warstwy o grubości x

α - współczynnik absorpcji promieniowania w ośrodku zależny od długości fali

W wyniku absorpcji, energia elektromagnetyczna wiązki laserowej przekształca się w energię elektryczną, cieplną, chemiczną i mechaniczną

Mechanizmy absorpcji promieniowania laserowego

- **Mechanizm klasyczny**

od długości fali $\lambda = 10,06 \mu\text{m}$ do $\lambda = 0,53 \mu\text{m}$ /druga harmoniczna lasera Nd:YAG/

Zwany „inversebremsstrahlung” – proces odwrotny do procesu hamowania elektronów

/promieniowanie hamowania - w wyniku hamowania elektronu w polu jądra atomowego elektron generuje promieniowanie elektromagnetyczne EM/

Klasyczny mechanizm absorpcji powoduje przyśpieszenie elektronów w polu EM fali promieniowania laserowego, elektrony zderzają się z atomami jonizując je, a następnie uciekają z obszaru plazmy tworząc pole elektryczne przyśpieszające podążające za elektronami jony; występuje grzanie peryferyjnych obszarów ogniska plazmowego do stosunkowo wysokich temperatur, w wyniku czego następuje topienie i parowanie dużej ilości materiału

Aby zapoczątkować klasyczny mechanizm absorpcji, potrzebne są swobodne elektrony; muszą zostać one uwolnione w procesie absorpcji wielofotonowej

- **Absorpcja wielofotonowa**

dla małych długości fali np. lasery ekscymerowe:

$\lambda = 248 \text{ nm}$ (KrF) ;

$\lambda = 193 \text{ nm}$ (ArF);

$\lambda = 157 \text{ nm}$ (F₂)

dla laserów pracujących z krótkimi nanosekundowymi (10^{-9}s),
pikosekundowymi (10^{-12}s) lub femtosekundowymi (10^{-15}) impulsami
(*lasery ekscymerowe lub CO₂ i Nd:YAG z modulatorem dobroci Q-switch*)

Występuje gdy energia kwantów promieniowania laserowego jest duża –
ablacja laserowa

proces jest atermiczny – temperatura wytworzonej plazmy jest niższa niż
w przypadku laserów długofalowych – pozwala osadzać na podłożach
termicznie czułych

Ablacja – proces, w którym wysokoenergetyczne kwanty promieniowania
laserowego wywołują obniżenie energii wiązań pomiędzy cząstkami,
co umożliwia zdejmowanie warstw atomowych jedna po drugiej

Klasyfikacja powierzchniowej obróbki laserowej

nagrzewanie



wyżarzanie
hartowanie

przetapianie



wzbogacanie
powierzchniowe

platerowanie

warstwy
szkliste

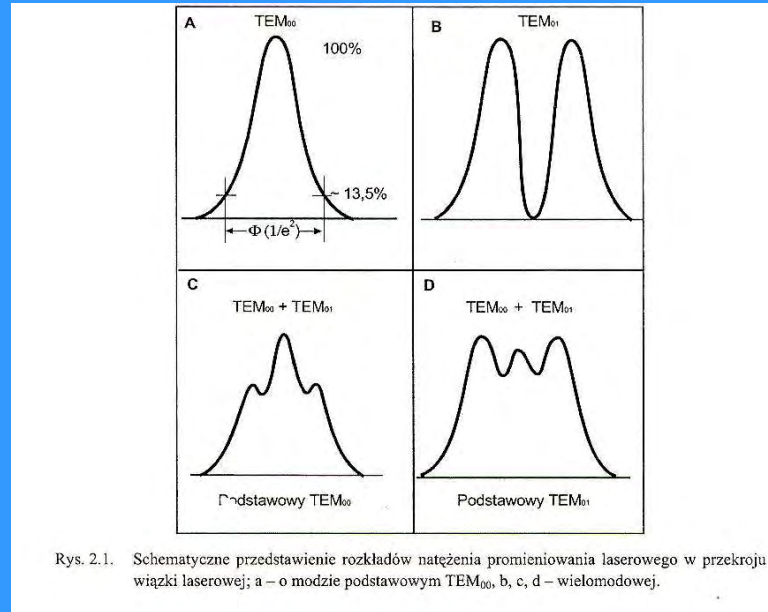
hartowanie
przetopieniowe

szok termiczny

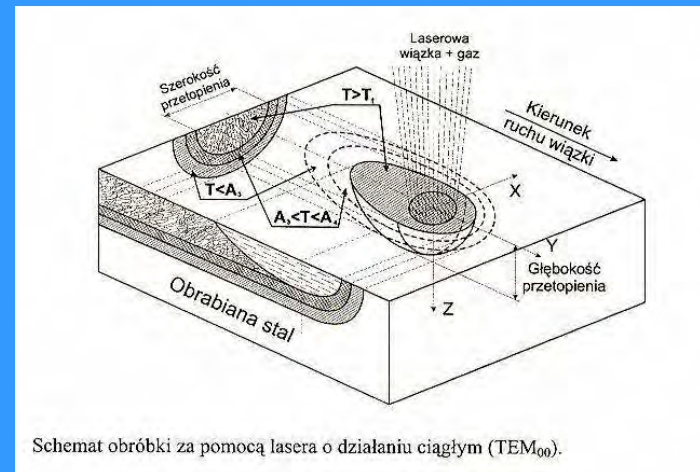
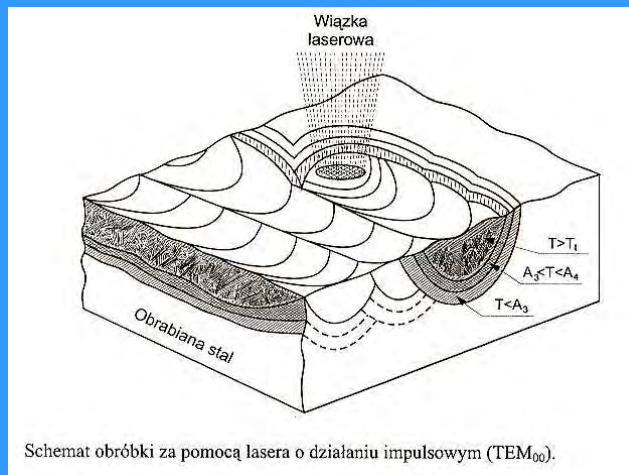


utwardzanie
udarowe

- Nagrzewanie materiałów za pomocą promieniowania laserowego (Kus.2.1)



- Laserowa obróbka cieplna (Kus.2.2 , 2.3)



11. Wyładowanie magnetronowe w procesach plazmowych

Źródła rozpylania

- System rozpylania diodowego
- Konwencjonalny magnetron
- Niezbalansowany magnetron
- Nisko-ciśnieniowy magnetron
- Magnetron ze wspomaganie jonizacyjnym z użyciem wiązki elektronów, rf lub wyładowania mikrofalowego
- Magnetron jonizujący
- Wysokiej mocy, szybki magnetron
- System rozpylania z magnetronem o zamkniętym polu
- Magnetron podwójny

- System rozpylania diodowego

Podłoże leży na anodzie zanurzone w plaźmie

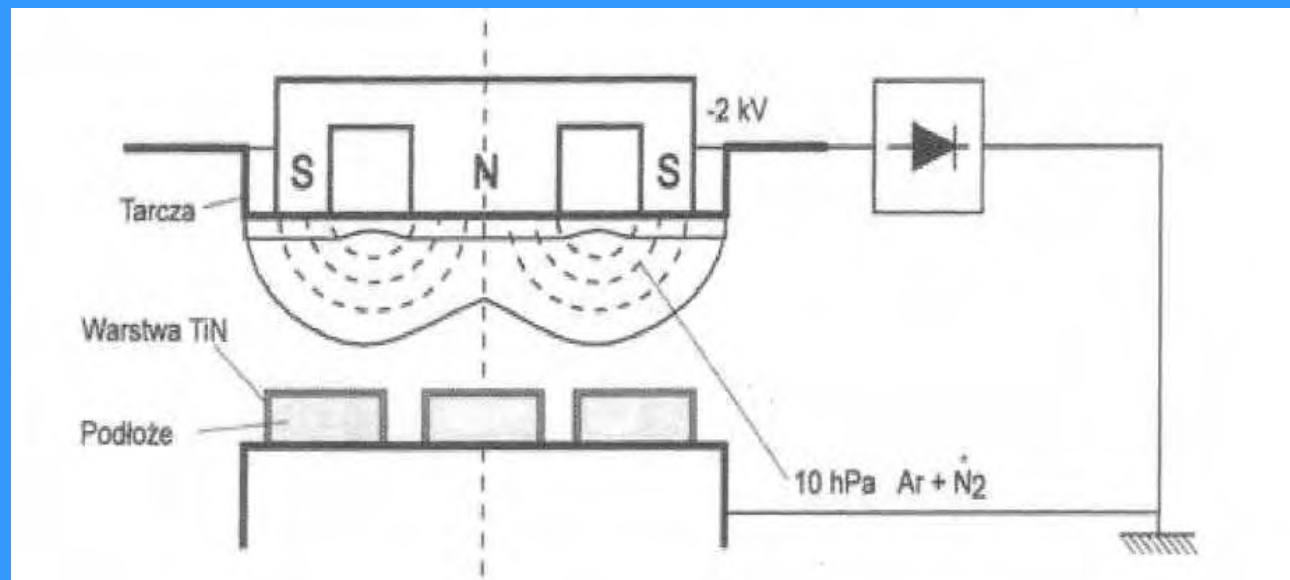
- Konwencjonalny magnetron

Pole magnetyczne jest zastosowane aby utrzymać wyładowanie jarzeniowe w pobliżu rozpylanej katody (tarczy); obwód magnetyczny zlokalizowany jest poza rozpylaną katodą tworząc ponad nią półeliptyczny kanał pola magnetycznego

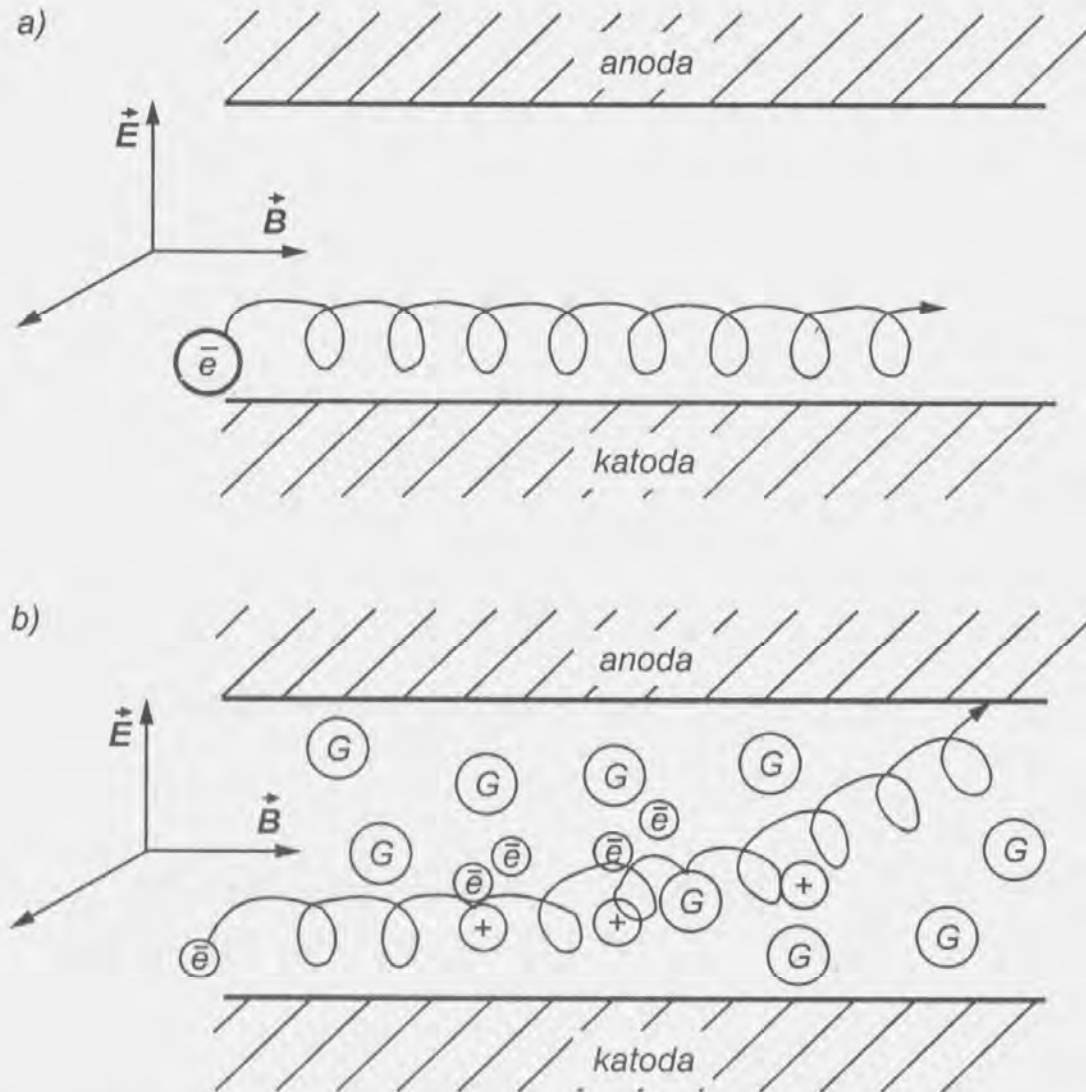
- Niezbalansowany magnetron

Ze względu na bardzo istotne uwięzienie plazmy w pobliżu tarczy, podłoże znajduje się w plaźmie o niskiej gęstości; uzyskuje się ten system poprzez zastosowanie dodatkowego zewnętrznego obwodu magnetycznego; zaletą jest: możliwość ciągłej kontroli pola ponad tarczą (i) oraz utrzymania stałego napięcia wyładowania jarzeniowego podczas pracy tarczy (ii)

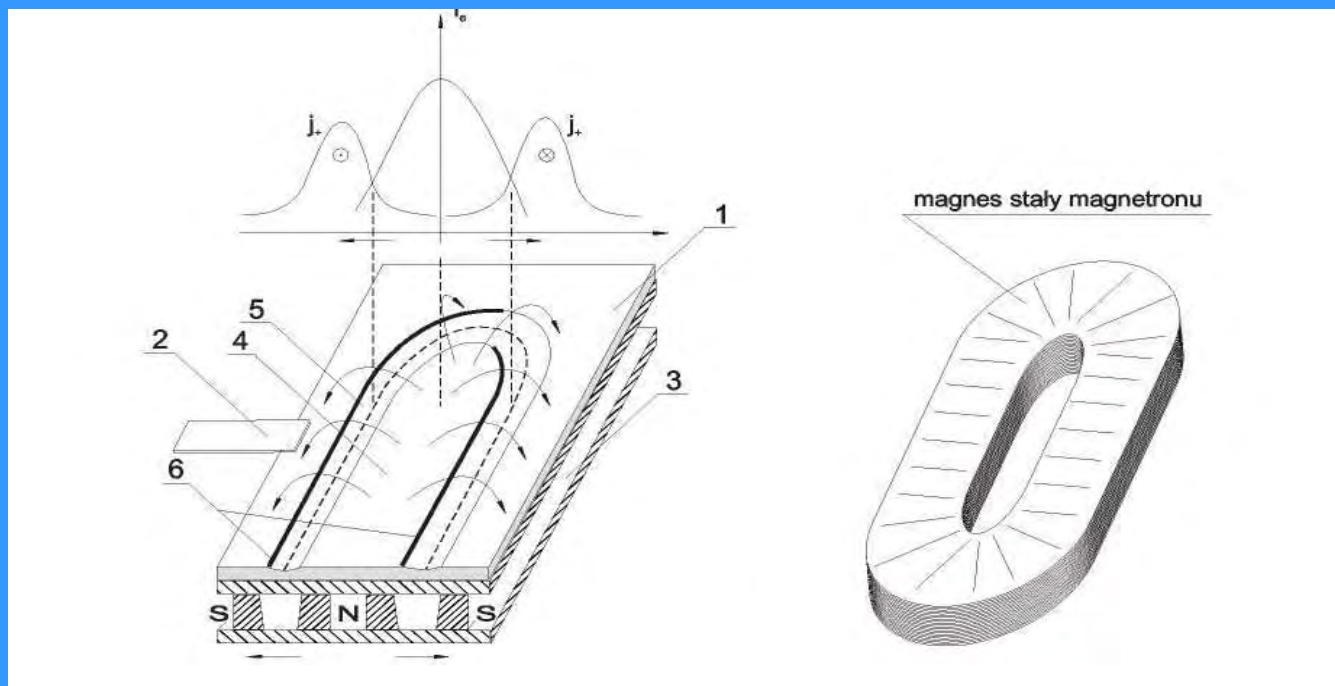
Rozpylanie w polu magnetycznym, czyli tzw. rozpylanie magnetronowe, zapewnia wydłużenie drogi swobodnej elektronów, dzięki czemu można uzyskać gęstość prądu jonowego 10 – 100 razy większą niż przy prostym rozpylaniu, z jednoczesnym obniżeniem ciśnienia w środowisku reakcji (komorze). Schemat układu do osadzania pokryć z wykorzystaniem rozpylania magnetronowego przedstawia poniższy rysunek.



Schemat ideowy rozpylania magnetronowego



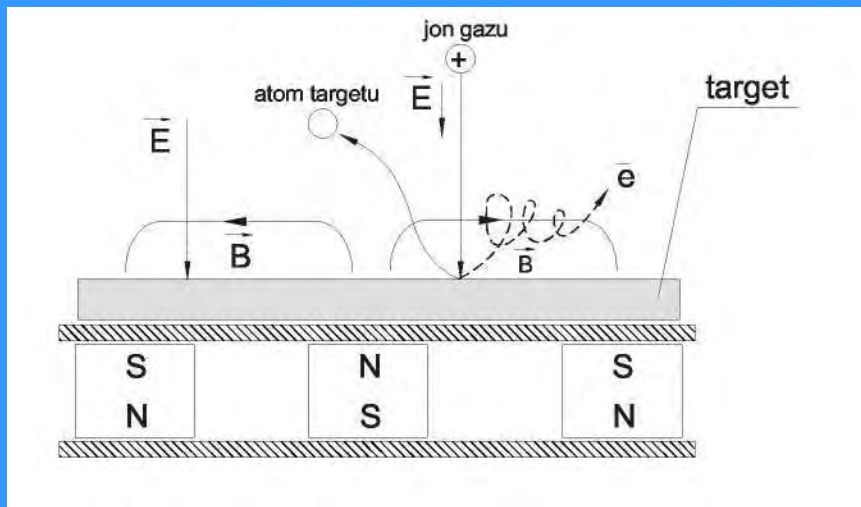
Ruch elektronu w skrzyżowanych polach \mathbf{E} i \mathbf{B} : a) tor elektronu w gazie silnie rozrzedzonym (brak zderzeń), b) tor zakłócony zderzeniami z cząsteczkami gazu, powielanie elektronów



Schemat źródła magnetronowego (przekrój) i magnesu stałego

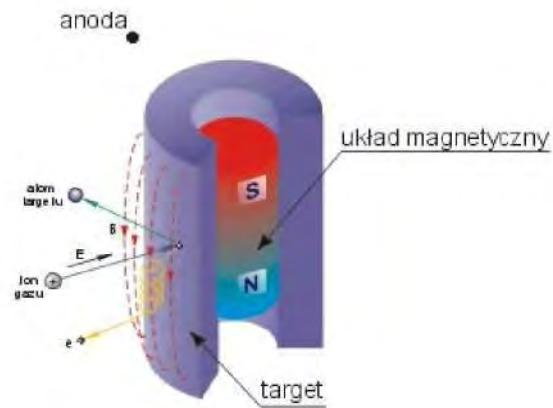
- 1 - target-katoda , 2 - anoda
- 3 - nabiegunniki, 4 - przestrzeń środkowa
- 5 - przestrzeń erozyjna, 6 - pobocze z warstwą ustronna

Niejednorodne pole magnetyczne magnesu trwałego zakrzywia tor elektronu, wybitego z powierzchni targetu w wyniku bombardowania jonowego i prowadzi go stycznie wzdłuż linii sił pola przy powierzchni. Spiralny ruch elektronu zwiększa prawdopodobieństwo zderzeń a tym samym wzmocnienie jonizacji. Wzmocnienie to przynosi wzrost szybkości rozpylania.

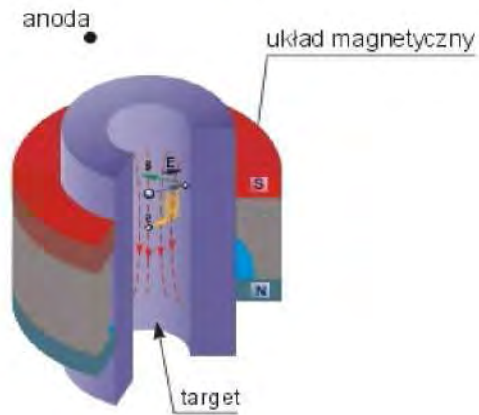


Ruch elektronu w polu magnetycznym magnetronu

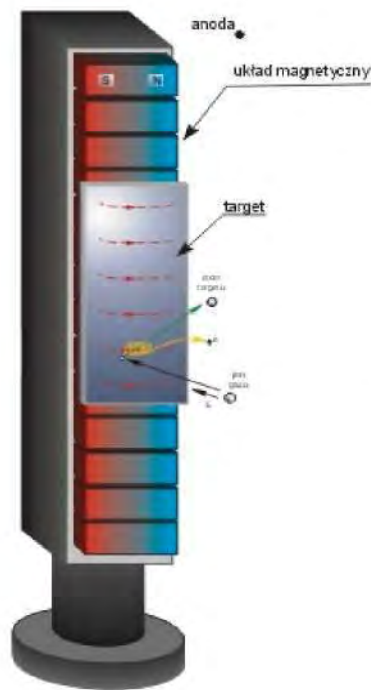
a) cylindryczne prętowe



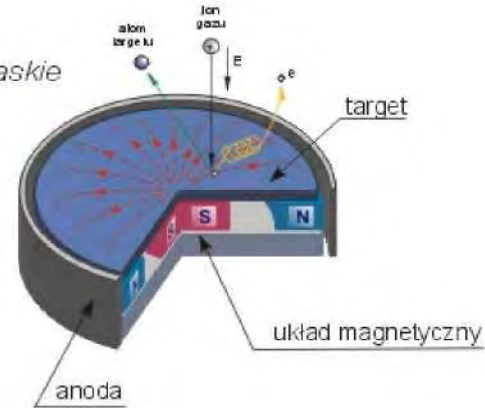
b) cylindryczne wewnętrzne



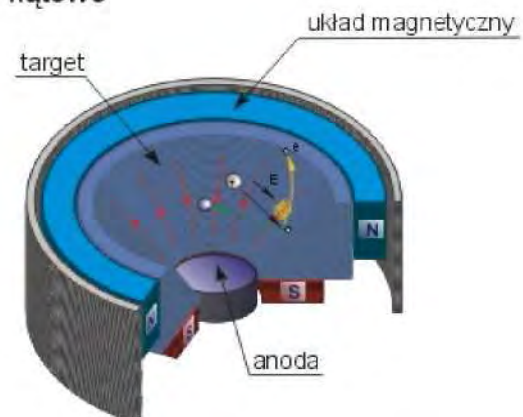
c) liniowe



d) płaskie



e) kątowe



Rozwiązania konfiguracji układów magnetycznych do różnych typów magnetronów

Schematy (Pau 3.1)

- (a) Systemu rozpylania diodowego
- (b) Konwencjonalnego magnetronu
- (c) Niezbalansowanego magnetronu

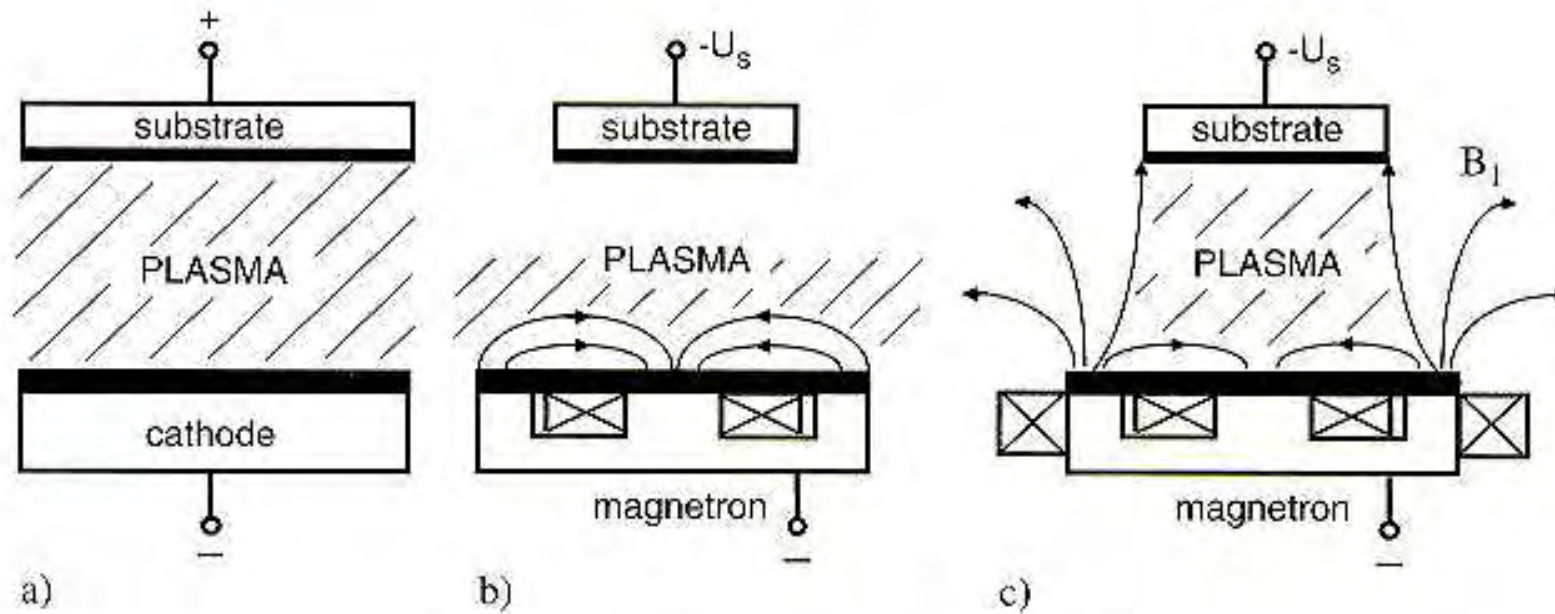


Figure 3.1: Comparison of (a) diode sputtering system with (b) CM and (c) UM.

- **Nisko-ciśnieniowy magnetron**

Głównym problemem przy rozpylaniu przy niskim ciśnieniu jest eliminacja utraty naładowanych cząstek pochodzących z wyładowania; stosuje się poprawę uwięzienia plazmy lub/i zastosowanie dodatkowej jonizacji rozpylonego gazu

Zasada rozpylania nisko-ciśnieniowego: (Pau 3.2)

(a) Poprawa uwięzienia; (b) dodatkowa jonizacja

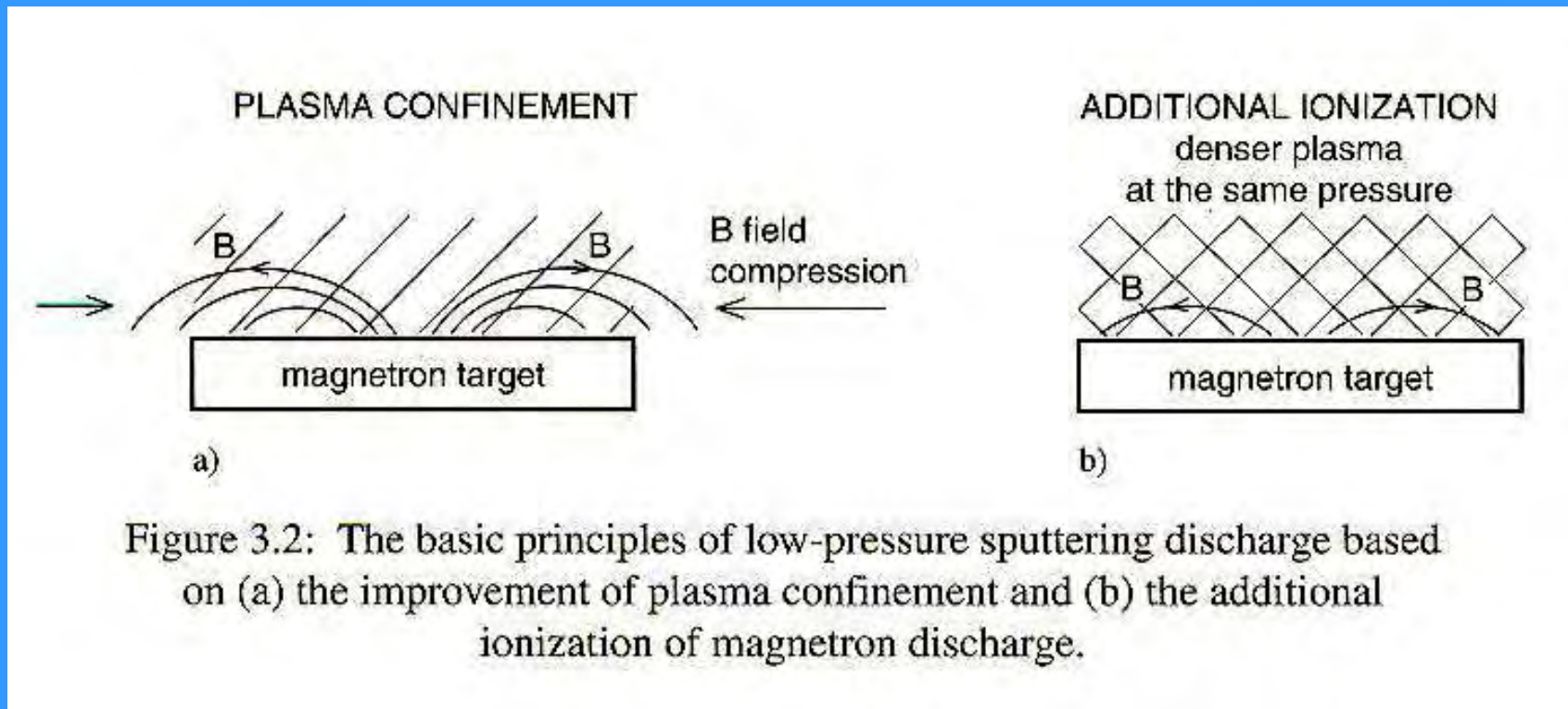


Figure 3.2: The basic principles of low-pressure sputtering discharge based on (a) the improvement of plasma confinement and (b) the additional ionization of magnetron discharge.

- Magnetron ze wspomaganie jonizacyjnym z użyciem wiązki elektronów, rf lub wyładowania mikrofalowego
Utrata naładowanych cząstek może być kompensowana poprzez dodatkową jonizację rozpylonego gazu

Magnetron z dodatkową jonizacją gazu: (Pau 3.4)

- Magnetron konwencjonalny z wiązką elektronów z gorącej katody
- Magnetron konwencjonalny ze źródłem łukowej katody wydrążonej

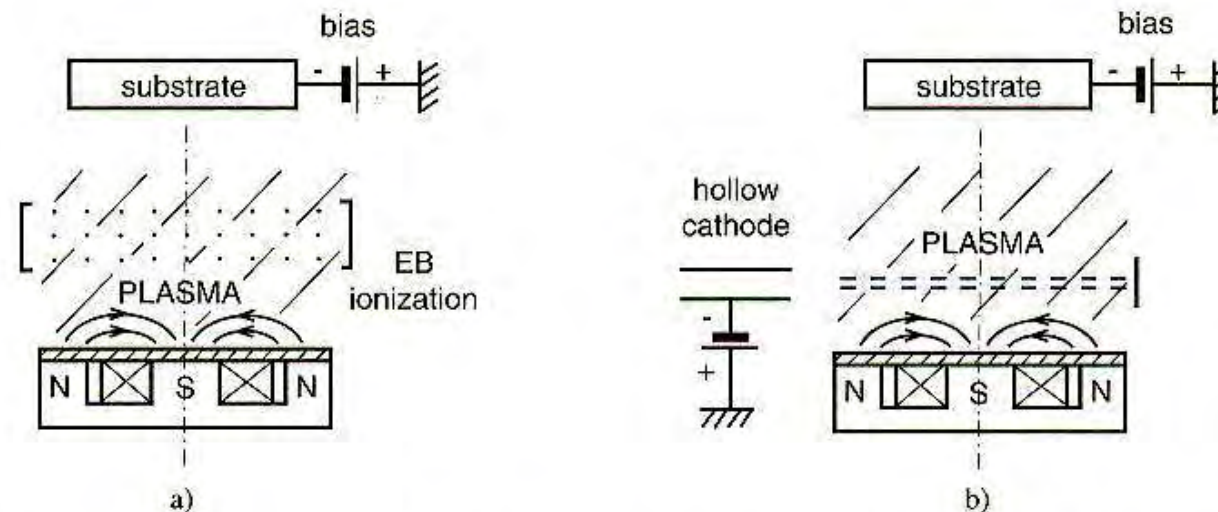
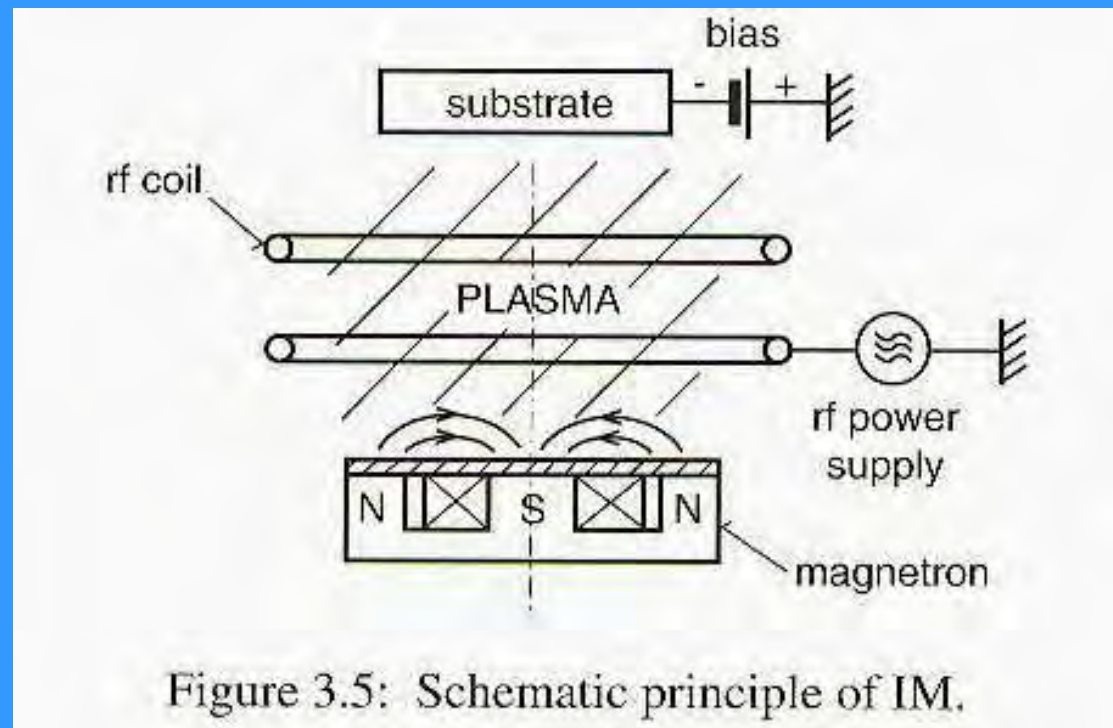


Figure 3.4: Magnetron with additional gas ionization (a) CM with the hot cathode electron beam and (b) CM with the hollow cathode arc electron source.

- Magnetron jonizujący

Podczas wyładowania w magnetronie obecne są głównie jony Ar^+ , jonizacja rozpylonych atomów jest mała ok..1% lub mniej ale bardzo ważna ze względu na zastosowania (poprawia jednorodność osadzania w wąskich szczelinach); stosuje się cewki pomiędzy magnetronem a podłożem

Zasada magnetronu jonizującego (Pau 3.5)



- System rozpylania z magnetronem o zamkniętym polu
- Magnetron podwójny

Doskonałe uwięzienie plazmy podczas wyładowania magnetronowego jest podstawowym założeniem dla optymalizacji w zaawansowanych procesach magnetronowych; stosuje się układy z jednym lub kilkoma magnetronami pracującymi w zamkniętej konfiguracji

Schemat systemu z czterema magnetronami w konfiguracji zamkniętej (Pau 3.7)

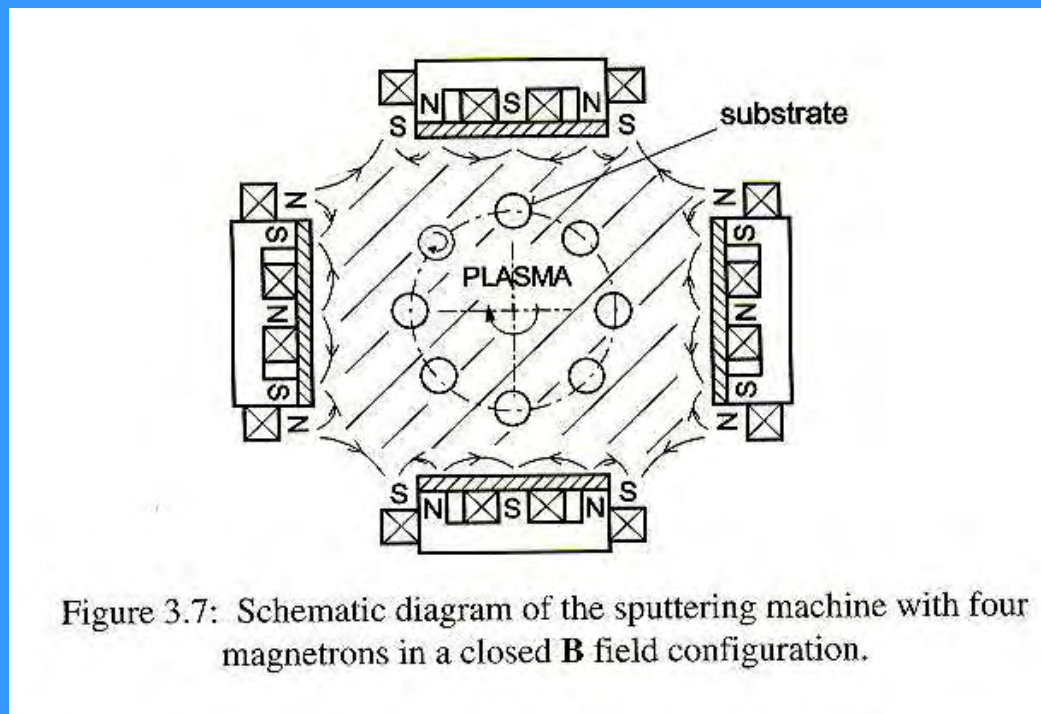


Figure 3.7: Schematic diagram of the sputtering machine with four magnetrons in a closed \mathbf{B} field configuration.

W zależności od parametrów procesu rozpylania wyróżnia się:

- 1. Niereaktywne rozpylanie przy stałym prądzie (dc) lub częstotliwości (rf)**
- 2. Rozpylanie reaktywne**
- 3. Rozpylanie wspomagane jonami argonu**
- 4. Nisko-ciśnieniowe rozpylanie**
- 5. Impulsowe rozpylanie dc lub rf**
- 6. Szybkie rozpylanie**
- 7. Samo-rozpylanie**
- 8. Rozpylanie wspomagane jonami rozpylonego materiału**
- 9. Impulsowe rozpylanie z napięciem bazy (bias)**
- 10. Nisko-energetyczne rozpylanie z bias**

Procesy 1-4 są stosowane

Procesy 5-10 są w przygotowaniu do wdrożenia

- **Wysokiej mocy, szybki magnetron**

Typowe magnetrony posiadają moce w zakresie od kilku Wcm^{-2} do 10 Wcm^{-2} , powodem rozwoju magnetronów dużej mocy jest:

- Wzrost szybkości osadzania i skrócenie czasu procesu
- Alternatywna technologia mogąca zastąpić szybkie ale nieekologiczne metody galwaniczne
- Poprawy jonizacji rozpylanego materiału
- Eliminacji gazu tworzącego się w procesie rozpylania

Argon stosuje się zazwyczaj jako gaz w rozpylaniu

Ze względu na poziom ciśnienia gazu p_{Ar} magnetrony dzieli się na cztery grupy:

1. konwencjonalne rozpylanie $p_{\text{Ar}} \geq 0.1 \text{ Pa}$
2. nisko-ciśnieniowe rozpylanie $p_{\text{Ar}} \leq 0.1 \text{ Pa}$
3. Szybkie rozpylanie przy $p_{\text{Ar}} > p_0 \approx 10^{-3} \text{ Pa}$
4. samo-rozpylanie przy $p_{\text{Ar}} = 0$

12. Modyfikacja powierzchni poprzez oddziaływanie jonów

- Modyfikacja powierzchni materiałów poprzez zanurzenie w plazmie i implantację jonów (Plasma Immersion Ion Implantation PIII)
- Oddziaływanie jonów na powierzchnię materiałów

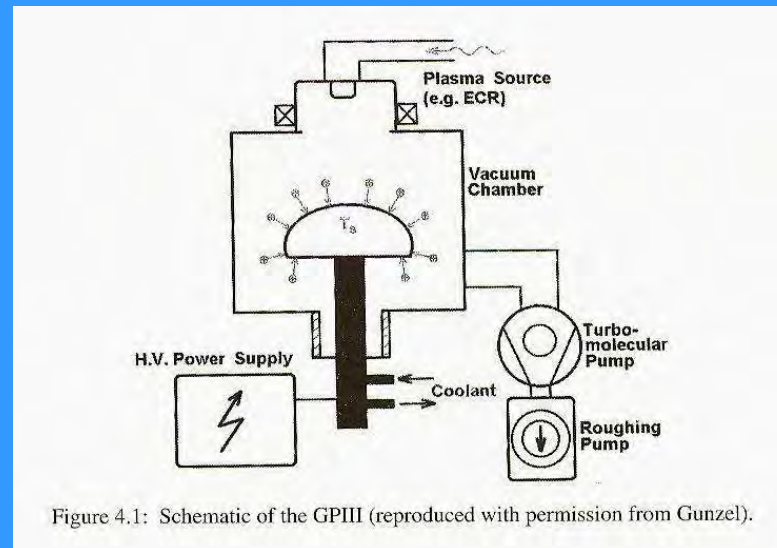
PIII – stosuje się do modyfikacji powierzchni półprzewodników, metali, izolatorów; materiał zanurzony jest w plazmie przy danym potencjale (ujemny potencjał – impulsowy)

W zależności od źródła plazmy:

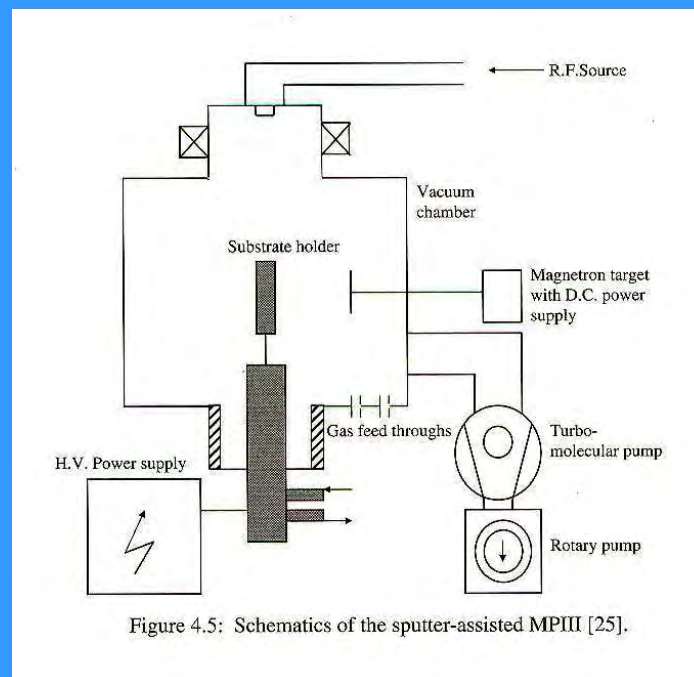
gazowe (GPIII),

ciało stałe – metal (MPIII) – proces katodowy lub rozpylanie

Schemat gazowego systemu GPIII (Pal 4.1)



Schemat systemu wspomaganego poprzez rozpylanie MPIII (Pal 4.5)



Różnica do zanurzenia w plaźmie (PIII) – wyższa energia; wystąpienie łuku elektrycznego kontroluje maksymalną energię

Źródło energii do implantacji jonów –

konieczność jonizacji gazu lub pary stosując elektrony o energii 100-200 eV (redukcja ciśnienia)

Zasada procesu:

jony przyśpieszone elektrycznie do dużych szybkości uderzają w powierzchnię (są implantowane), a celem jest podwyższenie właściwości: elektrycznych, tribologicznych, korozyjnych itp.

System składa się:

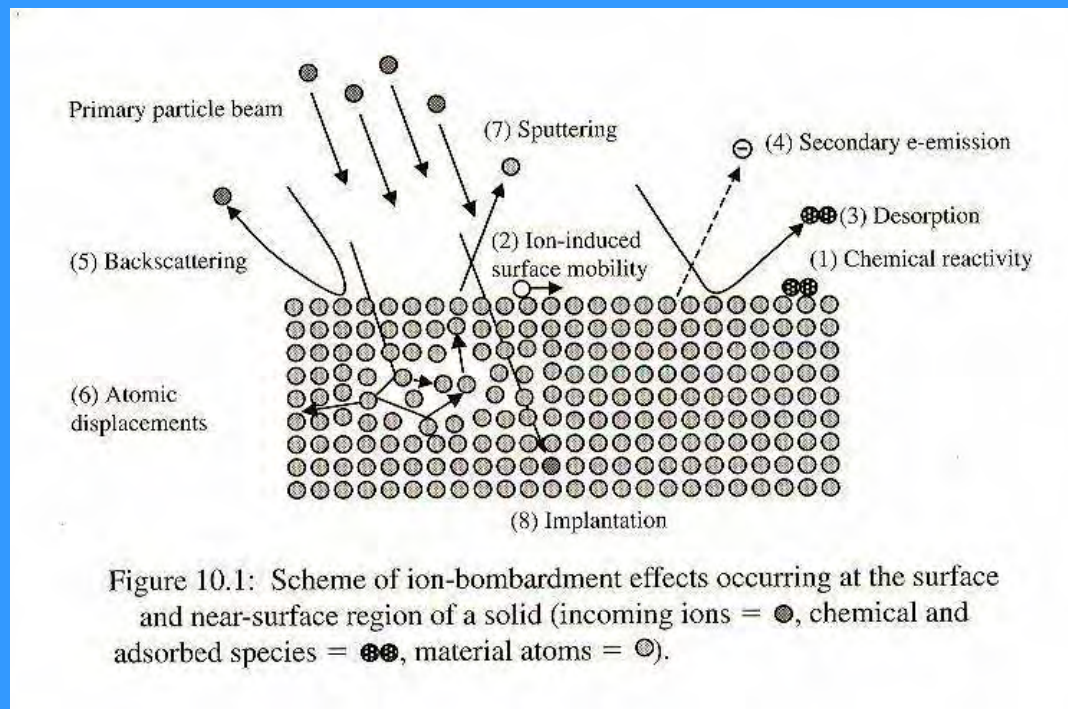
ze źródła jonów

ze źródła wysokiego napięcia

Zastosowanie: do metali i stopów (głównie implantacja jonów azotu), ceramiki, polimerów

Oddziaływanie jonów z powierzchnią

W wyniku oddziaływania energetycznych cząstek lub jonów z atomami tarczy zachodzi szereg procesów (Pau 10.1)



Uporządkowanie efektów oddziaływania cząstek energetycznych w zależności od energii (Pau 10.2)

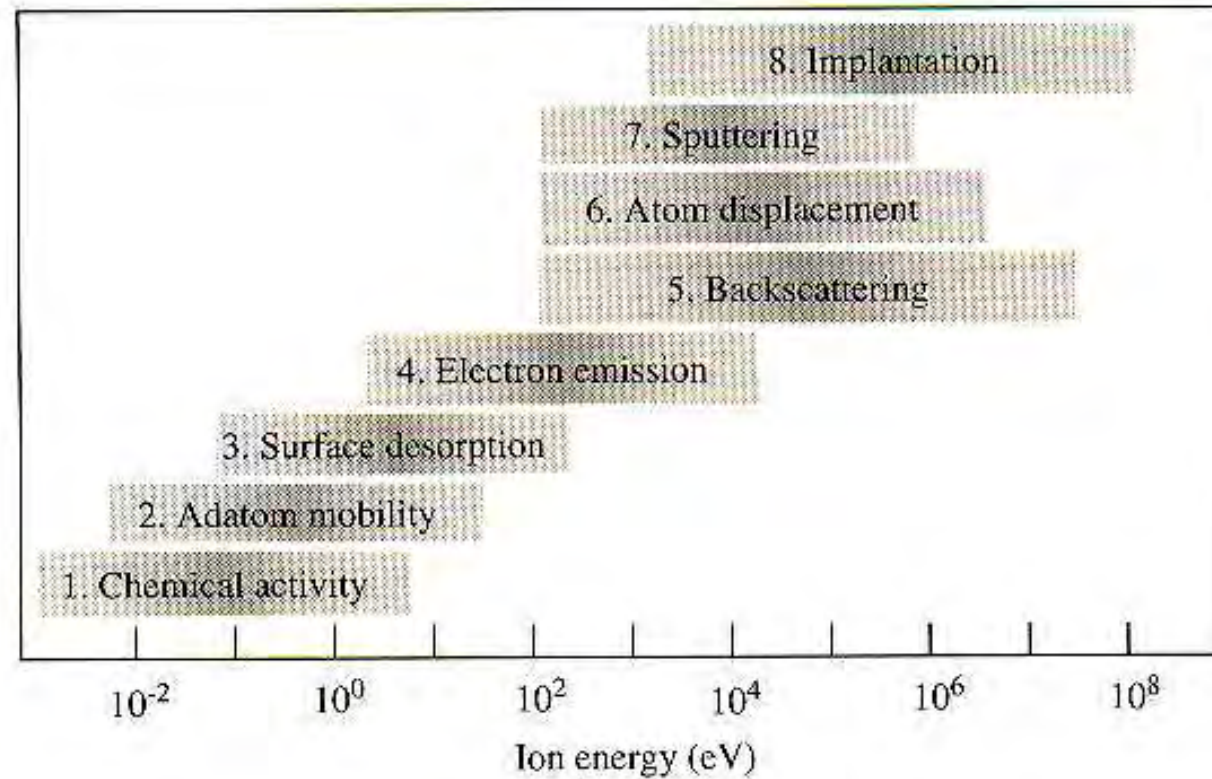


Figure 10.2: The different effects displayed in Fig. 10.1 sorted by their energy range.

13. Modyfikacja powierzchni poprzez plazmową implantację jonów

Wybrane jony są przyśpieszane elektrycznie do dużych prędkości i wbijane lub implantowane do obrabianego materiału celem podwyższenia właściwości (elektrycznych, tribologicznych, antykorozyjnych)

System do implantacji powinien posiadać:

- Źródło jonów
- System wysokiego napięcia
- Komorę zabezpieczającą przed przebiciem elektrycznym

ponadto: system separatora jonów, próżniowy (10^{-6} mbara), kontroli próżni

14. Modyfikacja powierzchni nisko-energetyczną i wysoko-prądową wiązką elektronów

- Źródła o szerokiej aperturze $\geq 50\text{cm}^2$
- Niskiej energii do około 40eV
- Dużym prądzie do około 50kA

przy mikrosekundowym oddziaływaniu wiązki elektronów na materię

Efekty wywołane transferem ciepła:

- resolidification
- kontrolowane odparowanie
- czyszczenie powierzchni
- stopowanie w warunkach nierównowagowych

15. Laserowa modyfikacja powierzchni poprzez przetopienie

Szybka krystalizacja → mikrostruktura

- Lokalizacja dyfuzji w obszarze ziaren i szerokości granic
- Ograniczony zakres kolizji pomiędzy atomami

Normal

solidification

← Rapid solidification →

V_0

$$\lambda^2 V = \text{const.}$$

SOLUTE TRAPPING

LOCALISATION OF DIFFUSION

10^{-5}

10^{-3}

10^{-1}

10^1

10^3

$d^2 V = \text{const.}$

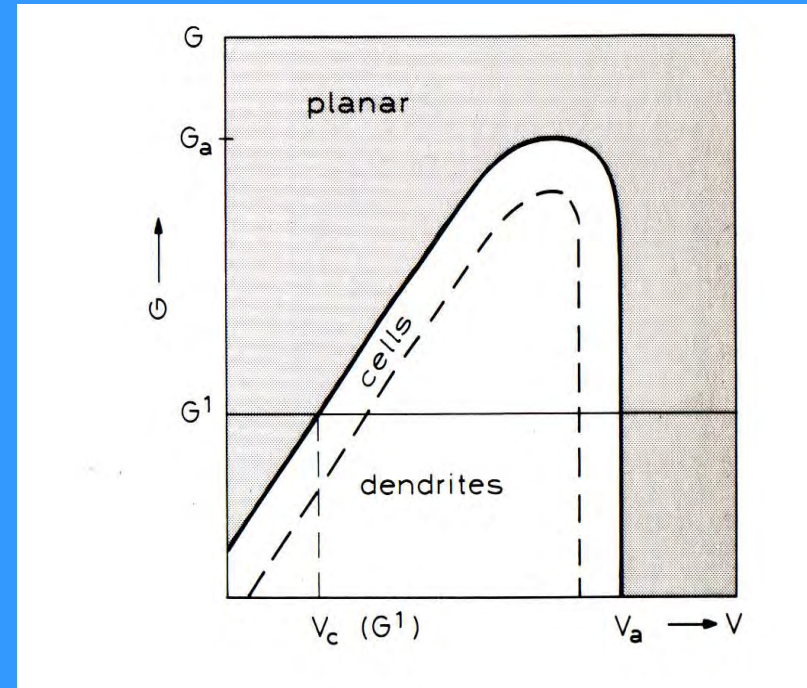
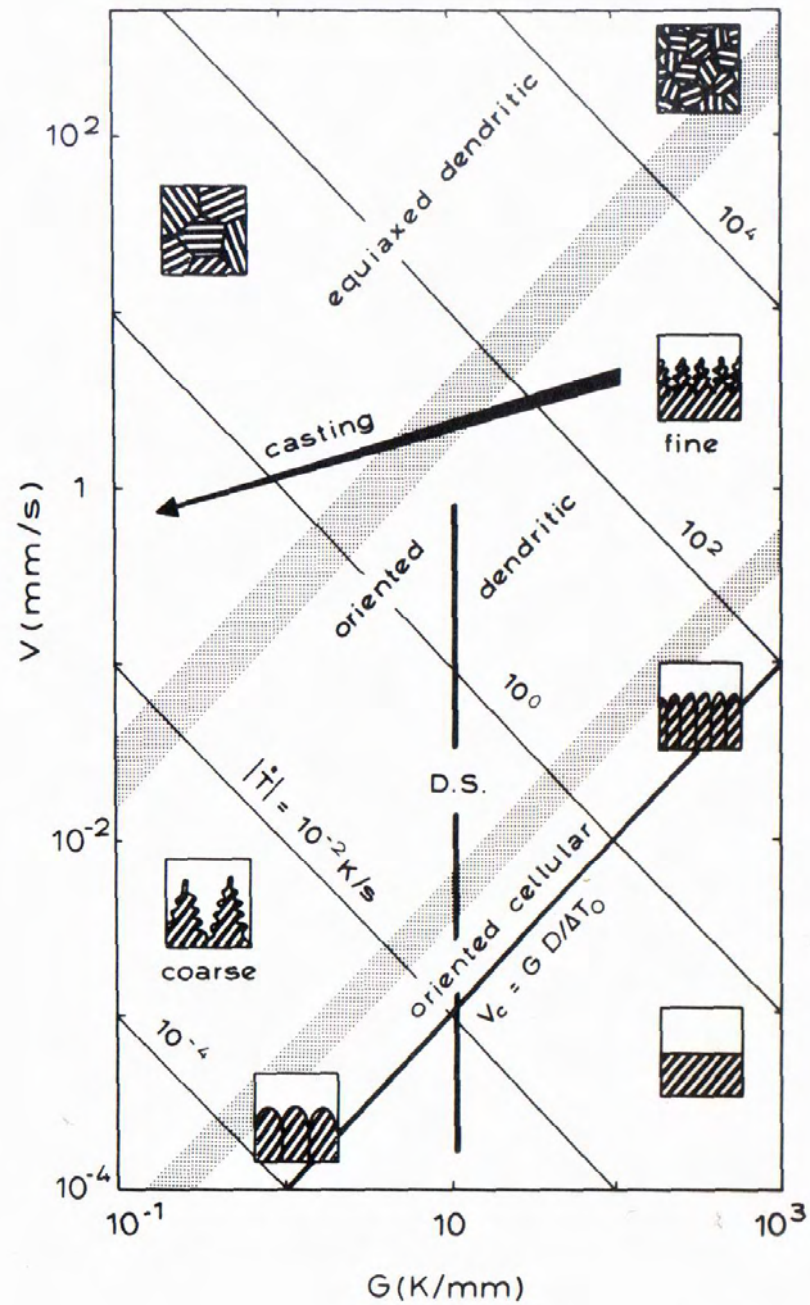
V [m/s]

d- length of microstructure

V- growth velocity

d represents either λ or R { λ -eutectic spacing
R- dendrite tip radius

Fundamentals of Solidification

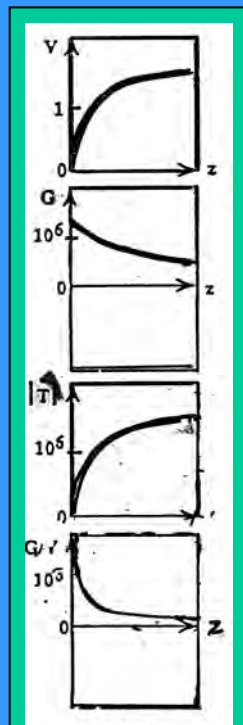
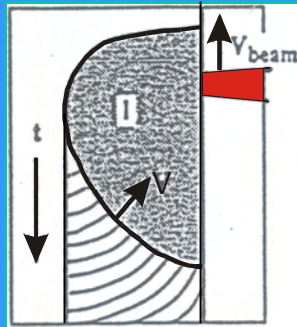


*W. Kurz, D. J. Fisher, Fundamentals of Solidification;
 TRANS. TECH. PUBL. 1992*

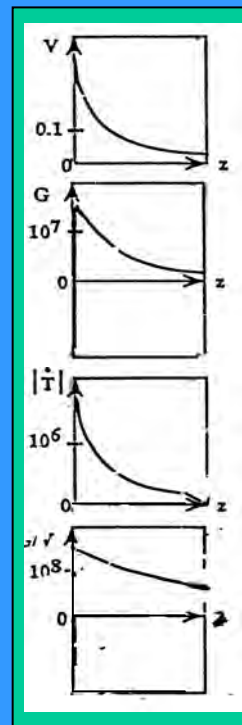
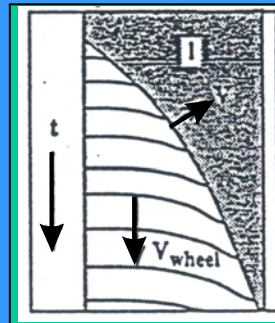
Rodzaje szybkiej krystalizacji

- a. Laserowe przetapianie powierzchni
- b. Odlewanie na wirujący walec
- c. Atomizacja

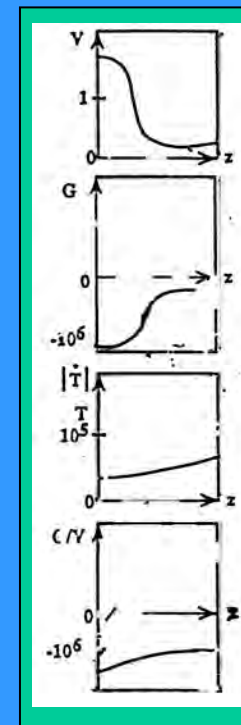
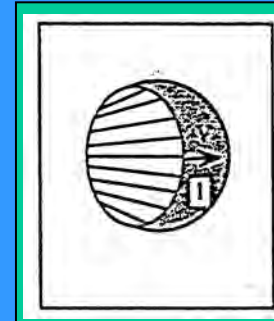
laser treatment



melt spinning



atomization



velocity (V)

temperature
gradient (G)

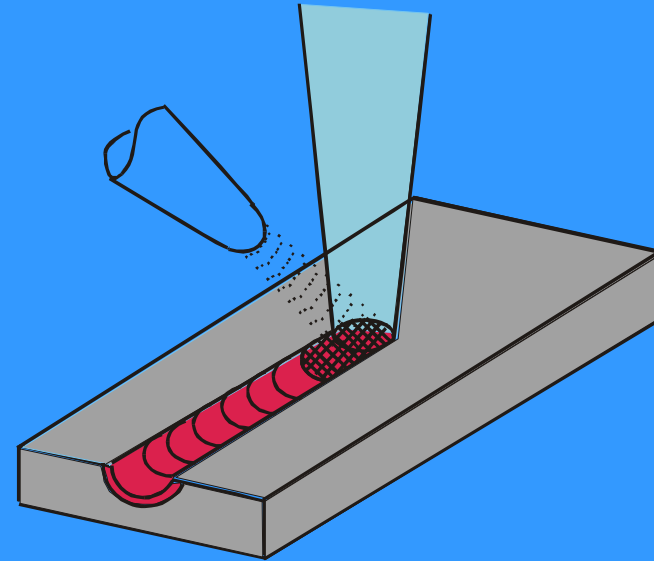
cooling
rate (T)

G/V ratio

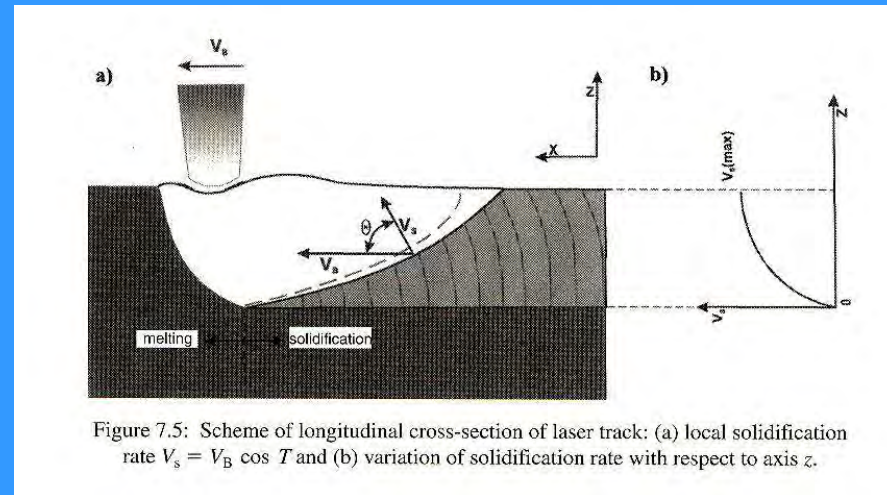


- **Laser Modification**

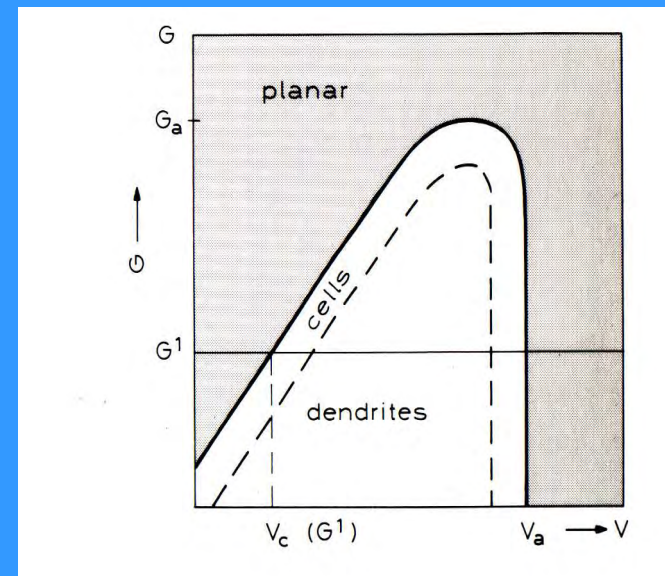
- Nd:YAG
- CO₂
- Diode laser



Przekrój poprzeczny strefy nadtopionej laserem (Pau 7.5)



Zakresy zmiany morfologii stabilnej (płaskiej) granicy międzyfazowej (Pau 7.6)



Przechłodzenie stężeniowe (Pau 7.7)

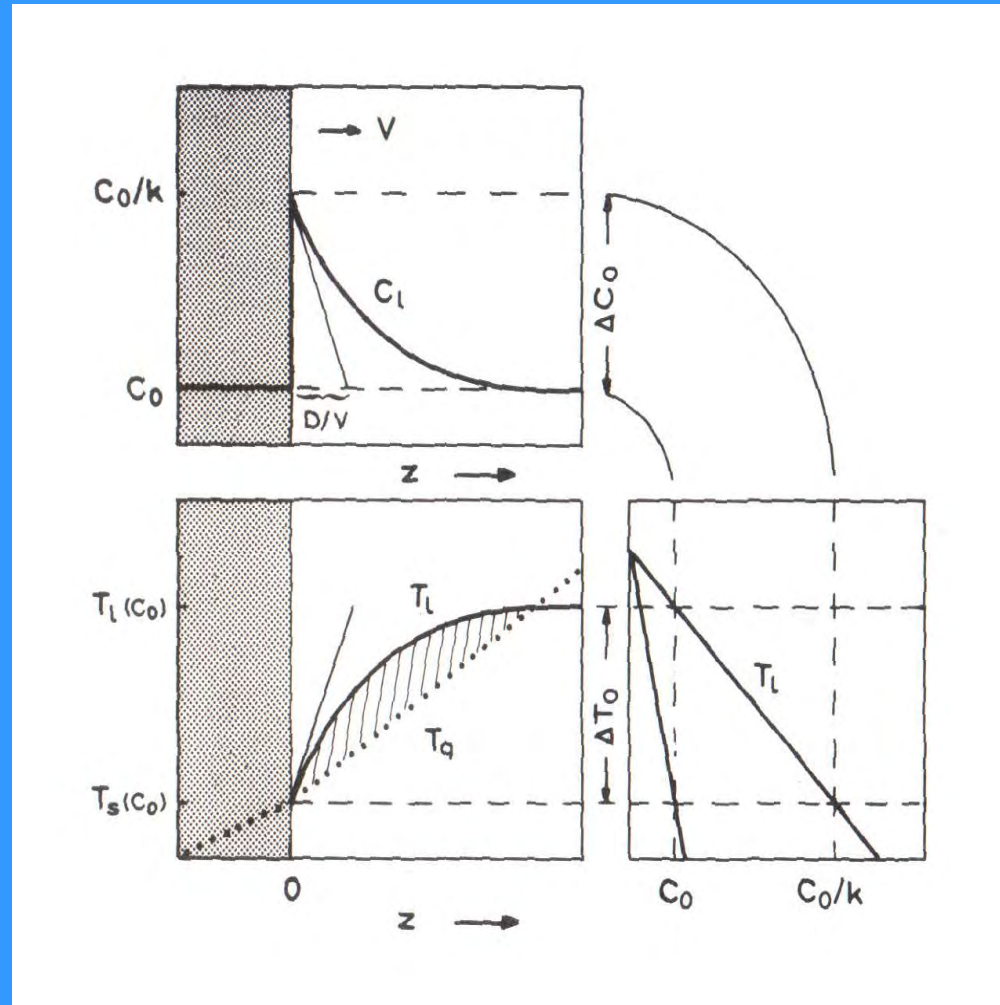
Lokalna równowagowa temperatura krystalizacji:

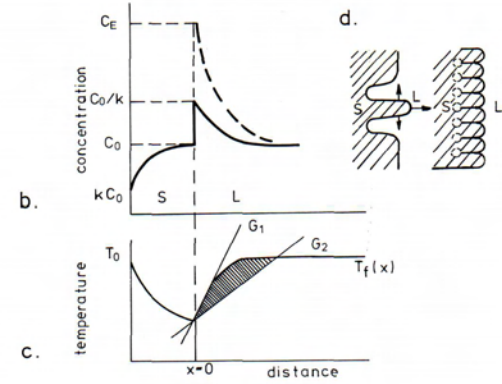
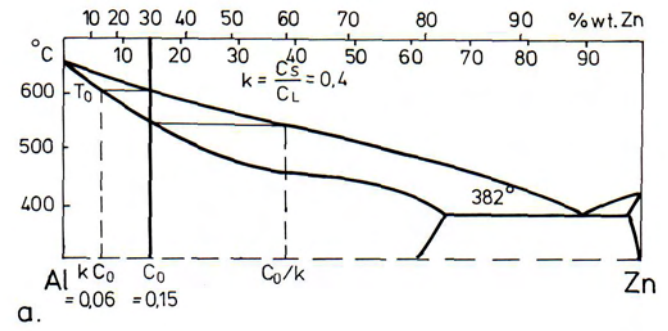
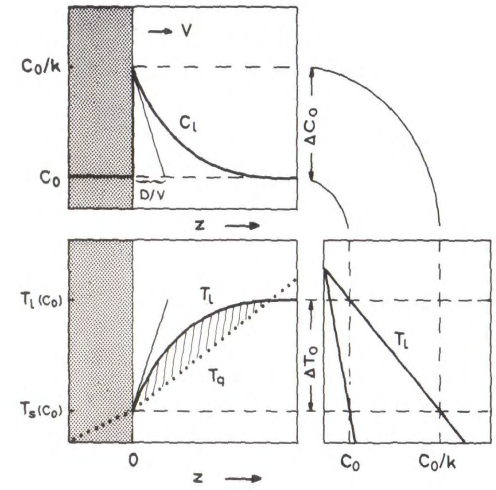
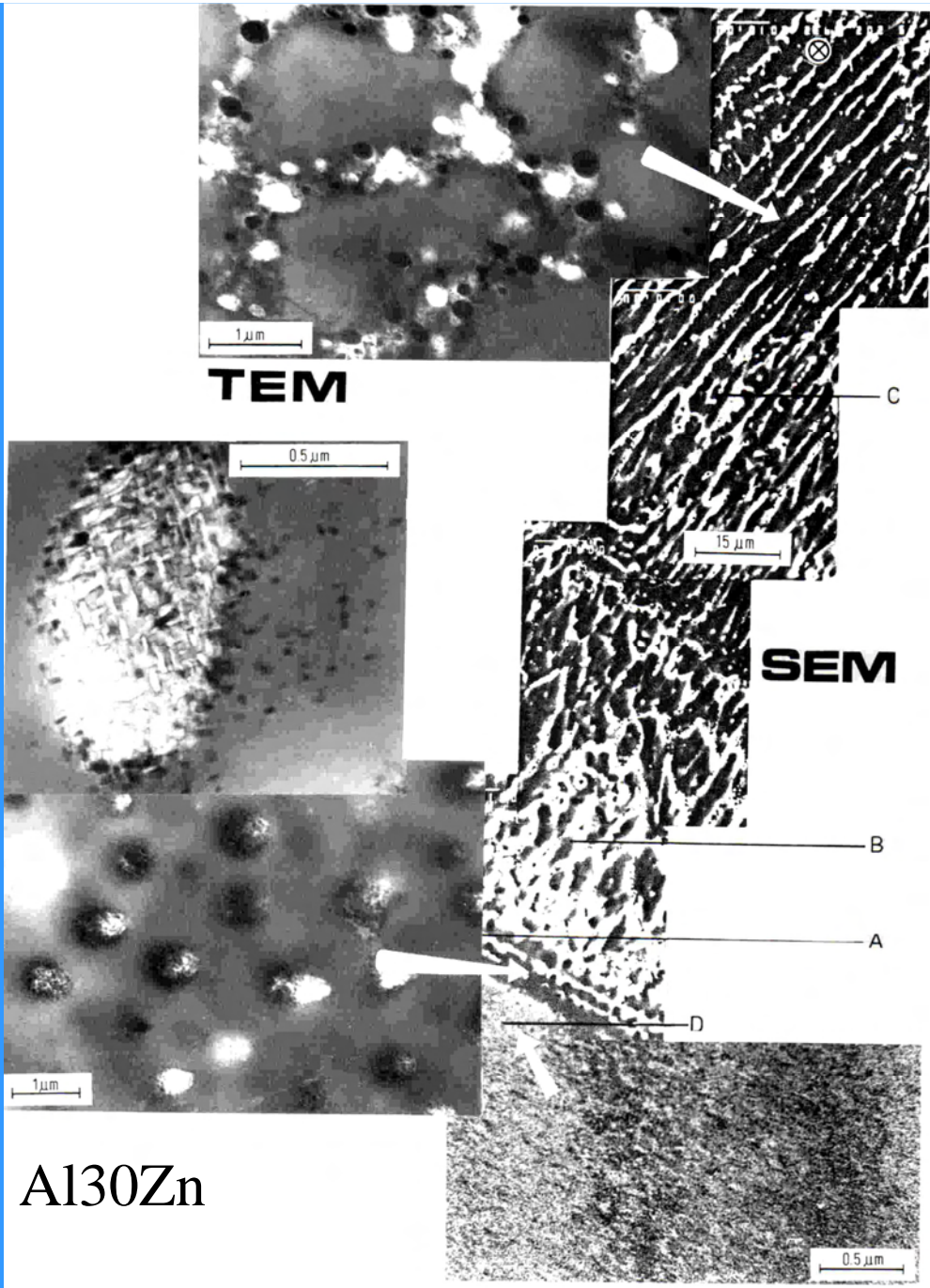
$$T_1(C_0) - T_1 = m(C_0 - C_1)$$

gdzie: $T_1(C_0)$ temperatura likwidus dla składu wyjściowego

Gradient temperatury:

$$G = (dT_q/dz)_{z=0}$$





16. Szybkie laserowe protypowanie

Laser prototyping

- **Proces hybrydowy**

Laserowe natapianie + szybka obróbka nagniataniem

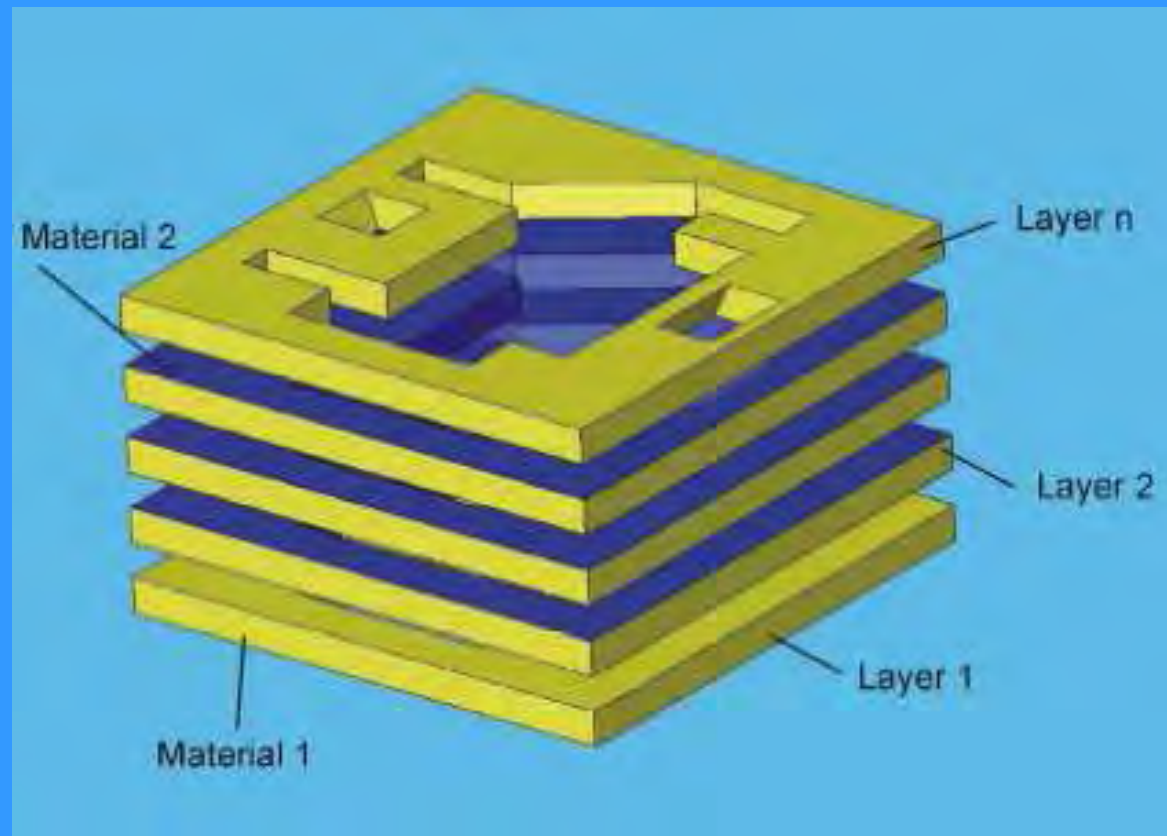
Hybrid manufacturing process

Laser cladding + high speed milling



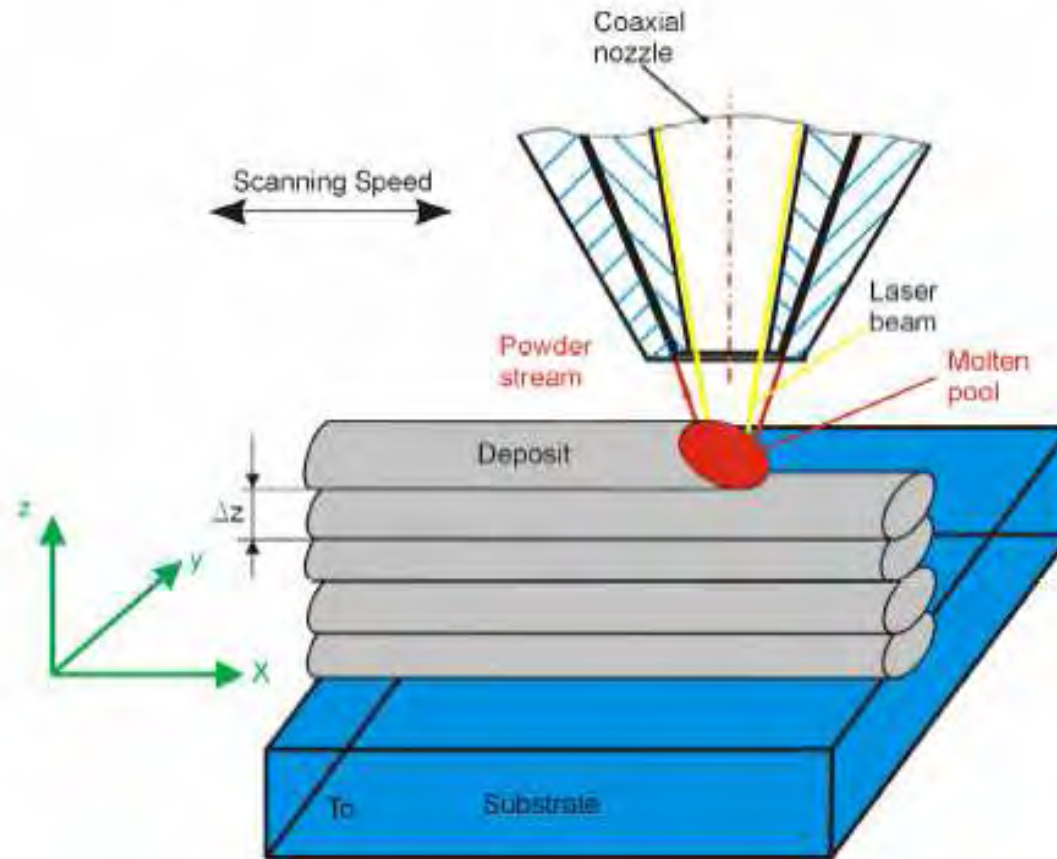
The Hybrid Concept

Combination of different metals within one part.



Introduction

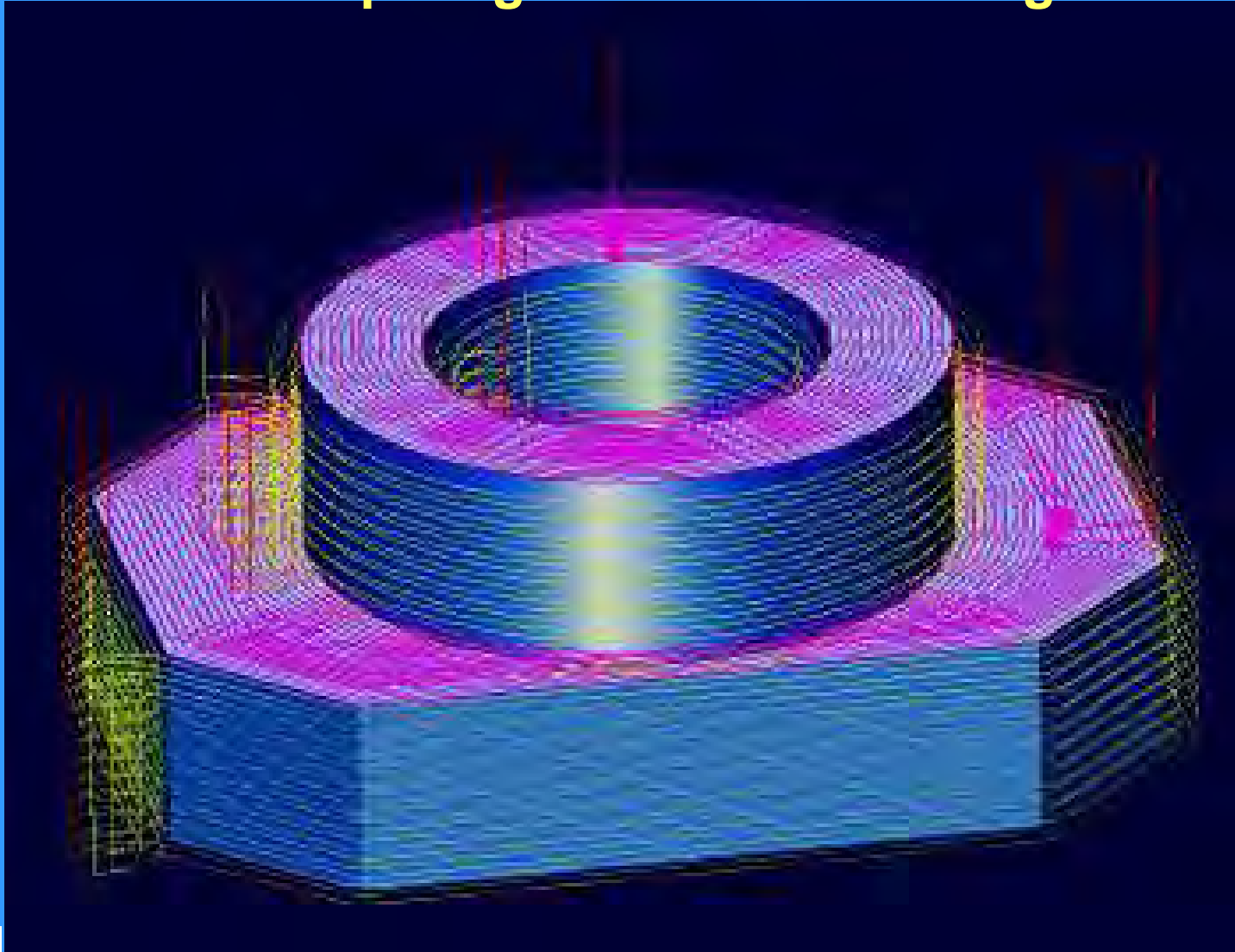
Schematic representation of the laser cladding process



HSC milling machine combined with a Nd:YAG laser cladding nozzle.

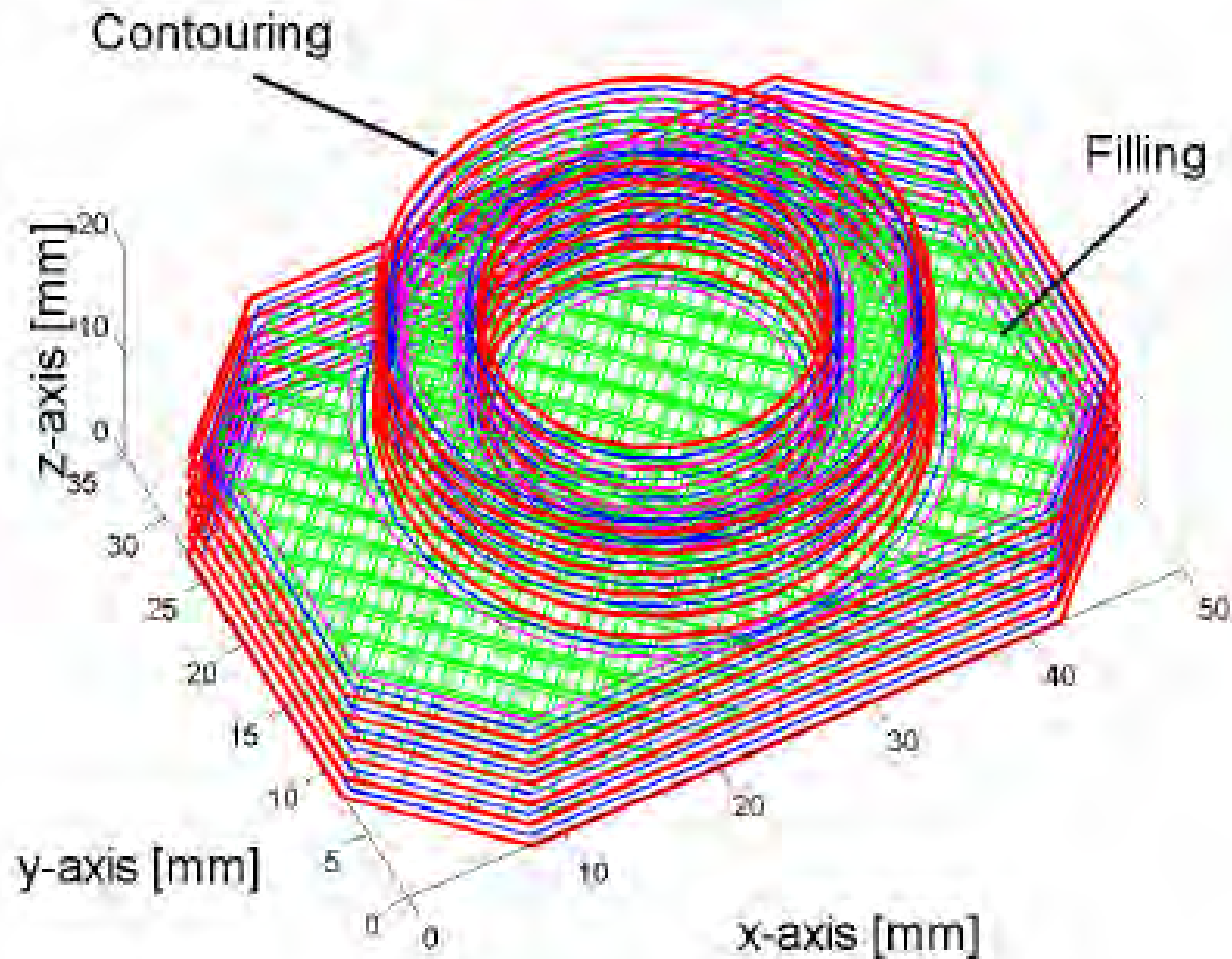


Tool path generation for milling



Tool path generation for LC

Toolpath generation for laser cladding



Results And Conclusions

Wineglass fabricated by 5-axis LC

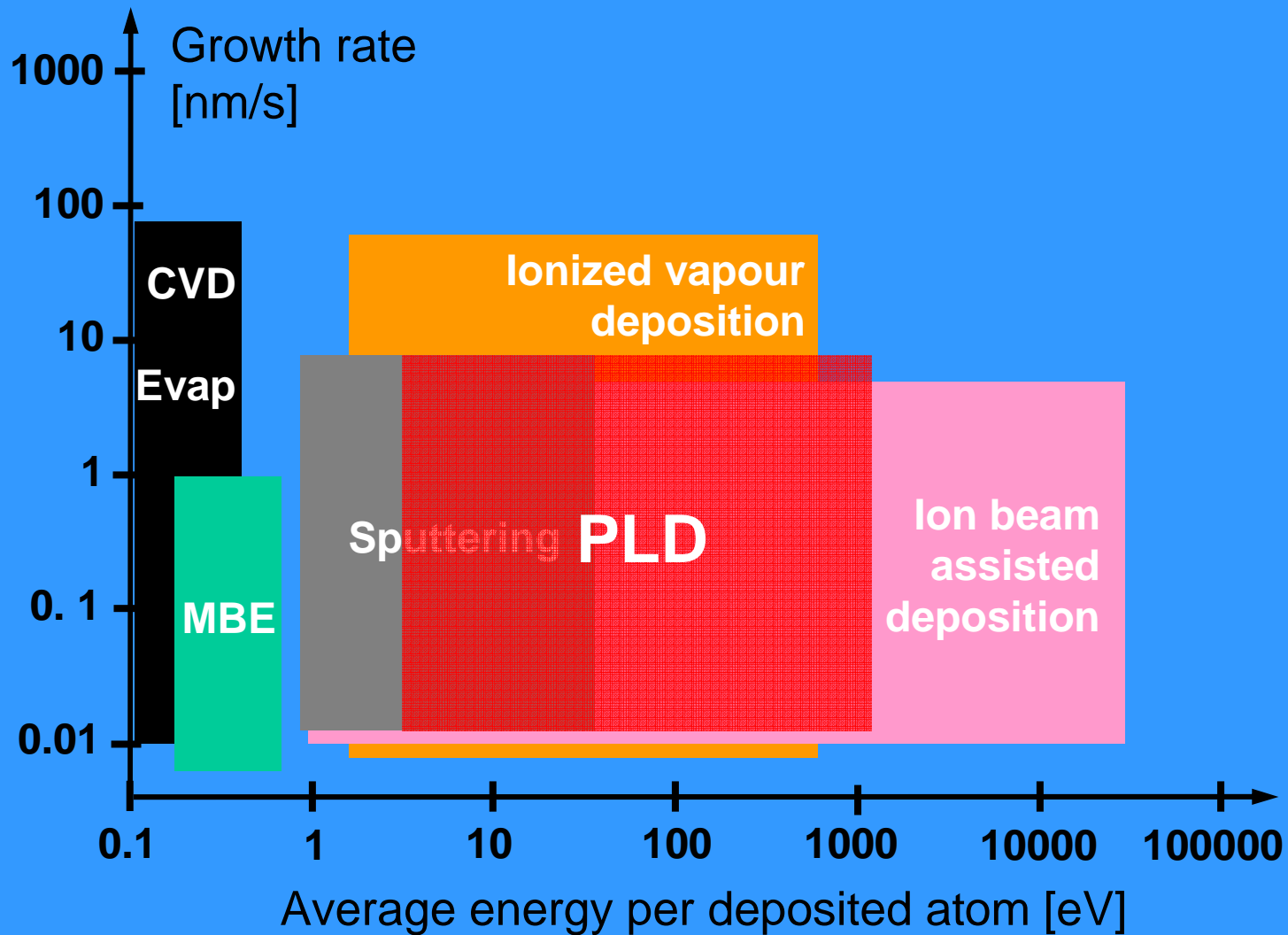


17. Osadzanie laserem impulsowym z wykorzystaniem ablacji laserowej

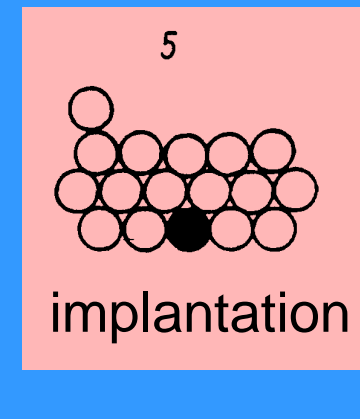
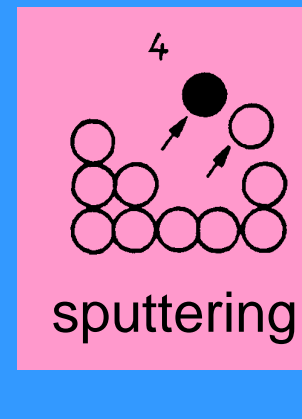
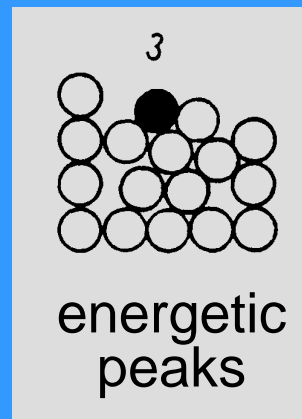
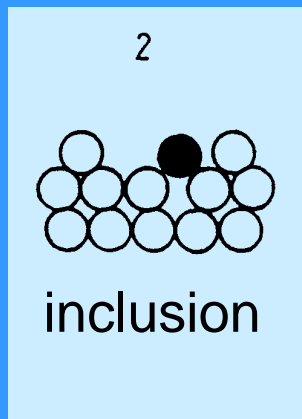
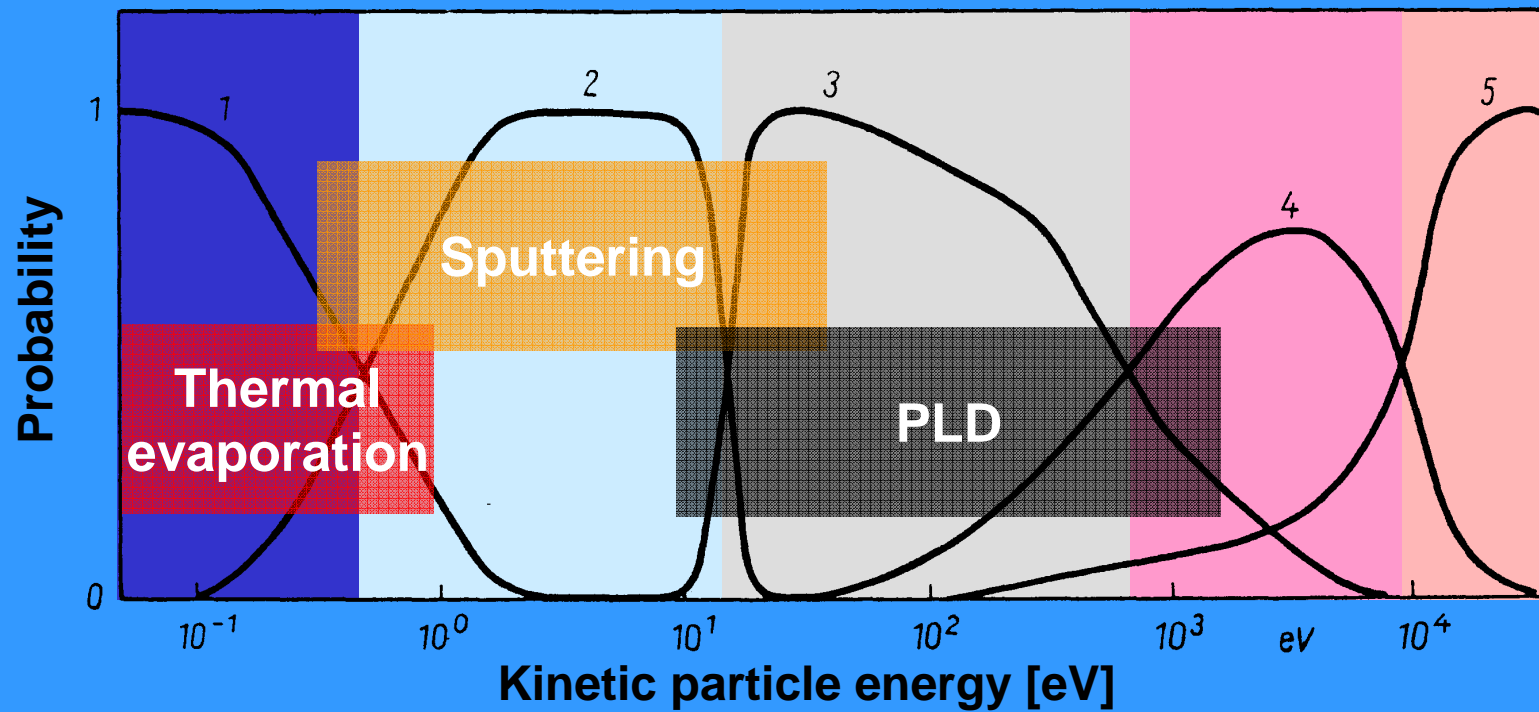
Metoda PLD (pulsed laser deposition)

Ablacja – proces, w którym wysokoenergetyczne kwanty promieniowania laserowego wywołują obniżenie energii wiązań pomiędzy cząstkami, co umożliwia zdejmowanie warstw atomowych jedna po drugiej

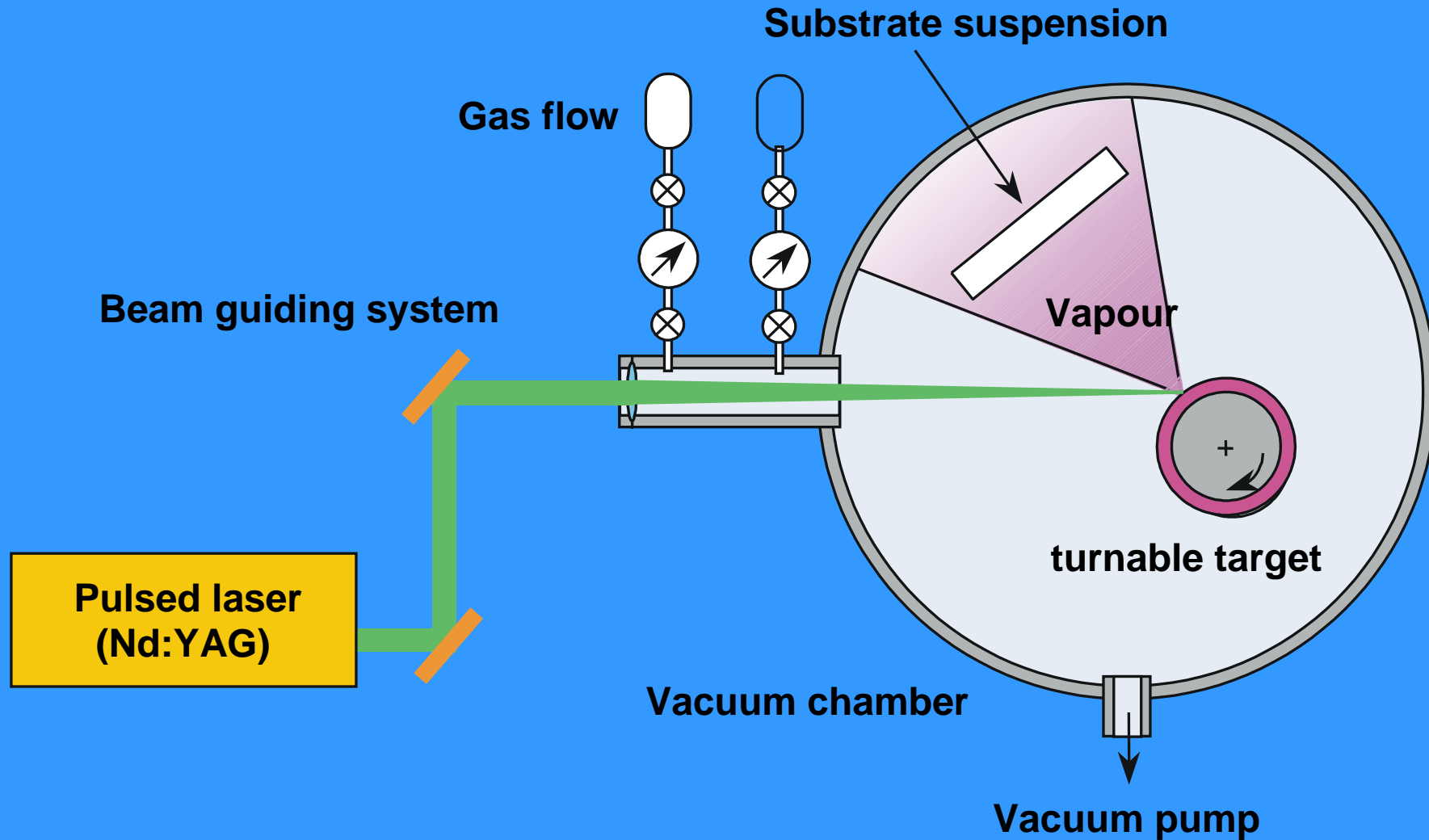
Vapour energy



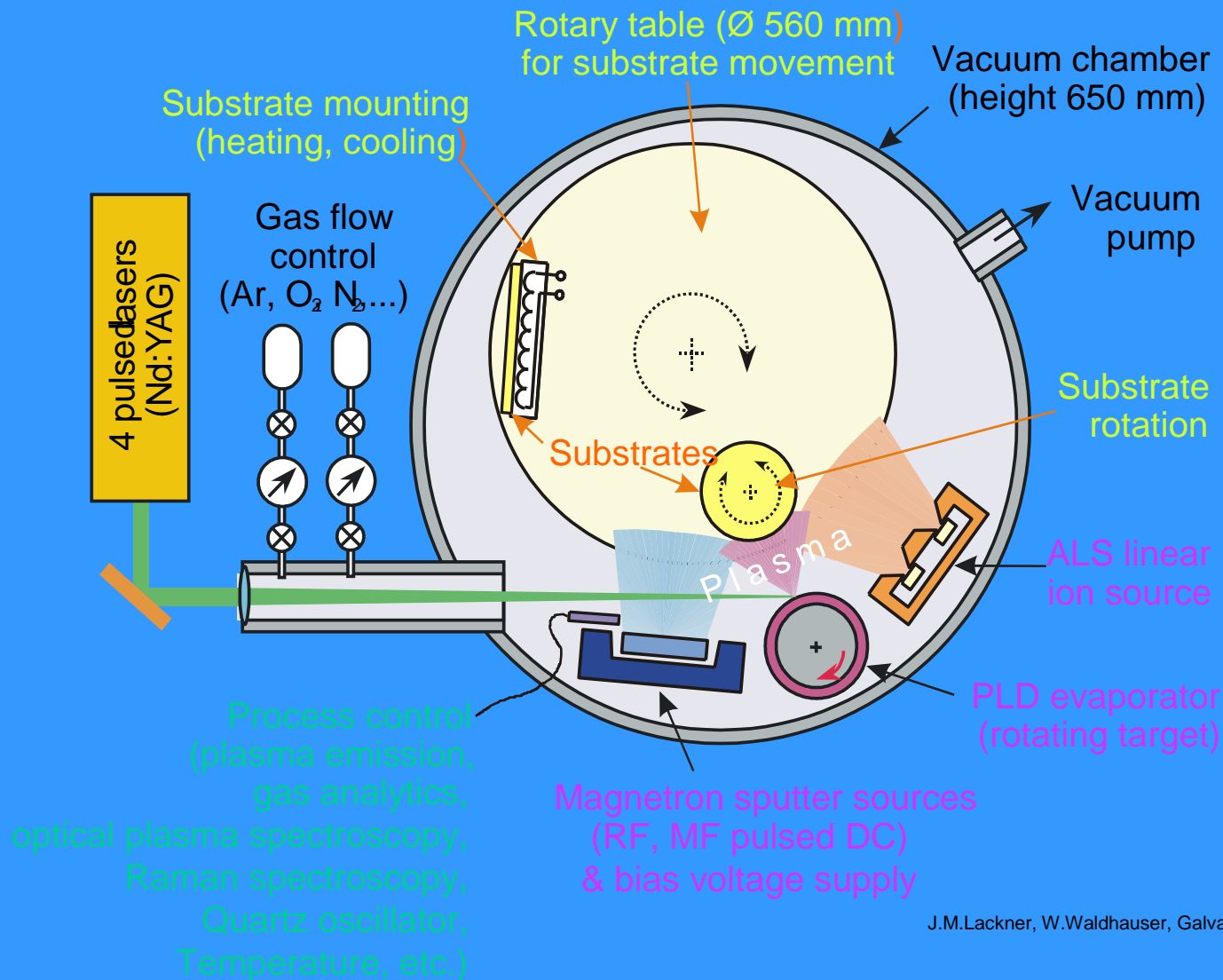
Energetic aspects in thin film growth



Pulsed Laser Deposition



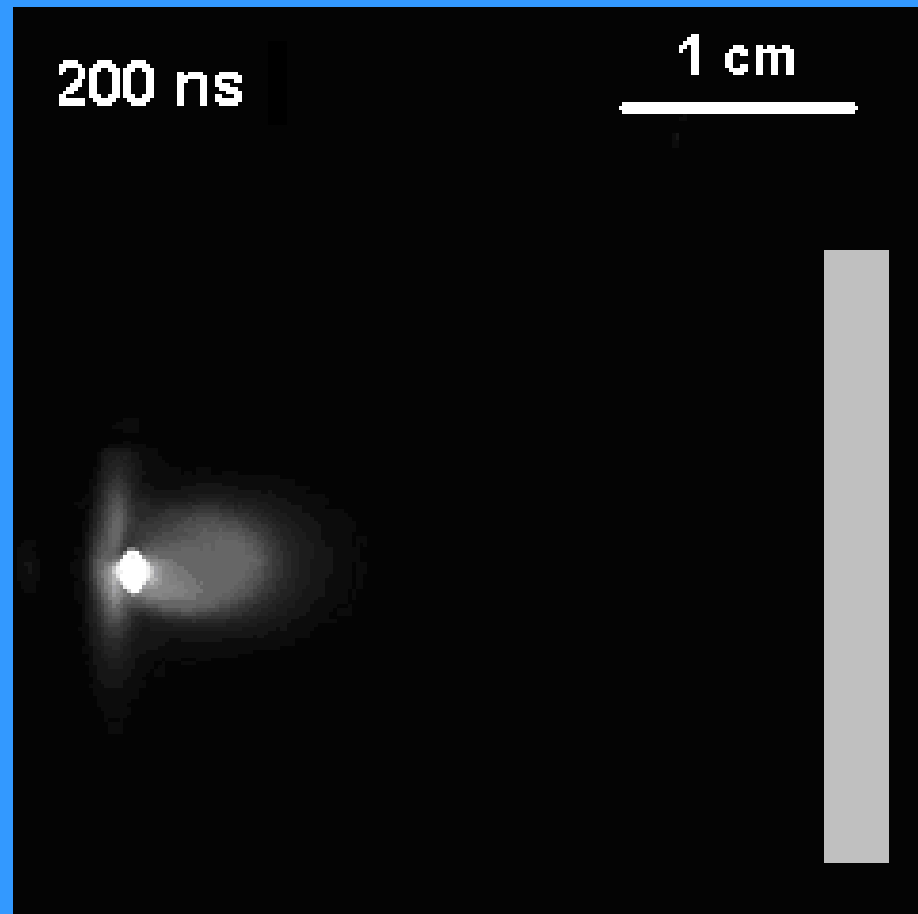
HybridPLD coating system



CHAMBER ENVIRONMENT INTERACTION ON THE SHAPE OF THE PLASMA FLOW

Titanium target ablation in the vacuum
 10^{-5} mbar (10^{-3} Pa)

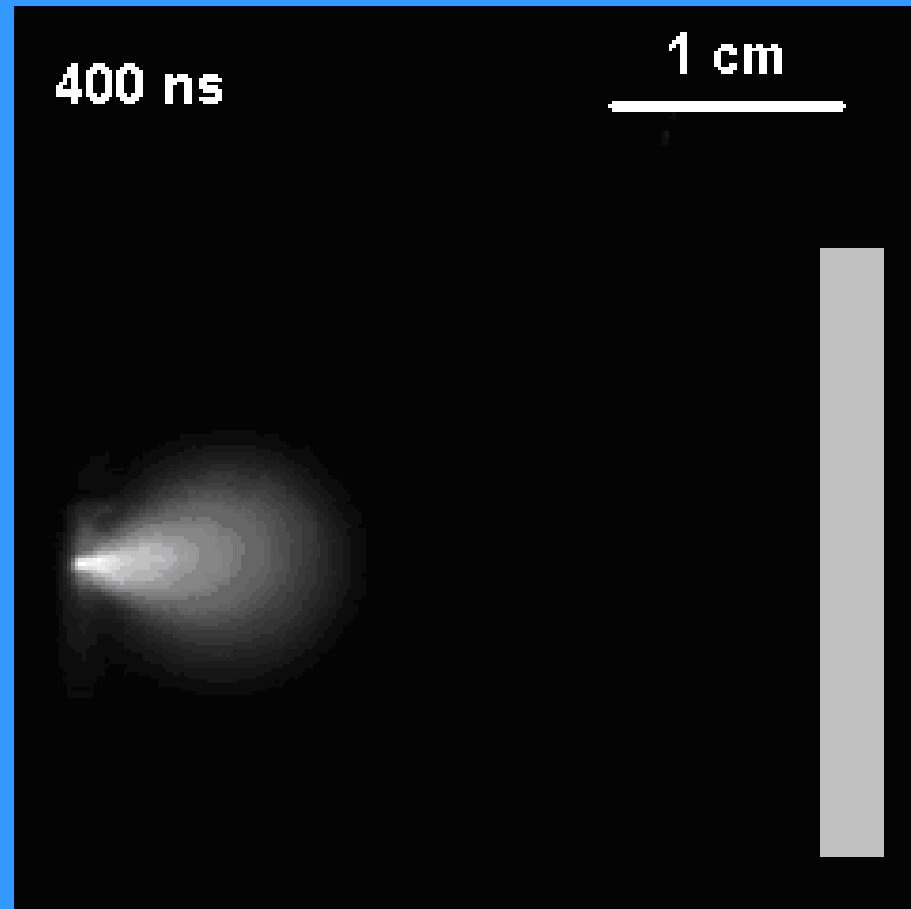
Plasma plume flow as a function of time (CCD registration)



CHAMBER ENVIRONMENT INTERACTION ON THE SHAPE OF THE PLASMA FLOW

Titanium target ablation in 5 Pa (5×10^{-2} mbar) pressure

Plasma plume flow as a function of time (CCD registration)



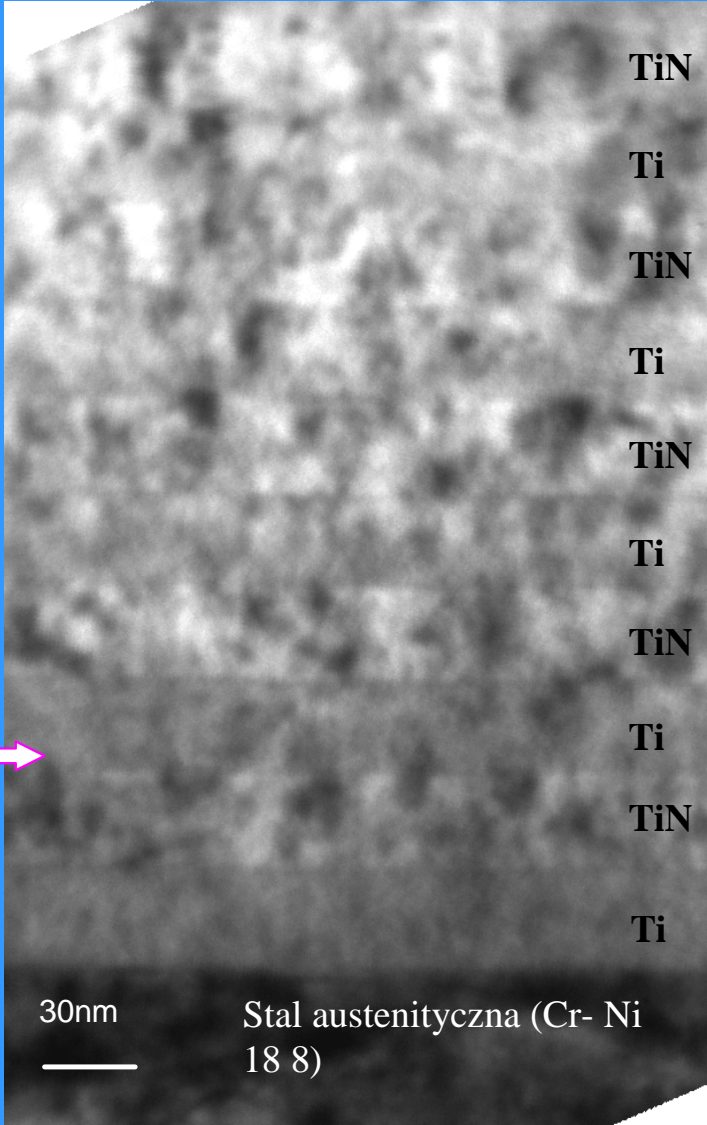
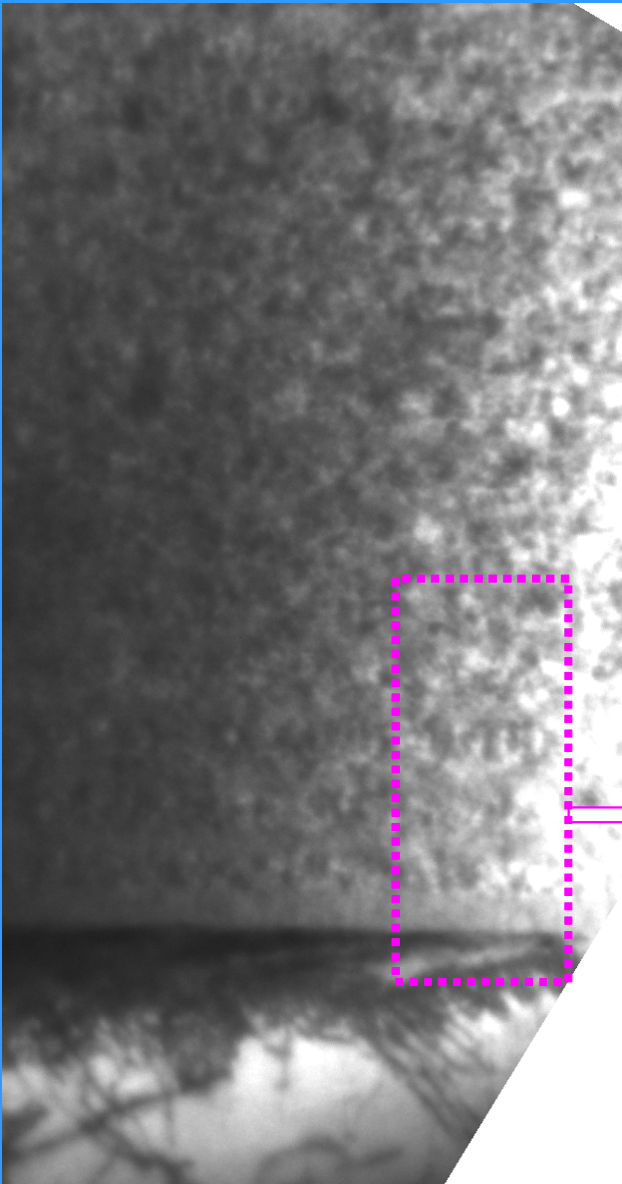
Advantages of PLD

1. high local temperatures on target surface
→ large number of coatings materials
2. short laser pulses
→ congruent evaporation of the target material
3. evaporation in vacuum without the use of crucibles
→ high purity of coatings
4. high kinetic energies of the vaporised particles
→ improved adhesion, extremely fine structure
5. very low substrate temperatures possible
→ coating of temperature sensitive parts

Procesy fizyko-chemiczne podczas transportu odparowanej strugi

- (i) Energia uderzających cząstek po przelocie i rekombinacji cząstek zjonizowanych wiąże się głównie ze zmianą ich dynamiki wzdłuż osi strugi
- (ii) Rozkład cząstek w strudze posiada silne maksimum względem osi strugi
- (iii) Gdy ablacja zachodzi w próżni to tworzące się aglomeraty w przypadku tarczy wieloskładnikowej w zależności od warunków energetycznych posiadają skład kompatybilny z tarczą
- (iv) Gdy ablacja zachodzi w gazie zachodzi dysocjacja cząstek podstawowych prowadzący do reakcji pomiędzy atomami
- (v) Podczas ekspansji strugi w gazie dochodzi do kolizji pomiędzy atomami prowadząc do włączenia obcych cząstek i utworzenia aglomeratów których skład jest kompatybilny ze stechiometrią tarczy

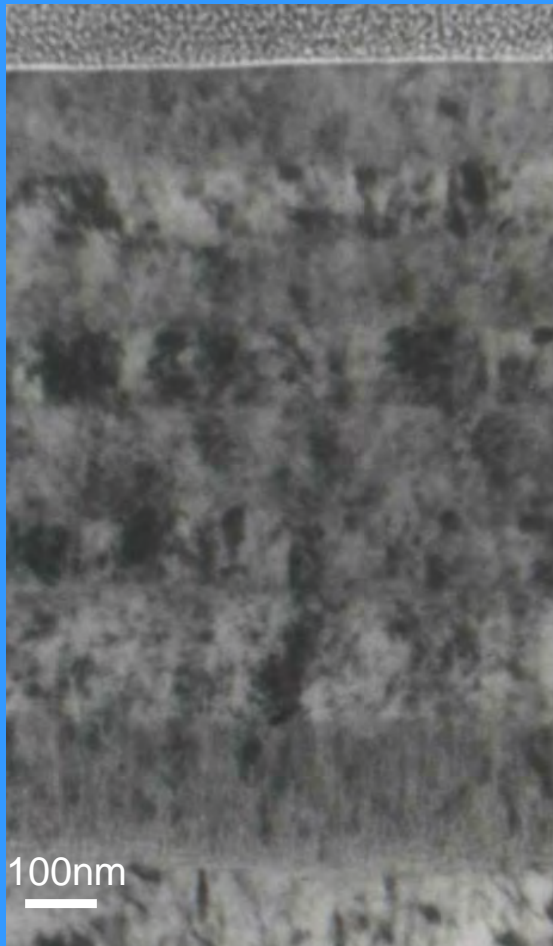
Ti/TiN- 32 layers



Cr/CrN

8- layers

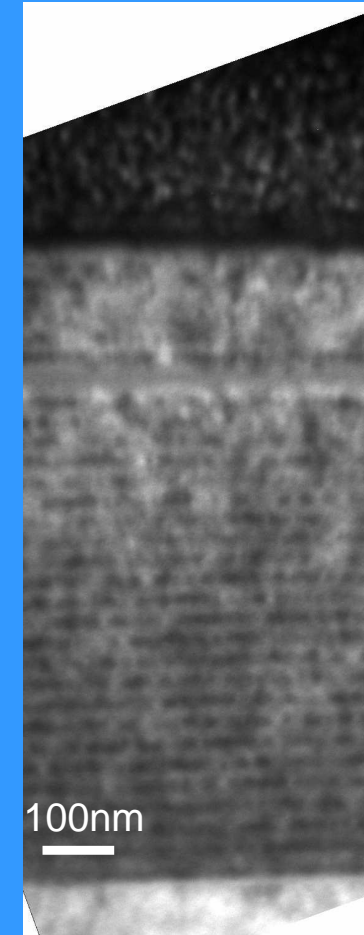
CrN
Cr
CrN
Cr
CrN
Cr
CrN
Cr



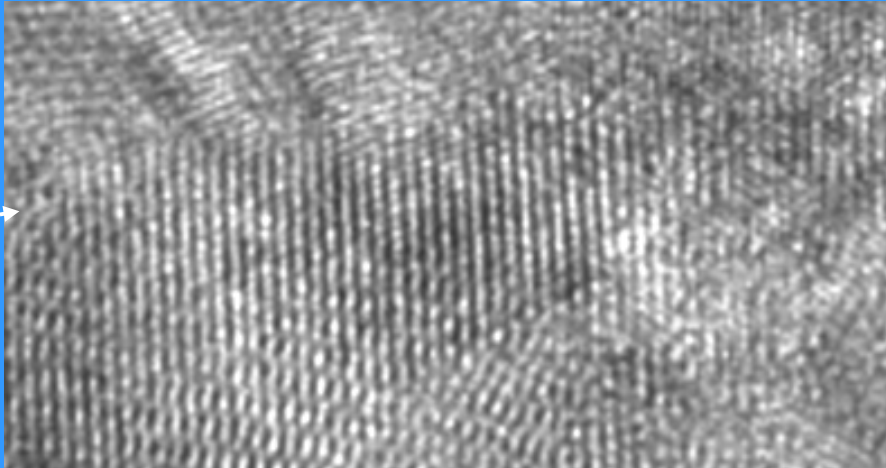
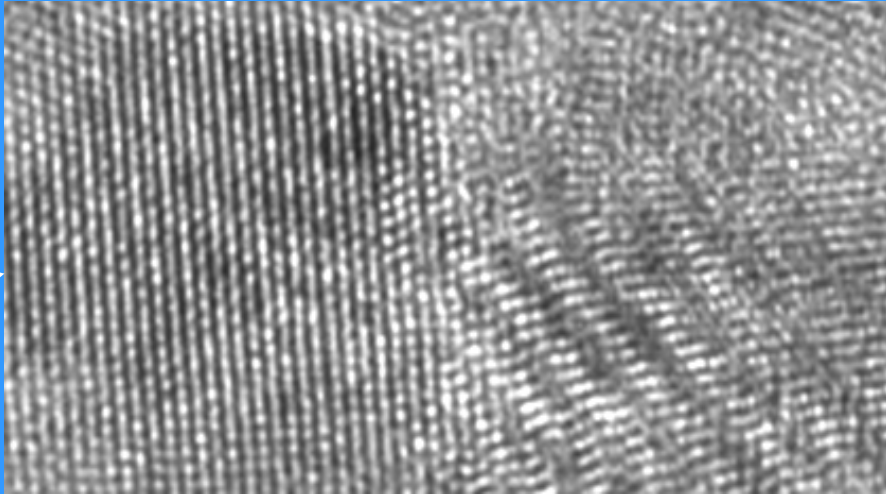
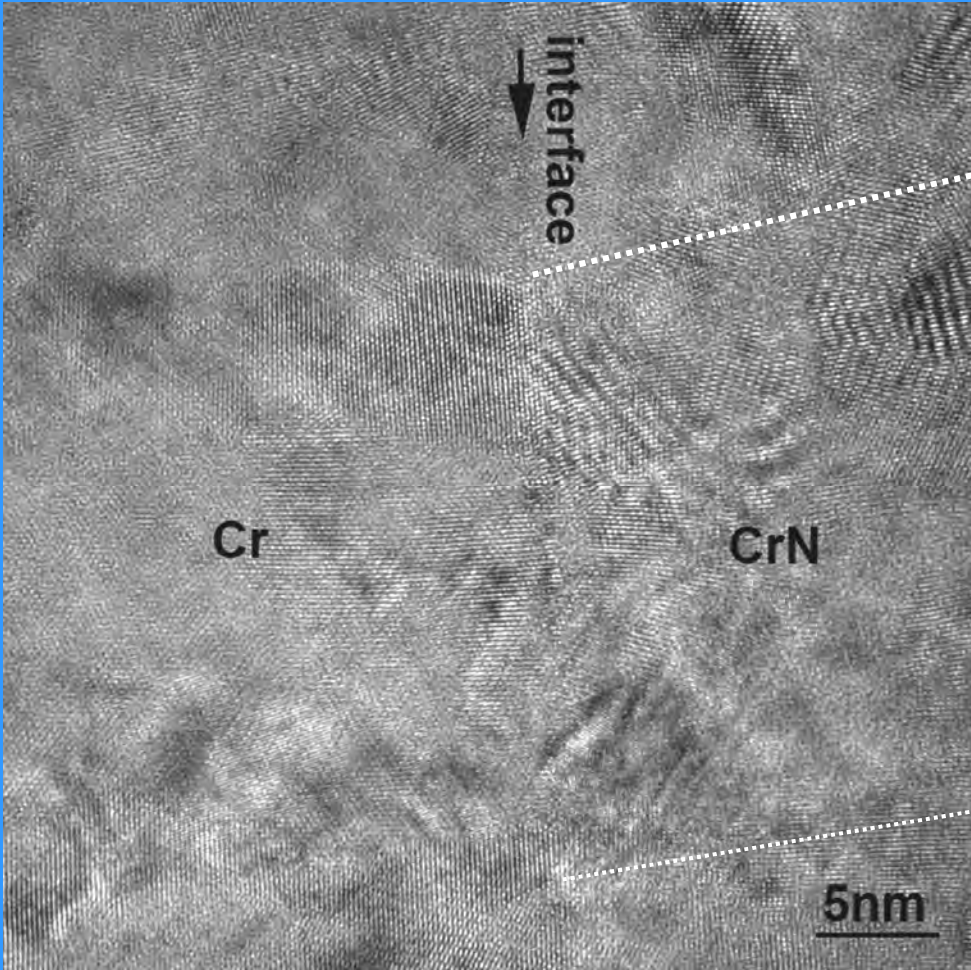
32- layers

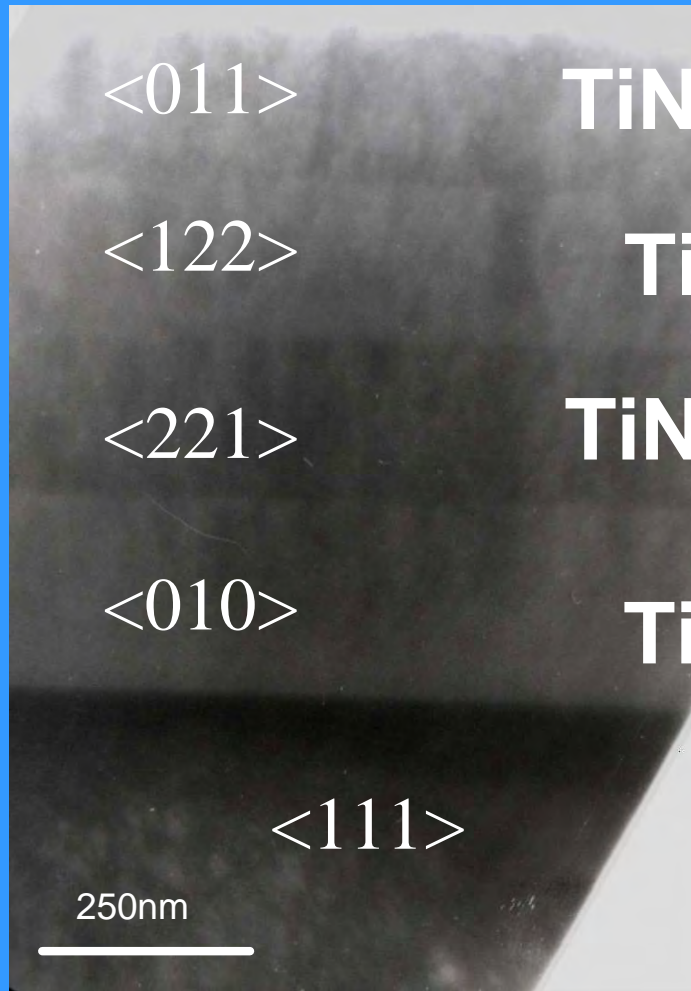


64- layers



Cr/CrN- 8 layers (HRTEM)





TiN

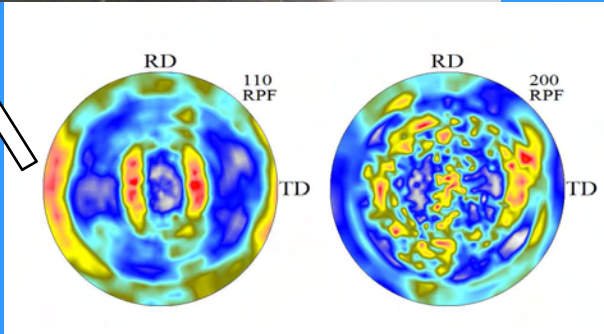
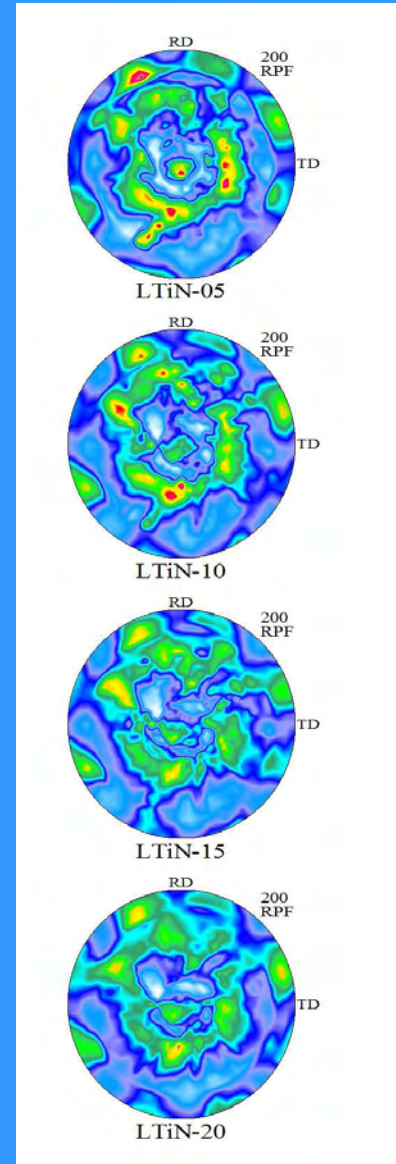
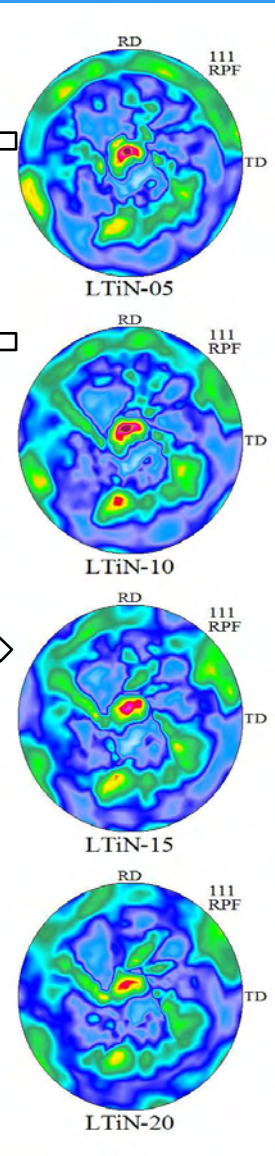
Ti

TiN

Ti

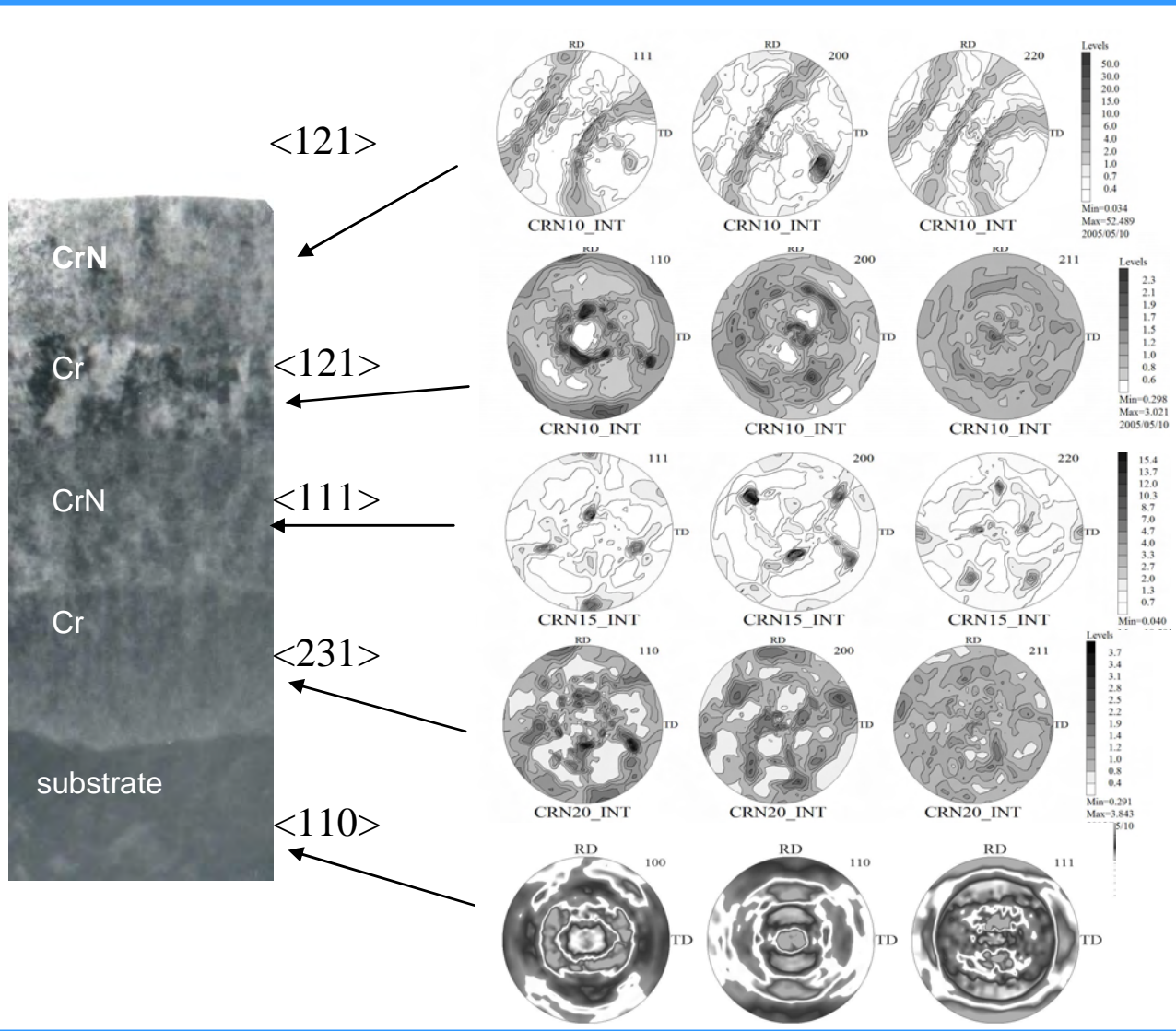
$\langle 111 \rangle$

250nm



Ti/TiN- X-ray texture tomography

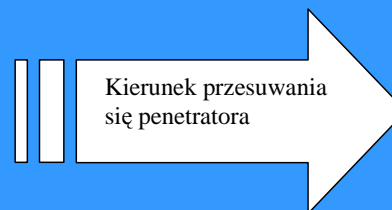
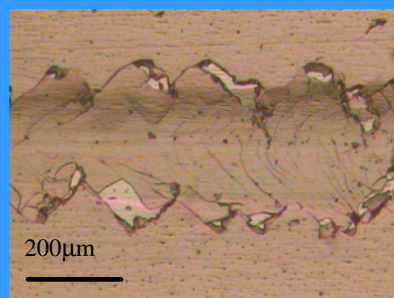
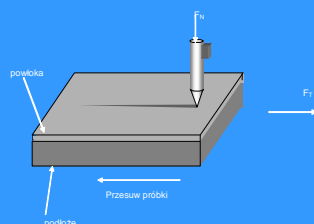
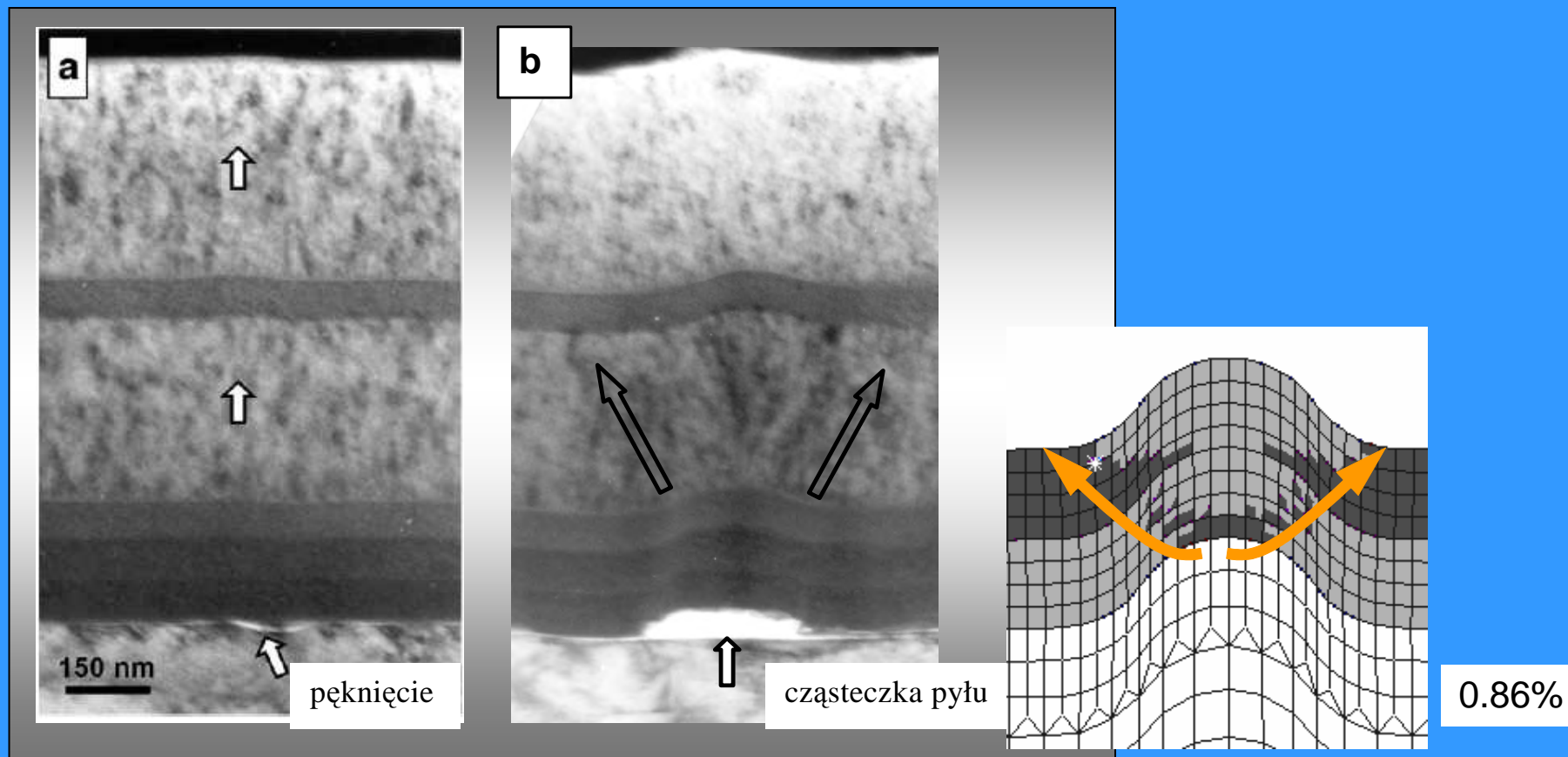




Cr/CrN- X-ray texture tomography



Cr/CrN- 4 layers (defect)



$$L_c = 3N$$

18. Czyszczenie powierzchni z wykorzystaniem ablacji laserowej

Główne mechanizmy odpowiedzialne za ablację:

- Rozpylanie kolizyjne
- Rozpylanie termiczne
- Rozpylanie elektronowe
- Rozpylanie rozwarstwieniowe
- Rozpylanie hydrodynamiczne

Renowacja dzieł sztuki laserem impulsowym – selektywne usunięcie warstwy wierzchniej zanieczyszczeń przy minimalnej ingerencji w obszary bezpośrednio do niej przylegającej

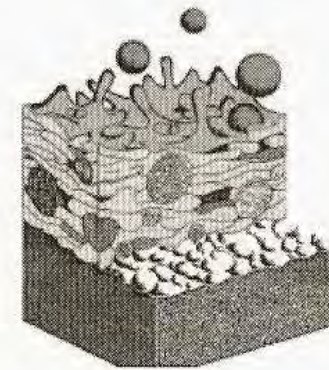
19. Modyfikacja powierzchni płamą termiczną

Plazma termiczna

tworząca się podczas wyładowania stało-prądowego (dc) lub generowanego częstotliwości a radiową (RF) przy ciśnieniu atmosferycznym oraz ciśnieniu zredukowanym (pomiędzy 10 i 50 KPa) wykorzystywana jest szeroko stosowana w inżynierii powierzchni od lat 60-tych

Osadzanie z wykorzystaniem plazmy (natrysk plazmowy);

metaliczne i niemetaliczne cząstki są osadzane w stanie ciekłym lub półciekłym na podłożu (Pau 9.1)



Sketch of the coating structure with splats, un-melted particles, voids, pores.

Rozróżnia się następujące systemy natrysku plazmowego:

- stałoprądowy (d.c)
- przy częstotliwości radiowej (RF)
- w łuku elektrycznym (podłoże jest elementem obwodu elektrycznego)
- dwu-drutowy (łuk pomiędzy dwoma drutami o ciągłym przesuwie)

Schemat procesu stało-napięciowego (Pau 9.2)

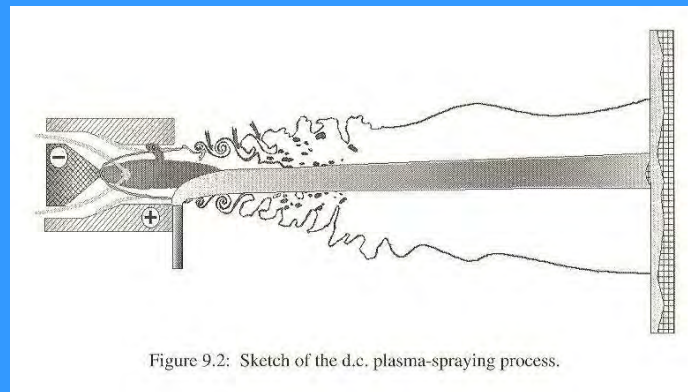


Figure 9.2: Sketch of the d.c. plasma-spraying process.

Schemat procesu z łukiem pomiędzy drutami

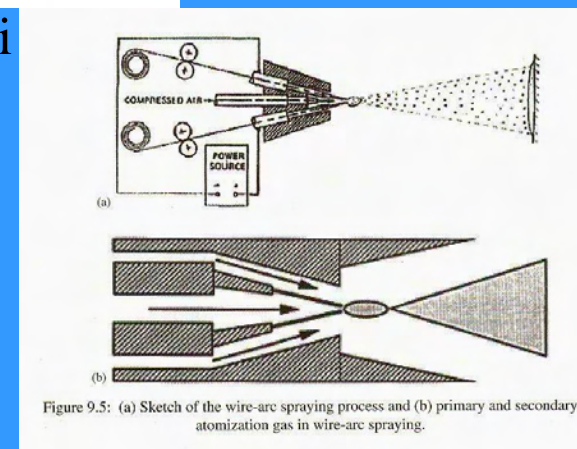


Figure 9.5: (a) Sketch of the wire-arc spraying process and (b) primary and secondary atomization gas in wire-arc spraying.

Sferoidyzacja proszków

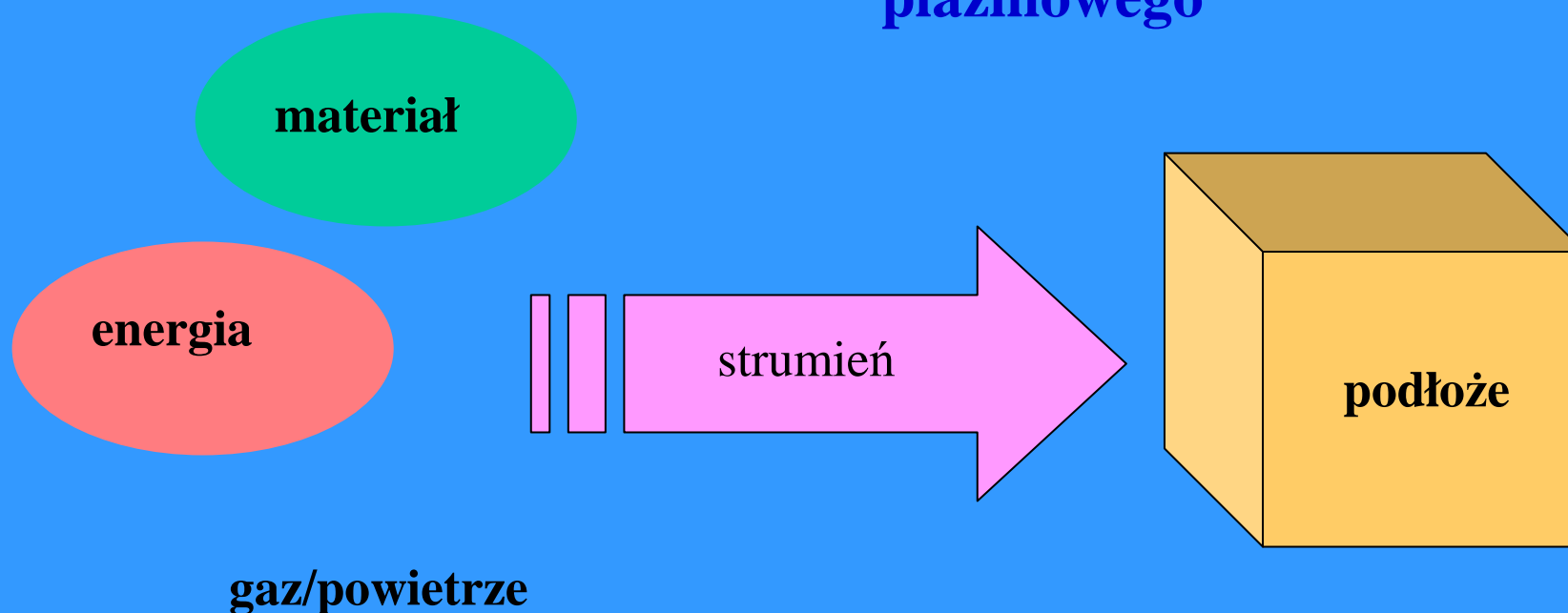
Proces prasowania (metalurgia proszków) wymaga sferoidalnych cząstek

- **Poprawa sypkości (podajniki zasilające układy)**
- **Wzrost gęstości (zmniejszenie porowatości warstw lub części)**
- **Eliminacja wgłębień i pęknięć**
- **Zmiany morfologii powierzchni; gładza powierzchnia powoduje niższe zużycie cierne i kontaminację cząstek będących efektem efektów zużycia**
- **Poprawa czystości proszków poprzez selektywną reakcję/ odparowanie pewnych zanieczyszczeń**

Natryskiwanie plazmowe
- dziś i jutro

Pierwsze zastosowania techniki natryskiwania plazmowego - nakierowane na antykorozyjne zabezpieczenie blach stalowych przez ich **ocynkowanie ogniowe** - opracowane zostało przez Schoopa już z początkiem XX w.

Schemat procesu natryskiwania plazmowego



Podział technik natryskiwania plazmowego



**czasami w nazwach dodawana jest informacja o „ciśnieniu”*

Podsumowanie:

- niska szybkość nanoszenia/ słaba adhezja + duża porowatość / niski koszt
- wysoka szybkość nanosz. / dobra adhezja + mała porowatość / wysoki koszt

Klasyfikacja natryskiwanych plazmowo warstw pod kątem wykorzystaniem ich własności i zastosowań



**Przewodnictwa
cieplnego**



**Bariery
cieplne**



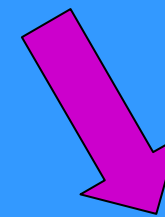
**„Mosty”
cieplne**



„Skrawalności”



**Samo-
uszczelnienia**



**Wytrzymałości
i twardości**



**Tarcie-
ścieranie**

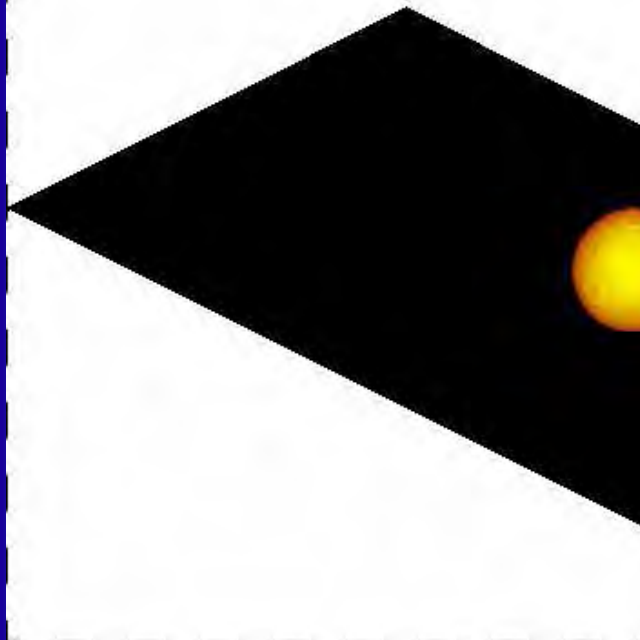


**Tarcie-
poślizg**



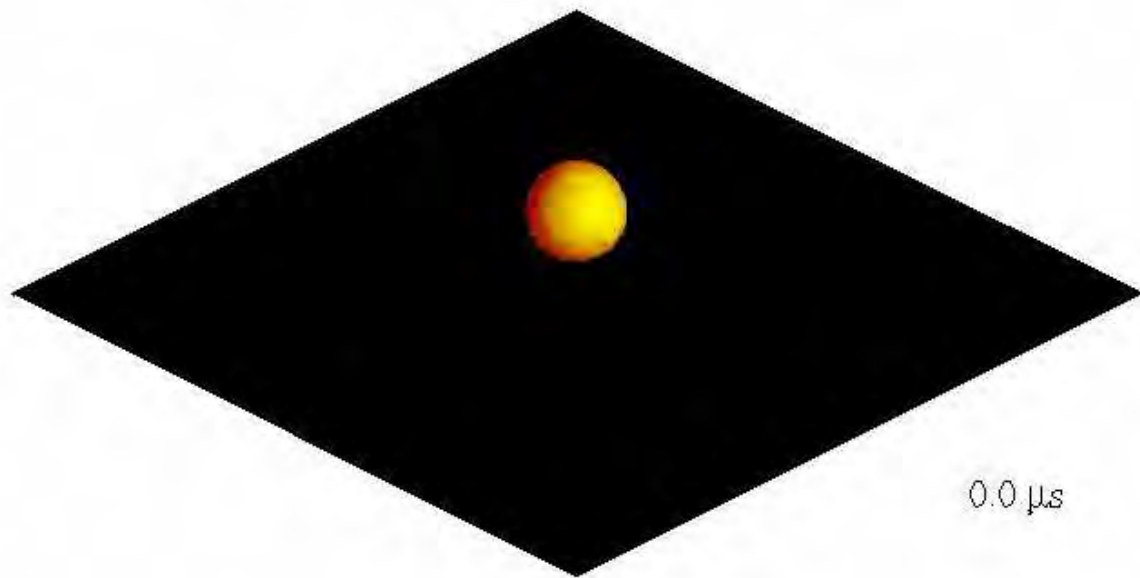
Sequential Impact of Two Nickel Particles
Diameter = 60 μm , Velocity = 40 m/s

$$T_{d1}=2050^{\circ}\text{C}, T_{w1}=368^{\circ}\text{C}, R_c=5$$



Multiple Impact of Nickel Particles on 0.5x0.5 mm Stainless Steel
Diameter = 40-80 μm , Velocity = 40-80 m/s, Impact time interval = 2 μs

$$T_{d1}=1600-2000^{\circ}\text{C}, T_{w1}=20^{\circ}\text{C}, R_c=10^{-7} \text{ m}^2\text{K/W}$$



0.0 μs



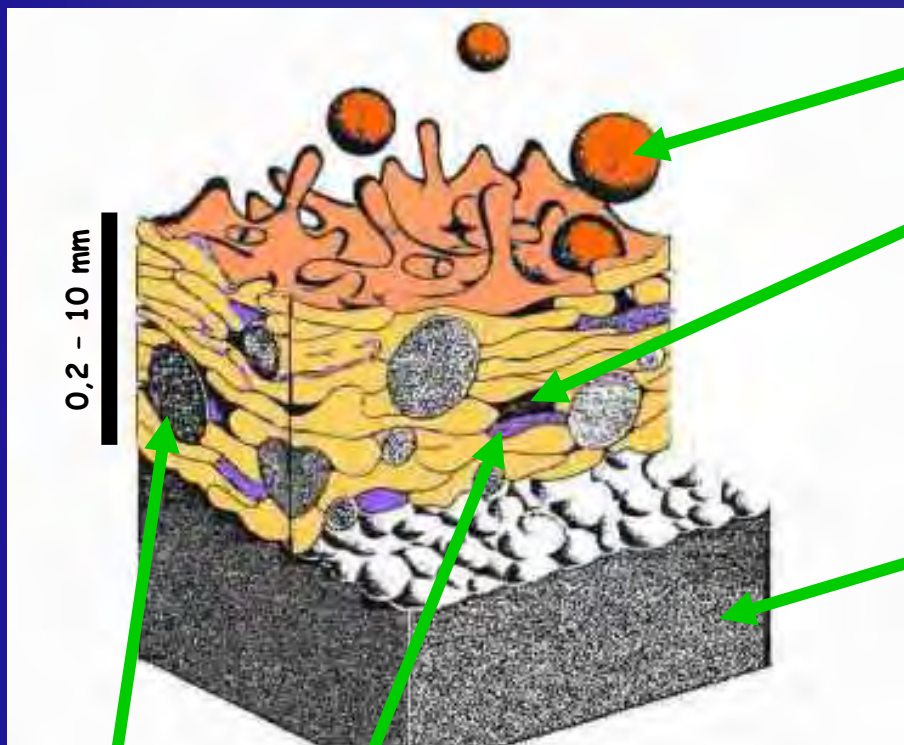
Metodami natryskiwania termicznego można uzyskać warstwy charakteryzujące się:

- dużą odpornością na ścieranie, wysoką temperaturę i korozję
- określonymi parametrami termicznymi (*Thermal Barrier Coatings* - powłoki izolujące termicznie)
- biokompatybilnością (hydroxyapatyt - natr. plazmowe, amorficzna 30 - 200 um)

Ponadto uzyskuje się:

- warstwy przewodników jonów w ogniwach (Solid Oxygen Fuel Cells). (porowate elektrody i gęste membrany)
- regenerację zużytych części maszyn, aparatury chemicznej, powłoki dekoracyjne

Istnieje możliwość natryskiwania wielowarstw (np. w celu zniwelowania różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej podłoża i warstwy nanoszonej) oraz uzyskiwanie materiałów gradientowych (FGM Functionally Graded Material) o gradiencie składu, wielkości ziaren, porowatości.



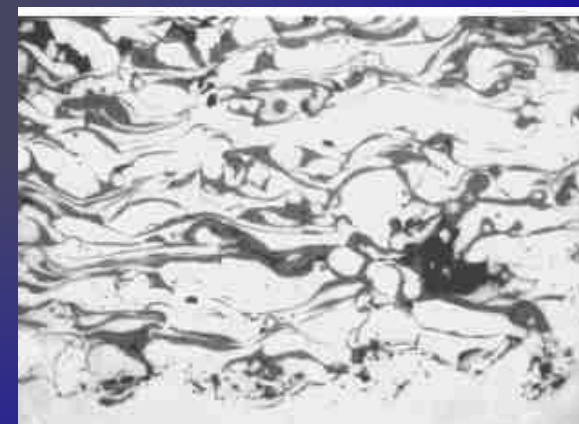
CZĄSTECZKA

PUSTKA

PODŁOŻE

WTRĄCENIE TLENKOWE

NIEROZTOPIONA CZĄSTKA



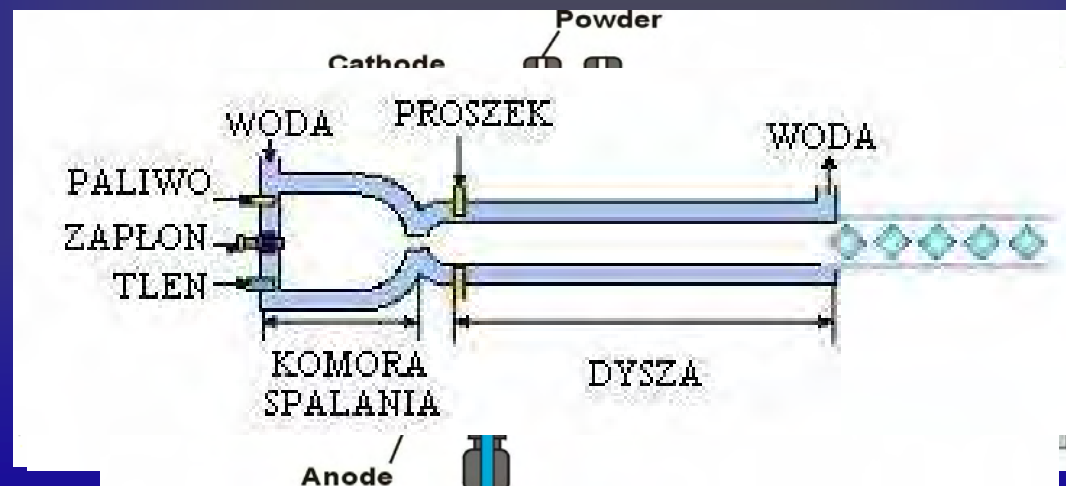
Typowa mikrostruktura powierzchni

Analiza warstw: mikroskopia optyczna, SEM, EDX, metody analizy obrazu



Porównanie kilku metod natryskiwania

	Szybkość cząstek [m/s]	Adhezja [Mpa]	Zawartość tlenków [%]	Porowatość [%]	Prędkość nanoszenia [kg/h]	Typowa grubość powłoki [mm]
Płomieniowe	40	<8	10 - 15	10 - 15	1 - 10	0,2 - 10
Łukowe	100	10 - 30	10 - 20	5 - 10	6 -60	0,2 - 10
Plazmowe	200 -300	20 -70	1 - 3	5 - 10	1 - 5	0,2 - 2
HVOF	600 - 1000	>70	1 - 2	1 - 2	1 - 5	0,2 - 2
Detonacyjne	800 - 1000	>70	0,1	0,1 - 1	1 - 2,5	bd





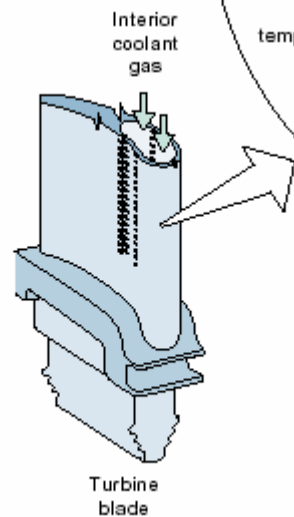
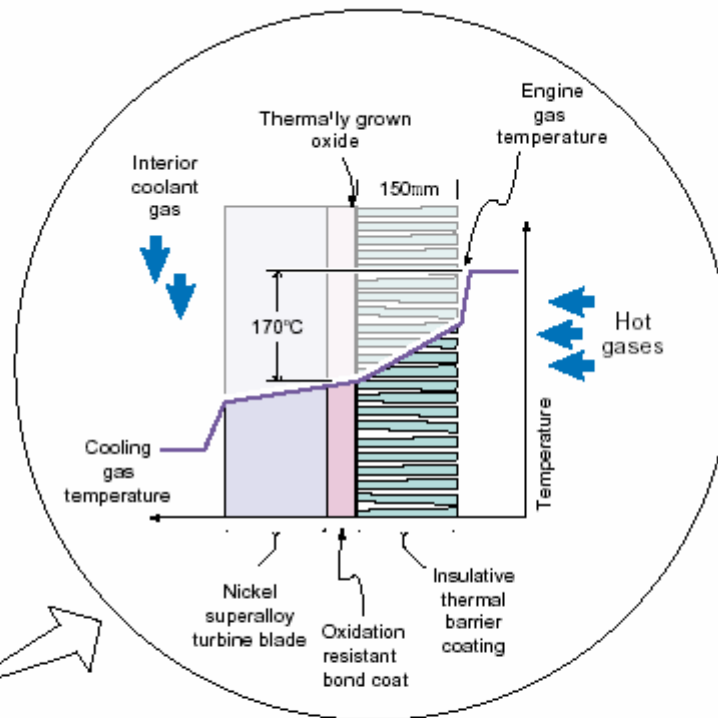
Charakterystyka uzyskiwanych powłok:

- możliwość nanoszenia warstw metali (Ti), stopów (NiCr), ceramiki (Al_2O_3), cermetów (C_{graf} pokryty powierzchniowo Ni), węglików (Cr_2C_3)
- nanoszone warstwy mogą być grube
- wiązanie warstwa - podłoże jest mechaniczne, adhezyjne lub dyfuzyjne (nie występuje nadtopienie powierzchni podłoża)
- możliwe jest natryskiwanie materiałów i podłoży metalurgicznie niezgodnych ($T_1 > T_2$)
- tanio, łatwo i szybko nanoszone powłoki regenerujące części urządzeń są wytrzymałe (zwiększenie żywotności maszyn)



Warstwowe bariery termiczne

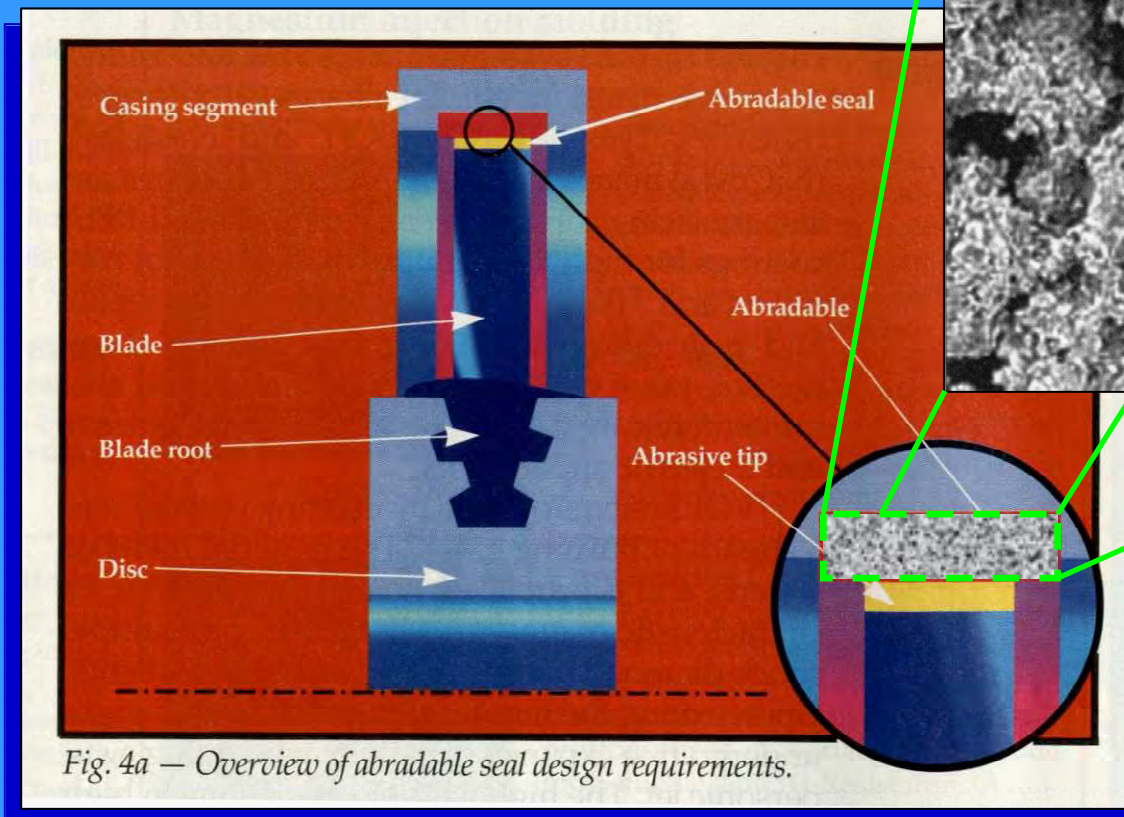
dotąd oparte
na technice:
**electron
beam
physical
vapor
deposition
(EB-PVD)**



buffer layer - NiAl or NiCr

thermal barrier - $ZrO_2 + (MgO, CaO)$

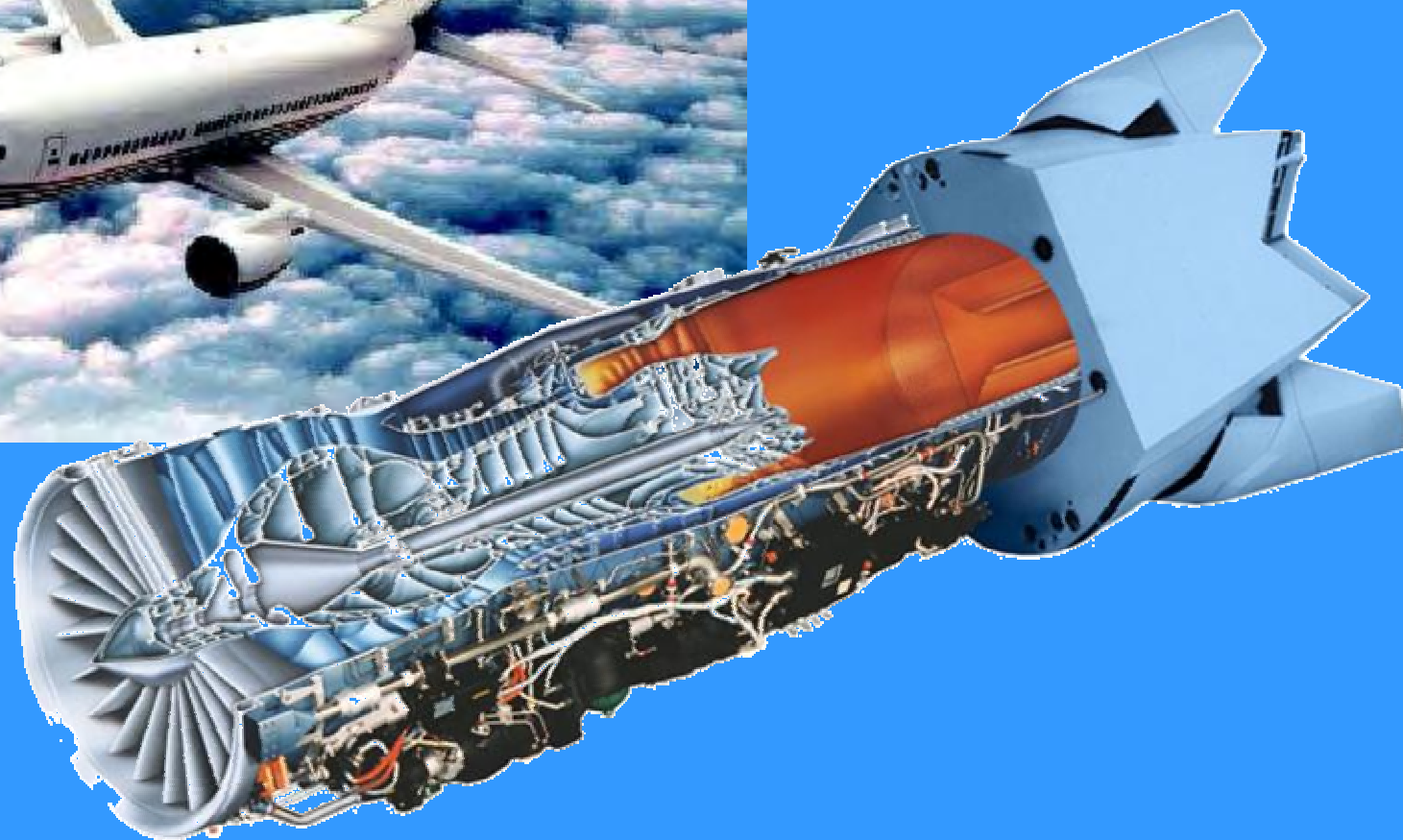
Uszczelnienia - natryskiwanie plazmowe



Ti based

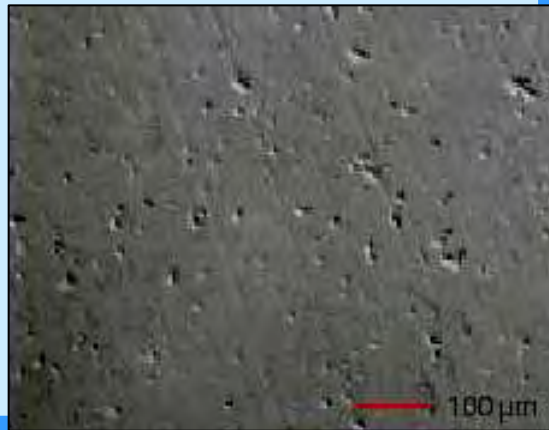
0,1 mm

wymagana duża
porowatość
oraz kruchość
warstwy
uszczelniającej

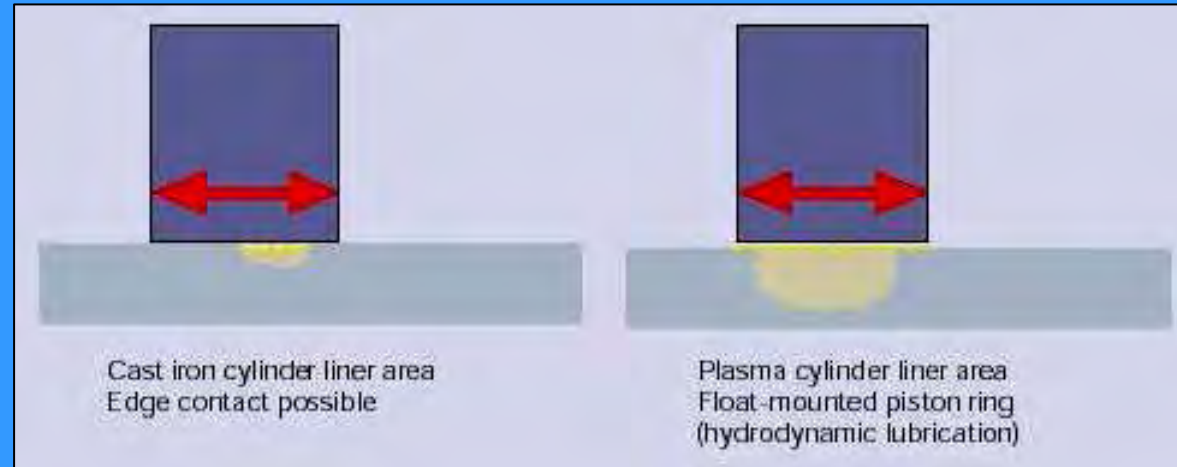


**koszt warstwy rekompensowany zwiększeniem
żywołności/ sprawności układu napędowego**

Tarcie - poślizg (sliding wear)



warstwa (Fe-based + Cr)
min. grub. ~ 150 μm
podłoże AlSi



Cylinder bores of an engine block processed with a plasma sprayed coating:
1) after grit-blasting, 2) after plasma spray coating, 3) after honing



Tarcie - poślizg (c.d.)



Zalety silnika z „AlSi + natryskiwanie”
natryskiwanych /w stosunku do żeliwa/:

- tarcie zmniejszone o ~30%
- masa obniżona o ~1kg



Podsumowanie

Proces III etapowy:

Generacja energii termicznej/
kinetycznej

- I. Interakcja energii z materiałem nanoszonym
- II. Interakcja rozpylonych cząstek z podłożem

Strumień (płomień, plazma itd.):

- skład
- temperatura
- prędkość
- odległość
- otoczenie
- zaburzenia

Działo:
geometria dyszy
• moc
• przepływ gazów
• skład gazów

Wprowadzanie materiału:

rozmiary i kształt cząstek i drutu

- prędkość wprowadzania
- metoda wprowadzania i geometria
- gaz nośny - przepływ i prędkość
- Właściwości chemiczne i fizyczne

Podłoże:

- zanieczyszczenie powierzchni
- temperatura
- właściwości fizyczne i chemiczne
- prędkość względem działa

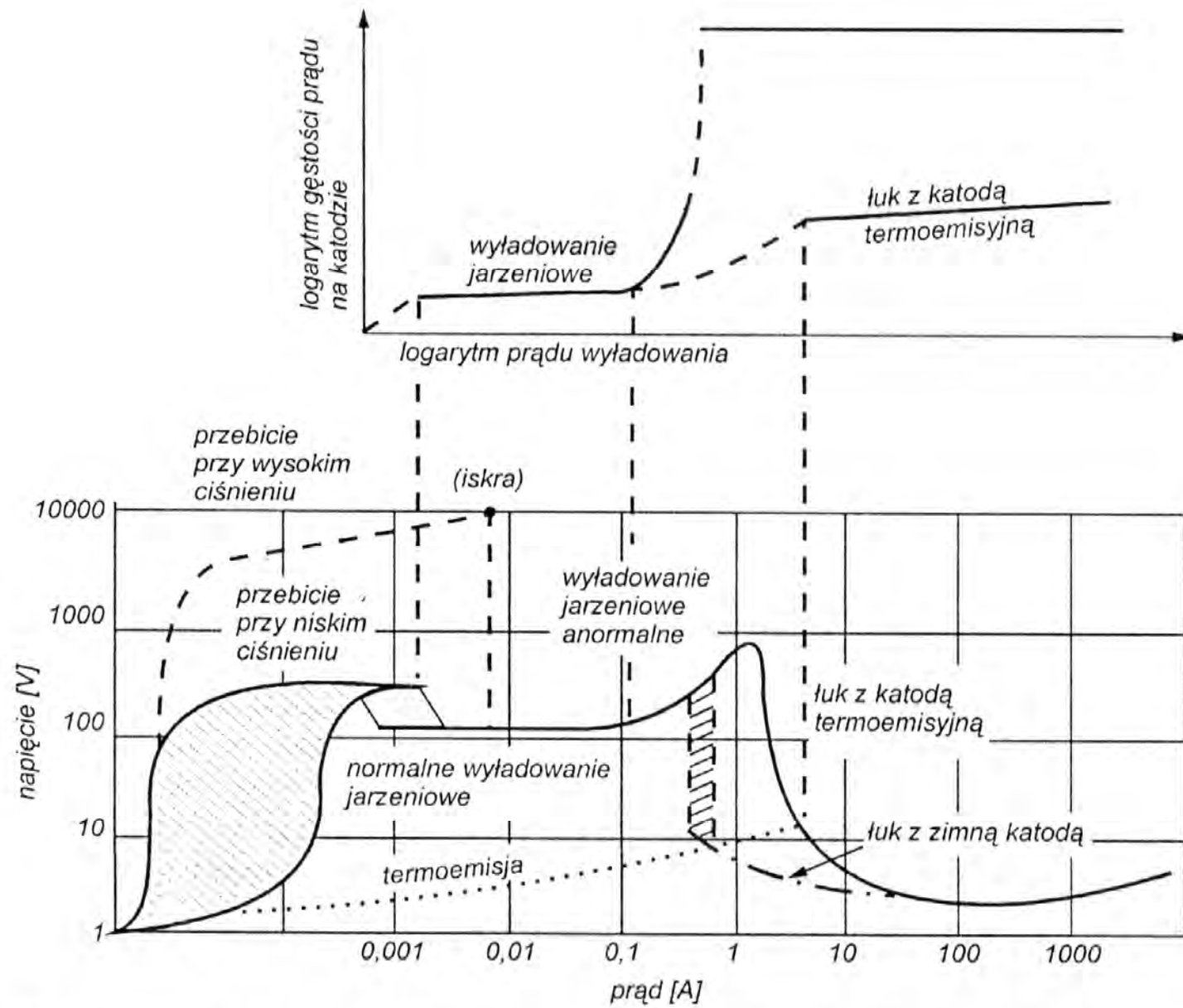


20. Odparowanie łukowe

Wyładowanie łukowe – wyładowanie elektryczne o stosunkowo wysokim prądzie przy względnie niskim napięciu, charakteryzuje się kolektywnym mechanizmem emisji elektronów z katody

Wyładowanie łukowe stosuje się do modyfikacji powierzchni i syntezy cienkich warstw

- Wyładowanie łukowe
- Wyładowanie jarzeniowe częstości radiowej RF 13.56 MHz
- Wyładowanie mikrofalowe MW 2.45 GHz



Charakterystyka napięciowo-prądowa wyładowania elektrycznego w gazie [41]



Struktura wyładowania jarzeniowego

KATODA (-)

ciemnia Astona

poświata katodowa

ciemnia katodowa

jarzenie ujemne (poświata ujemna)

ciemnia Faradaya

jarzenie dodatnie

ciemnia anodowa

jarzenie anodowe (poświata anodowa)

ANODA (+)

Barwy stref świecących w wyładowaniu jarzeniowym [36]

Gaz	Świecenie katodowe	Jarzenie ujemne	Świecenie dodatnie
He	Czerwony	Różowy	Czerwonoróżowy
Ne	Żółty	Pomarańczowy	Czerwonobrazowy
Ar	Różowy	Ciemnoniebieski	Ciemnoczerwony
H ₂	Czerwonobrazowy	Jasnoniebieski	Różowy
N ₂	Różowy	Niebieski	Różowy
O ₂	Czerwony	Jasnożółty	Czerwonożółty
Powietrze	Różowy	Niebieski	Czerwonożółty

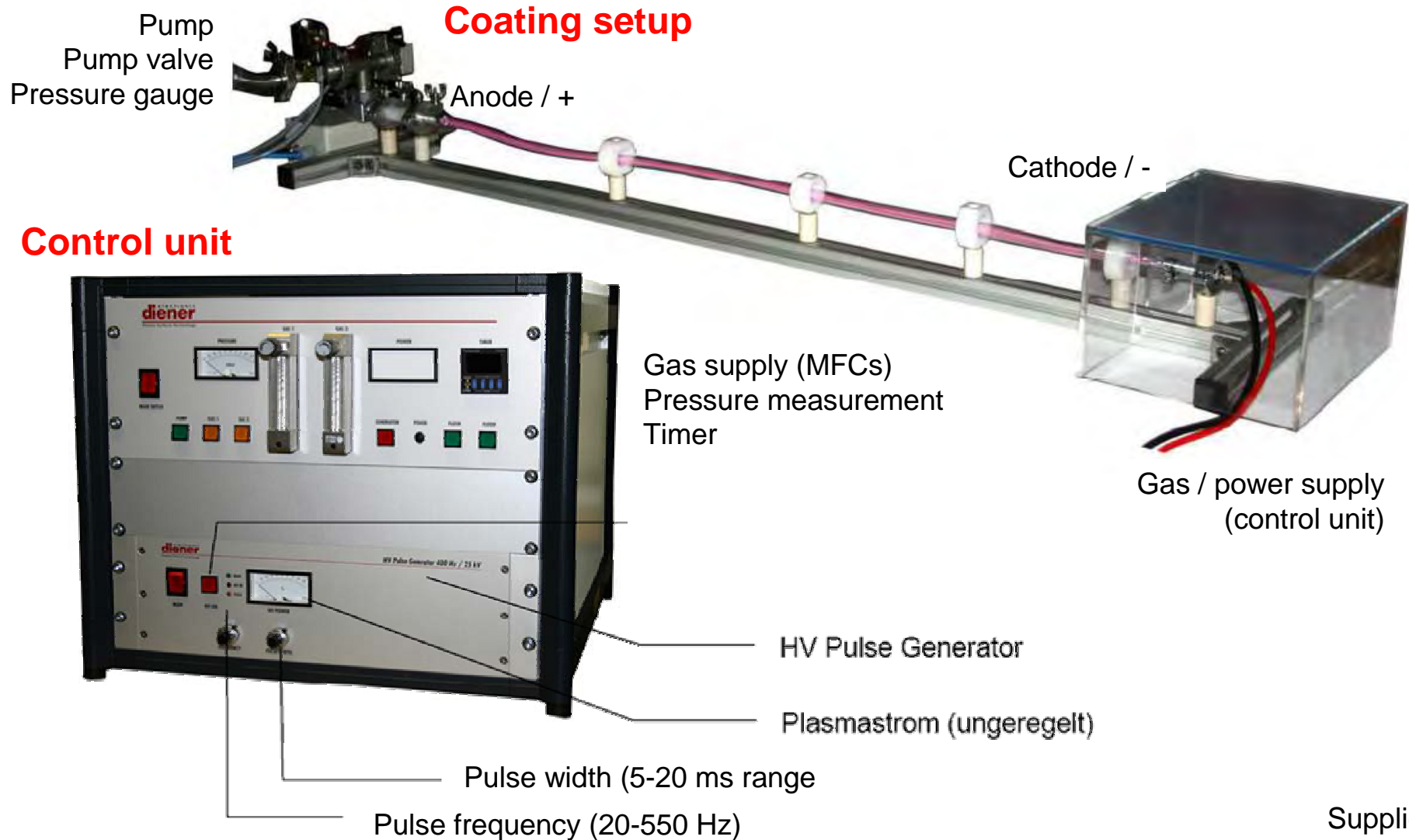
Coating of Tubes

First steps of
pretreatment and film deposition
inside long tubes

Background - Motivation

- **Problems in using traditional PVD/CVD coating techniques:**
 - **PVD: directed particle beam (plasma)**
 - low deposition rate on surfaces parallel to directed beam
 - in holes: Depth/diameter ratio high => very low rate
 - **CVD: deposition from gaseous precursor – easier coating in holes**
 - traditional precursors require high temperatures
 - only carbon / metal-organic precursors allow coating on polymers
- **Need for coating inside tube-shaped medical parts:**
 - Direct contact to body fluids (blood, etc.)
 - Prevention of any harmful body reactions

Coating system



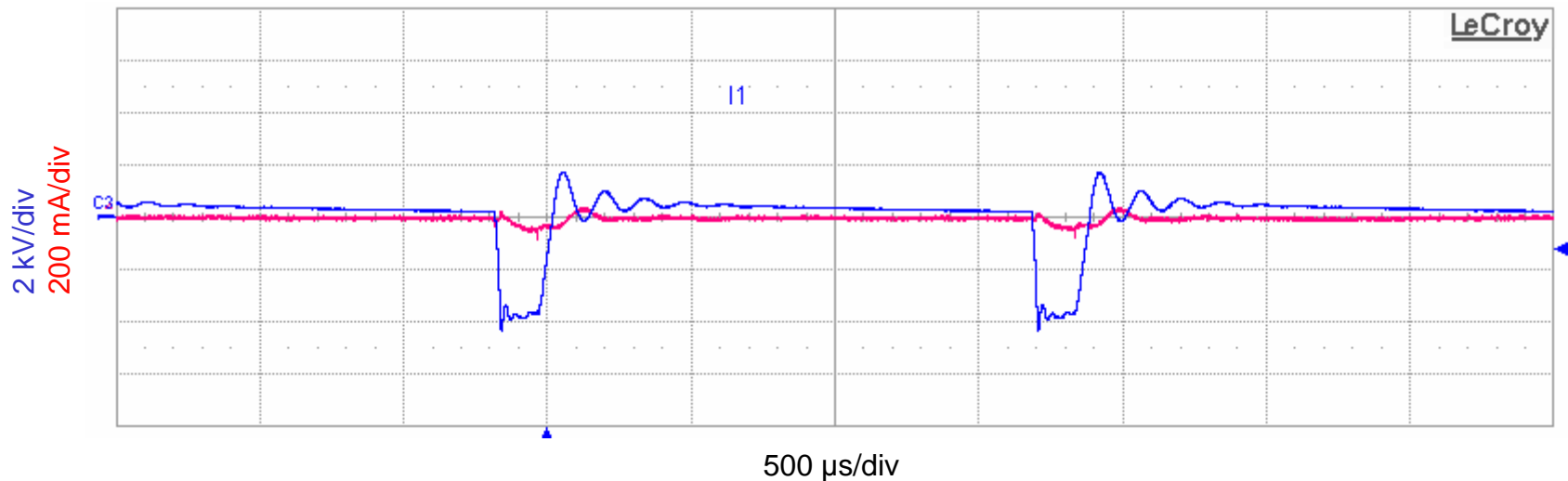
System specification

Power supply: 25 kV, 20-550 Hz pulsing, 5-20 ms pulse width

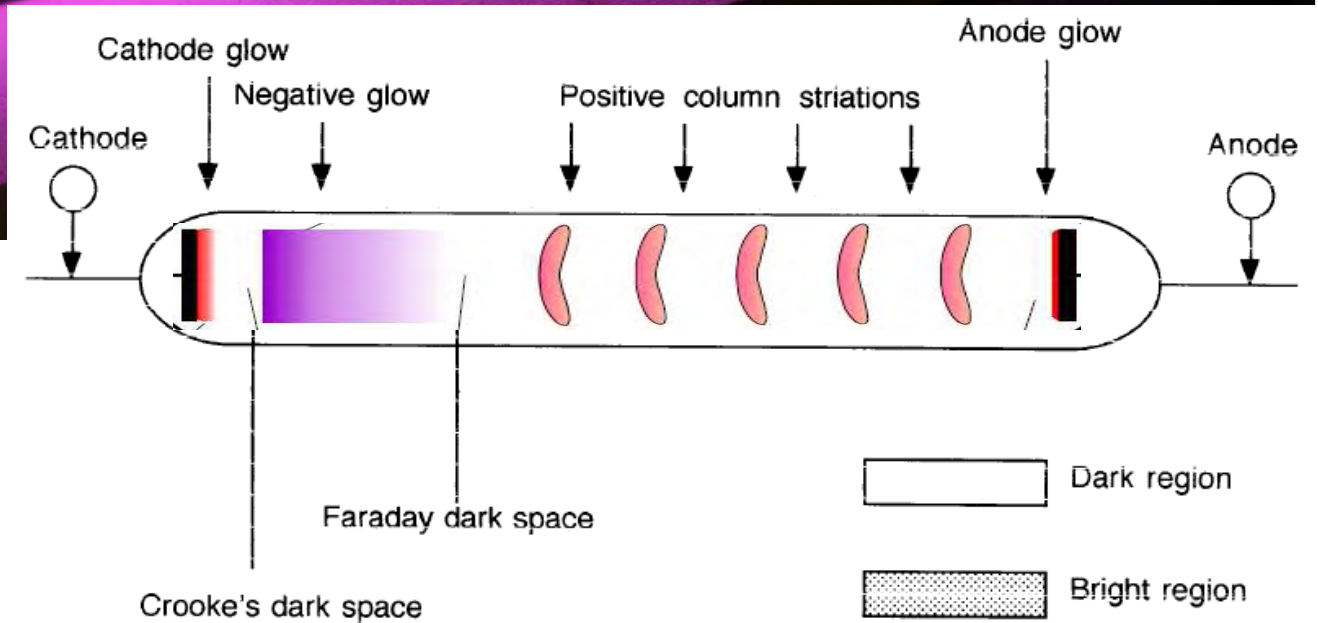
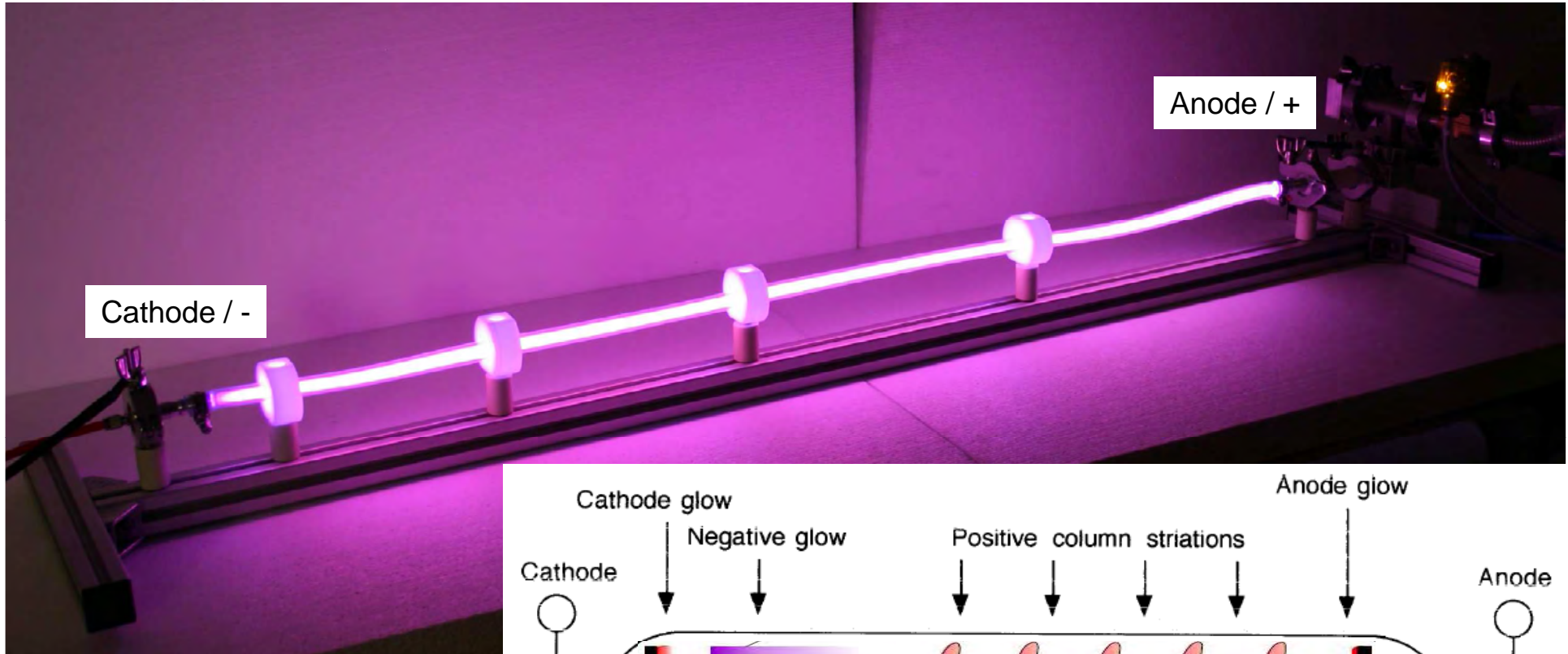
Gas supply: 0-40 sccm gas flow (nearly all gases useable)
dosing vapours by bubbler unit (e.g. HMDSO, metal-organics) and
use of carrier gas

Vacuum conditions: working pressure: 0.2 – 1.4 mbar

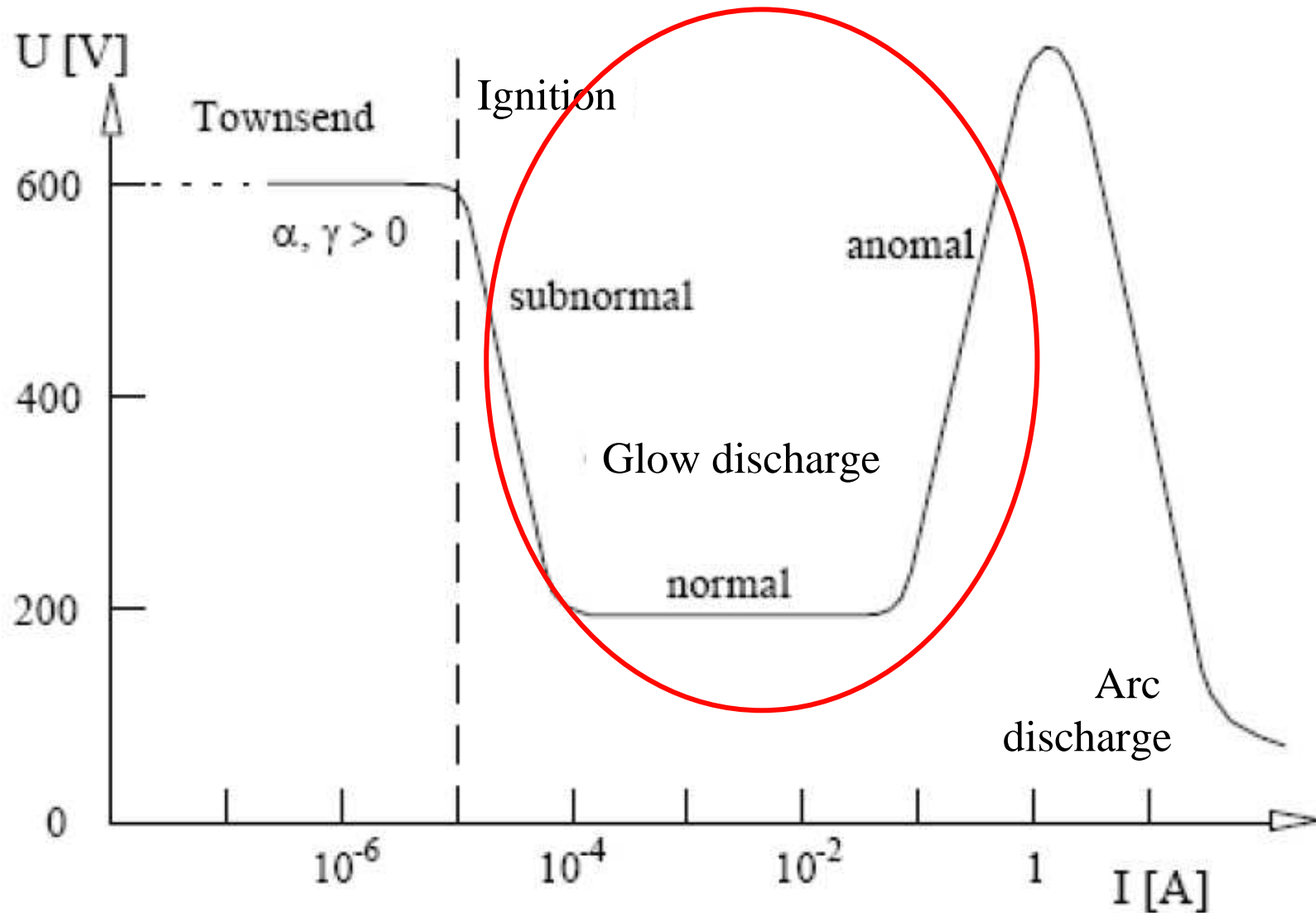
Pulse shape:



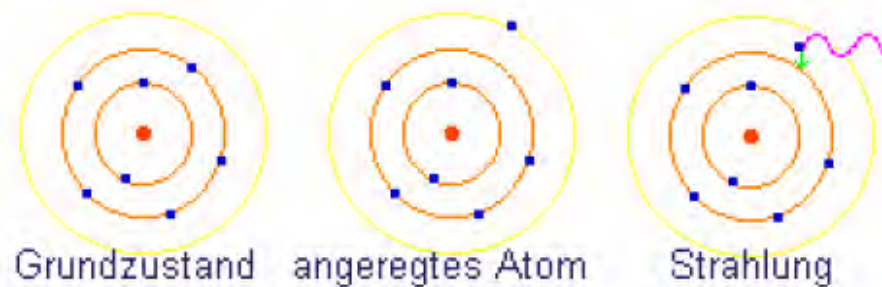
Operation / plasma emission



Background - Discharges

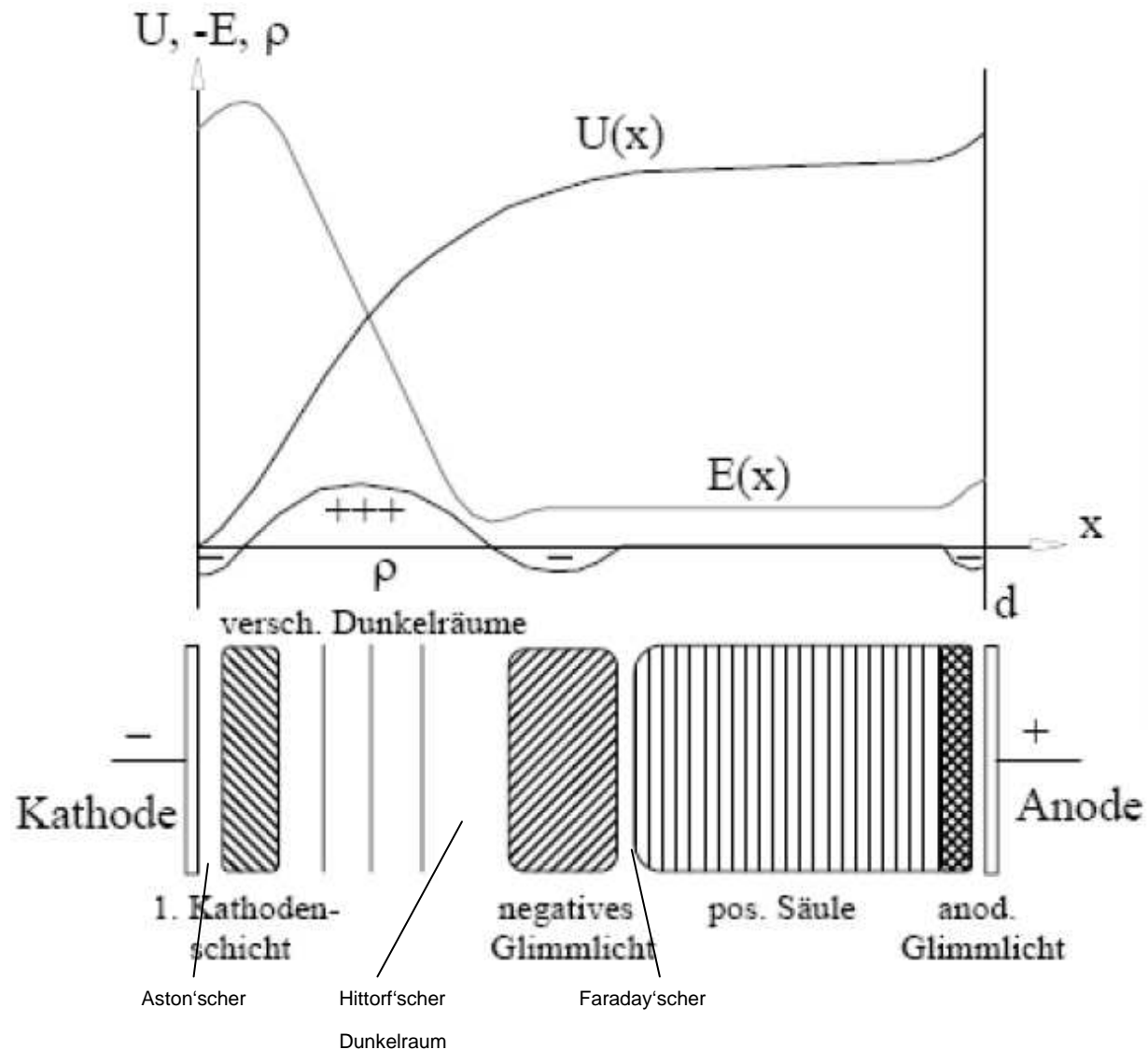


Background – discharge



Electrical conduction in gases – ionization and radiation phenomena

Background – Glow discharge



Aston'scher Dunkelraum:

Wenige Elektronen, zu langsam zur Anregung

Glimmhaut: Hohe Ionendichte, Elektronenenergie reicht zur *Anregung* (nicht ionisation)

Hittorf'scher (Crook'scher) Dunkelraum: Elektronen werden weiter beschleunigt bis zur Ionisationsenergie

Negative Säule (Glimmlicht): Ionisationsfront, Licht durch Rekombinationsstrahlung

Faraday'scher Dunkelraum:

Geringe Elektronenenergie als Folge inelastischer Stöße an der Ionisationsfront, freie Weglänge kurz, Feld klein und nicht zur Anregung ausreichend

Positive Säule:

Quasineutrales Plasma ($Zn_i = n_e$), kleines elektrisches Feld, Spannungsabfall durch elektrischen Widerstand

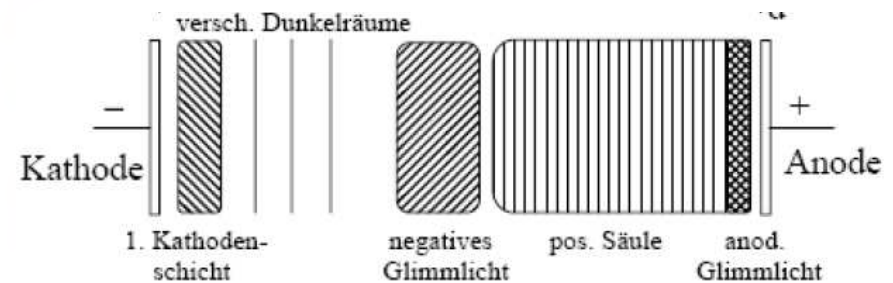
Anodenfall: Negative Raumladung

Background – Glow discharge

Kathode

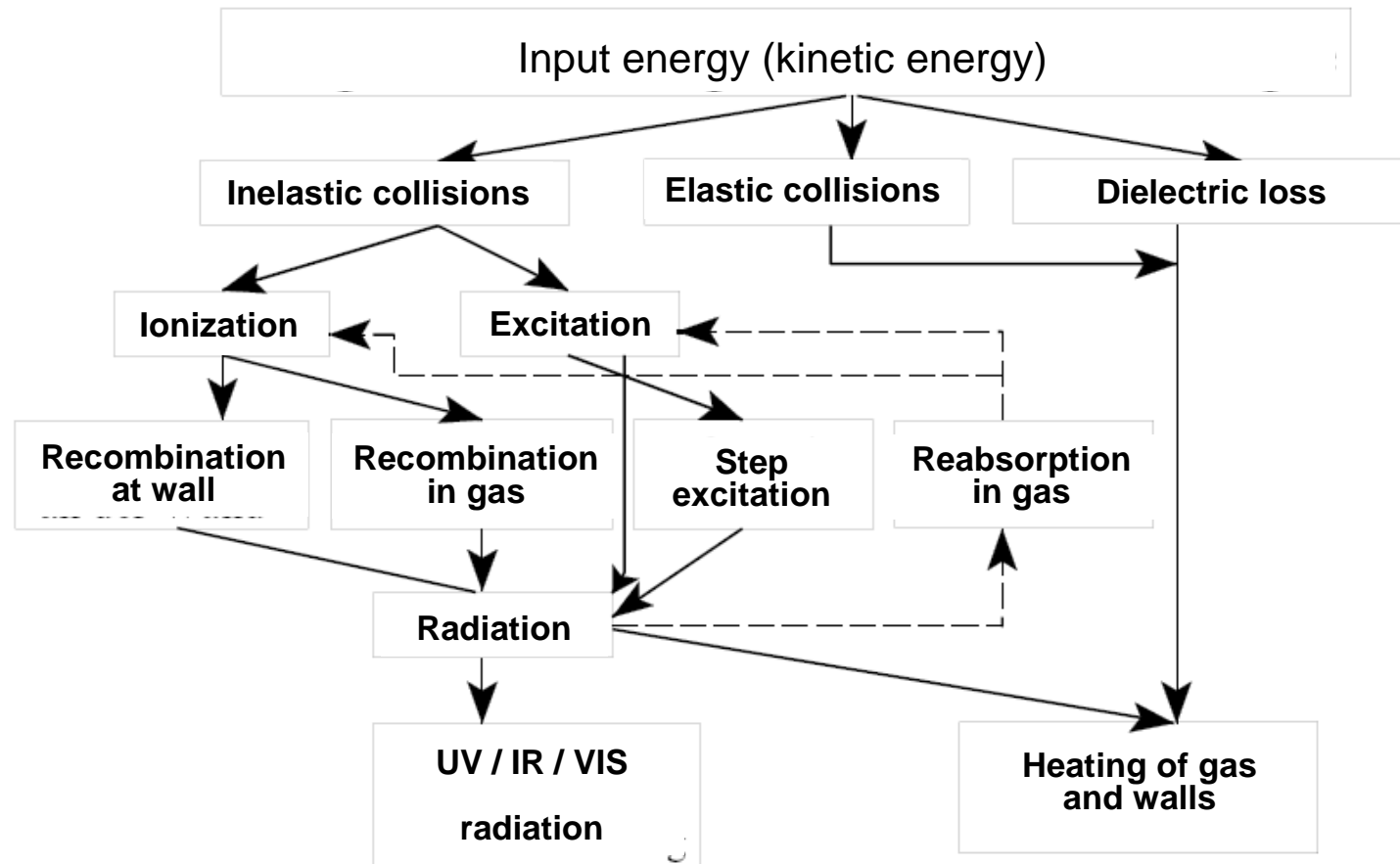


Anode



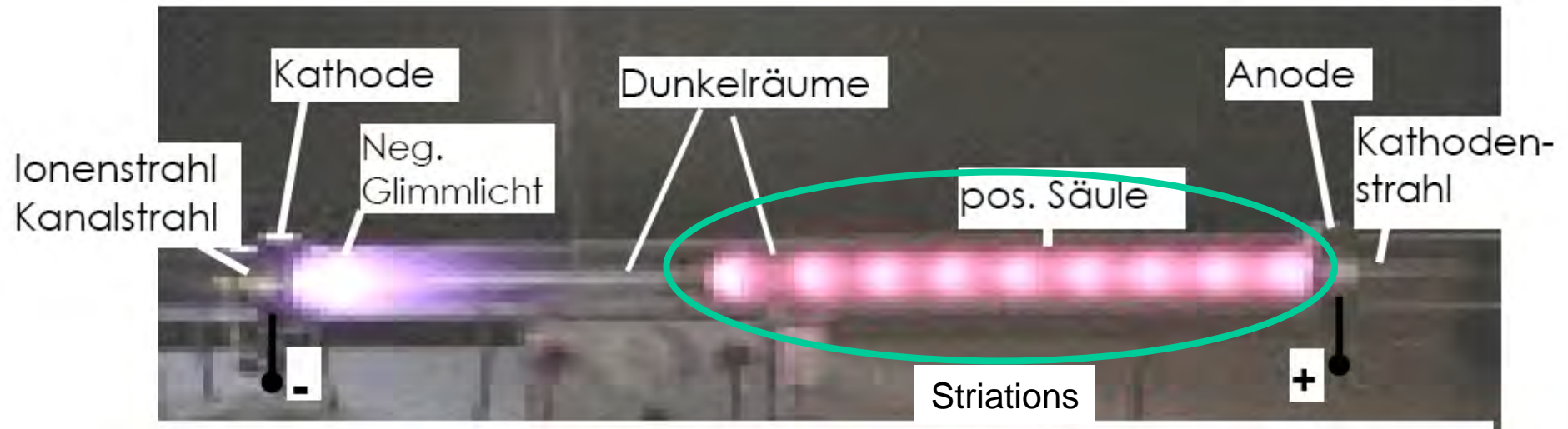
Quelle: <http://w5jgv.com/rife>

Background – glow discharge



Energy conversion in positive column of glow discharge plasma

Background – glow discharge



21. Metody diagnostyki powierzchni

- a. spektroskopowe metody analizy powierzchni**
- b. diagnostyka strukturalna (AFM, SEM, TEM)**
- c. naprężenia własne i metody ich pomiaru**

a. spektroskopowe metody analizy powierzchni i cienkich warstw

Właściwości krytyczne podczas osadzania i modyfikacji powierzchni”

- Fizysoorpcja i chemisorpcja
- Napięcie powierzchniowe

Fizysoorpcja → siły van der Waalsa → odwracalna

Chemisorpcja → wiązania atomowe, spolaryzowane, jonowe → reakcja chemiczna → często nieodwracalna

Właściwości zależne od zjawisk powierzchniowych

Właściwości elektryczne	Właściwości mechaniczne	Właściwości sterowane kinetycznie	Właściwości magnetyczne
Heterozłącza Procesy rekombinacji Dyfuzja i dotowanie Elektromigracja	Zmęczenie metali Adhezja -metal/ceramika -metal/polimer Warstwy twarde -azotki -węgliki	Adsorpcja Segregacja Kataliza -aktywacja -zatrutowanie Korozja Osadzanie Wzrost	Magnetooporność Anizotropia normalna

Badania powierzchni ciała stałego

-badania strukturalne

Mikroskopia optyczna LM (zdoln. rozd. 250nm)

Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM (10nm)

Transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM (0.2nm)

Mikroskopia sił atomowych AFM (0.2nm)

Spektroskopia bada i wyjaśnia teoretycznie oddziaływania pomiędzy materią będącą zbiorowiskiem atomów i cząsteczek a promieniowaniem elektromagnetycznym. Oddziaływania te powodują zmianę energii wewnętrznej zgodnie z zasadą zachowania energii wyrażającą się wzorem:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

gdzie:

E - zmiana energii

h - stała Plancka

ν - częstotliwość

c - prędkość światła

λ - długość fali promieniowania

● metody badania struktury elektronowej

Spektrometria fotoelektronów: PES,

Odwrotna fotoemisja: IPES

Spektrometria strat energii: EELS,

Stany ściśle powierzchniowe: FES, INS, FIS

● badanie dynamiki ciała stałego

Spektrometria w podczewieni: IRS, DS, FTS,

Rozpraszanie światła: BS, RS,

Nieelastyczne rozpraszanie neutronów: INS, ICNS, TF, NSE, IINS, QNS,
CN, VNS,

Spektroskopia kontaktu punktowego: PSC, TEF,

Spektroskopia strat energii elektronów: EELS

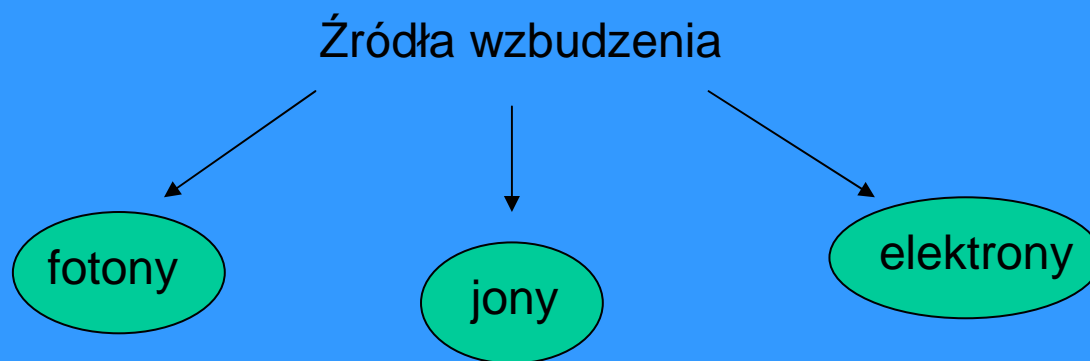
Rozpraczenie atomów He: HAS

Nieelastyczne rozpraszanie promieni X: IXS

Diagnostyka powłok oparta o spektroskopię elektronową i fotospektroskopię

Poszukiwane informacje:

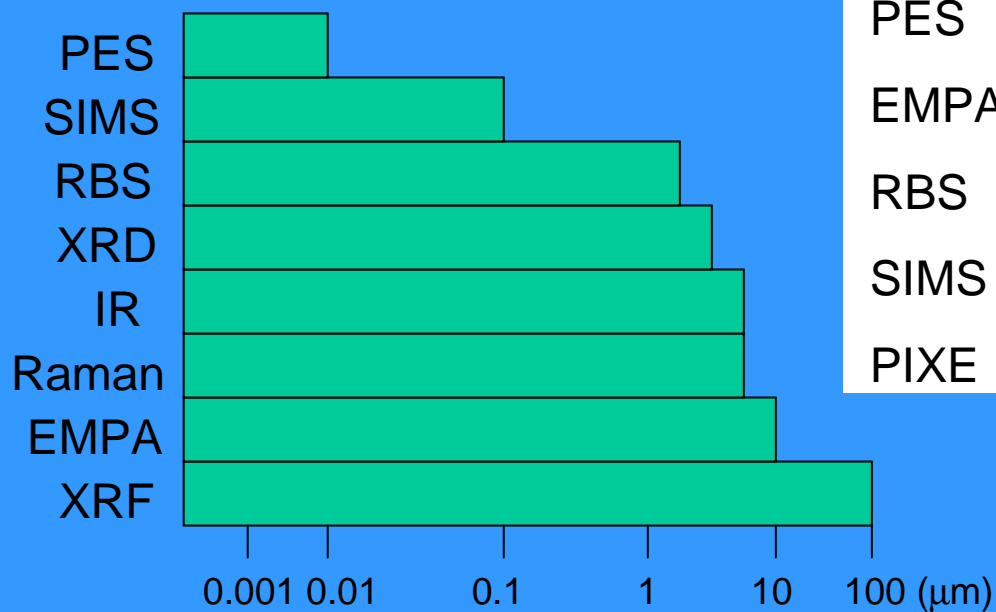
- Skład chemiczny
- Identyfikacja faz i ich rozmieszczenie w próbce
- Charakterystyka granic międzyfazowych



	Źródła wzbudzenia →			
↓ Sygnał analizowany	optyczne	prom. X	elektrony	jony
Optyczne	IR, VIS, UV, PL, EL		UPS	
Prom. X		XRF, XRD	XPS, XAES, SEM TEM, AES	
Elektrony		EMPA	LEED, EELS	
Jony		PIXE	IAES	SIMS, RBS, NRA, ERDA

AES-Auger Electron Spectroscopy	NRA-nuclear radiation analysis
EELS-electron energy loss spectroscopy	PIXE-particle-induced X-ray emission
EL-ellipsometry	PL-photoluminescence
EMPA-electron microprobe analysis	PSD-photon stimulated desorption
ERDA-elastic recoildetection analysis	RBS-Rutheford backscattering
ESD-electron simulated desorption	SEM-scanning electron microscopy
LEED-low energy electron diffraction	SIMS-secondary ion mass spectrometry
IAES-ion-induced Auger electron spectroscopy	UPS-ultrafiolet photoelectron spectroscopy
IR-infrared spectroscopy	UV-ultrafiolet absorption
XRD-X-ray diffraction analysis	XRF-X-ray fluorecence
VIS-visible absorption	XAES-X-ray induced AES
XPS-X-ray photoelectron spectroscopy	

Głębokość pomiaru i czułość poszczególnych metod



Technika	limit detekcji	zakres wykr. pierwiastków
AES	0,1-1 % at.	>He
PES	0,1-1 % at.	>H
EMPA	0,1 % at.	>Be
RBS	0,1 % at.	>C
SIMS	0,1-1000 ppm	wszystkie
PIXE	0,1-10 ppm	>Na

Metody analizy powierzchni w funkcji: mierzonej wielkości i jej detekcji

Mierzona wielkość → Detekcja ↓	Fotony IR-FTIR	Elektrony EMPA	Cząstki	Pola
Foton	SERS,XRD	BIS		
Elektron	XRF	AES		
	XPS-ESCA	EELS		
	SEXAFS	LEED		
	UPS, XANES	SEM		
Cząstki		RHEED	ISS(jony)	
-Jony			NAA(neutrony)	AP
-Neutrony			RBS(jony)	
-Atomy			SIMS(jony)	
			Helium scat.	
Pola				
-Siły				AFM
-Elektyczne				STM
-Magnetyczne				MFM

**Metody analizy powierzchni w funkcji:
zbieranej informacji**

Informacja	Metoda	Próżnia
Analityczna	AES	UHV
	XRF	Normal vacuum up to atmosphere
	NAA	None
	RBS	Normal vacuum
	SERS	Atmospher + liquid
	LAMMA	Normal vacuum
	GDS	None
	SIMS	UHV + gas
	XPS-ESCA	UHV

Informacja	Metoda	Próżnia
Morfologia	SEM	Normal vacuum
	AFM	None
	STM	Normal vacuum up to atmosphere
Struktura kryształu -daleki zasięg -bliski zasięg	XRD	None
	LEED	UHV
	RHEED	UHV
	STM	UHV
	EXAFS	UHV
Struktura elektronowa	UPS	UHV
	EELS	UHV

Metody analityczne:

- **An elemental surface analysis**

AES

With knowing of the elemental bounds

ESCA

- **Quantitative analysis**
- **Very small concentrations**
- **Fast in-depth analysis (destructive)**

NAA, XRF

SIMS, AP

SIMS

With many elements in the sample

GDS

- **Non-destructive in-depth analysis**
- **Knowledge of the surface morphology**

RBS

SEM

Atomically resolved

STM

At molecular scale

AFM

- **Knowledge of the crystal structure;**

ISS, LEED, RHEED, STM, GIXS

Metody analityczne (cd):

- **Short-distance order** **EXAFS, SEXAFS**
- **Cartography of elements** **SAM**
....spatially resolved **XRF, SIMS**
- **Knowledge of the electronic structure** **ARUPS, EELS**
- **Work without UHV constraints** **GDL, XRD, AFM**
- **..and even with liquidus!** **STM, AFM**
- **Investigating organic materials** **FTIR, XPS**

ARUPS: Angle resolved ultra violet photo electron spectroscopy

SAM: Scanning Auger microscopy

Analiza chemiczna (pierwiastki i wiązania)

XRF lub EMPA; EXAFS lub SEXAFS (powierzchnia)

Analiza właściwości powierzchni

elipsometria, megneto-optyczny efekt Kerra (MOKE)

Najefektywniejsze metody analizy powierzchni:

- na bazie emisji prom. rtg : XPS lub ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis); AES; XRF
- na bazie absorpcji prom. rtg : SEXAFS
- na bazie elektronów: AES (zakres 1 do 2.5nm)
- na bazie jonów: SIMS
- elipsometria i optyczny efekt Kerra
- pomiary kąta zwilżania
- spektroskopia Ramana

*Słownik akronimów
stosowanych w analizie powierzchni*

AAS:	Atomic absorption spectroscopy
AES:	Auger electron spectroscopy (lub: Atomic emission spectroscopy)
AFM:	Atomic force microscopy
AFS:	Atomic fluorescence spectroscopy
AP:	Atomic probe
ATR:	Attenuated total reflexion (osłabione odbicie całkowite)
BET:	Bruauer, Emmet, Teller
BIS:	Bremsstrahlung Isochronal Spectroscopy (lub: bioelectrical impedance spectroscopy)
CP/MAR/NMR	Cross polarization magic angle rotation NMR (nuclear magnetic resonanse)

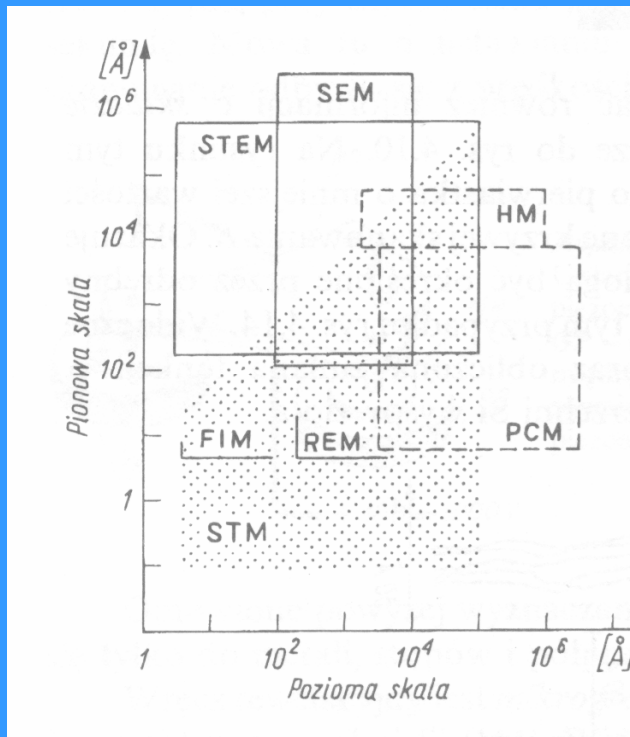
EBIC:	Electron beam-induced current
EDS:	Energy-dispersive spectrometer
EDX:	Electron dispersion X-ray (spectroscopy)
EELS:	Electron energy loss spectroscopy
EPMA:	Electron probe microanalysis
ESCA:	Electron spectroscopy for chemical analysis
(S)EXAFS:	(Surface) Extended X-ray absorption fine structure
FTIR:	Frustrated total internal reflexion and Fourier transform infrared
GDL:	Glow discharge lamp
GISAXS:	Grazing incidence small angle X-ray scattering
GIXS:	Grazing incidence X-ray scattering
IBAD:	Ion-beam-assisted deposition
IBS:	Ion-beam sputtering
ISS:	Ion scattering spectroscopy

LAMMA:	Laser assisted microprobe analysis
LEED:	Low-energy electron diffraction
MBE:	Molecular beam epitaxy
MFM:	Magnetic force microscopy
MOKE:	Magneto-optical Kerr effect
NAA:	Neutron activation analysis
NMR:	Nuclear magnetic resonance
PIXE:	Proton-induced X-ray emission
RBS:	Rutherford backscattering
SEM:	Scanning electron microscope
SERS:	Surface-enhanced Raman spectroscopy
SIMS:	Secondary ion mass spectroscopy
(ToF)-SIMS:	Time-of-flight SIMS

SNMS:	Secondary neutral ion mass spectroscopy
SNOM:	Scanning near field optical microscopy
STEM:	Scanning transmission electron microscopy
STM:	Scanning tunneling microscopy
TEM:	Transmission electron microscopy
(HR)TEM:	High-resolution TEM
UPS:	Ultraviolet photoelectron spectroscopy
WDS:	Wavelength-dispersive spectrometer
XANES:	X-ray absorption near edge structure
XAS:	X-ray absorption spectroscopy
XPS:	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD:	X-ray diffraction
XPF:	X-ray fluorescence

b. diagnostyka strukturalna (AFM, SEM, TEM)

Mikroskopia elektronowa



STEM - skaningowy, transmisyjny
mikroskop elektronowy

SEM - skaningowy mikroskop
elektronowy

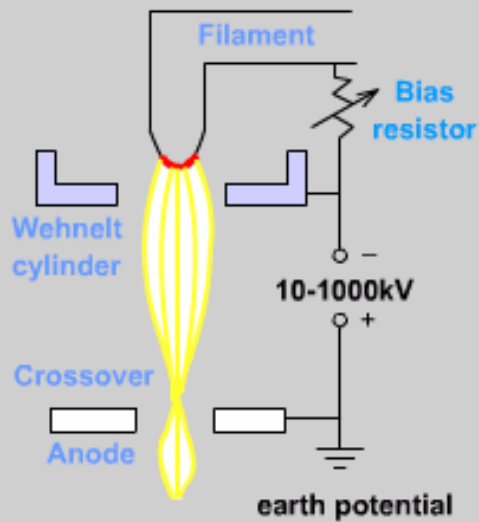
FIM - polowy mikroskop jonowy

REM - refleksyjny mikroskop
elektronowy

PCM - mikroskop z kontrastem
fazowym

STM - skaningowy mikroskop
tunelowy

Thermionic electron gun

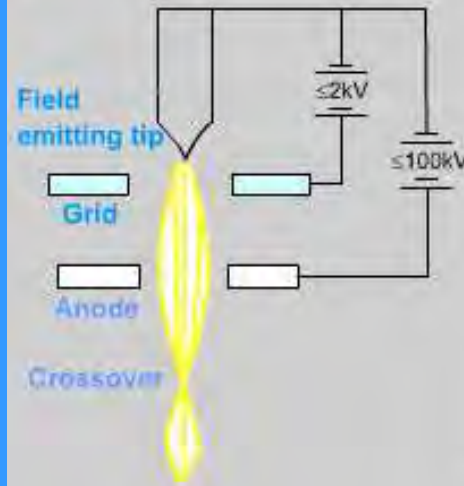


This is the type of electron gun used in most electron microscopes. It is robust, relatively cheap and does not require an ultra high vacuum.

In the **thermionic** electron gun, electrons are emitted from a heated filament and then accelerated towards an anode

A divergent beam of electrons emerges from the anode hole.

Field emission electron gun

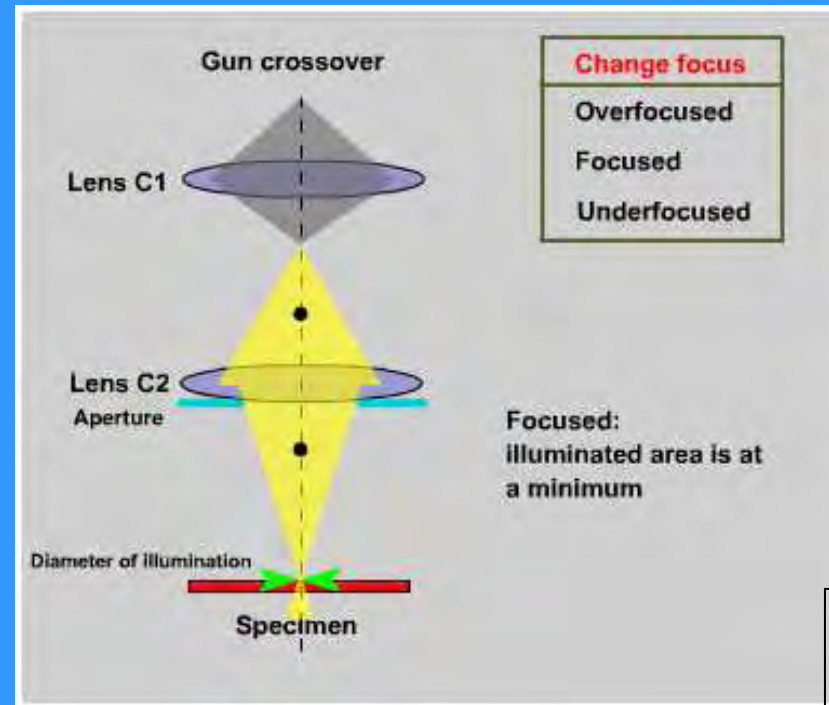
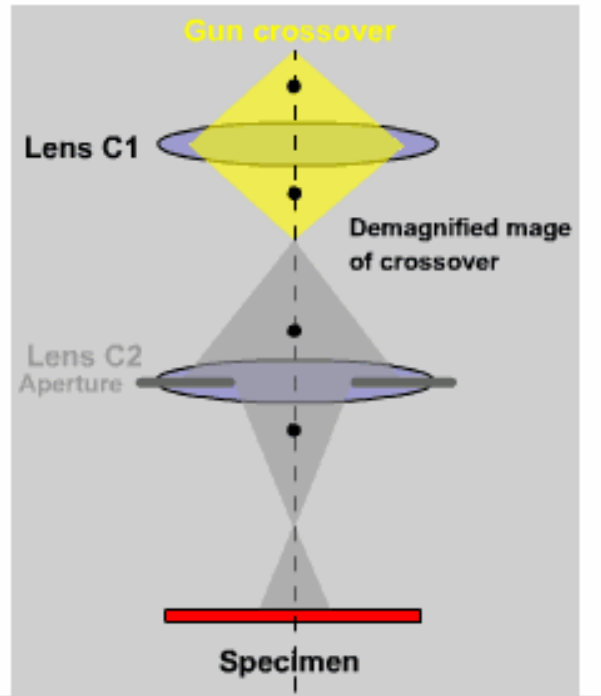


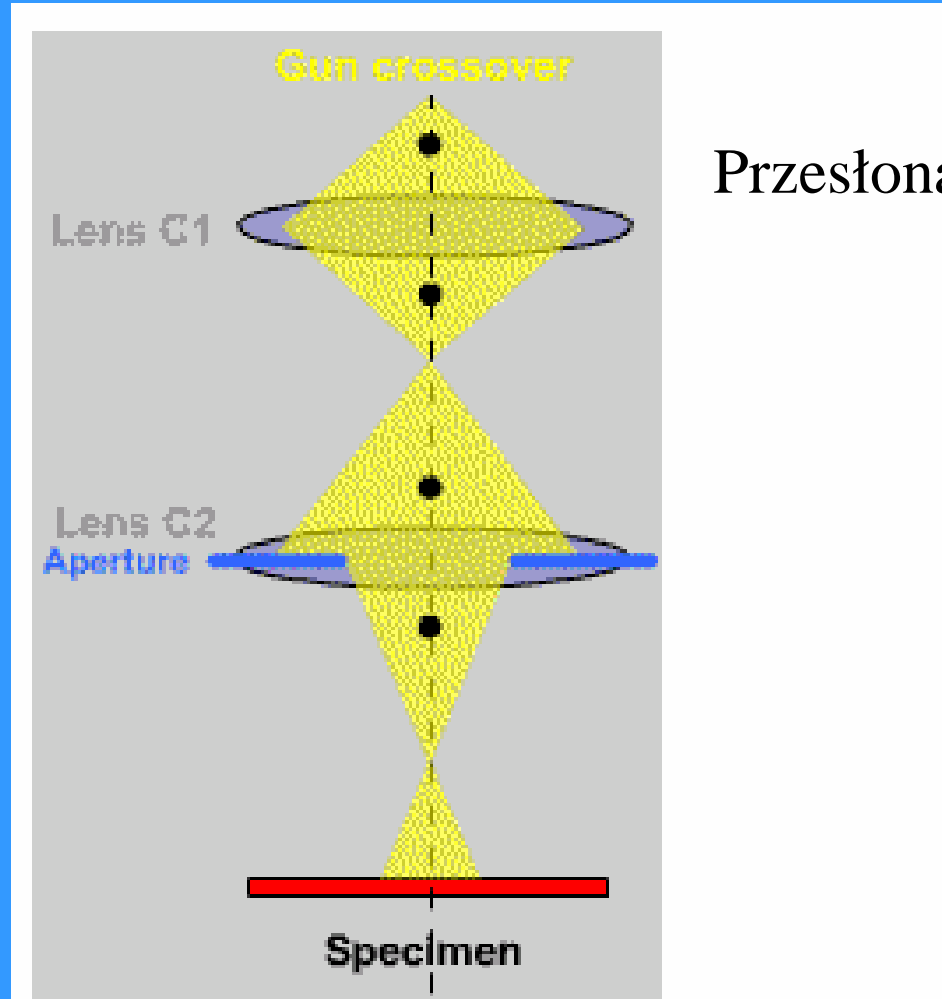
In the field emission gun, a very strong electric field (10^9Vm^{-1}) is used to extract electrons from a metal filament. Temperatures are lower than that needed for thermionic emission.

This gives a much higher source **brightness** than in thermionic guns, but requires a very good vacuum.



Soczewki kondensatorowe



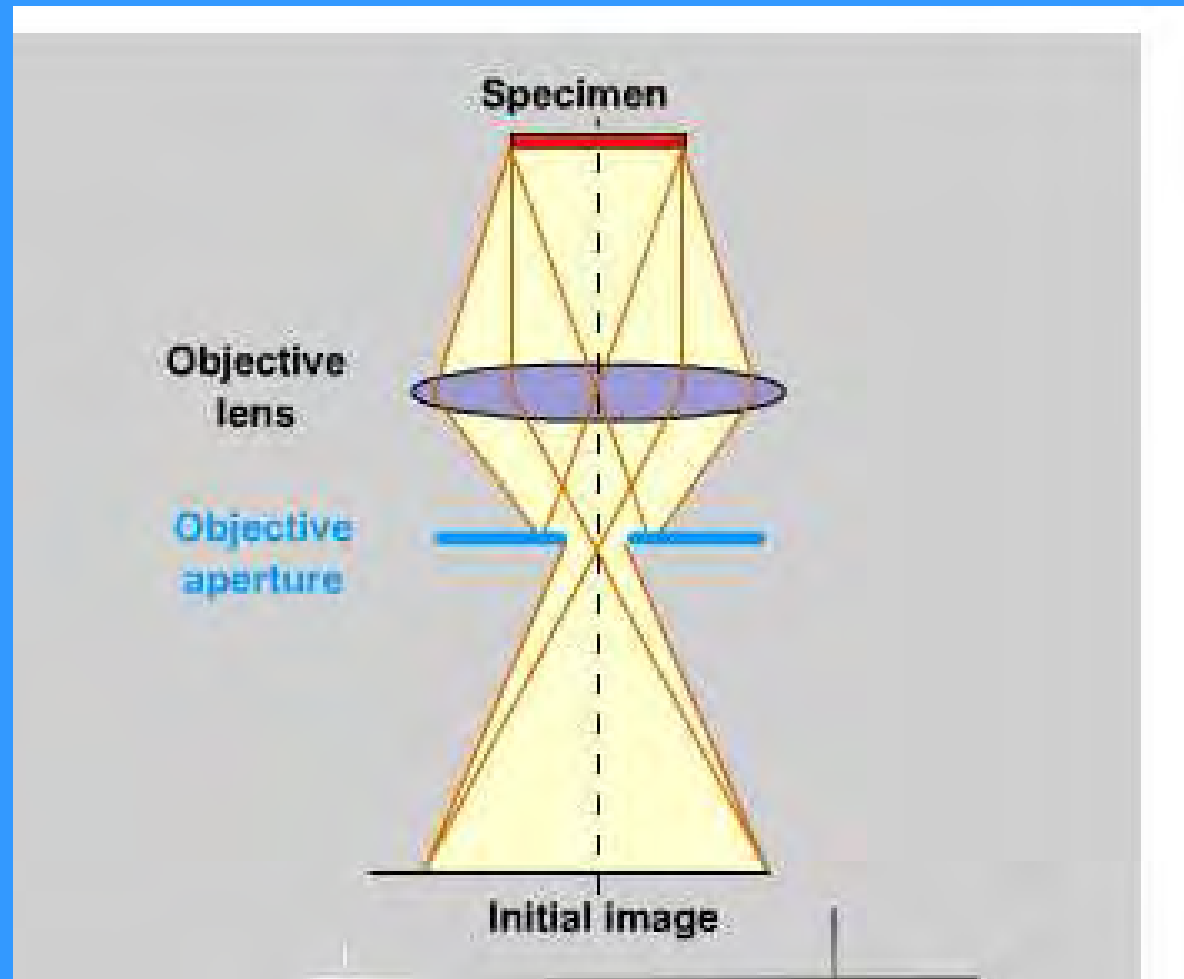


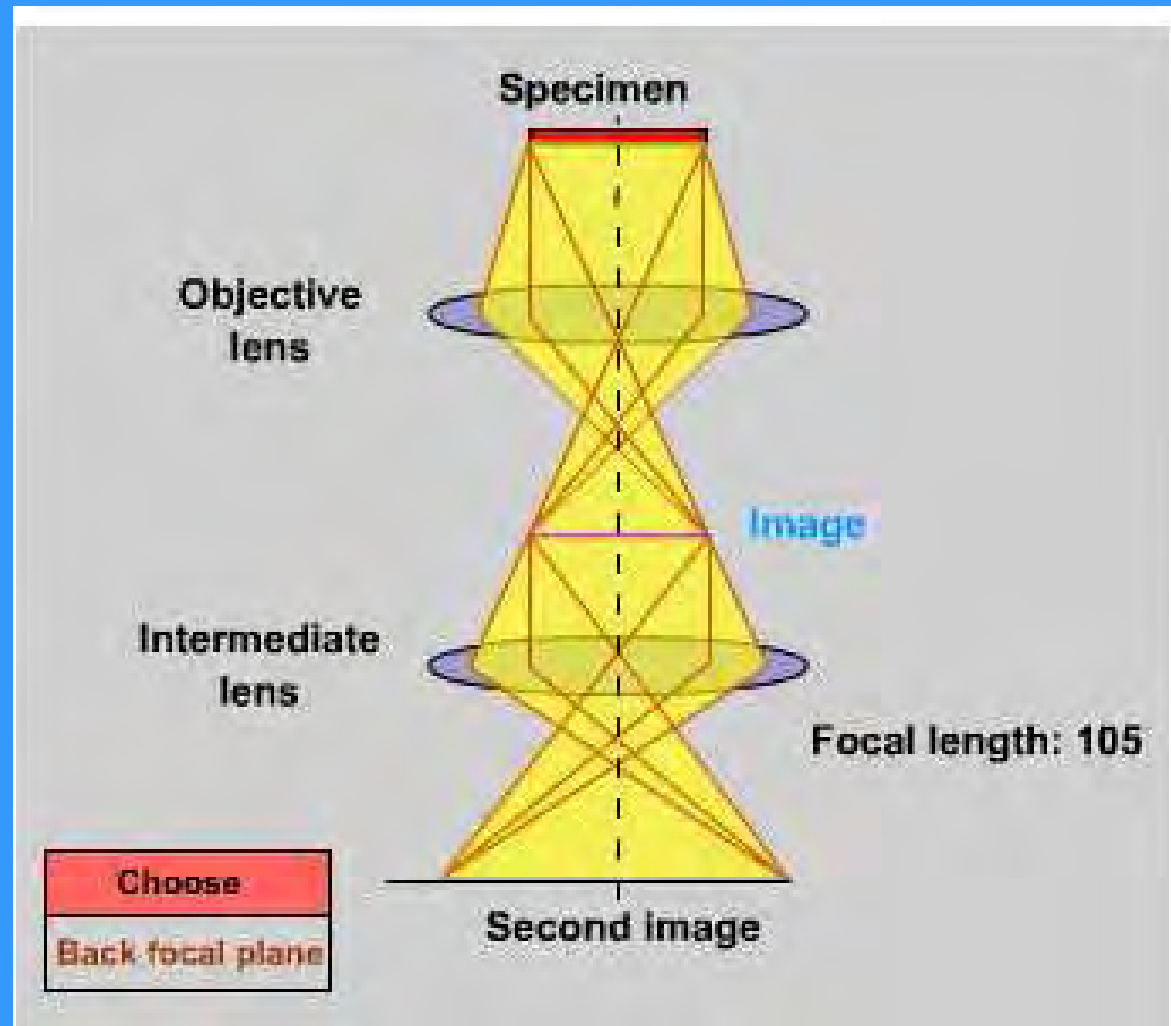
Przesłona kondensatorowa



TEM
LAB

Soczewka obiektywowa





Specimen

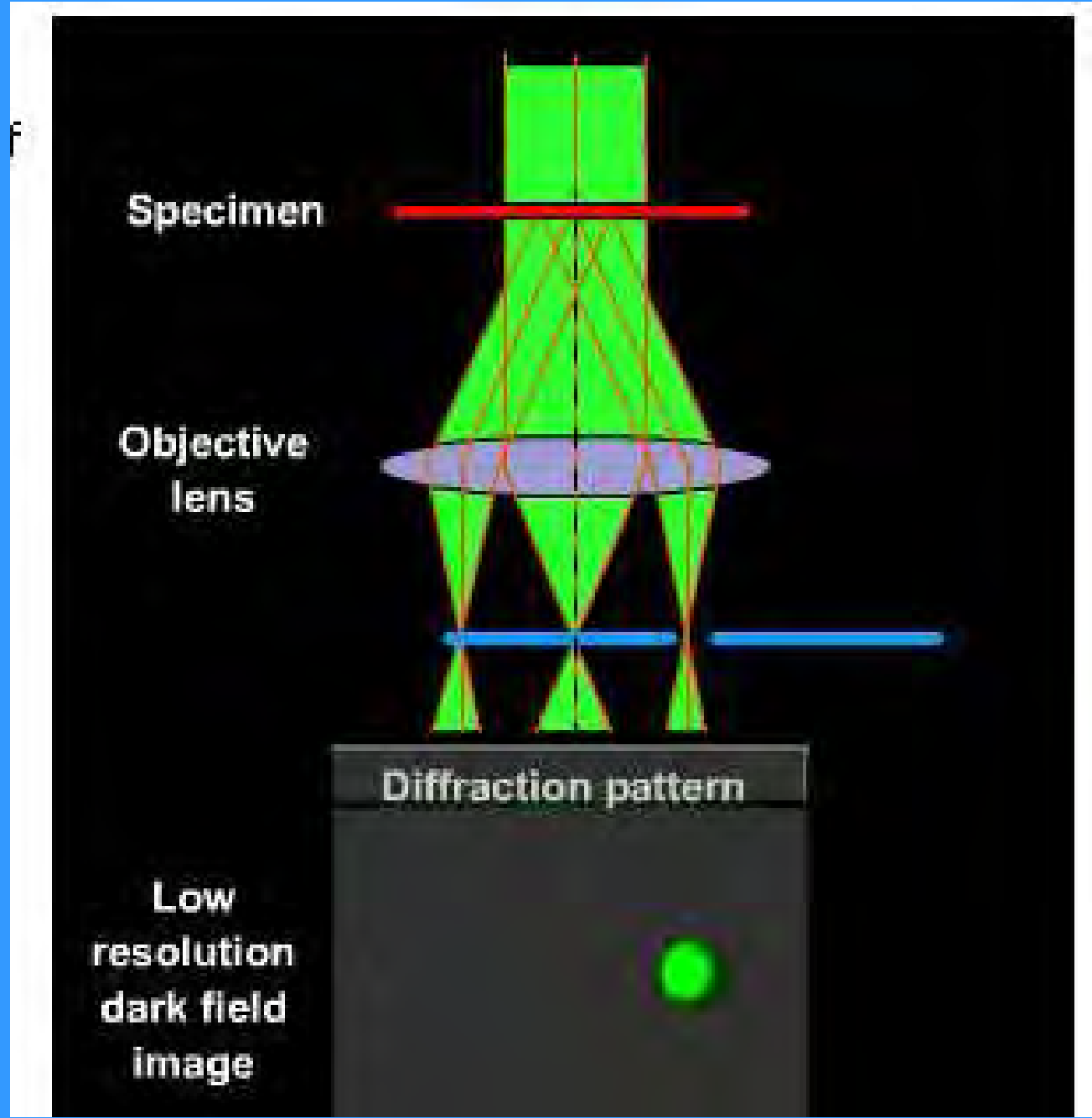
Objective lens

Diffraction pattern

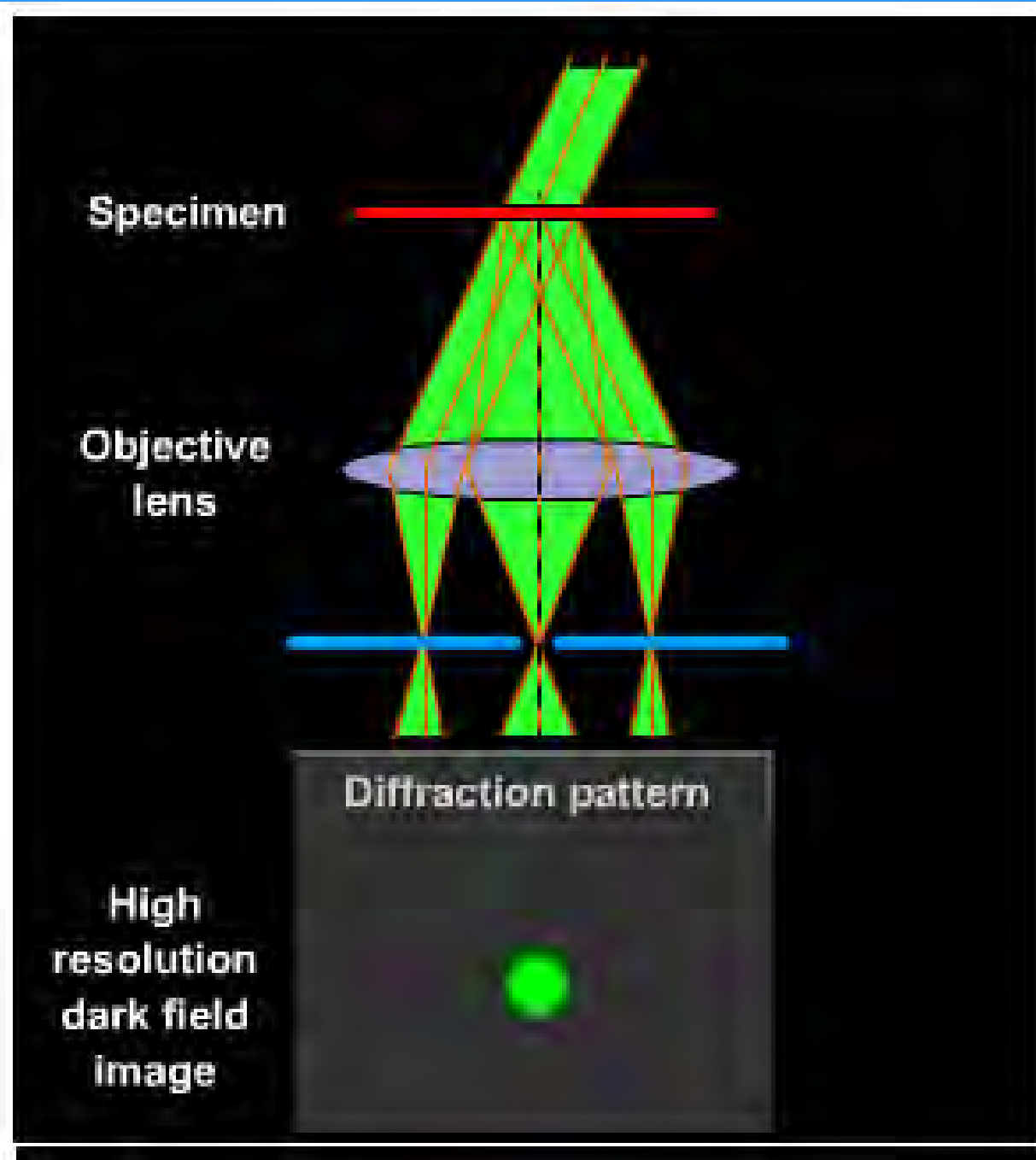
Bright field image



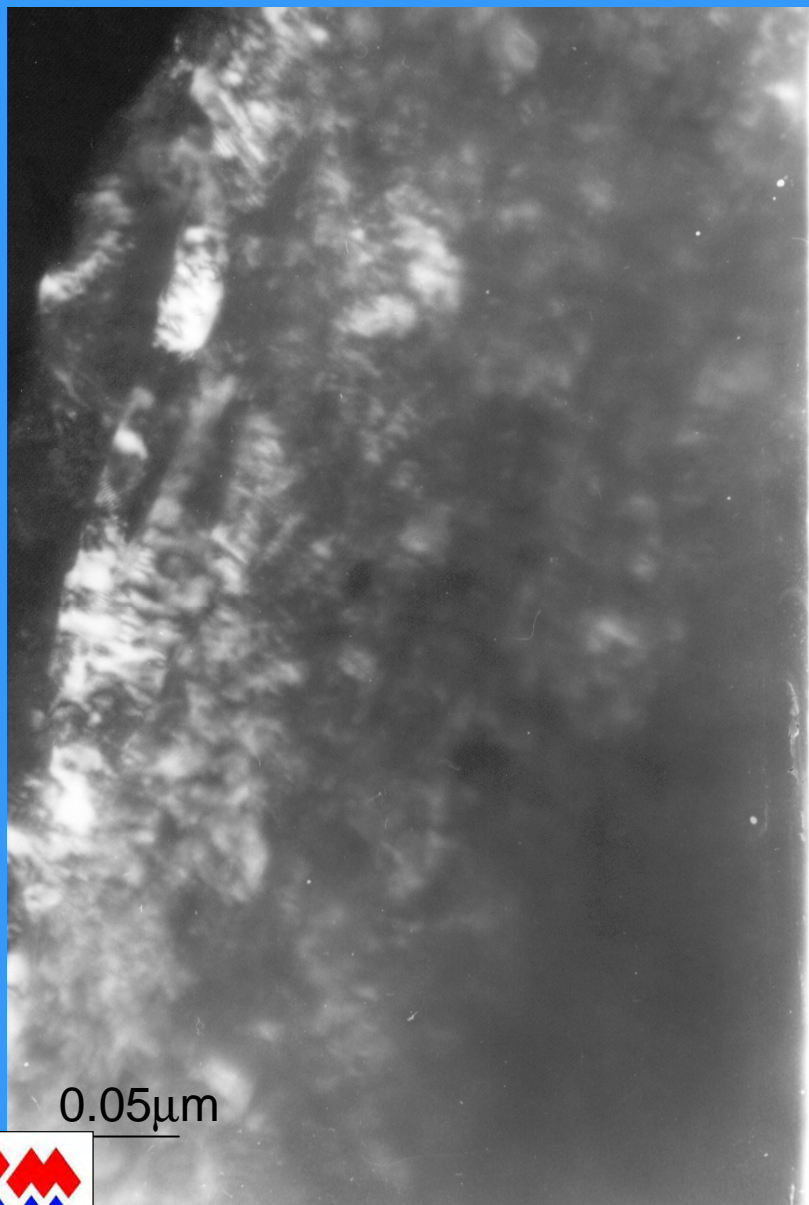
TEM
LAB



TEM
LAB



TEM
LAB

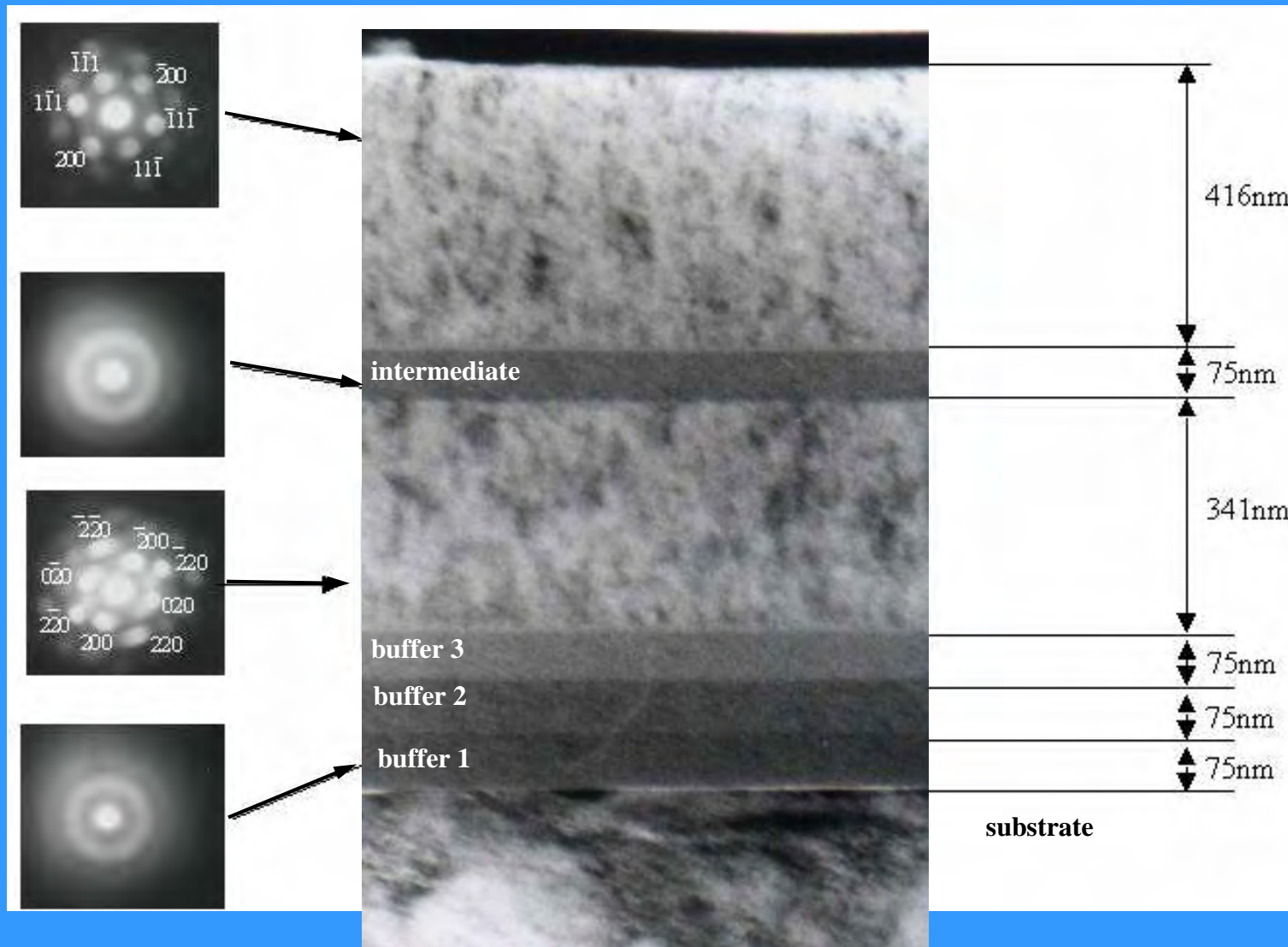


0.05μm

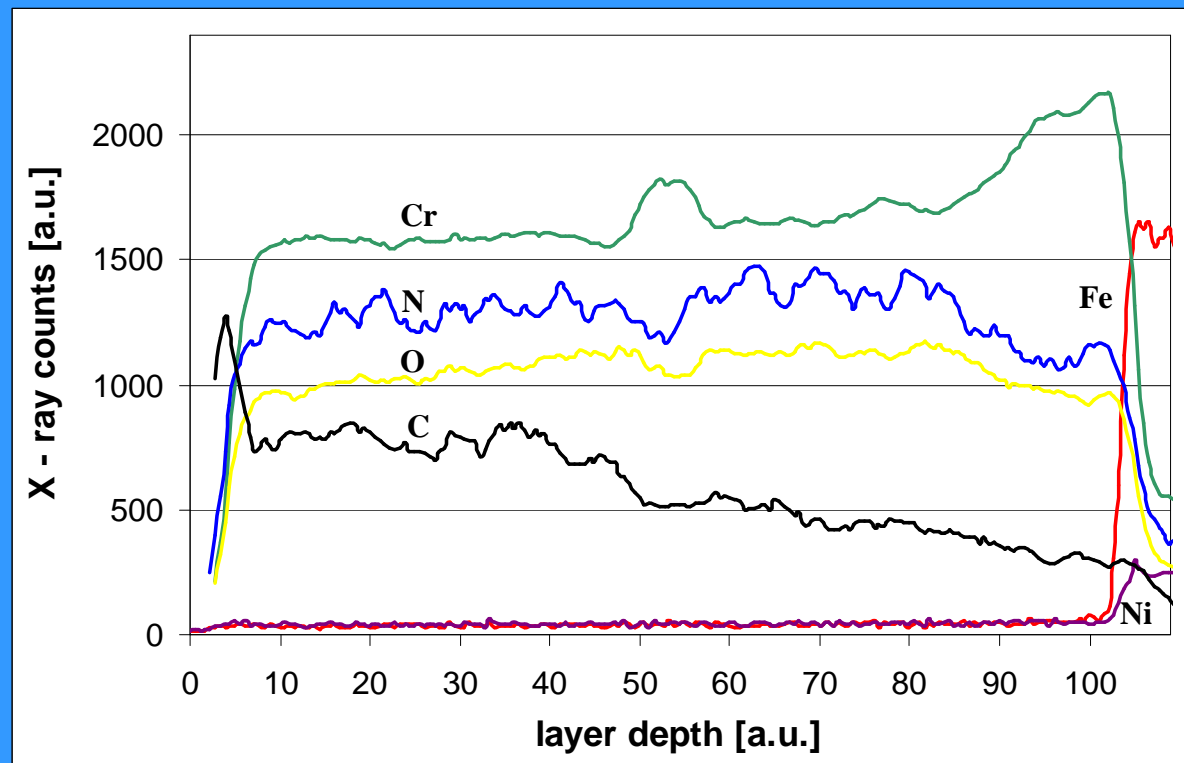
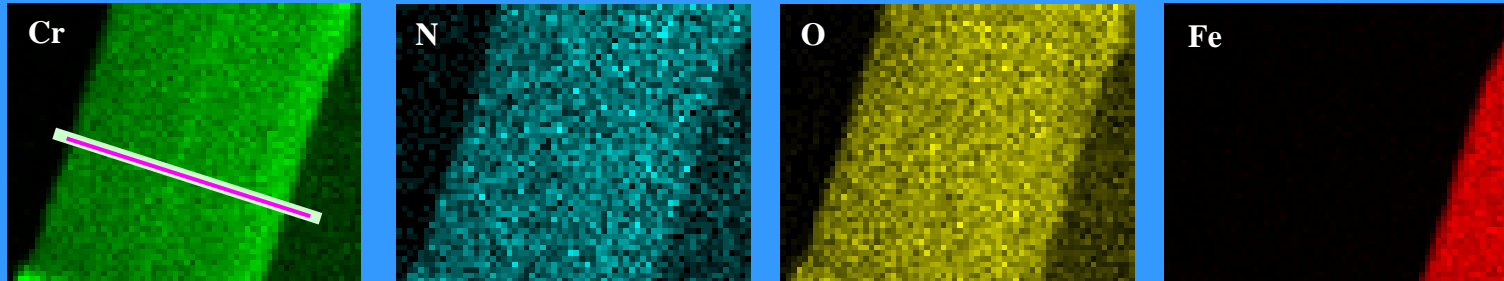


0.05μm

TEM
LAB



Cr/CrN/Cr/Cr(N,C) – FIB cut samples / „super thin” analytical transmission electron microscopy (AEM) using energy dispersive spectroscopy (EDS) attachment



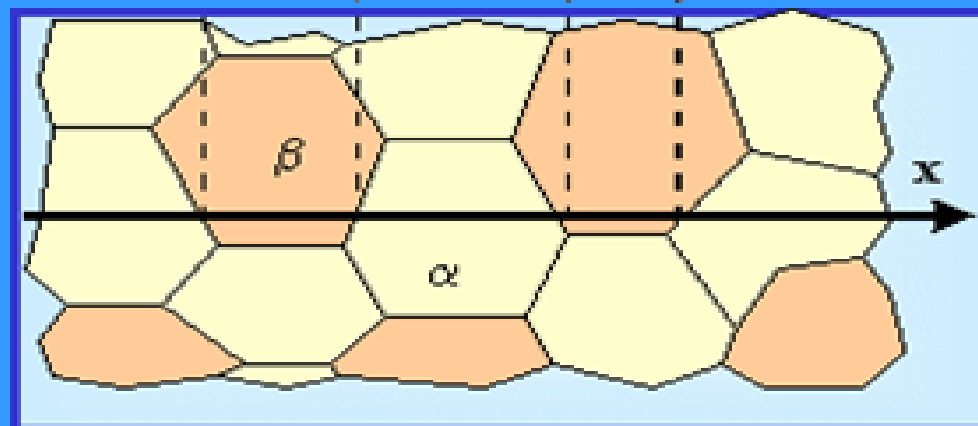
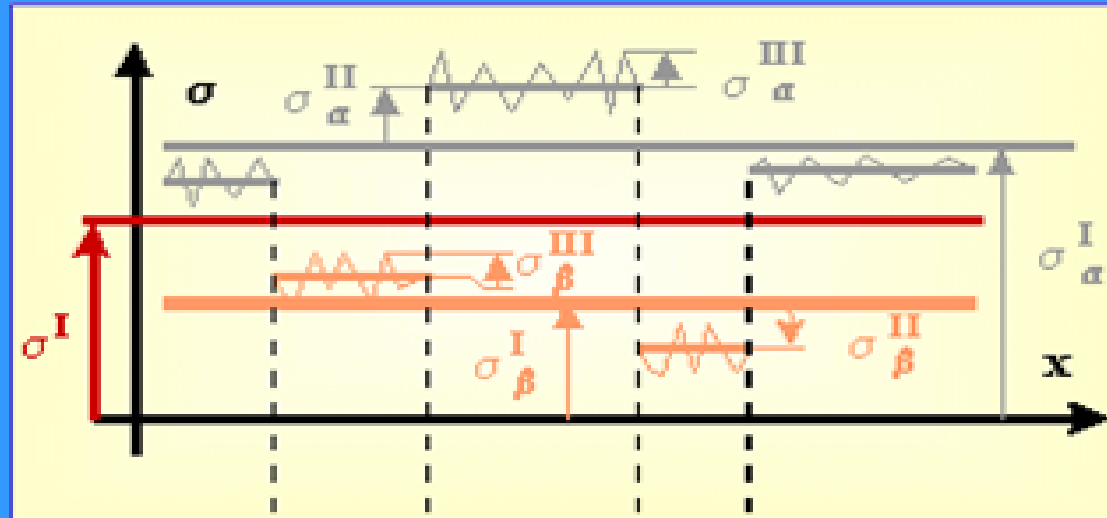
c. naprężenia własne i metody ich pomiaru

- Istota naprężeń własnych
- Klasyfikacja naprężeń własnych
- Wpływ naprężeń własnych na właściwości fizyczne materiału
- Metody pomiarowe
 - Optyczne
 - Promieniowanie X
 - Neutronowe
 - Usuwanie warst
 - Spektroskopia ramanowska
 - Ultradźwiękowa
 - Magnetyczna

Istota naprężeń własnych

- Naprężenia własne to naprężenia pozostające w materiale przy braku zewnętrznego obciążenia (sił przyłożonych, gradientu temperatur itp).
- Są naturalnym wynikiem procesów technologicznych.

Klasyfikacja naprężeń własnych

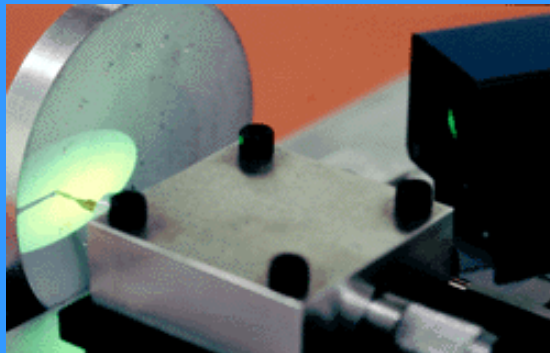


Wpływ naprężeń własnych na właściwości fizyczne materiału

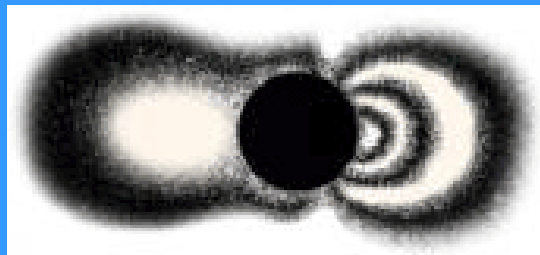
- Właściwości wytrzymałościowe
- Właściwości korozyjne
- Właściwości magnetyczne

Pomiary optyczne

- Holografia
- Światło spolaryzowane



Closeup of the PRISM Residual Stress Measurement drill setup



Hologram Obtained from Residual Stress Measurement on a component

An advertisement for the PRISM residual stress measurement system. It features a central image of the measurement setup, a small diagram of a stress state, and a list of key features. The PRISM logo is in the top left, and the HYTEC logo is in the bottom right.

PRISM Residual Stress *Without the Strain*

Raw hologram showing stress deformation

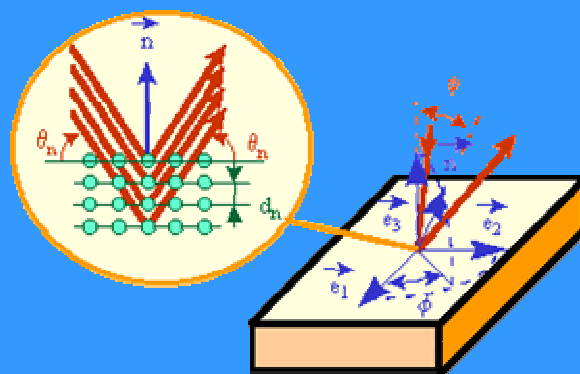
Stress Results

- Real-time holographic hole drilling eliminates strain gages
- Windows based software
- Results in under 5 minutes
- Fully integrated systems

110 Eastgate Drive, Los Alamos, N.M. 87544
Tel:(505) 601-2000 Fax:(505) 602-9179
www.hytecinc.com safes@hytecinc.com

HYTEC
INCORPORATED

Pomiary rentgenowskie



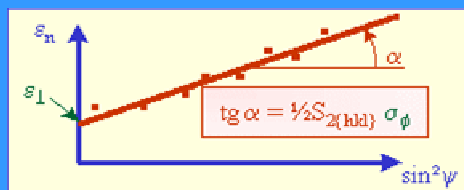
$$\varepsilon_n = \frac{d - d_0}{d_0}$$

$$\varepsilon_n = \frac{\sin\theta_0 - \sin\theta_n}{\sin\theta_n}$$

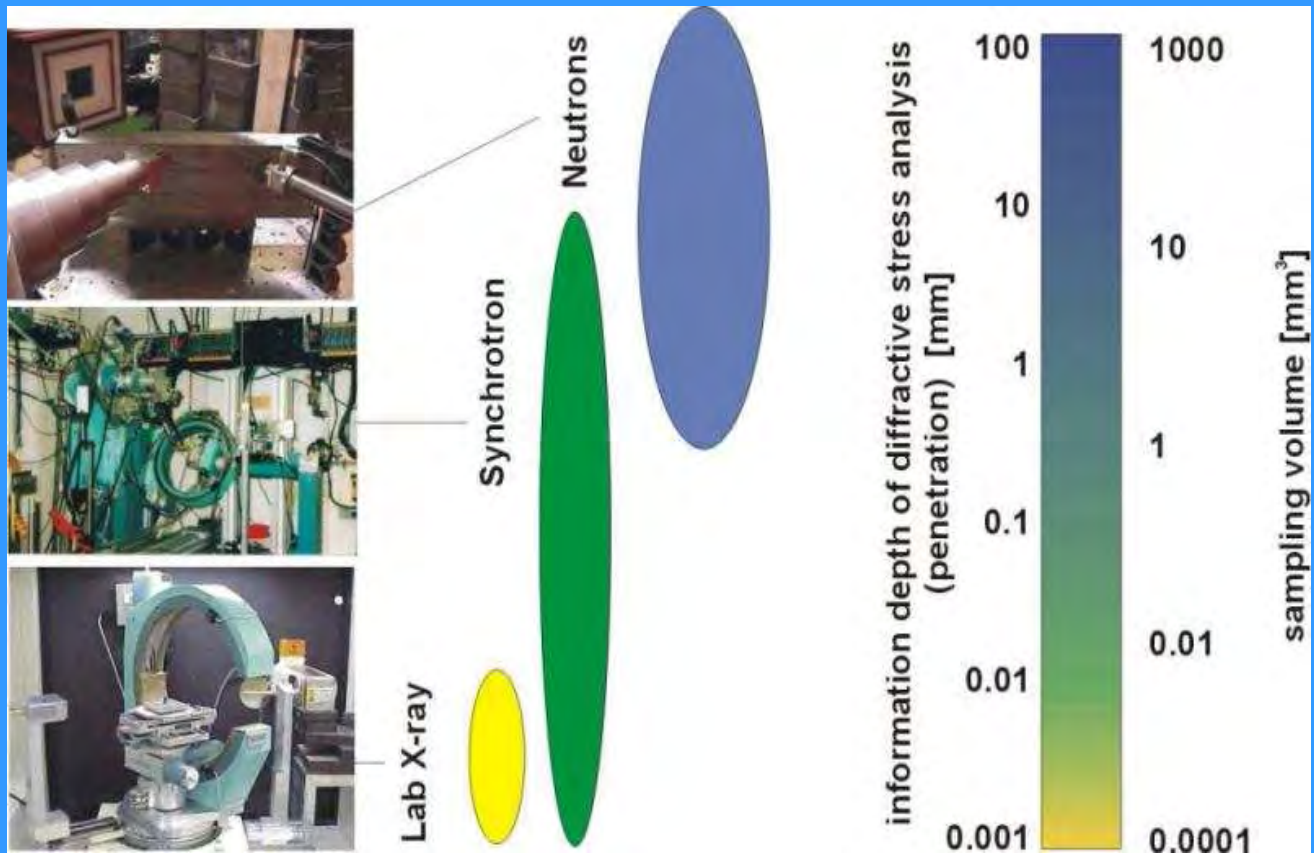
$$\varepsilon_n = \frac{1}{2} S_{2(hkl)} \sigma_\phi \sin^2\psi + \varepsilon_l$$

$$\lambda = 2 d_n \sin\theta_n$$

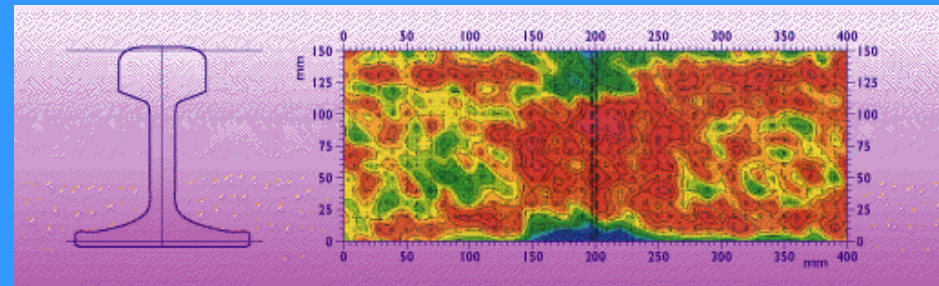
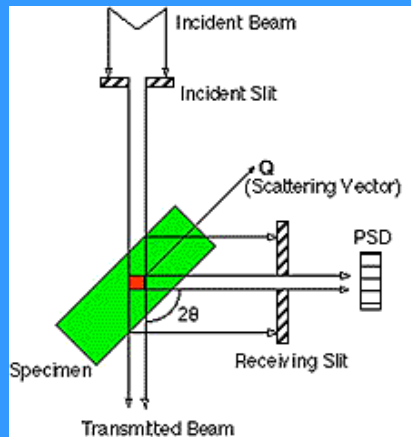
$$\lambda = 2 d_0 \sin\theta_0$$



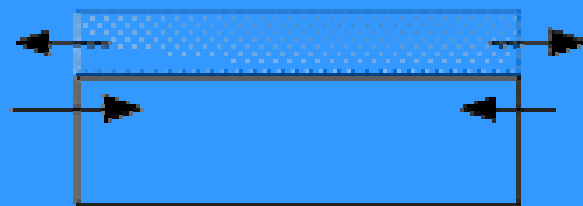
Promieniowanie synchrotronowe



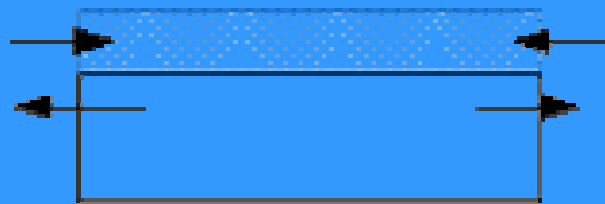
Neutrons



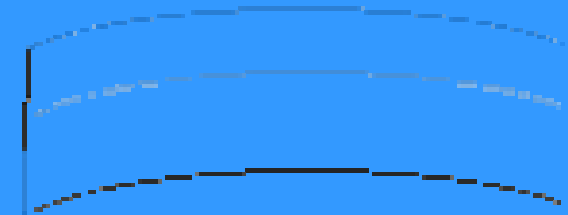
Usuwanie warstw



concave up



convex down



Spektroskopia ramanowska

- Analiza spektrum rozproszonego promieniowania laserowego
- Przesunięcie linii ramanowskich jest wprost proporcjonalne do wariacji naprężeń hydrostatycznych
- Analiza powierzchni
- Analiza objętościowa tylko dla materiałów przezroczystych

Ultradźwięki

- Pomiar szybkości rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w materiale
- Słaba rozdzielczość metody



Magnetyzm

- Wpływ naprężeń własnych na grupowanie się domen magnetycznych
- Badanie odpowiedzi magnetycznej materiału (tylko w ferromagnetykach)



d. diagnostyka właściwości mikro-mechanicznych

Micro-Combi-Tester

Pomiar twardości i modułu sprężystości

Dynamiczne wgłębnikowanie

Parametry urządzenia:

- Rodzaje wgłębników: Vickers- kąt piramidy 136°
Berkovich- kąt piramidy 65°
- Zakres nastawy siły obciążającej wgłębnik: 0.02- 30[N]
- Dokładność pomiaru głębokości penetracji: 0.3nm

Twardość

- **Brinella kulka - 10; 5; 2,5 mm HB obc.F**
- **Rockwella A – stożek 120⁰ HRA obc.60kG**
- **Rockwella C – stożek 120⁰ HRC obc.150kG**
- **Rockwella B – kulka 1/16 cala HRB obc.100kG**
- **Vickersa piramida 136⁰ HV obc.F**
(Knoopa – piramida 120⁰ odcisk romb)

Metody wyznaczania mikromechanicznych właściwości materiałów oraz cienkich warstw

Micro-Combi-Tester

Możliwości:

- Wyznaczenie twardości i modułu Younga miękkich, twardych, kruchych oraz ciągliwych materiałów
- Wykonanie scratch-testu- testu zarysowania
- Wykonanie testu „ball on disk”- testu zużycia



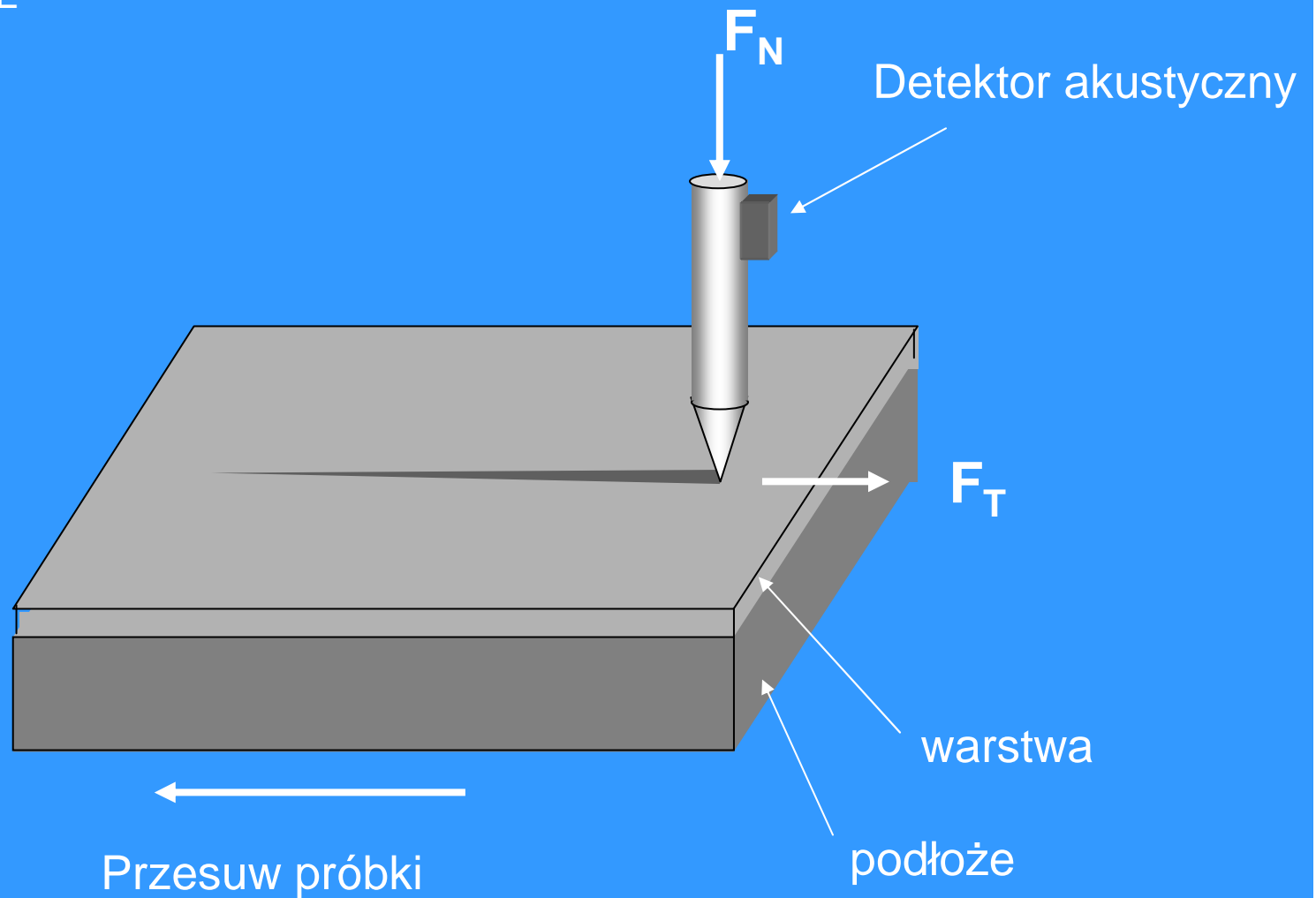
Micro-Combi-Tester

Scratch test



Parametry mierzone i rejestrowane w funkcji drogi zarysowania:

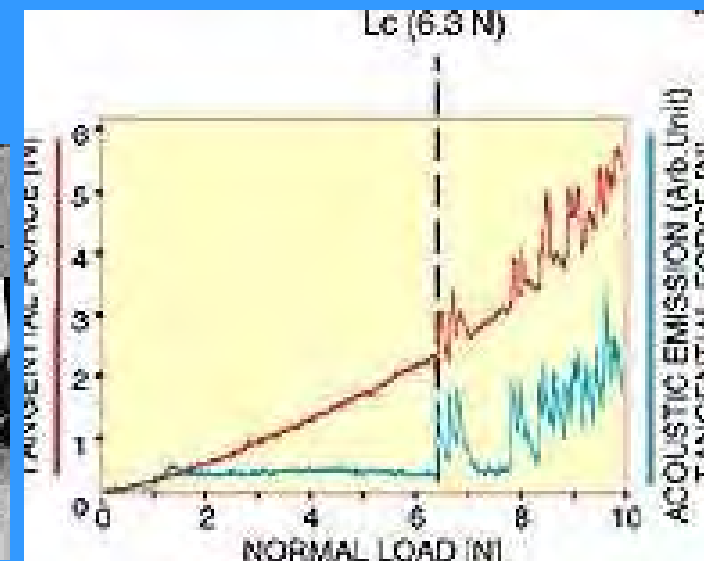
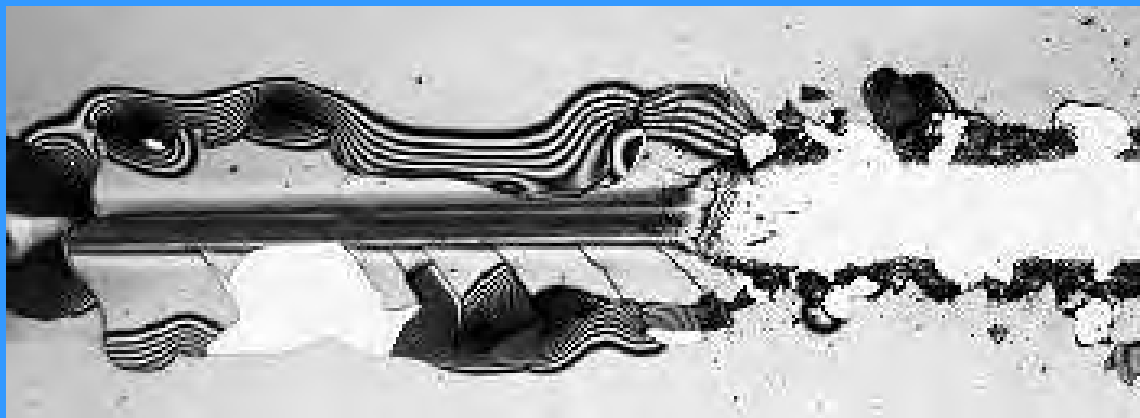
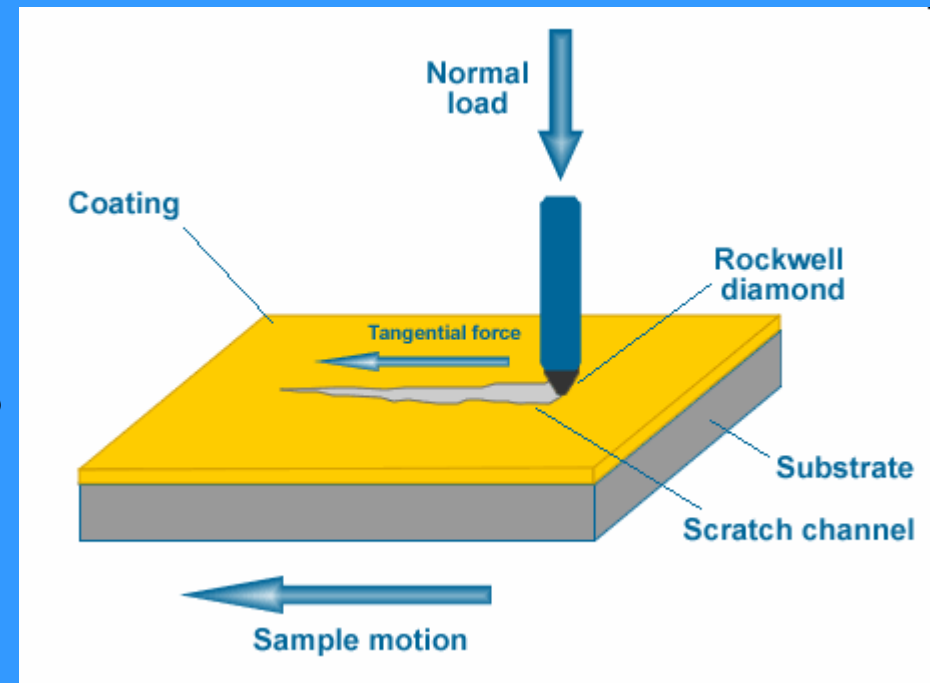
- Siła normalna F_N obciążająca wgłębnik
- Siła oporu F_T stawiana wgłębnikowi podczas ruchu
- Profil powierzchni próbki P
- Głębokość penetracji wgłębnika w czasie ruchu roboczego Pd
- Głębokość rysy po odciążeniu (tzw. wielkość powrotu sprężystego) Rd
- Emisja akustyczna AE



Adhezja cienkich warstw - metoda rysy (micro-scratch test)

Zaokrąglona końcówka diamentowa lub metalowe ostrze przeciągane jest ze wzrastającym obciążeniem po powłoce. Po przekroczeniu pewnego obciążenia krytycznego warstwa zostaje przebita i oddziela się od podłoża.

Obciążenie krytyczne określane jest z dużą dokładnością przy użyciu czujnika akustycznego zamocowanego do uchwytu końcówki, siły tarcia, głębokości penetracji i mikroskopii optycznej. Wartości obciążeń krytycznych można używać do oszacowania właściwości adhezyjnych różnych kombinacji powłoka-podłoże.



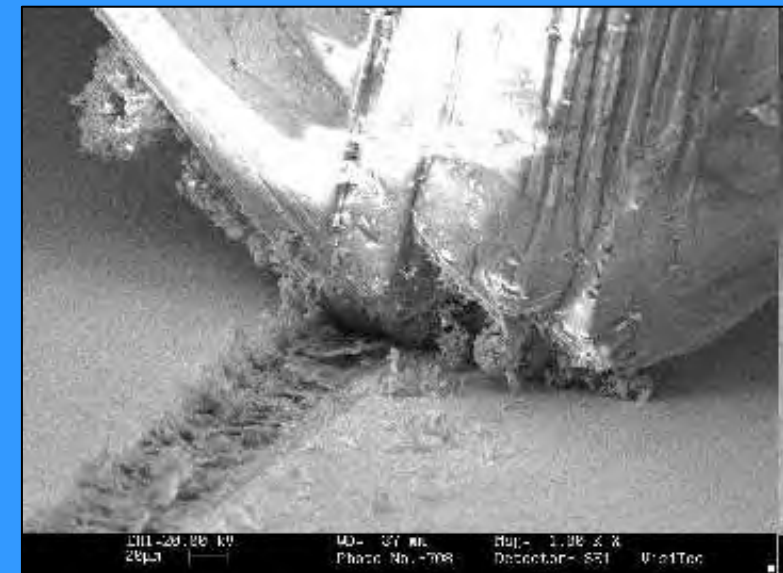
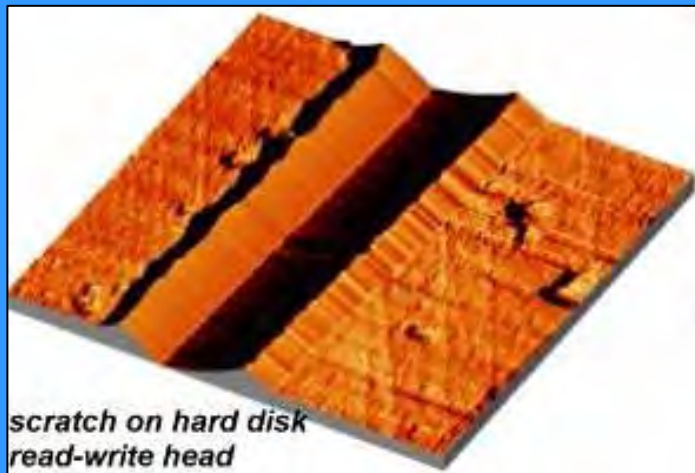
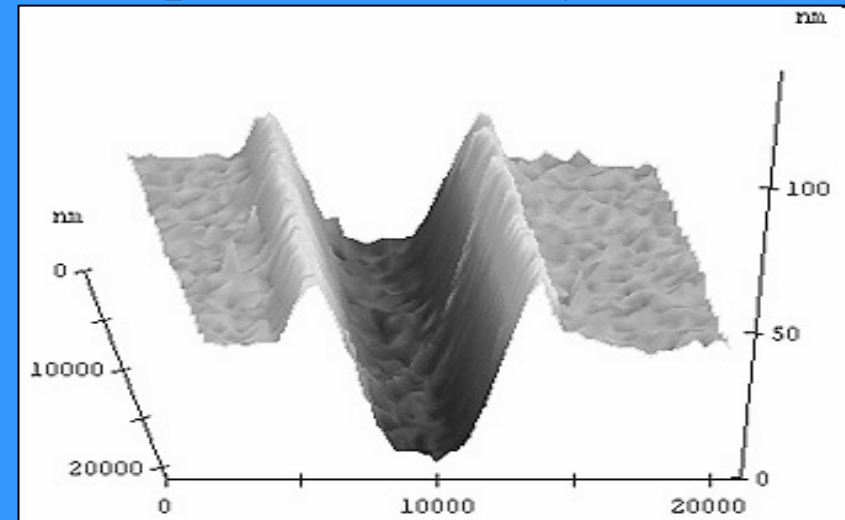
Adhezja cienkich warstw-metoda rysy (nano-scratch test) połączona z obserwacją w mikroskopie sił atomowych

AFM

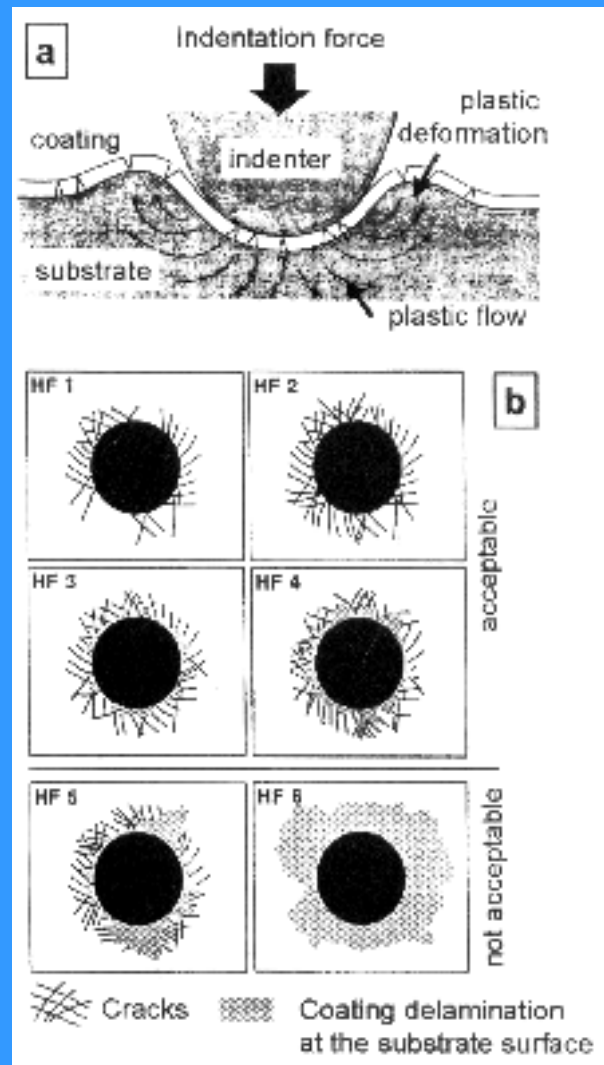
Obiektyw AFM umieszczony jest w mikroskopie w miejsce standardowego obiektywu optycznego.

To połączenie sprawia, że otwiera się cała gama możliwości wykorzystania metody rysy:

- Możliwość obserwacji dużej powierzchni próbki połączona ze zdolnością rozdzielczą rzędu nanometrów.
- Badanie ułożenia materiału wokół rysy.
- Pomiary wymiaru krytycznego.
- Badania trawionych struktur i chropowatości powierzchni półprzewodników.
- Profilometria powłok i cienkich warstw



Diamentowa końcówka rysuje powierzchnię ceramiczną (SEM)



The cross-cut test is a simple and easily practicable method for evaluating the adhesion of single- or multi-coat systems.

Procedure

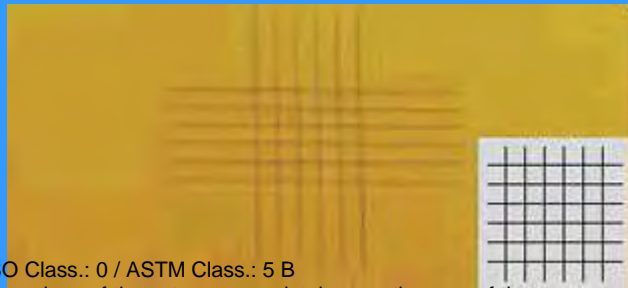
Make a lattice pattern in the film with the appropriate tool, cutting to the substrate

Brush in diagonal direction 5 times each, using a brush pen or tape over the cut and remove with Permacel tape

Examine the grid area using an illuminated magnifier

Cross-Cut Results

Adhesion is rated in accordance with the scale below.



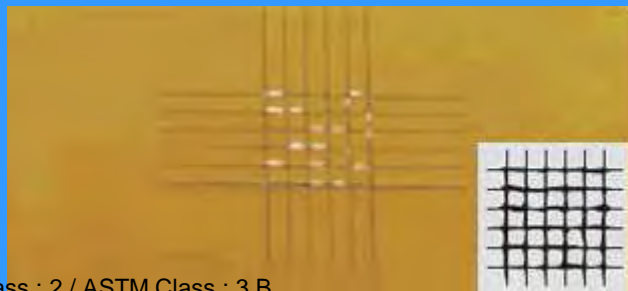
ISO Class.: 0 / ASTM Class.: 5 B

The edges of the cuts are completely smooth; none of the squares of the lattice is detached.



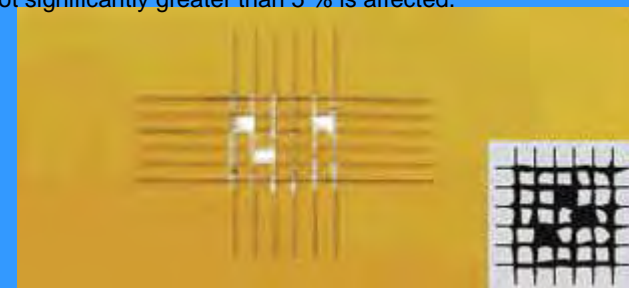
ISO Class.: 1 / ASTM Class.: 4 B

Detachment of small flakes of the coating at the intersections of the cuts. A cross-cut area not significantly greater than 5 % is affected.



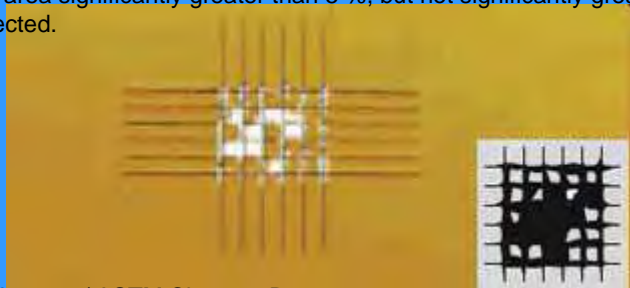
ISO Class.: 2 / ASTM Class.: 3 B

The coating has flaked along the edges and/or at the intersections of the cuts. A cross-cut area significantly greater than 5 %, but not significantly greater than 15 %, is affected.



ISO Class.: 3 / ASTM Class.: 2 B

The coating has flaked along the edges of the cuts partly or wholly in large ribbons, and/or it has flaked partly or wholly on different parts of the squares. A cross-cut area significantly greater than 15 %, but not significantly greater than 35 %, is affected.



ISO Class.: 4 / ASTM Class.: 1 B

The coating has flaked along the edges of the cuts in large ribbons and/or some squares have detached partly or wholly. A cross-cut area significantly greater than 35 %, but not significantly greater than 65 %, is affected.

ISO Class.: 5 / ASTM Class.: 0 B

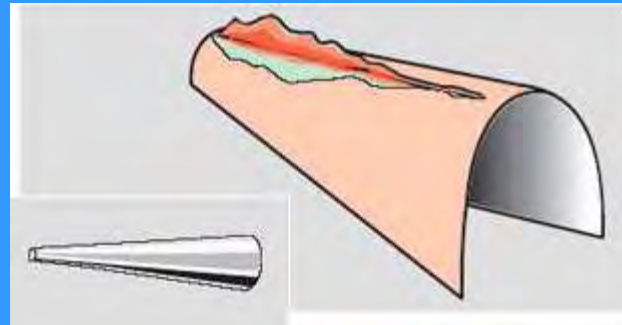
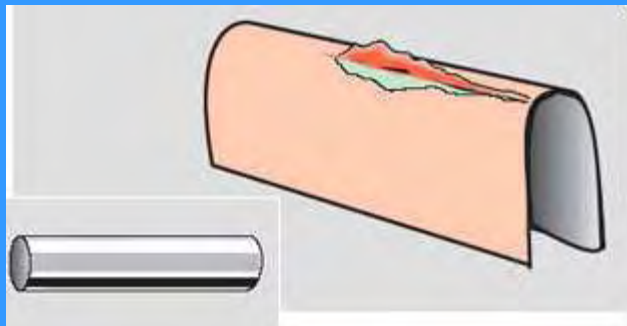
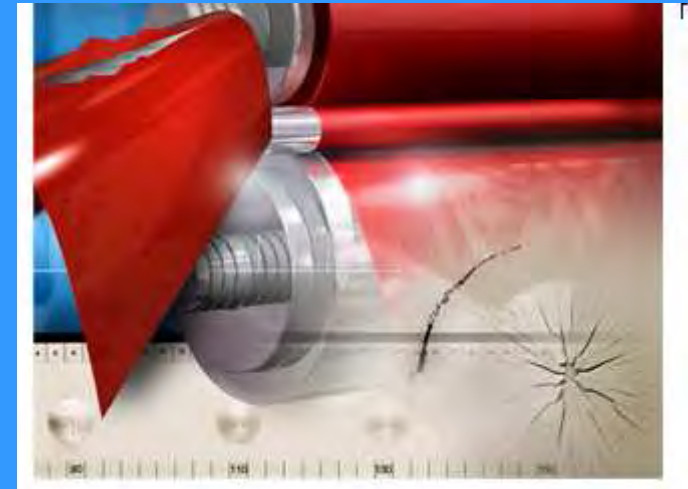
Any degree of flaking that cannot even be classified by classification 4.

In practice, three different empirical test procedures are used to assess the resistance of coatings and allied products to cracking and/or detachment from the substrate under different conditions of deformation.

Bend Test

Bending lacquered sheet metal over a defined radius allows an indication of the elongation and adhesion of a paint film due to bending stress. The DIN EN ISO 1519 standard only permits the use of cylindrical mandrels.

The ASTM D 522 and the DIN EN ISO 6860 standards describe the test method by means of a conical or cylindrical mandrel. The use of a conical mandrel bending tester enables testing of a large variety of bending radii at the same time.



Impact Test - "Falling-weight Test"

The impact tester has gained wide acceptance in testing the impact resistance of many types of coatings and substrates. International standards describe a method for evaluating impact resistance of a coating to cracking and peeling from a substrate when it is subjected to a deformation caused by a falling weight, dropped under standard conditions yielding rapid deformation.

Impact Tester

Consists of a solid base with a guide tube support

The guide tube has a slot to direct a weight that slides inside the guide tube

A collar fits on the tube that helps the user slide the weight up to the accurate height

Graduations are marked along the slot to facilitate readings

Procedure

Place sample under the punch

Lift the weight to desired height on guide tube and let it drop

View the damage of the sample visually or with low powered magnification

Adjust the height and weight of the impacter to determine exact point of failure or establish pass/fail specifications

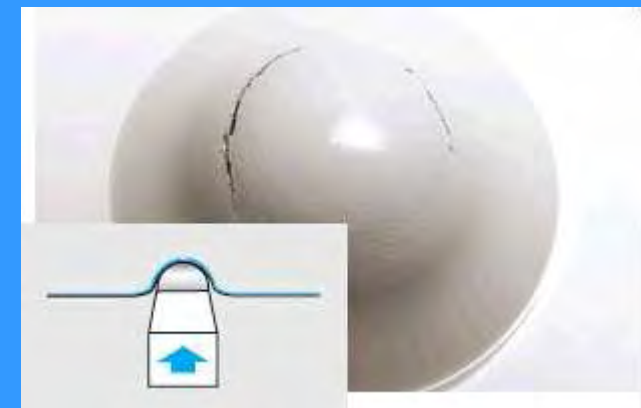


Cupping Test

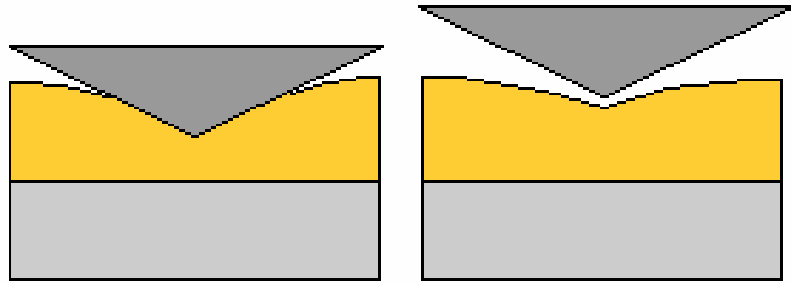
Note: The coated or uncoated side of the panel can be tested to simulate either indentation or bulging.

A die having a hardened and polished surface and a sample holder with a retaining ring are the heart of a cupping tester. The indenter that contracts the test panel is of hardened polished steel and forms a hemisphere of 8 in (20 mm) diameter. The maximum cupping depth is approx. 14 mm. The test process is observed through a microscope or magnifying glass.

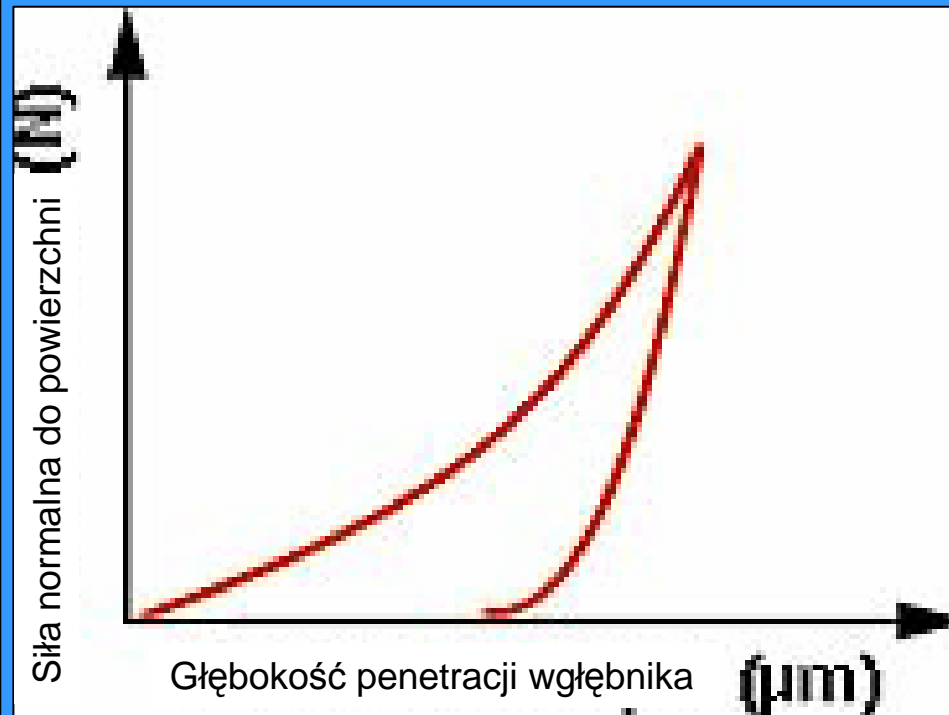
When evaluating the test results, it must be carefully assessed when the coating system starts cracking.



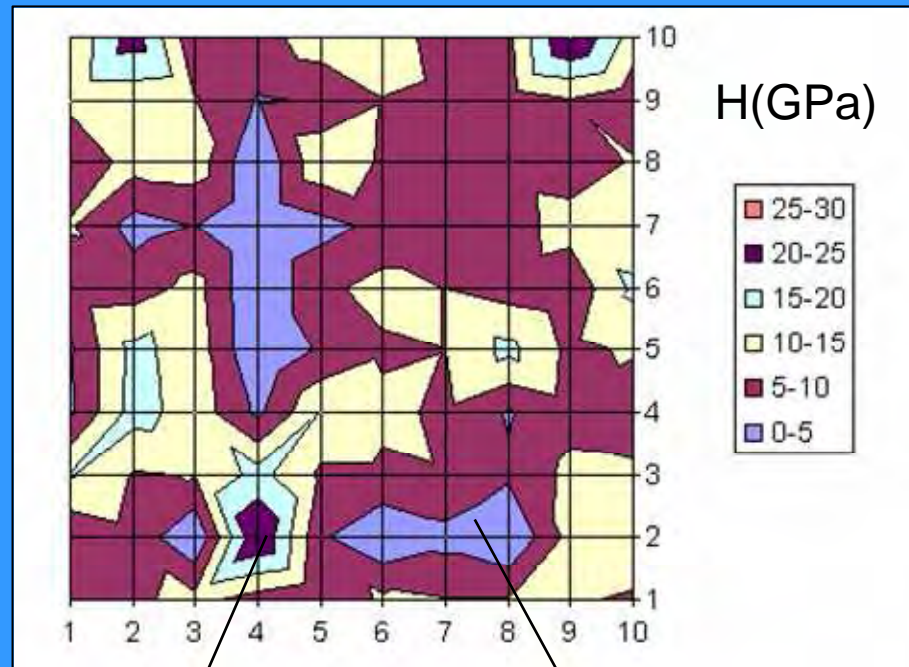
Twardość powłok - nano-wgłębniiki Vickersa, Berkovitcha



Końcówka wgłębniaka, normalna do powierzchni próbki, o znanej geometrii, wprowadzana jest w materiał ze wzrastającym do ustalonej wartości obciążeniem. Następnie obciążenie jest stopniowo zmniejszane do momentu wystąpienia częściowej bądź całkowitej relaksacji próbki. Obciążenie i przemieszczenie są zapisywane przez cały czas trwania procesu, a z powstałej krzywej można obliczać właściwości mechaniczne jak **twardość**, **moduł Younga**, a także użyć wyników do rozważań nad **naprężeniami własnymi**, **pełzaniem**, **odpornością na pękanie** czy **energiami plastyczną i sprężystą** próbki.

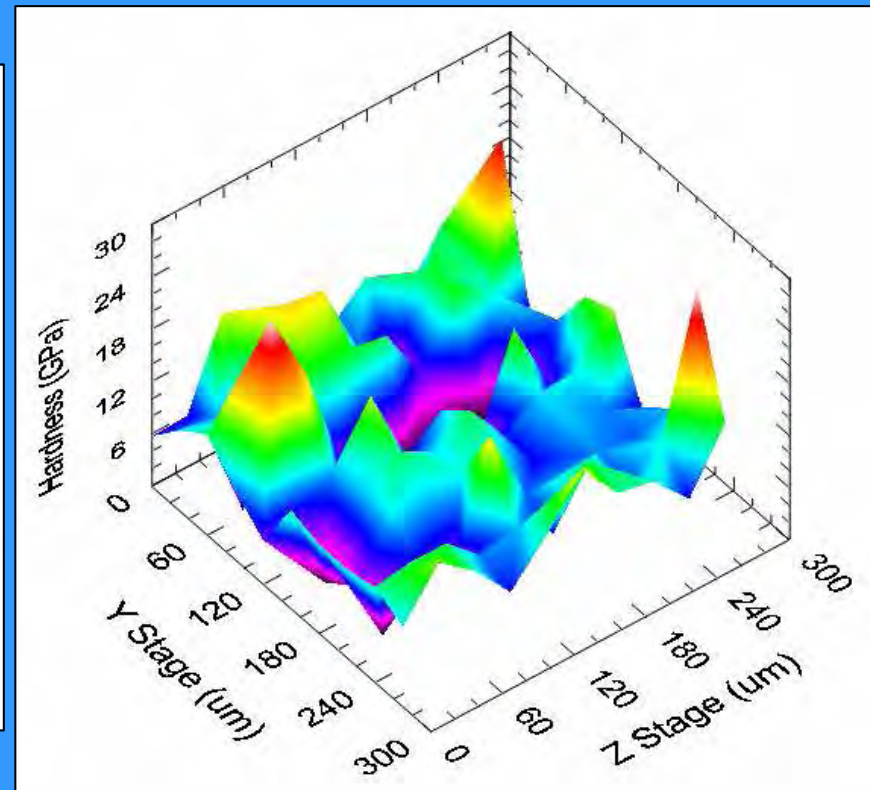


Mapy twardości pokryw tribologicznych



Faza o większej twardości
podwyższa odporność na zużycie

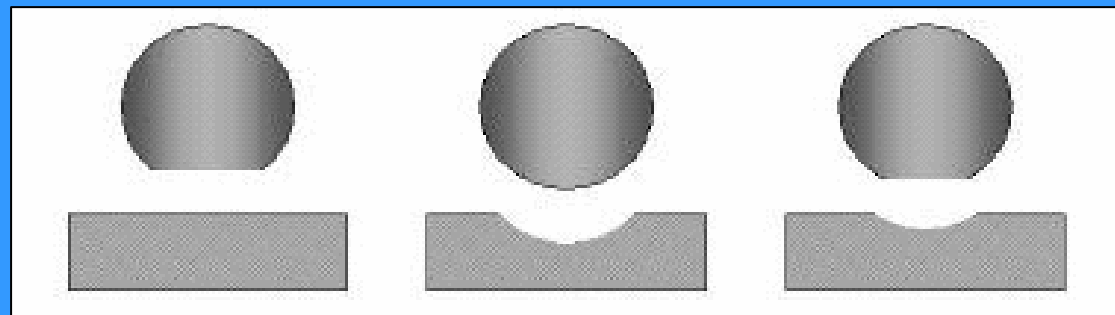
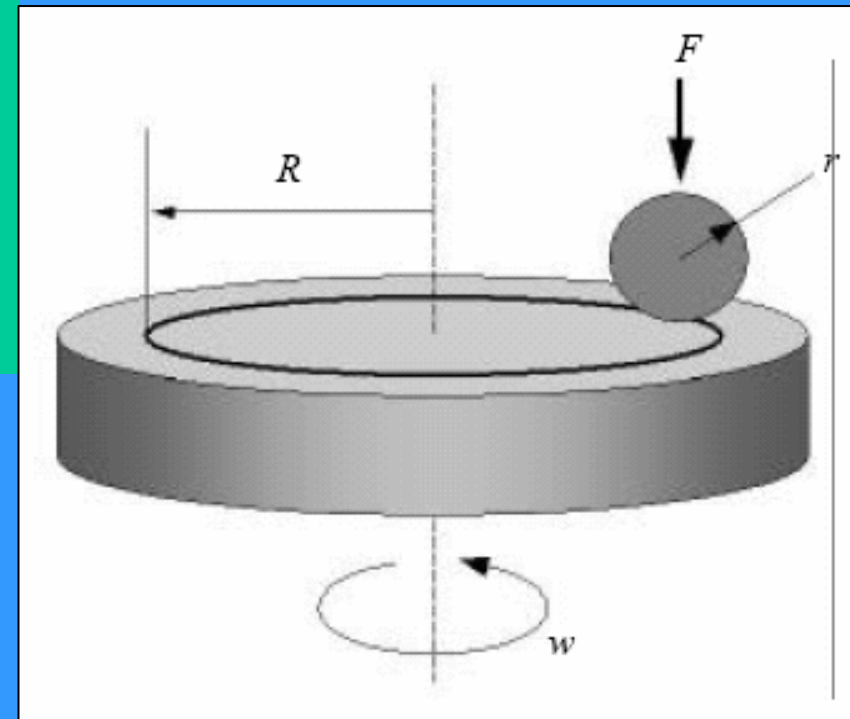
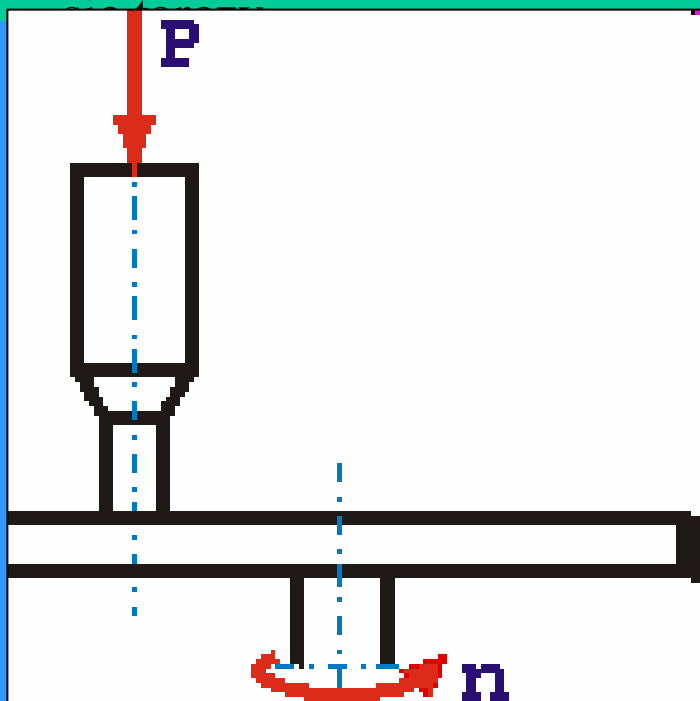
Faza o mniejszej twardości
zapewnia odporność na pękanie



5.2 micron Ion-beam Assisted Deposition (IBAD) Alumina; Stephen Abela, University of Malta

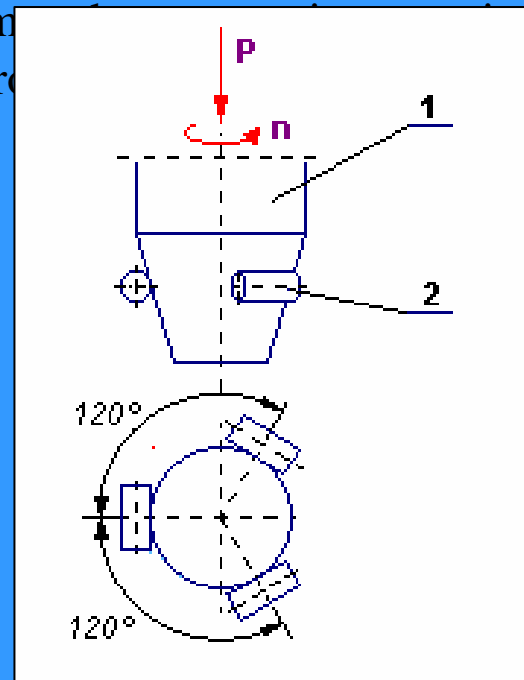
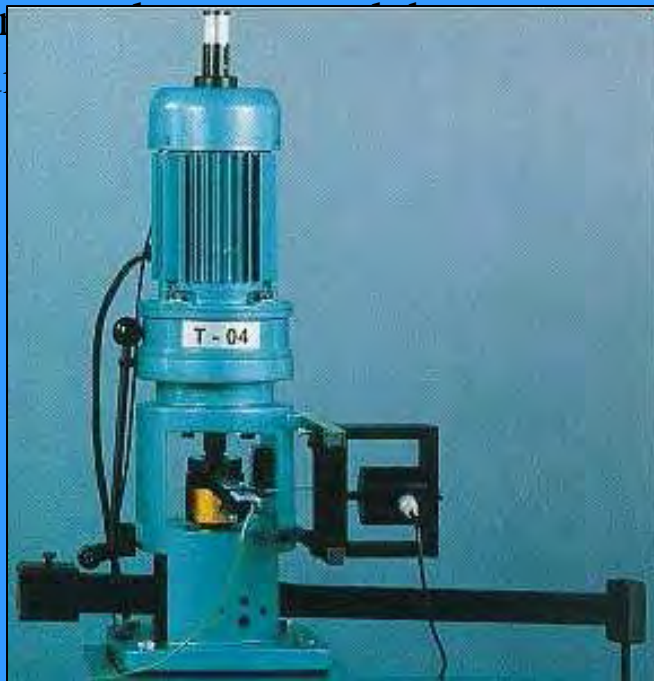
Tester ze skojarzeniem trzpień-tarcza // kula-tarcza

- odporność na zużycie i współczynnik tarcia materiału przy ślizganiu po innym materiale, w zależności od prędkości poślizgu, nacisków powierzchniowych, obecności i rodzaju środka smarowego, zanieczyszczeń i innych czynników
- Nieruchoma próbka w postaci trzpienia lub kulki dociskana jest siłą P do obracającej

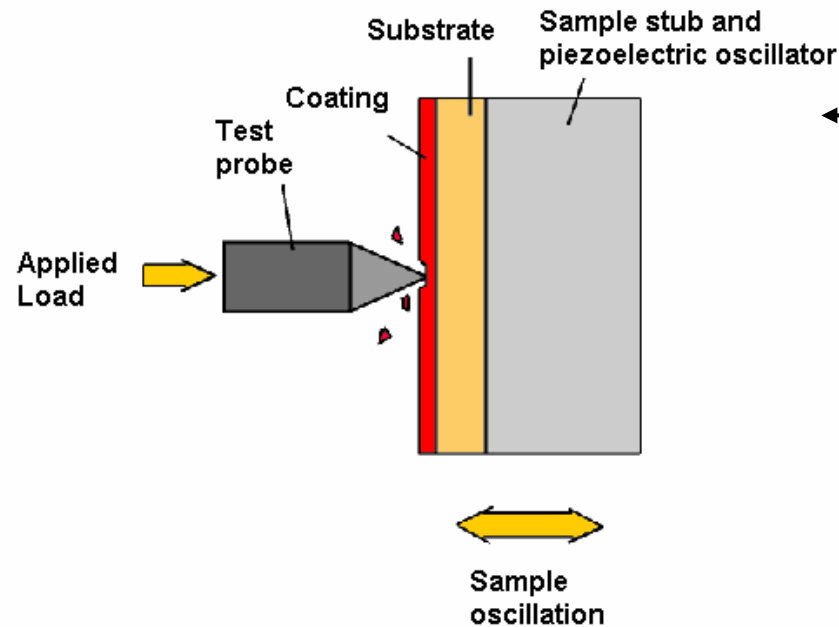


Badania odporności na zużycie oraz odporności na zatarcie materiałów przy tarciu ślizgowym w układzie **trzy próbki wałeczkowe - przeciwpróbka stożkowa**, wg PN-83/H-04302

- Badanie na testerze polega na tarciu w określonych warunkach trzech nieruchomych wałeczkowych próbek (2) o obracającą się stożkową przeciwpróbkę (1). Węzeł tarcia może pracować w warunkach tarcia technicznie suchego, może być smarowany jednorazowo nałożoną porcją



Badania dynamiczne (wytrzymałość na zmęczenie - nano-impact and contact fatigue)

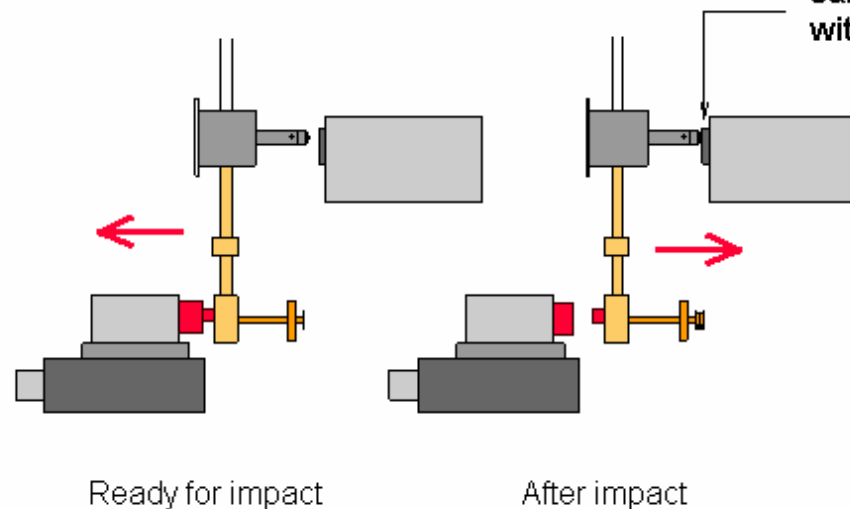


Oscylująca próbka

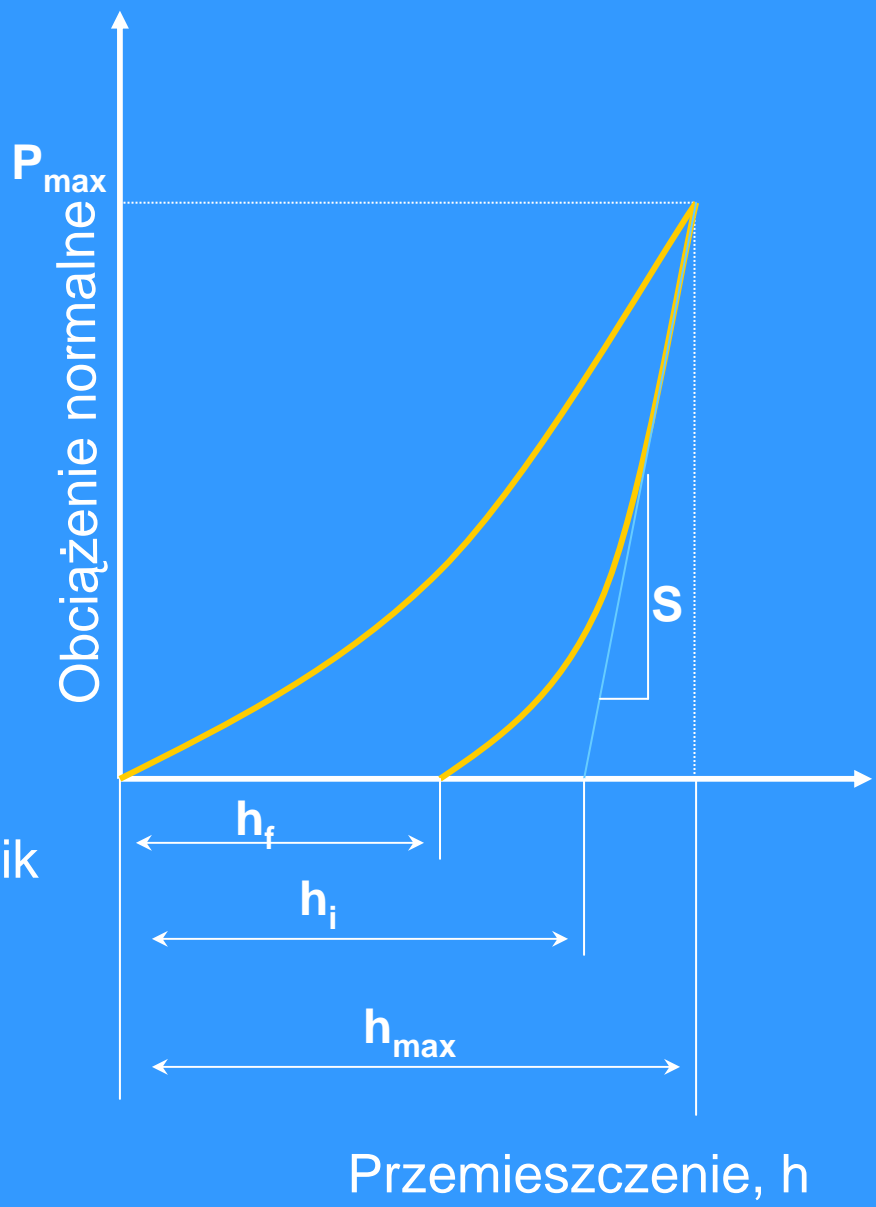
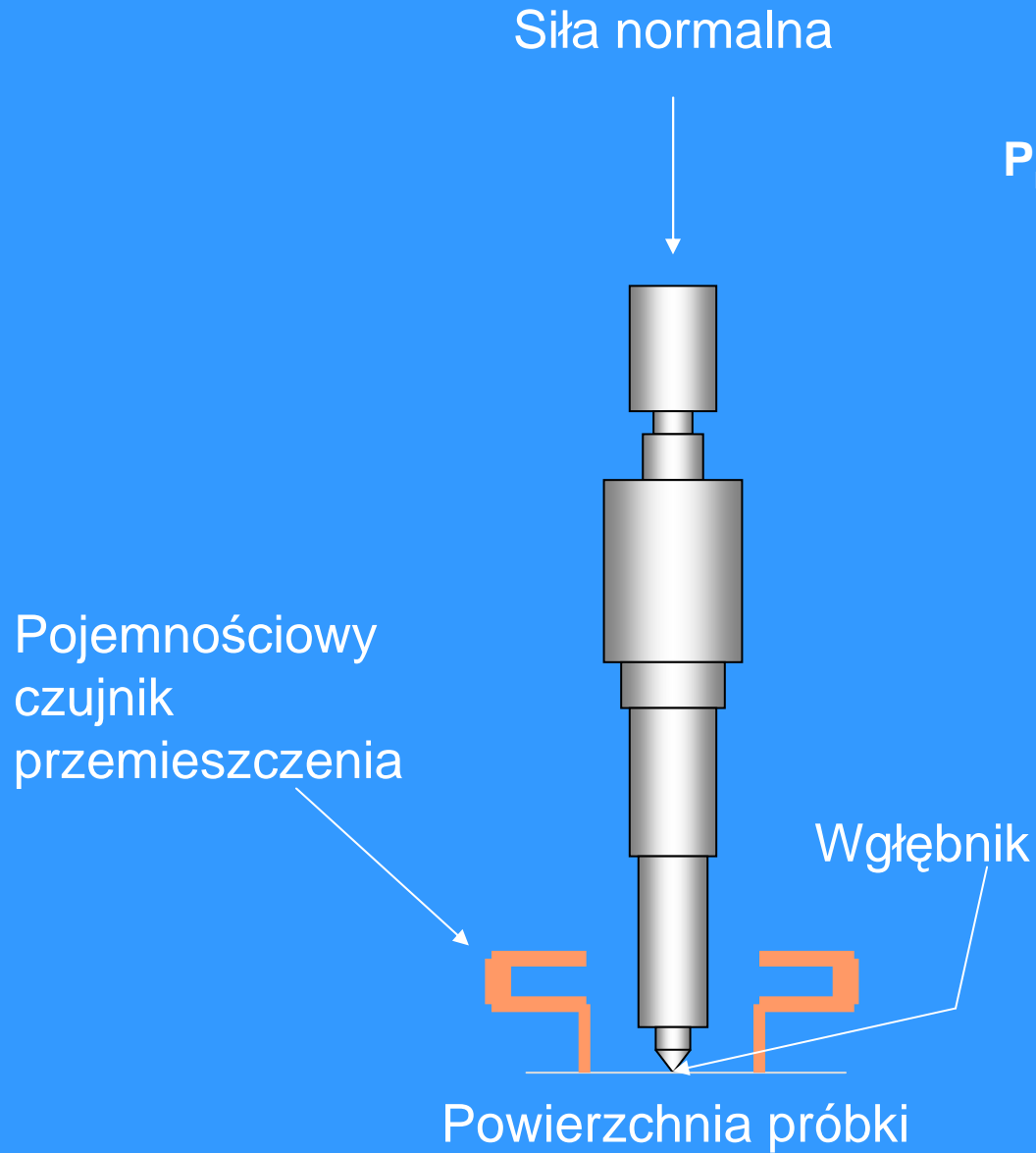
Uderzenia w nieruchomą próbkę

pendulum impulse impact testing

sample in contact with test probe



Powłoka częściej pęka pod wpływem zmęczenia / zużycia niż ze względu na przekroczenie dopuszczalnego obciążenia statycznego



Analiza własności odkształceniowych

Moduł sprężystości

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \sqrt{A}}$$

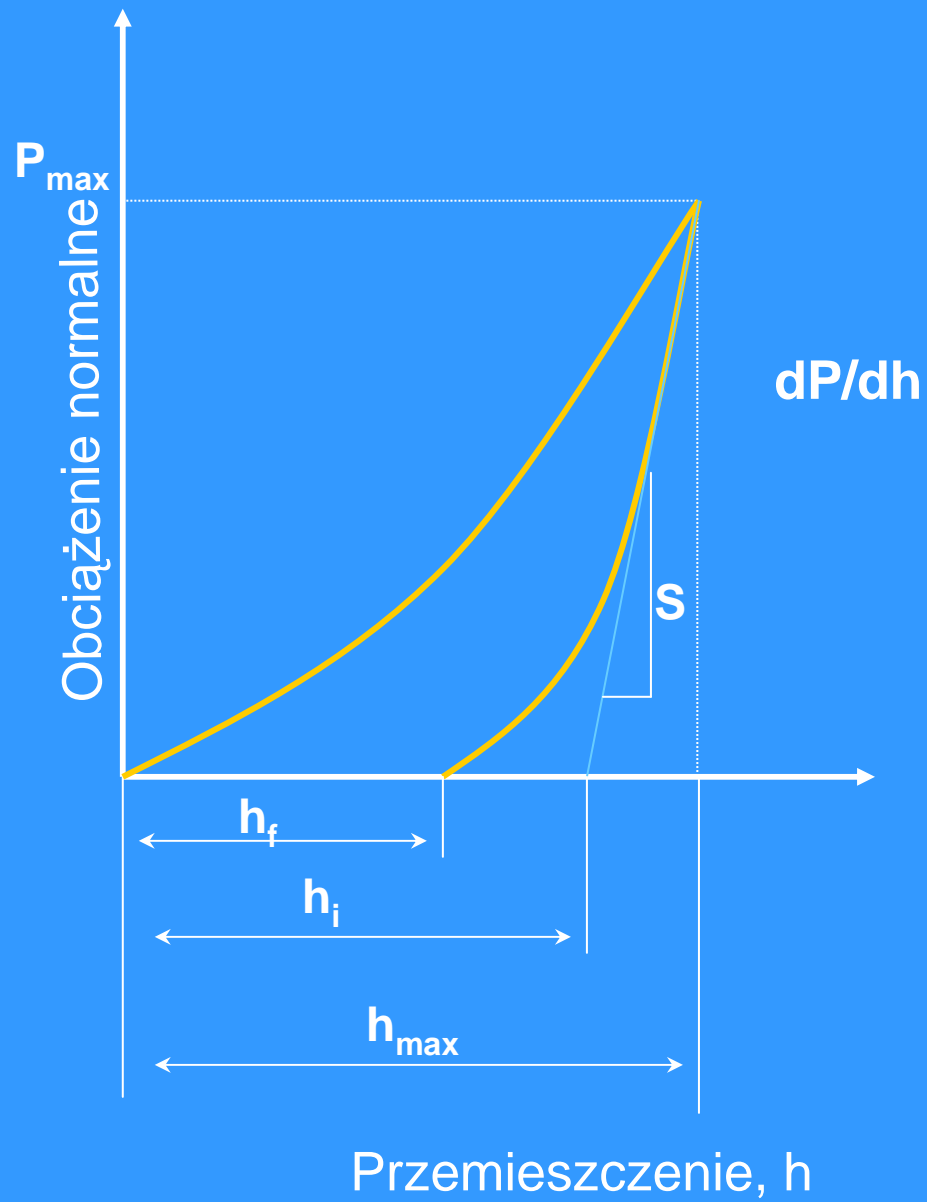
E_r – Zredukowany moduł sprężystości

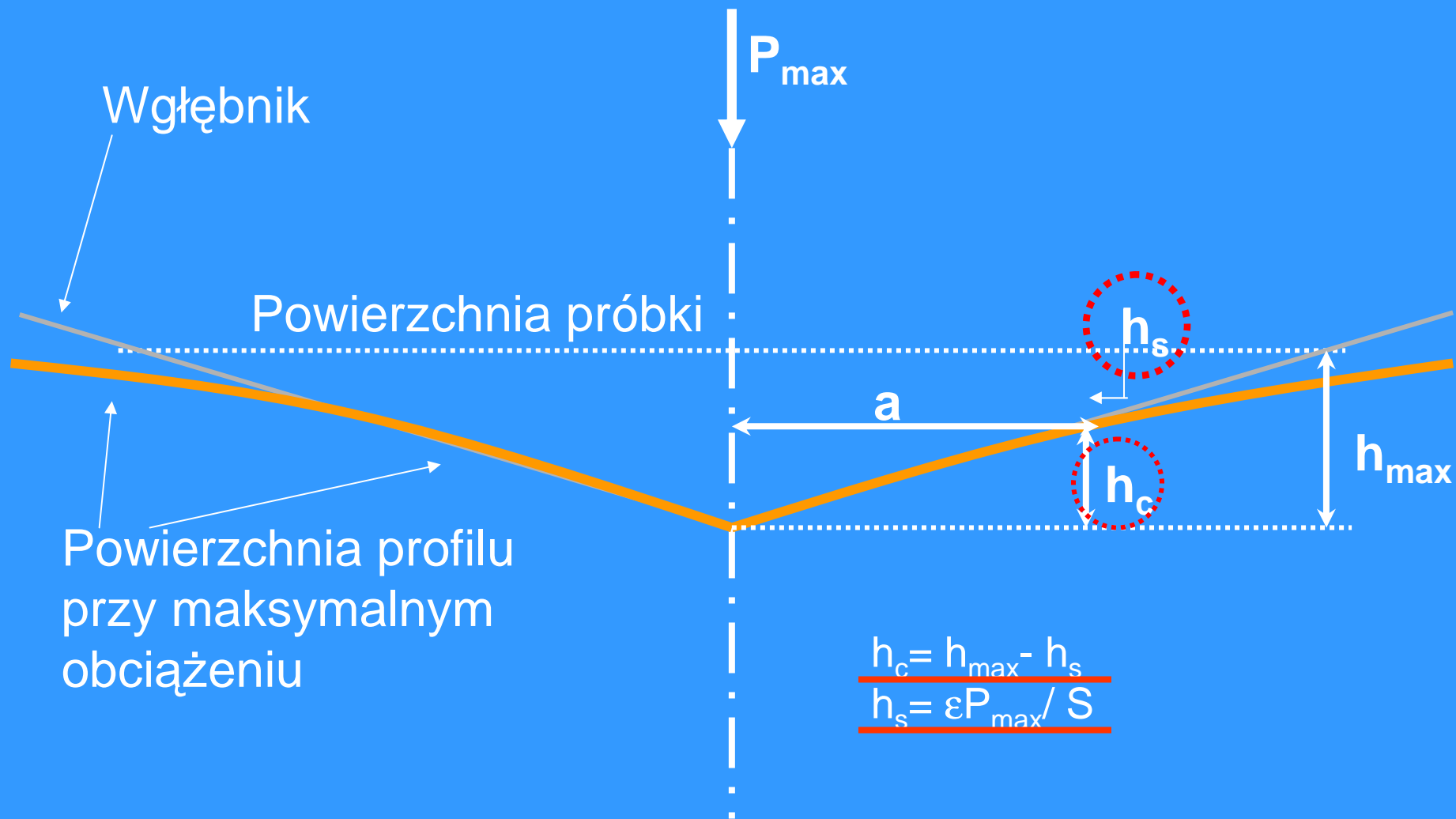
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

Mikrotwardość

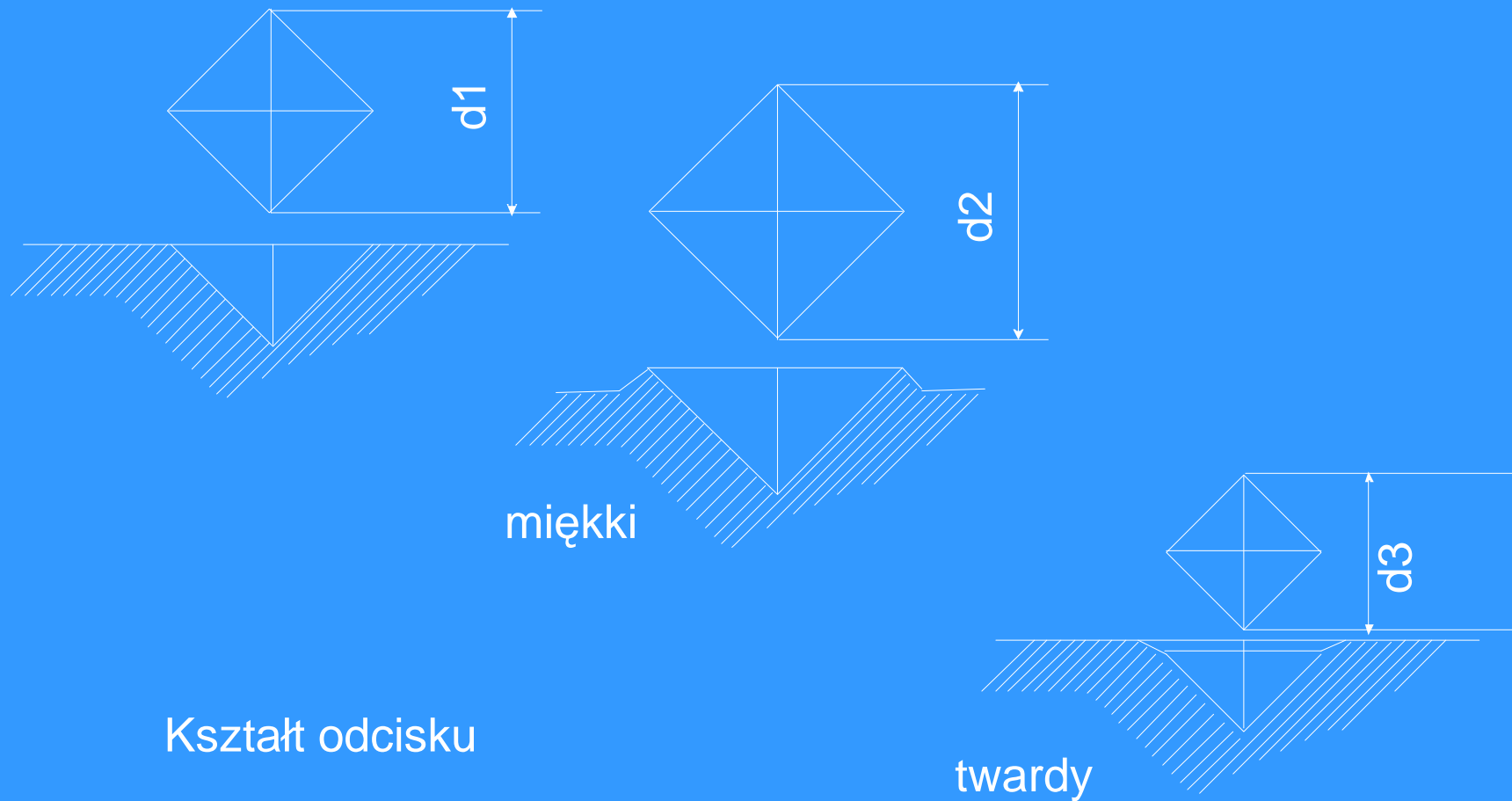
$$\mu HV = \frac{P_{\max}}{A}$$

$$A = h_{\max} - h_f$$

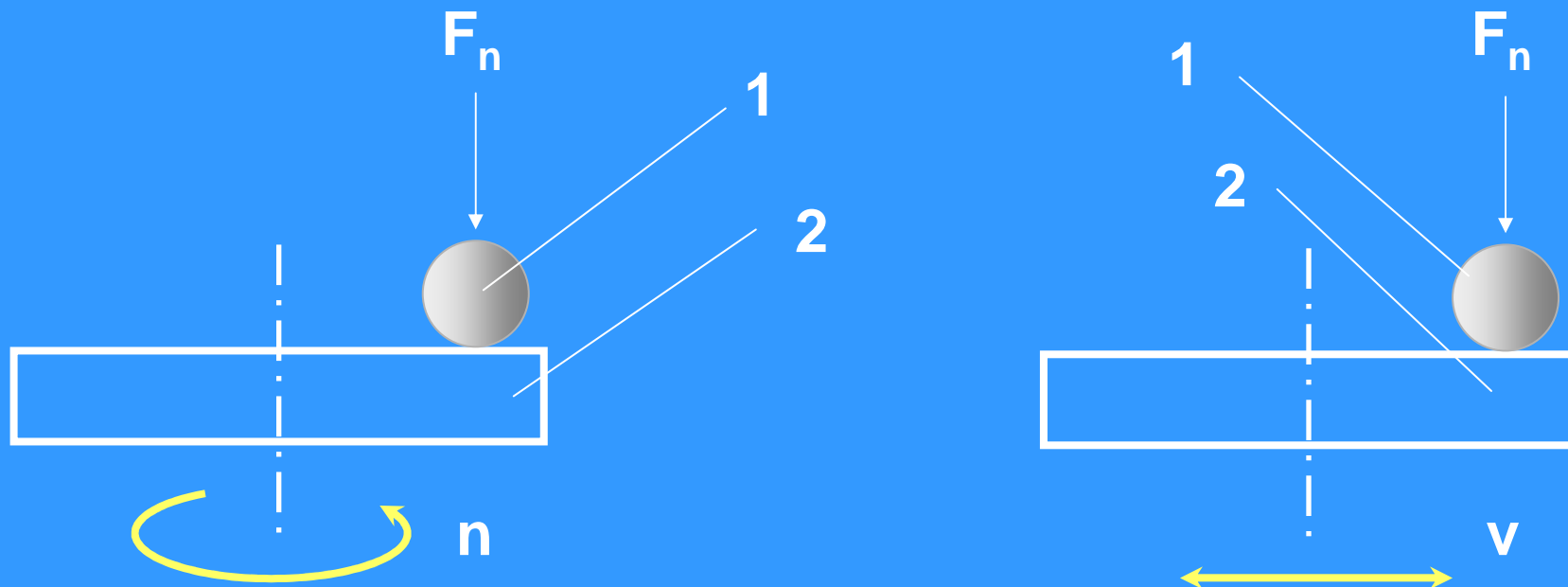




Różnica pomiędzy standardowym pomiarem twardości a pomiarem przy użyciu MCT



Badania tarciowo- zużyciowe w styku kula- płaszczyzna



Skojarzenie testowe w ruchu a)obrotowym próbki, b)postępowo-zwrotnym próbki.

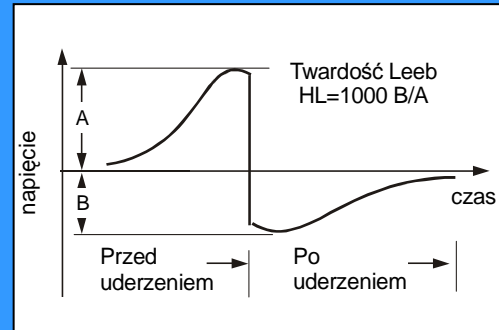
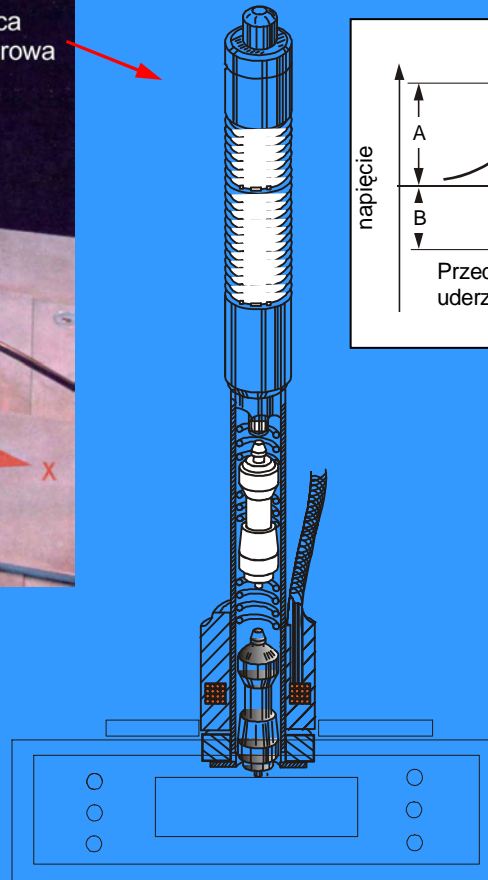
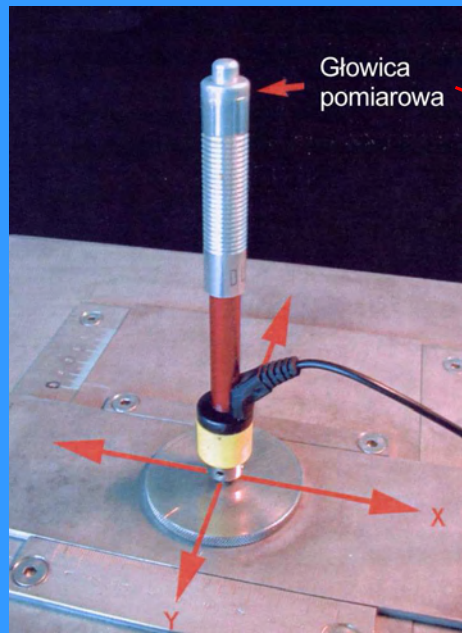
1- przeciwpróbka; 2- próbka

Parametry badań (ruch postępowo- zwrotny):

- Obciążenie, F_n 1N
- Prędkość przesuwu stolika, v 4mm/min
- Długość drogi tarcia, s 2mm
- Liczba cykli, N 100

Parametry badań (obrotowy):

Obciążenie F_n [N]	Prędkość liniowa, v [m/s]	Prędkość obrotowa, n [obr/min]	Liczba cykli, N	Promień umieszczenia kuli, R_T [mm]
0.5*	0.03	60	2000	5
1**				4.5



Twardość metodą Leeba

22. Twarde i supertwarde powłoki na bazie azotków, węglików, borków i nanokompozytów

Właściwości cienkich filmów takie jak:

twardość powłok, wytrzymałość, odporność korozyjna,
odporność termiczna (żarowytrzymałość, żaroodporność)
zależy od:

- wielkości ziarna
- morfologii
- porowatości (upakowania)
- naprężeń własnych

Wymagania dla powłok twardych:

- Optymalna jakość powierzchni; właściwości tribologiczne, zużycie chłodziwa i czynnika smarującego
- Wysoka twardość powierzchni; dobra odporność na zużycie
- Maksymalna wytrzymałość na obciążenia szokowe; połączenie twardości z wytrzymałością zmęczeniową
- Doskonała odporność na utlenianie/korozję w warunkach suchego/wilgotnego otoczenia

Wymagania skład-struktura-właściwości spełniają najlepiej:

węgliku/azotki na bazie tytanu i wolframu

Charakterystyka i właściwości powłok twardych:

Def. Powłoka twarda to obszar o małym wymiarze ograniczony otaczającą atmosferą z góry i podłożem od dołu

Grubość

optymalna $t = R \times H/E'$

gdzie: $1/E' = 1/E_1 + 1/E_2$; H – twardość powłoki ;

E_1 i E_2 – moduł Younga powłoki i podłoża

Dla narzędzi skrawających na podłożu metalicznym $t =$ około $5 \mu\text{m}$

Dla powłok tribologicznych $t =$ około $1-3 \mu\text{m}$

Skład chemiczny

Materiały z dużym modułem Younga ; wysoka energia wiązań ; azotki i węgliki metali przejściowych /hybrydyzacja orbitali sp i p/

Odporność na utlenianie i korozję; stabilność warstw tlenkowych

Struktura

Struktury regularne są bardziej twarde niż materiały amorficzne; tendencja do tworzenia struktury regularnej (kubicznej) maleje wraz ze wzrostem liczby porządkowej grupy metalu w układzie okresowym. Struktury metastabilne posiadają wysoka gęstość defektów co prowadzi do występowania dużych naprężeń własnych w powłokach.

Morfologia i wielkość ziarna

Ruchliwość atomów wpływa na morfologię; mała ruchliwość sprzyja tworzeniu struktury kolumnowej; morfologia kontrolowana jest przez: szybkość osadzania, temperaturę, ciśnienie i napięcie podłoża (model Thorntona)

Właściwości mechaniczne w funkcji wielkości ziarna opisuje zależność Halla-Petcha

Twardość powłoki $H = H_0 + k/d^{1/2}$

gdzie: H_0 -samoistna twardość materiału /o dużym ziarnie/; k –stała materiałowa; d –wielkość ziarna

Stosowalność prawa Hall-Petcha ogranicza się do powłok jednowarstwowych lub wielowarstwowych z modulacją dwuwarstwy powyżej 10 nm

Szorstkość i morfologia powierzchni

Szorstkość wpływa na właściwości tribologiczne; duża szorstkość lub znaczne wypolerowanie może obniżać adhezję pomiędzy powłoką a podłożem

Naprężenia własne

Powłoki twarde nałożone na miękkie podłoża mogą posiadać wysoki poziom naprężeń ściskających /nawet do 10 GPa/.

Naprężenia własne na poziomie 3 GPa w pewnych zastosowaniach są pożądane

Adhezja

Def. ASTM Adhezja to warunek przy którym powierzchnie są połączone siłami międzyfazowymi

Adhezje można mierzyć siłą lub energią

Twardość

Twardość to odporność materiału na plastyczną deformację wywołaną penetratorem

Twardość można zwiększyć poprzez: tworzenie rozworów stałych, wydzielenia drugiej fazy, nono-krystalizację lub osadzanie wielowarstw o wymiarach nanometrycznych

Zależy od morfologii; struktura kolumnowa generalnie obniża twardość w stosunku do zwartej wywołując anizotropię

Moduł Younga

Mniej zależy od charakterystyki powłoki, a silnie od składu chemicznego; dlatego azotki i węgliki z silnymi wiązaniami, krótkimi wiązaniami i wysokim stopniem kowalencji mają duże moduły

Wsp.plastyczności $\delta_H = 1-14,3(1-\nu-\nu^2)H/E$

Podwójne azotki i węgliki metali

- Azotek i węglik tytanu
- Azotek i węglik wolframu

Potrójne azotki

- Azotek tytanowo-aluminiowy
- Azotek tytanowo-wolframowy

Nano-kompozyty wielowarstwowe na bazie azotków

Nowe tworzywa o dużej twardości/ciągliwości oraz korzystnych naprężeniach własnych i dobrej adhezji;

twardość i/lub ciągliwość ulega poprawie przez zmniejszenie modulacji dwuwarstwy, zaś adhezja przez jej zwiększenie

Twardość w systemie o niskim okresie (niskiej modulacji) Λ ujmuje zależność Halla-Petcha

$$H = H_0 + k \Lambda^{-\beta}$$

B – stała o wartości 0,5-1

Wzrost twardości przypisywany jest tworzeniu *super-sieci*

23. Powłoki na bariery termiczne

Powłoki jako bariery termiczne stosowane są w turbinach gazowych lub silnikach wysokoprężnych

Składają się zazwyczaj z dwóch warstw; wiążącej (metalowej) i izolacyjnej (ceramicznej – zewnętrznej)

Wiążąca: a) (platyna-) aluminidki

b) MCrAlY M=Ni lub Co

Wybór warstwy wiążącej zależy od zastosowanej metody wytwarzania warstwy zewnętrznej.

Najczęściej do nakładania warstwy zewnętrznej stosuje się electron beam PVD (EB PVD) i atmospheric plasma spraying (ASP)

Najnowsze powłoki zewnętrzne bazują na tlenku cyrkonu ZrO_2

/stabilizowanym MgO, CaO lub Y_2O_3 ; struktura tetragonalna lub regularna YSZ/

24. Powłoki polimerowe uzyskiwane poprzez polimeryzację plazmową

Reakcje chemiczne wywoływane plazmą:

- Polimeryzacja plazmowa
- Oddziaływanie plazmy; modyfikacja powierzchni (wprowadzanie grup funkcjonalnych zawierających tlen- azot- fluor do łańcuchów polimerowych)
- Ko-polimeryzacja plazmowa

Polimeryzacja plazmowa polega na oddziaływaniu plazmy z molekułami monomerów, które są aktywowane do zainicjowania reakcji polimeryzacji; powierzchnia podłoża pokrywa się cienkim filmem polimerowym

Polimeryzacja plazmowa różni się od konwencjonalnej

Zawiera dwa procesy:

- wzrost molekuł
- wytwarzanie polimeru

W znaczeniu chemicznym

- Polimeryzacja rodnikowa /propagacja reakcji monomerów na etap polimeryzacji inicjowana jest przez cząstki rodnikowe w łańcuchach polimerowych/
- Polimeryzacja jonowa /reakcje chemiczne propagują się przez cząstki jonowe/

Propagujące się cząstki w polimeryzacji plazmowej nie są plazmą, plazma jest źródłem energii do zainicjowania polimeryzacji

Skład atomowy polimerów po polimeryzacji plazmowej przedstawia Tablica

Monomer zastosowany do polimeryzacji plazmowej	Skład atomowy monomeru	Skład atomowy polimeru plazmowego
Etylen	C_2H_2	$C_2H_{2.6}O_{0.4}$
Etylen/ N_2	C_2H_2/N_2	$C_2H_{2.6}O_{0.4}$
Acetylen	C_2H_2	$C_2H_{1.6}O_{0.3}$
Acetylen/ N_2	C_2H_2/N_2	$C_2H_{2.2}N_{0.5}O_{0.3}$
Acetylen/ H_2O	C_2H_2/H_2O	$C_2H_{2.7}O_{0.6}$
Acetylen/ N_2/H_2O	$C_2H_2/N_2/H_2O$	$C_2H_{2.9}N_{0.5}O_{0.7}$
Allen (propadien)	C_3H_4	$C_3H_{3.7}O_{0.4}$
Allen/ N_2	C_3H_4/N_2	$C_3H_{3.8}N_{0.7}O_{0.5}$
Allen/ H_2O	C_3H_4/H_2O	$C_3H_{4.2}O_{0.6}$
Allen/ N_2/H_2O	$C_3H_4/N_2/H_2O$	$C_3H_{4.4}N_{0.45}O_{0.6}$
Akrylonitryl	C_3H_3N	$C_3H_3NO_{0.4}$
Propionitryl	C_3H_5N	$C_2H_{4.7}NO_{0.8}$
Propylamin	C_3H_9N	$C_3H_5NO_{0.4}$
Allylamin	C_3H_6N	$C_3H_{4.7}NO_{0.4}$
Tlenek etylenu	C_2H_4O	$C_2H_{2.9}O_{0.4}$

Polimery plazmowe nie mogą być interpretowane w oparciu o koncepcję powtarzania jednostki monomeru zastosowanego do polimeryzacji plazmowej

/znaczną różnicą w składzie atomowym pomiędzy polimerem plazmowym i zastosowanym monomerem;

molekuły występujące w strefie plazmy zastosowanej do polimeryzacji plazmowej, nawet azot i para wodna, stają się składnikami polimeru plazmowego/

Reakcja polimeryzacji plazmowej nie jest reakcją łańcuchową molekuł monomeru

„polimeryzacja atomowa” jest koncepcją reakcji polimeryzacji plazmowej wg. Yasuda

Gdy molekuły monomeru zostaną wstrzyknięte do plazmy, zostaną bombardowane przez aktywne cząstki takie jak: elektrony i jony pozostające w plazmie, zostają rozdrobnione w małe fragmenty, które stopniowo ulegną rekombinacji budując większe molekuły. Tworzenie rodników i rekombinacja jest powtarzana w plazmie prowadząc do osadzenia polimeru plazmowego na powierzchni podłoża

Mechanizm polimeryzacji plazmowej (Pau. 20.1)

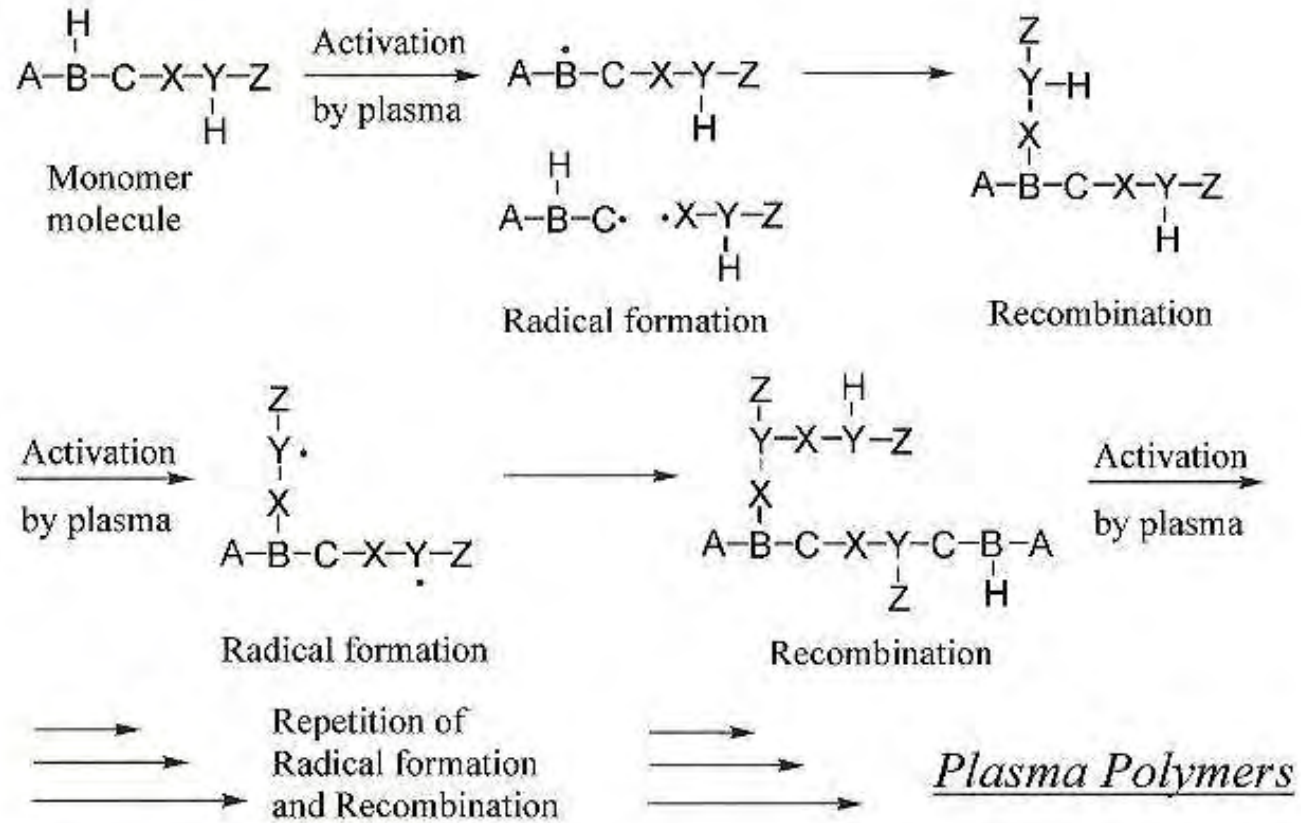


Figure 20.1: Overall plasma polymerization mechanism.

25. Kierunki rozwoju inżynierii powierzchni Foresight 2020

- **Nowoczesne technologie syntezy warstw ceramicznych, metaloceramicznych, polimerowych**
- **Nanomateriały dla bio-inżynierii; Biomateriały dla potrzeb implantacji i medycyny regeneracyjnej**
- **Biodegradowalne oraz podatne do recyklingu materiały**
- **Materiały i procesy inżynierii powierzchniowej dla przemysłu motoryzacyjnego i lotniczego**

- **Materiały w odnawialnych źródłach energii oraz nanowymienniki**
- **Technologie i materiały dla ogniw paliwowych**
- **Materiały i technologie dla narzędzi medycznych**
- **Poprawa cyklu życia materiałów inżynierskich; techniki regeneracji elementów pojazdów i wyrobów funkcjonalnych**
- **Materiały organiczne i ceramiczne dla elektroniki, optoelektroniki i fotoniki**
- **Materiały krystaliczne o strukturze zorientowanej oraz monokryształy**

- **Materiały porowate**
- **Materiały i warstwy niskotarciowe**
- **Kompozytowe warstwy funkcjonalne oraz warstwy gradientowe**
- **Materiały i technologie dla potrzeb mikro- i nano- biorobotów inteligentnych**
- **Materiały stykowe nowej generacji, podłoża odprowadzające i rozpraszające strumień ciepła**
- **Implanty adresowane (osobiste)**
- **Materiały o wysokim stosunku wytrzymałości do gęstości oraz nanodomieszkowane polimery**
- **Światłowody nowej generacji oraz nanomateriały multiferroiczne**

- **Materiały dla elektroniki cyfrowej i transmisji danych**
- **Materiały o odporności balistycznej**
- **Zaawansowane i inteligentne materiały tekstylne (geowłókniny, geotekstylija) oraz systemy tekstroniczne i urządzenia do ich integracji z tekstyliami i odzieżą**
- **Materiały konstrukcyjne ze zmodyfikowaną warstwą wierzchnią oraz materiały warstwowe z udziałem polimerów**
- **Materiały i technologie dla wytwarzania i magazynowania wodoru**