



UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO





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



Gliwice, 2009



INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH POLITECHNIKA ŚLĄSKA ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice tel. +48 32 237 16 53, fax. +48 32 237 22 81 e-mail: rmt1@polsl.pl, http://www.imiib.polsl.pl

Wydano za zgodą Dyrektora Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach



FINANSOWANIE: Projekt POIG.01.01.01-00-023/08

"Foresight wiodących technologii kształtowania własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych"



AUTOR:

Dr inż. Waldemar Kwaśny

OPINIODAWCY:

Prof. Dr Eng. Yong Taek Im – Korea Advanced Institute of Science and Technology – Daejeon, Południowa Korea (tekst w języku angielskim)

Prof.dr hab. Józef Paduch - Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice (tekst w języku polskim)

Prof. Dr Eng. Mario Rosso - Politecnico di Torino, Włochy (tekst w języku angielskim)

Prof.dr hab.inż. Leszek Wojnar - Politechnika Krakowska, Kraków (tekst w języku polskim)

Prof. Dr Gilmar Batalha - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brazylia (tekst w języku angielskim)

OPRACOWANIE GRAFICZNE OKŁADKI:

PERFECT Gliwice

WYDAWCA:



Gliwice, 44-100, Poland ul. Konarskiego 18a/366

© Copyright by W. Kwaśny Gliwice 2009

Publikacja jest polską wersją językową artykułu pt. Predicting properties of PVD and CVD coatings based on fractal quantities describing their surface i stanowi integralną część "Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering", Vol. 37, Issue 2, 2009.

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, w tym również nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

Publikacja nie jest przeznaczona do sprzedaży

SERIA WYDAWNICZA:

Monografie Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach

ISBN 83-89728-66-4 EAN 9788389728661

Waldemar Kwaśny

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

Spis treści

1. Wprowadzenie	7
2. Przesłanki teoretyczne podjęcia tematyki badawczej	10
2.1. Współczesne znaczenie powłok przeciwzużyciowych	10
2.2. Analiza fraktalna jako narzędzie oceny topografii powierzchni	16
2.3. Teza, cel i zakres pracy	21
3. Materiał do badań i metodyka badań	23
3.1. Materiał do badań	23
3.2. Metodyka badań	27
4. Wyniki badań oraz ich dyskusja	34
4.1. Struktura, skład chemiczny oraz fazowy badanych powłok	34
4.2. Własności mechaniczne oraz eksploatacyjne badanych powłok	49
4.3. Analiza fraktalna i multifraktalna badanych powłok	68
4.3.1. Opracowanie metodyki wyznaczania wymiaru fraktalnego	68
4.3.2. Opracowanie metodyki wyznaczania widma multifraktalnego	78
4.3.3. Wyniki analizy fraktalnej i multifraktalnej badanych powłok	85
4.4. Ustalenie korelacji pomiędzy wybranymi własnościami badanych powłok	
a ich wymiarem fraktalnym	107
5. Podsumowanie i wnioski	118
LITERATURA	124
STRESZCZENIE	137

1. Wprowadzenie

Nowoczesne materiały narzędziowe ze względu na charakter ich pracy oraz złożoność mechanizmów zużycia powinny spełniać liczne wymagania, do których należą między innymi: wysoka twardość, odporność na zużycie, wysoka wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie, skręcanie i zginanie oraz stabilność krawędzi skrawających [1-3]. "Idealny" materiał narzędziowy o uniwersalnym zastosowaniu powinien łączyć w sobie wymienione własności, a szczególnie dużą odporność na zużycie i twardość z wysoką wytrzymałością i dobrą ciągliwością, przy jednoczesnej obojętności chemicznej w stosunku do obrabianego materiału (rys. 1).



Ciągliwość, wytrzymałość na zginanie, posuw

Rysunek 1. Porównanie różnych materiałów narzędziowych pod względem ich własności [4]

Zabezpieczenie elementów maszyn i konstrukcji metalowych przed korozją i zużyciem, zwiększenie trwałości maszyn i mechanizmów należą do ważnych problemów inżynierii materiałowej. Wytrzymałość elementów zapewniona jest dzięki stosowaniu

jednego materiału, a odporność na czynniki zewnętrzne jest zagwarantowana przez miejscowe utworzenie na jego powierzchni powłoki o specjalnych własnościach. Wytrzymałość mechaniczną elementów zapewnia materiał rdzenia, a odporność na oddziaływanie czynników zewnętrznych (zużycie, korozję, erozję) uzyskuje się przez formowanie na ich powierzchni zróżnicowanych pod względem składu chemicznego i przeznaczenia cienkich powłok z innych materiałów. Ostatecznie uzyskuje się zwiększoną trwałość elementów w połączeniu z innymi zadanymi cechami i w wielu przypadkach obniżenie kosztów. Możliwe jest przy tym otrzymanie wytworów o unikalnym połączeniu własności, nieosiągalnych przy wykorzystaniu tradycyjnych materiałów inżynierskich. W związku z tym celowe jest nowe podejście do doboru materiału zarówno ze względów technicznych, jak i ekonomicznych. Jednak pomimo intensywnego rozwoju inżynierii materiałowej nie udaje się ciągle wytworzyć "idealnego" materiału narzędziowego, ze względu na podstawową sprzeczność między takimi własnościami, jak twardość i ciągliwość [2-6].

W inżynierii materiałowej ze względów aplikacyjnych istotnym zagadnieniem jest precyzyjna charakterystyka i opisanie kształtu powierzchni. Jedną z metod, która umożliwia obrazowanie geometrycznych cech powierzchni badanych materiałów, jest skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) [7]. Informacje na temat topografii (rzeźby powierzchni) i morfologii próbek uzyskiwane są głównie na podstawie sygnału pochodzacego od elektronów wtórnych (SE). Zastosowanie nowoczesnych wysokorozdzielczych skaningowych mikroskopów elektronowych umożliwia wizualizację własności geometrycznych lub topograficznych z rozdzielczością od 1 mm do ułamka nm. Cyfrowa prezentacja obrazu uzyskanego w mikroskopie skaningowym polega na jego dyskretnym przedstawieniu w postaci tablicy liczb, opisujących poziom szarości poszczególnych punktów analizowanego obiektu, natomiast wadą tej techniki jest ograniczona możliwość uzyskiwania danych ilościowych, charakteryzujących i opisujących badaną powierzchnię. Drugą metodą wykorzystywaną powszechnie do obrazowania geometrycznych cech powierzchni z nanometryczną rozdzielczościa jest mikroskopia sił atomowych (AFM) [8]. Pomiary realizowane są w wyniku przesuwania sondy nad badaną próbką wzdłuż równoległych linii, a jej wychylenie pozwala na topograficznej mapy analizowanej powierzchni. utworzenie Wvniki pomiarów









rejestrowane są w postaci tablicy liczb, których wartość może być interpretowana jako odległość sondy od badanej powierzchni (lub wysokość próbki względem ustalonego poziomu) w poszczególnych, ściśle określonych punktach pomiarowych. Chociaż, w odróżnieniu od skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroskopia sił atomowych umożliwia uzyskiwanie danych ilościowych, to w chwili obecnej wyniki otrzymywane przy użyciu mikroskopu AFM są wykorzystywane w ograniczonym zakresie, jedynie do graficznej prezentacji analizowanych powierzchni. Możliwości stwarzane przez tę technikę badawczą w zakresie ilościowej charakterystyki powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD pozostają, zdaniem autora, dotychczas niewykorzystane.

Wśród parametrów, opisujących geometryczne własności powierzchni powłok szczególnie istotną rolę odgrywa chropowatość, definiowana jako zbiór drobnych nierówności powierzchni rzeczywistej określonych umownie jako odchyłki od jej profilu, zmierzonego od przyjętej linii odniesienia na długości odcinka elementarnego, na którym nie uwzględnia się odchyłek kształtu i falistości powierzchni [9]. Istnieją liczne wielkości, które charakteryzują chropowatość powierzchni [10], a za najważniejsze przyjmuje się:

- średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej R_a w μm,
- wysokość chropowatości R_z w μm,
- maksymalną wysokość nierówności R_{max} w μm.

Chropowatość powierzchni jest jednym z kryteriów służących do jakościowej oceny powierzchni powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD. W obszarach, gdzie stosowanym materiałom stawiane są szczególnie wysokie wymagania, podkreśla się konieczność komplementarnego podejścia w zakresie metod charakteryzowania własności geometrycznych powłok i stosowania jednocześnie wielu parametrów je opisujących (tzw. analiza wieloparametryczna) [11-13]. Jednym z kierunków prowadzonych badań w tym obszarze jest wykorzystanie analizy fraktalnej do opisu i charakterystyki badanych obiektów.

2. Przesłanki teoretyczne podjęcia tematyki badawczej

2.1 Współczesne znaczenie powłok przeciwzużyciowych

Technika cienkich przeciwzużyciowych powłok nanoszonych różnymi metodami na materiały narzędziowe budzi od wielu lat duże zainteresowanie producentów. Postęp w tej dziedzinie dokonuje się równolegle z rozwojem w kilku obszarach inżynierii materiałowej, skupiając się na poszukiwaniu i wprowadzaniu nowych materiałów, a także na optymalizacji ich składu chemicznego i fazowego oraz technologii ich wytwarzania [14, 15]. Obecnie głównymi sposobami poprawy własności użytkowych materiałów narzędziowych są metody fizycznego i chemicznego osadzania powłok. Powłoki otrzymywane w procesach PVD i CVD w wielu zastosowaniach ugruntowały już swoją pozycję, pozwalając na wyraźną poprawę własności użytkowych elementów wykonanych z materiałów narzędziowych. Główne korzyści wynikające z ich nanoszenia na narzędzia to:

- dłuższa trwałość wytworzonych elementów,
- zmniejszenie kosztów produkcji w związku ze wzrostem trwałości narzędzi,
- ograniczenie przestojów międzyoperacyjnych spowodowanych koniecznością wymiany narzędzi,
- wzrost wydajności obróbki związany ze zwiększeniem prędkości skrawania i stosowanych posuwów,
- lepsza jakość powierzchni obrabianych materiałów,
- ograniczenie procesów utleniania i korozyjnych.

Stosowanie tych metod nie powoduje zanieczyszczenia środowiska, daje się łatwo automatyzować i stosować w produkcji seryjnej. O znaczeniu tych technologii wśród metod poprawy własności powierzchni świadczyć może fakt, że w ofercie handlowej liczących się producentów znajduje się szeroki asortyment narzędzi pokrywanych twardymi powłokami [16, 17].

Metody CVD nanoszenia powłok polegają na tworzeniu warstw węglików i azotków metali ze składników atmosfery gazowej, na powierzchni obrabianego elementu. W procesie









tworzenia warstwy biorą udział składniki podłoża. Proces prowadzony jest w atmosferach gazowych, zawierających zwykle pary związków chemicznych metalu, stanowiącego podstawowy składnik wytworzonej warstwy w 900-1100°C. Wysoka temperatura konieczna do przebiegu reakcji chemicznych znacznie zmniejsza zakres stosowania metod CVD, szczególnie w przypadku elementów narażonych na obciążenia dynamiczne podczas eksploatacji lub narzędzi wykonanych ze stali szybkotnących. Ogranicza to zakres stosowania technik CVD głównie do nanoszenia warstw na płytki ze spiekanych materiałów ceramicznych, dla których wysoka temperatura procesu nie powoduje utraty ich własności. W ostatnich latach opracowano kilka odmian procesów CVD, zwanych ogólnie metodami chemicznego osadzania z fazy gazowej w obecności wyładowania jarzeniowego PACVD, umożliwiających wykorzystanie pozytywnych cech wysokotemperaturowych procesów CVD (duża wydajność i jakość uzyskiwanych powłok) w połączeniu z niską temperaturą pokrywania oraz korzystnym oddziaływaniem plazmy, dającym możliwość oczyszczenia podłoża [2, 15, 16, 18, 19].

Metody PVD wykorzystują zjawiska fizyczne, takie jak odparowanie metali albo stopów lub rozpylanie katodowe w próżni i jonizację gazów i par metali. Wspólną ich cechą jest krystalizacja par metali lub faz z plazmy. Nanoszenie powłok przeprowadzane jest na podłożu zimnym lub podgrzanym do 200-600°C, co umożliwia pokrywanie podłoży zahartowanych i odpuszczonych bez obawy o spadek ich twardości. W technikach PVD zmiana parametrów procesu ma duży wpływ na strukturę wytworzonych powłok. Podstawowymi parametrami procesu wpływającymi na strukturę i topografię powłok PVD są: temperatura podłoża, ciśnienie gazów roboczych, energia osadzanych jonów, które razem z cechami i własnościami podłoża determinują ich własności mechaniczne [2, 20-23]. Ewolucja metod PVD zmierza w kierunku pozwalającym na nanoszenie zarówno powłok wielofazowych, wielowarstwowych, jak i gradientowych, charakteryzujących się dobrą przyczepnością do materiału podłoża [16, 17].

Wobec mnogości odmian technik nanoszenia warstw istnieje konieczność świadomego wyboru zarówno rodzaju powłoki, jak i metody jej nanoszenia, ponieważ te same powłoki nanoszone różnymi metodami różnią się pod względem własności użytkowych. Na rysunku 2 przedstawiono porównanie technik nanoszenia powłok w zależności od temperatury procesu i ciśnienia roboczego.



Rysunek 2. Porównanie technik nanoszenia powłok [29]

Duża liczba możliwych technik pozwala na dobranie najbardziej odpowiedniej dla konkretnego zastosowania, ze względu na pożądane własności powłoki i pokrywanego podłoża. Wymagania stawiane powłokom przeciwzużyciowym sprawiają, że materiały stosowane do ich uzyskania powinny charakteryzować się przede wszystkim wysoką twardością w podwyższonej temperaturze, wysoką odpornością na utlenianie oraz dobrą stabilnością chemiczną. Ze względu na tak postawione wymagania jako składniki powłok przeciwzużyciowch na narzędziach stosuje się głównie: azotek tytanu TiN, węglik tytanu TiC, węglikoazotek tytanu TiCN, azotek aluminium TiAIN oraz tlenek aluminium Al₂O₃ [24-29].

Własności powłok jednowarstwowych, obecnie najczęściej stosowanych, są w licznych przypadkach niewystarczające. Dużo większe możliwości kształtowania żądanych własności w różnych obszarach powłoki stwarzają pokrycia wielowarstwowe. Powłoki wielowarstwowe, tworzone w wyniku nałożenia na siebie kolejno warstw odmiennych materiałów, dobierane są w ten sposób, aby zagwarantować stopniowe przejście pomiędzy własnościami poszczególnych warstw, mających do spełnienia odmienne zadania. W efekcie utworzona powłoka wielowarstwowa wykazuje jednocześnie wysoką przyczepność do materiału podłoża



Rysunek 3. Schemat przykładowej powłoki wielowarstwowej naniesionej na ostrze skrawające z funkcjami poszczególnych warstw [4]

oraz wysoką twardość i odporność na zużycie. Na rysunku 3 przedstawiono schemat powłoki wielowarstwowej naniesionej na ostrze skrawające z funkcjami poszczególnych warstw, zgodnie z [4]. Bezpośrednio narażona na kontakt z obcym materiałem powierzchnia powłoki powinna charakteryzować się małą reaktywnością chemiczną. Od środkowej części na przekroju powłoki wymagana jest duża twardość oraz dobra ciągliwość, zapewniająca możliwość relaksacji naprężeń własnych. Strefa kontaktu powłoki z materiałem podłoża powinna zapewniać przede wszystkim dobrą przyczepność, którą można uzyskać przez minimalizację naprężeń cieplnych oraz dzięki zbliżonemu charakterowi wiązań między atomami w powłoce i podłożu [2, 4, 16].

O efektywności stosowania powłok nanoszonych metodami PVD i CVD najlepiej świadczą wyniki badań porównawczych wykonanych jednocześnie dla narzędzi pokrytych oraz niepokrytych [1, 2, 6, 16, 21, 25-27]. Rozwój procesów PVD i CVD spowodował wykorzystanie na skalę przemysłową specyficznych własności powłok nie tylko do pokrywania materiałów narzędziowych lecz także w innych obszarach zastosowań: w optyce i mikroelektronice, biomedycynie, energetyce, przemyśle samochodowym i budowlanym [18, 29-32].

Zgodnie z [32] planowane jest stopniowe zwiększanie udziału narzędzi pokrytych metodami PVD i CVD w stosunku do narzędzi niepokrytych (rys. 4). Wciąż rosnące zapotrzebowanie na pokrycia otrzymywane technikami PVD i CVD prowadzi do znacznego



Rysunek 4. Prognoza rozwoju technik PVD i CVD [32]

wzrostu sprzedaży urządzeń do nanoszenia powłok, co pozwala na wprowadzanie nowych rozwiązań technologicznych i dynamiczny rozwój tej dziedziny inżynierii materiałowej. Wzrost zastosowań technologii PVD i CVD w produkcji handlowej spowodował potrzebę zastosowania systemu jakości w procesach nanoszenia powłok. Aby sprostać temu wyzwaniu, należy dokładnie poznać mechanizmy zużycia powłok, a także towarzyszące temu uszkodzenia, w zależności od środowiska i obszaru zastosowań rozpatrywanego przypadku powłoki. Analizując własności powłok, szczególną uwagę należy zwrócić na zagadnienia związane:

- z własnościami mechanicznymi (przyczepność, twardość, naprężenia wewnętrzne),
- z własnościami fizycznymi (gęstość, przewodność cieplna, współczynnik tarcia),
- z odpornością na zużycie (własności trybologiczne),
- z strukturą, składem chemicznym i fazowym oraz teksturą.

Czynniki te wpływają na szybkość zużycia oraz zwiększenie trwałości narzędzi i w konsekwencji decydują o przeznaczeniu powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD [33-35]. Głównym celem prowadzonych badań nad mechanizmami zużycia narzędzi skrawających jest określenie wpływu warunków i parametrów zużycia na trwałość i niezawodność pracy narzędzi (rys. 5). Rozpoznanie i określenie wpływu możliwie dużej liczby czynników determinujących trwałość narzędzi pozwala na opracowanie coraz dokładniejszych modeli zużycia powłok PVD i CVD. Rozwiązanie tego problemu umożliwia zwiększenie wydajności i jakości obróbki, przy jednoczesnym zmniejszeniu energochłonności i materiałochłonności [2, 5].









Rysunek 5. Przyczyny, postaci i objawy zużycia narzędzi [21]

W praktyce koniec technologicznego okresu trwałości narzędzia następuje zwykle wtedy, gdy przestaje ono zapewniać uzyskanie przedmiotu o pożądanych wymiarach i jakości powierzchni. Liczne testy wykonywane w laboratoriach naukowych pozwalają określać trwałość powłok PVD i CVD, wśród których najczęściej stosowane są testy skrawności oraz test erozyjny.

Wiele prac [2, 3, 33-39] poświęconych jest wpływowi warunków procesów nanoszenia powłok, polaryzacji i temperatury podłoży, ciśnienia i przepływów gazów reaktywnych na ich własności wyrażone przez adhezję, twardość, stan naprężeń wewnętrznych, skład fazowy i orientację krystalograficzną, a także rodzaj struktury. Stan wiedzy na temat zależności pomiędzy strukturą, własnościami fizycznymi a warunkami uzyskiwania powłok w procesach PVD i CVD jest jeszcze niezadowalający i wymaga badań laboratoryjnych, wspomaganych technikami komputerowymi. Wykorzystanie technik komputerowych znacznie zwiększa możliwości analizy otrzymywanych wyników doświadczalnych oraz ograniczenia konieczności przeprowadzania kosztownych i czasochłonnych prób technologicznych na rzecz prognozowania własności mechanicznych i użytkowych powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych [40, 41].

2.2 Analiza fraktalna jako narzędzie oceny topografii powierzchni

Analiza fraktalna jest metodą matematyczną stworzoną w latach 60 ubiegłego wieku przez B.B. Mandelbrota do opisu abstrakcyjnych konstrukcji matematycznych, a następnie form występujących powszechnie w przyrodzie, posiadających cechę samopodobieństwa [42, 43]. Wśród przykładów obiektów samopodobnych można wymienić tak różnorodne struktury, jak: rozkłady galaktyk w przestrzeni kosmicznej, wahania kursów walut na giełdzie oraz powierzchnie masywów górskich, co sprawia, że metody fraktalne stały się użytecznym narzędziem w teoretycznych i eksperymentalnych badaniach wielu dziedzin nauki, m. in. astrofizycznych, geologicznych, biologicznych, medycznych, fizycznych, gospodarczych oraz informatycznych [44-48].

Topografia powierzchni wielu rzeczywistych materiałów inżynierskich, w tym powłok CVD i PVD, wykazuje cechę samopodobieństwa [49-53], co pozwala zastosować do ich opisu metody analizy fraktalnej. Ponieważ powierzchnie rzeczywistych materiałów nigdy nie są idealnie "gładkie", więc po zastosowaniu odpowiednio dużego powiększenia ich fragmentów ujawniają się nierówności w postaci wgłębień lub wypukłości. Można zauważyć, że dla pewnych materiałów stopień tych nieregularności jest stały bez względu na skalę. Oznacza to, że jeśli analizowana powierzchnia jest gładka i regularna, to jej fragmenty po powiekszeniu zachowują tę cechę. W przypadku gdy powierzchnia jest nieregularna i chropowata, również jej powiększone fragmenty wyglądają tak samo. Dzieje się tak, gdyż ujawniają się dodatkowe szczegóły, które wcześniej nie były dostrzegalne. Geometria fraktalna jest narzędziem, które pozwala w sposób jakościowy i ilościowy scharakteryzować stopień nieregularności powierzchni, w przypadku gdy wielkość ta jest niezależna od skali. Podstawową wielkością fraktalna, która charakteryzuje stopień wypełnienia przestrzeni przez powierzchnie i opisuje jej kształt, jest powierzchniowy wymiar fraktalny D_s, Wymiar fraktalny D_s, będący liczbą rzeczywistą zawartą w przedziale [2,3), jest miarą nieregularności i stopnia złożoności kształtu powierzchni. Niska wartość wymiaru fraktalnego jest charakterystyczna dla powierzchni gładkich, natomiast wysoka – opisuje powierzchnie o złożonym i skomplikowanym kształcie.

Metody geometrii fraktalnej umożliwiają nie tylko wyznaczanie wymiaru fraktalnego analizowanych obiektów, ale również modelowanie powierzchni o dowolnie wybranej, zadanej wartości tego parametru [54]. W pracy [55] autor prezentowanego opracowania przedstawił trzy algorytmy, umożliwiające uzyskiwanie danych modelujących powierzchnie o ułamkowych wartościach wymiaru fraktalnego: dwie wersje algorytmu losowego przemieszczania środka (midpoint displacement method) [56, 57] oraz algorytm Falconera [54]. Na rysunku 6









przedstawiono przykłady wykresów powierzchni fraktalnych o różnych wartościach wymiaru fraktalnego ($D_s = 2,25$ oraz $D_s = 2,75$), wygenerowanych przy użyciu algorytmu losowego przemieszczania środka. Porównując te dwa zbiory, których rozmiary (szerokość i długość) są jednakowe, można zauważyć, że powierzchnia o niższej wartości wymiaru fraktalnego (rys. 6a) jest słabiej rozwinięta (mniejsze pole powierzchni) niż powierzchnia o jego wysokiej wartości (rys. 6b). Porównanie obu wykresów powierzchni pozwala zinterpretować znaczenie parametru D_s . Powierzchnie charakteryzujące się niską wartością D_s wykazują jednocześnie względnie małą amplitudę oraz częstotliwość nierówności, natomiast częstotliwość i amplituda nierówności występujących na powierzchniach o wyższej wartości D_s są większe. Powierzchnie o niskiej wartości D_s są jednorodne i gładkie, a kształty obiektów, których wymiar powierzchniowy jest wysoki, są bardziej nieregularne i złożone.

Dla powierzchni euklidesowych ("klasycznych") wymiar fraktalny D_s przyjmuje wartość całkowitą, równą 2, zgodną z intuicyjną wartością wymiaru. W przypadku obiektów o bardziej nieregularnych kształtach, składających się z drobnych fragmentów, które stają się "widoczne" dopiero po zastosowaniu odpowiedniego "powiększenia", wartość D_s wzrasta. Zestawy danych modelujących powierzchnie o zadanych wartościach wymiaru fraktalnego mogą zostać również wykorzystane do sprawdzenia poprawności metod wyznaczania wymiaru fraktalnego. Przeprowadzone analizy pozwalają skojarzyć wartość wymiaru fraktalnego z jedną z najczęściej stosowanych w inżynierii materiałowej wielkości do opisu topografii powierzchni analizowanych materiałów czyli z chropowatością. Zazwyczaj powierzchnie o niskiej chropowatości charakteryzowane są przez niską wartość wymiaru fraktalnego, natomiast



Rysunek 6. Przykłady wykresów powierzchni fraktalnych o różnych wartościach wymiaru fraktalnego a) $D_s = 2,25$ i b) $D_s = 2,75$ (wygenerowanych przy użyciu algorytmu losowego przemieszczania środka) [55]

wzrostowi chropowatości towarzyszy wzrost jego wartości. Jeżeli analizowany obiekt jest fraktalem, to zastosowanie wymiaru fraktalnego do charakterystyki topografii powłok ma zasadniczą przewagę nad tradycyjnymi wielkościami, określającymi chropowatość, ponieważ, w przeciwieństwie do nich, nie zależy on od wyboru zakresu pomiarowego. Chropowatość wyznaczana jest dla jednego zakresu pomiarowego i nie pozwala wnioskować na temat cech powierzchni próbki w innych zakresach pomiarowych. Powierzchnia o dużej chropowatości, określonej przykładowo przez wysoką wartość R_a, może zawierać duże ziarna, których ścianki obserwowane przy dużym powiększeniu okazują się gładkie, i w tak wybranym mniejszym zakresie pomiarowym przyjmują niską wartość Ra. Powierzchnia o niskiej chropowatości, określonej przez niską wartość R_a, która powinna być gładka, po zastosowaniu właściwego powiększenia może zawierać dużą liczbę drobnych ziaren i w mniejszym zakresie pomiarowym przyjmować wysoką wartość parametru R_a . Należy podkreślić, że, w przeciwieństwie do abstrakcyjnych, idealnych konstrukcji matematycznych, cecha samopodobieństwa dla powierzchni rzeczywistych występuje tylko w sensie statystycznym i w określonym przedziale wielkości. W szczególności nie należy zakładać, że powierzchnie powłok uzyskiwane w procesach CVD i PVD we wszystkich zakresach pomiarowych wykazują tę cechę. Z tego względu wyznaczanie wartości wymiaru fraktalnego powinno być poprzedzone określeniem zakresu, w którym stopień nieregularności badanych powierzchni jest niezależny od skali. Jeżeli powyższy warunek jest spełniony, geometria fraktalna staje się narzędziem, które umożliwia ilościowa charakterystyke rzeczywistych powierzchni, w tym powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD.

Praktycznie już w momencie powstania teorii fraktali B.B. Mandelbrot wskazał [58], że do opisu większości rzeczywistych obiektów (jako przykład wybrał rozkład złóż miedzi) zastosowanie formalizmu fraktalnego jest niewystarczające. Wynika to z faktu, że rzeczywiste obiekty nie są jednorodne i z tego powodu niemożliwe jest opisanie własności geometrycznych obiektów o nieregularnych kształtach za pomocą jednej liczby – wymiaru fraktalnego. Powierzchnie badanych materiałów inżynierskich zazwyczaj nie są idealnymi obiektami samopodobnymi, ponieważ cecha ta występuje jedynie lokalnie. Rozkład nieregularności zmienia się w zależności od wyboru fragmentu analizowanego obszaru próbki. W pewnych fragmentach powierzchnie mogą charakteryzować się dużą nieregularnością, podczas gdy w innych mogą wykazywać bardziej regularny kształt. Mandelbrot zaproponował, by uogólnić pojęcie zbioru fraktalnego i zastąpić je miarą multifraktalną. Miara multifraktalna umożliwia charakteryzowanie złożonych kształtów, w tym powierzchni, dla których wymiar wyznaczony w różnych obszarach przyjmuje różne wartości. Z tego powodu analiza multifraktalna jest







uzupełnieniem metody fraktalnej, umożliwiając scharakteryzowanie geometrycznych własności rzeczywistych powierzchni w pełniejszy i bardziej precyzyjny sposób [59, 60].

We współczesnej nauce geometria fraktalna i multifraktalna znalazła zastosowanie między innymi do badania nieregularności powierzchni i opisu jej kształtu. Fraktalne i multifraktalne własności powierzchni były dotychczas wyznaczane dla wielu materiałów, wśród których należy wymienić: materiały metalowe [61, 62] i ich stopy [63-66], materiały ceramiczne, polimerowe oraz amorficzne [67-72]. Koncepcja fraktali została wykorzystana do opisu morfologii powierzchni przełomów w przestrzeni 2D i 3D dla potrzeb stereologii [73]. W wyniku badań próbek amorficznych wykonanych ze stopów FeNiVSiB przedstawionych w [74] stwierdzono, że ich odporność na kruche pękanie jest proporcjonalna do wartości wymiaru fraktalnego topografii przełomu. W pracy [75] przedstawiono wyniki badań nad półprzewodnikową warstwą TiO₂, wykazując korelację pomiędzy wymiarem fraktalnym opisującym i charakteryzującym badane powierzchnie a ich zdolnościami absorpcji światła. Zastosowanie mikroskopii elektronowej umożliwia badania polimerowych materiałów kompozytowych wzmacnianych cząstkami mineralnymi. Analiza fraktalna przeprowadzona na podstawie uzyskanych rezultatów ułatwiła ilościowy opis rozproszenia cząstek mineralnych, dzięki zastosowaniu wskaźnika numerycznego powiązanego z szerokością widma multifraktalnego [76]. Posługując się analizą multifraktalną, podjęto próbę opisu zjawiska Portevin - Le Chatelier (PLC) [77]. Z krzywej odkształcenia określono prawdopodobieństwo wystąpienia nietrwałości plastycznej wewnątrz badanej struktury, a miara stopnia niejednorodności powierzchni materiału, w którym doszło do odkształcenia plastycznego, był wymiar fraktalny. W pracy [78] przedstawiono wyniki badań powierzchni materiałów przetapianych laserowo. Wykazano, że materiały przetapiane wiązką lasera o wyższej energii charakteryzują się większą niejednorodnością powierzchni, a na charakter opisującego ją widma multifraktalnego wpływa energia strumienia lasera. Analizę multifraktalną powłok złożonych Si/TiN/Pd osadzonych na podłożu ze stopu NiCuP metoda powlekania bezpradowego w zależności od czasu trwania tego procesu przedstawiono w pracy [79]. Otrzymane wyniki wskazują na korelację pomiędzy parametrami opisującymi widmo multifraktalne a zmianami niejednorodności powłoki w przypadku zwiększenia czasu procesu jej osadzania.

Geometria fraktalna i multifraktalna znajduje także szerokie zastosowanie w zakresie charakteryzowania i opisu morfologii powierzchni materiałów biomedycznych. Otrzymywanie implantów oraz pokryć powierzchni elementów wszczepianych do wnętrza organizmu ludzkiego lub przeznaczonych do długotrwałego kontaktu z nim (np. rozruszniki i sztuczne zastawki serca, cewniki, dreny, nici chirurgiczne) jest obecnie bardzo intensywnie rozwijającym się kierunkiem badań naukowych. Do najczęściej stosowanych biomateriałów zalicza się polimery, materiały ceramiczne oraz niektóre metale i ich stopy. Do obrazowania ich powierzchni, w zależności od rozmiaru badanych obszarów, wykorzystuje się mikroskopie optyczną, konfokalną, oddziaływań miedzyatomowych, skaningowa lub transmisyjna, a do oceny otrzymywanych wyników stosowane są głównie metody automatycznej analizy obrazu, w tym również analizy fraktalnej [80-82]. W przypadku materiałów biomedycznych, wykorzystywanych jako implanty, niezwykle istotną role odgrywa topografia ich powierzchni. Wykorzystanie analizy fraktalnej umożliwia w tym obszarze wyznaczanie ilościowych parametrów opisujących amplitudę nierówności występujących na powierzchni oraz stopień ich uporządkowania. Komplementarne podejście, uwzględniające obok pomiarów chropowatości również wyznaczanie wymiaru fraktalnego, zostało praktycznie wykorzystane do optymalizacji procesu otrzymywania materiałów o pożądanych własnościach powierzchni [83, 84]. W obszarze badań materiałów ceramicznych, wykorzystywanych w medycynie, wysiłki badaczy skupione sa na opracowywaniu metod, umożliwiajacych ilościowa ocene porowatości stosowanych materiałów. Wyniki prowadzonych badań [85] wskazują, że wymiar fraktalny jest proporcjonalny do porowatości materiałów ceramicznych oraz że istnieje korelacja pomiędzy jego wartościa oraz udziałem wody, która może być wchłonieta przez materiał. Wykazano, że w przypadku materiałów ceramicznych, stosowanych w dentystyce, istnieje zależność pomiędzy twardościa i wymiarem fraktalnym [86] oraz ponadto wykorzystano geometrie fraktalna do monitorowania zmian morfologii powierzchni implantów dentystycznych, charakteryzując z jej wykorzystaniem zużycie analizowanych biomateriałów [87]. Ponadto, geometria fraktalna i multifraktalna wykorzystywana jest powszechnie do analizy obrazów medycznych (ECG, EEG, USG, prześwietleń, badań mammograficznych itp.) [88]. Geometria fraktalna jest także wykorzystywana komercyjnie np. przy produkcji filmowych efektów specjalnych, do kodowania i kompresji obrazów oraz przy tworzeniu skomplikowanych obrazów fraktali (rys. 7a i 5b) [89, 90].



Rysunek 7. a), b) Komputerowo wygenerowane obiekty fraktalne [90]









2.3 Teza, cel i zakres pracy

Przeprowadzone badania własne oraz studium literaturowe wskazują na fakt, że zarówno rodzaj i warunki procesu, rodzaj materiału podłoża, jak i skład chemiczny nanoszonych powłok decydują o strukturze, a co za tym idzie topografii powierzchni powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD, które z kolei decydują o ich własnościach mechanicznych, wytrzymałościowych oraz odporności na zużycie. Potwierdzają to zwłaszcza prace Thorntona [36], Messnera [37] oraz Mowczana i Demcziszyna [38], przedstawiające modele stref strukturalnych powłok i będące najczęściej cytowanymi pozycjami w bardzo licznych opracowaniach, dotyczących warstw uzyskiwanych w procesach PVD i CVD. Potwierdzenie, a następnie wyjaśnienie wspomnianych zależności ma nie tylko istotne znaczenie poznawcze, ale w krótkim czasie może znaleźć zastosowanie praktyczne, dające możliwość prognozowania własności powłok na podstawie oceny kształtu topografii ich powierzchni. Sformułowano więc następującą tezę pracy:

Analiza kształtu topografii powierzchni powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD umożliwia prognozowanie ich własności mechanicznych i eksploatacyjnych.

W inżynierii materiałowej duże znaczenie praktyczne odgrywa precyzyjny opis powierzchni powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD, jednak ze względu na brak odpowiedniego narzędzia, dającego możliwość ilościowego scharakteryzowania złożonych kształtów badanych powierzchni, dotychczas nie zwrócono należytej uwagi na to zagadnienie. Zdaniem autora geometria fraktalna może stanowić wartościowe uzupełnienie stosowanych dotychczas metod. Przykładowo, zastosowanie wymiaru fraktalnego do charakterystyki topografii powłok ma zasadniczą przewagę nad tradycyjnymi wielkościami, określającymi chropowatość, ponieważ, w przeciwieństwie do nich, nie zależy on od wyboru zakresu pomiarowego, natomiast analiza multifraktalna stanowi rozszerzenie metody fraktalnej, umożliwiając w precyzyjny sposób scharakteryzowanie geometrycznych własności rzeczywistych powierzchni, dla których wymiar wyznaczony w różnych obszarach przyjmuje różne wartości.

W związku z tym za cel prezentowanej pracy przyjęto opracowanie metodyki, dającej możliwość prognozowania własności powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych na podstawie wielkości fraktalnych, opisujących ich powierzchnię. W ramach zrealizowanej pracy przeprowadzono badania oraz analizy, obejmujące:

- określenie wpływu rodzaju procesu i warunków nanoszenia na strukturę i kształt topografii powierzchni oraz własności mechaniczne i eksploatacyjne uzyskanych powłok,
- opracowanie metodyki charakterystyki i precyzyjnego opisu topografii powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych z wykorzystaniem geometrii fraktalnej i multifraktalnej na podstawie obrazów uzyskiwanych za pomocą mikroskopu sił atomowych,
- ustalenie korelacji pomiędzy wielkościami fraktalnymi charakteryzującymi analizowane powierzchnie powłok PVD i CVD a ich własnościami mechanicznymi i eksploatacyjnymi.

3. Materiał do badań i metodyka badań

3.1. Materiał do badań

Badania wykonano na:

- płytkach wieloostrzowych z ceramiki azotkowej Si₃N₄,
- płytkach wieloostrzowych z tlenkowej ceramiki narzędziowej Al₂O₃+ZrO₂,
- płytkach wieloostrzowych z tlenkowej ceramiki narzędziowej Al₂O₃+TiC,
- płytkach wieloostrzowych z tlenkowej ceramiki narzędziowej Al₂O₃+SiC,
- płytkach wieloostrzowych z cermetali narzędziowych TiCN+TiC+TaC+Co+Ni (T130A),
- płytkach wieloostrzowych z cermetali narzędziowych TiCN+TiC+WC+TaC+Co+Ni (CM),

• próbkach ze spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8 obrobionych cieplnie niepokrytych oraz pokrytych w procesach PVD i CVD jedno- i wielowarstwowymi powłokami odpornymi na ścieranie. Badane ceramiczne materiały narzędziowe pokryto jedno- i wielowarstwowymi powłokami w procesie katodowego odparowania łukowego PVD (rys. 8) oraz w wysokotemperaturowym procesie CVD.



Rysunek 8. Schemat stanowiska do nanoszenia powłok metodą odparowania w łuku elektrycznym CAE (Cathodic Arc Evaporation)

Badane spiekane stale szybkotnące obrobiono cieplnie w piecach kąpielowych solnych z austenityzowaniem w 1180°C oraz trzykrotnym odpuszczaniem w 540°C. Po obróbce cieplnej stal uzyskuje twardość 67-68 HRC. Na powierzchni próbek stalowych w magnetronowym procesie PVD (rys. 9) wytworzono powłoki Ti+(Ti,Al)N, Ti+(Ti,Al)(C_xN_{1-x}) uzyskane przy różnych stężeniach N₂ i CH₄ w komorze pieca próżniowego oraz Ti+(Ti,Al)C w 460, 500 i 540°C. Charakterystykę badanych materiałów przedstawiono na rysunku 10 oraz zestawiono w tablicy 1.



Rysunek 9. Schemat stanowiska do nanoszenia powłok metodą magnetronową (1 – układ do pomiaru próżni, 2 – komora próżniowa, 3 – komora pieca, 4 – piec próżniowy, 5 – magnetron, 6 – tarcza magnetronu, 7 – próbka, 8 – termopara)



Rysunek 10. Klasyfikacja badanych materiałów

25

UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO

L.P.	Materiał podłoża	Typ powłoki	Rodzaj procesu	Temperatura procesu, °C
1	Si ₃ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃	CVD wysokotemperaturowy	1000
2	Si ₃ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃ +TiN	CVD wysokotemperaturowy	1000
3	Si ₃ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃ +TiN+Al ₂ O ₃ +TiN	CVD wysokotemperaturowy	1000
4	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ +TiN	CVD wysokotemperaturowy	1000
5	Si ₃ N ₄	TiC+TiN	CVD wysokotemperaturowy	1000
6	Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+TiN	CVD wysokotemperaturowy	1000
7	Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+Al ₂ O ₃ +TiN	CVD wysokotemperaturowy	1000
8	Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+Al ₂ O ₃	CVD wysokotemperaturowy	1000
9	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+Al ₂ O ₃	CVD wysokotemperaturowy	1000
10	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+Al ₂ O ₃	CVD wysokotemperaturowy	1000
11	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+Al ₂ O ₃	CVD wysokotemperaturowy	1000
12	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N	PVD magnetronowy (100%N2)	460
13	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N	PVD magnetronowy (100%N2)	500
14	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N	PVD magnetronowy (100%N2)	540
15	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	PVD magnetronowy (75%N2:25%CH4)	460
16	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	PVD magnetronowy (75%N2:25%CH4)	500
17	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	PVD magnetronowy (75%N2:25%CH4)	540
18	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	PVD magnetronowy (50%N2:50%CH4)	460
19	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	PVD magnetronowy (50%N ₂ :50%CH ₄)	500
20	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	PVD magnetronowy (50%N2:50%CH4)	540
21	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	PVD magnetronowy (25%N2:75%CH4)	460
22	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	PVD magnetronowy (25%N ₂ :75%CH ₄)	500
23	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	PVD magnetronowy (25%N ₂ :75%CH ₄)	540
24	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)C	PVD magnetronowy (100%CH ₄)	460
25	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)C	PVD magnetronowy (100%CH4)	500
26	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)C	PVD magnetronowy (100%CH4)	540
27	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+(Ti,Al,Si)N	PVD łukowy	550
28	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+(Ti,Al,Si)N	PVD łukowy	550
29	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+(Ti,Al,Si)N	PVD łukowy	550
30	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN	PVD _{łukowy}	550
31	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN	PVD _{łukowy}	550
32	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN	PVD łukowy	550
33	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN	PVD łukowy	550
34	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN	PVD łukowy	550
35	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN	PVD łukowy	550
36	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	(Ti,Al)N	PVD łukowy	550
37	Al ₂ O ₃ +TiC	(Ti,Al)N	PVD łukowy	550
38	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	(Ti,Al)N	PVD lukowy	550
39	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	PVD lukowy	550
40	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	PVD łukowy	550
41	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	PVD łukowy	550
43	Cermetal T130A	TiN+(Ti,Al,Si)N	PVD lukowy	550
44	Cermetal CM	TiN+(Ti,Al,Si)N	PVD łukowy	550

Tablica 1. Charakterystyka badanych powłok uzyskanych w procesach PVD i CVD







3.2. Metodyka badań

Strukturę wytworzonych powłok obserwowano na przełomach poprzecznych w wysokorozdzielczym elektronowym mikroskopie skaningowym SUPRA 35 firmy ZEISS, wyposażonym w system analizy składu chemicznego EDS. Do tworzenia obrazów SEM zastosowano detektor boczny (SE) oraz wewnątrzsoczewkowy (InLens), wykorzystując detekcję elektronów wtórnych (secondary electrons) przy napięciu przyspieszającym w zakresie 1-20 kV i maksymalnym powiększeniu 35 000x.

Próbki ceramiczne przygotowano nacinając karby tarczą diamentową na urządzeniu firmy Struers, natomiast próbki stalowe nacinano na przecinarce elektroiskrowej, a następnie oziębiano je w ciekłym azocie i łamano. Ponadto, skład chemiczny powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD określono w spektrometrze wyładowania jarzeniowego GDS-750 QDP firmy Leco Instruments.

Badania topografii powierzchni materiału podłoży oraz wytworzonych powłok przeprowadzono w wymienionym skaningowym mikroskopie elektronowym oraz z wykorzystaniem metody mikroskopii oddziaływań międzyatomowych (AFM) w urządzeniu Nanoscope E firmy Digital Instruments (rys. 11). Dla każdej z analizowanych powierzchni przeprowadzono sześć pomiarów przy zakresie skanowania wynoszącym 5 μm.



Rysunek 11. Schemat ideowy mikroskopu oddziaływań międzyatomowych AFM [8]

Badania rentgenowskie analizowanych materiałów przeprowadzono na aparacie X'Pert PRO firmy Panalytical stosując filtrowane promieniowanie lampy o anodzie kobaltowej. Rentgenowską jakościową analizę fazową badanych materiałów przeprowadzono w układzie Bragg-Brentano z wykorzystaniem detektora paskowego Xcelerator oraz w geometrii stałego kąta padania (SKP) wiązki pierwotnej z wykorzystaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym.

W celu określenia rozkładu normalnych do wybranej płaszczyzny oraz wyznaczenia FRO (funkcji rozkładu orientacji) powłok uzyskanych w procesach PVD oraz wysokotemperaturowym CVD, zmierzono nie mniej niż 3 figury biegunowe dla każdej analizowanej powłoki metodą odbiciową z wykorzystaniem koła Eulera o średnicy 187 mm w zakresie kątów nachylenia próbek od zera do 75°. Analizę FRO badanych materiałów przeprowadzono za pomoca procedur dostępnych w programie LaboTex 3.0 z zastosowaniem dyskretnej metody ADC, korzystającej z operatora iteracyjnego. Metoda pozwala obliczyć FRO ze zmierzonych figur biegunowych wraz z korekcją zaburzeń (tzw. korekcją duchów) [39].



Rysunek 12. Liniowa zależność w klasycznej metodzie sin²ψ ważna dla założeń jednorodnego i płaskiego stanu naprężeń; punkty 1, 2, 3 odpowiadają pomiarom wartości odległości międzypłaszczyznowej w odpowiednio zorientowanych ziarnach mikrostruktury w różnych kierunkach pod kątem ψ [91]







Pomiary naprężeń analizowanych powłok wykonano techniką $\sin^2 \psi$ i/lub g- $\sin^2 \psi$ w zależności od własności badanych próbek, opierając się na firmowym programie X'Pert Stress Plus, który zawiera w formie bazy danych niezbędne do obliczeń wartości stałych materiałowych [92].

W metodzie sin² ψ (rys. 12) opartej na efekcie przesunięcia linii dyfrakcyjnych dla różnych kątów ψ występujących w warunkach naprężenia materiałów o strukturze krystalicznej wykorzystano krzemowy detektor paskowy po stronie wiązki ugiętej. Kąty nachylenia próbek ψ względem wiązki pierwotnej zmieniano w zakresie 0° ÷ 75°. Ponadto, pomiary naprężeń wykonano techniką dyfrakcji przy stałym kącie padania (rys. 13) z zastosowaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym [33, 93].



Rysunek 13. Układ goniometru do rejestracji obrazu dyfrakcyjnego w geometrii stałego kąta padania [33]

Dobór kąta padania wiązki pierwotnej ($\alpha_x = 0,5^\circ$; 1°; 2°; 3°; 5°; 7°) uzależniony był głównie od liniowego współczynnika absorpcji i kombinacji zastosowanych warstw, a efektywną głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego g oszacowano na podstawie zależności:

$$g = \left(\frac{\mu}{\sin\mu} + \frac{\mu}{\sin(2\theta_{\{hkl\}} - \alpha_x)}\right)^{-1}$$
(1)

gdzie:

- μ liniowy współczynnik absorpcji promieniowania rentgenowskiego,
- α_x kąt padania wiązki pierwotnej.

Badania mikrotwardości wytworzonych powłok oraz twardości podłoży przeprowadzono na ultramikrotwardościomierzu DUH 202 firmy Shimadzu wykorzystując metodę Vickersa przy obciążeniu 0,05 N dla powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD oraz 0,07 N dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD i wysokotemperaturowym CVD. Precyzyjny układ pomiarowy pozwala rejestrować głębokość tworzonego odcisku podczas obciążania, a także podczas odciążania wgłębnika. Zastosowane obciążenie dobierano tak, aby głębokość odcisku była mniejsza niż 1/10 grubości wytworzonych powłok, co eliminuje w dużym stopniu wpływ podłoża na uzyskane wyniki pomiarów [34].

Oceny przyczepności powłok do materiału podłoża dokonano metodą zarysowania [35] na urządzeniu Revetest firmy CSEM (rys. 14). W metodzie tej diamentowy wgłębnik przemieszcza się po badanej powierzchni ze stałą prędkością przy ciągle wzrastającej sile obciążenia. Najmniejszą siłę, przy której następuje uszkodzenie powłoki, zwaną obciążeniem krytycznym L_c, określono na podstawie wartości wzrostu emisji akustycznej zarejestrowanej w czasie pomiaru, a powstającej na styku wgłębnik-badana próbka. Badania wykonano przy następujących parametrach:

- zakres siły nacisku 0-200 N,
- szybkość wzrastającej siły nacisku (dL/dt) 100 N/min,
- prędkość przesuwu penetratora (dx/dt) 10 mm/min,
- czułość detektora emisji akustycznej 1,2.



Rysunek 14. Schemat ideowy stanowiska do pomiaru przyczepności twardych powłok (1 – napęd wywolujący siłę nacisku, 2 – detektor emisji akustycznej, 3 – penetrator, 4 – próbka, 5 – napęd posuwu próbki, 6 – dźwignia docisku) [35]







Badania chropowatości wytworzonych powłok oraz powierzchni podłoży wykonano na profilometrze Stronic3+ firmy Taylor-Hobson. Za wielkość opisującą chropowatość powierzchni przyjęto parametr R_a, zgodnie z PN-EN ISO 4287.

Trwałość płytek bez powłok oraz z naniesionymi powłokami w wysokotemperaturowym procesie CVD i łukowym procesie PVD określono na podstawie technologicznych prób skrawania w temperaturze pokojowej. Testy skrawności badanych materiałów wykonano jako próbę ciągłego toczenia na tokarce PDF D180 bez użycia cieczy chłodząco-smarujących. Materiałem poddanym skrawaniu było żeliwo szare EN-GJL-250 o twardości ok. 215 HBW. W badaniach skrawności przyjęto następujące parametry:

- posuw f = 0,2 mm/obr,
- głębokość toczenia a_p = 2 mm,
- prędkość skrawania v_c = 400 m/min.

Trwałość płytek określono na podstawie pomiarów szerokości pasma zużycia na powierzchni przyłożenia, mierząc średnią szerokość pasma zużycia VB po skrawaniu w określonym czasie (rys. 15). Próby skrawania przerywano, gdy wartość VB przekroczyła założone kryterium (VB = 0,3 mm) zarówno dla narzędzi niepokrytych, jak i z naniesionymi powłokami.

Pomiarów VB z dokładnością do 0,01 mm dokonano z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego Carl Zeiss Jena.



Rysunek 15. Kryterium VB zużycia głównej krawędzi skrawającej zastosowane do oceny okresu trwałości płytek

Klasyfikację własności użytkowych powłok PVD naniesionych na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8 określono w teście erozyjnym na urządzeniu strumieniowo powietrznym typu Falex Air Jet Eroder firmy Falex Corporation, w którym proszkowy erodent wydobywający się z dyszy przy zadanym ciśnieniu uderza o powierzchnię badanej próbki ustawionej pod ustalonym kątem względem dyszy. Obserwacje mikroskopowe uzyskanych uszkodzeń przeprowadzono w mikroskopie świetlnym Axiovert 405, wykorzystując zróżnicowanie zabarwienia materiału podłoża i powłoki oraz dodatkowo w mikroskopie skaningowym, gdzie wykonano mikroanalizę rentgenowską. Biorąc pod uwagę, że analizowane powłoki wykazują różną grubość uzależnioną od parametrów naparowania, w pracy przedstawiono czas, po którym następuje usunięcie warstwy o grubości 1 μm.

Wyznaczenie wymiaru fraktalnego oraz analizę multifraktalną badanych materiałów przeprowadzono na podstawie pomiarów otrzymanych przy użyciu mikroskopu AFM, opierając się na skalowaniu metodą pokryciową [60]. W trakcie analizy wykonywano N_s =512x512 pomiarów wysokości próbki h_i , gdzie pierwsza liczba określa liczbę linii skanowania, natomiast druga jest liczbą punktów pomiarowych w każdej z nich. Odległość między liniami i punktami pomiarowymi jest stała i jednakowa.

Przeprowadzone pomiary z wykorzystaniem mikroskopu oddziaływań międzyatomowych AFM firmy Digital Instruments umożliwiły ponadto wyznaczenie wielkości określonej przez autora jako R_{2D} i charakteryzującej chropowatość analizowanej powierzchni próbki. Chropowatość R_{2D} wyznaczano w dwóch etapach. W pierwszym każdy zestaw wyników pomiarów wysokości próbki h_i aproksymowano płaszczyzną regresji H(x,y), dla której suma kwadratów odległości od danych eksperymentalnych jest minimalna, a następnie określono wartość parametru chropowatości R_{2D} analizowanej powierzchni próbki na podstawie zależności:

$$R_{2D} = \left[\frac{\sum_{i} (h_{i} - H_{i})^{2}}{N_{s}}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2)

gdzie:

N_s – liczba punktów pomiarowych,

h_i – wysokość próbki w i-tym punkcie,

 $H_i - wartość funkcji H w punkcie (x_i, y_i).$







Zastosowanie opisanej procedury wyeliminowało wpływ pochylenia (błędu wypoziomowania) próbki na uzyskaną wartość obliczanej wielkości.

Do weryfikacji istotności przedstawionych w dalszej części pracy współczynników korelacji liniowej uzyskanych wielkości mechanicznych, eksploatacyjnych i fraktalnych zastosowano statystykę t podlegającą rozkładowi Studenta z liczbą stopni swobody równą n – 2, gdzie n jest liczbą pomiarów uwzględnionych w obliczeniach. Analizy wykonano na poziomie istotności α_{stat} =0,05. Empiryczna wartość statystyki testowej t była wyznaczana zgodnie ze wzorem:

$$t = \frac{r}{\sqrt{1 - r^2}} \sqrt{n - 2} \tag{3}$$

gdzie r jest empirycznym współczynnikiem korelacji (współczynnikiem korelacji Pearsona). Symbolem t_{kryt} oznaczono wartość krytyczną odczytaną z tablic rozkładu statystyki testowej. Decyzję o ewentualnym odrzuceniu hipotezy zerowej (braku korelacji) podejmowano na podstawie wyniku porównania empirycznej wartości statystyki testowej z wartością krytyczną odczytaną z tablic rozkładu statystyki testowej. Jeżeli $|t| > t_{kryt}$, to hipoteza zerowa o braku korelacji była odrzucana jako statystycznie mało prawdopodobna i przyjmowano hipotezę alternatywną o istotności korelacji [94].

4. Wyniki badań oraz ich dyskusja

4.1. Struktura, skład chemiczny oraz fazowy badanych powłok

Wykonane badania metalograficzne pozwalają stwierdzić, że badane tlenkowe ceramiczne materiały narzędziowe na bazie Al₂O₃, narzędziowa ceramika azotkowa Si₃N₄ oraz cermetale narzędziowe charakteryzują się zwartą strukturą. W wyniku badań faktograficznych, wykonanych w elektronowym mikroskopie skaningowym, analizowanych pokryć CVD i PVD stwierdzono, że naniesione powłoki wykazują jedno-, dwu- lub wielowarstwową strukturę w zależności do zastosowanego systemu warstw, a poszczególne warstwy są równomiernie nałożone i szczelnie przylegają do siebie oraz do materiału podłoża. Struktura poszczególnych warstw uzależniona jest od materiału podłoża oraz rodzaju i warunków procesu. W przypadku powłok Ti+(Ti,Al)N, Ti+(Ti,Al)(C_xN_{1-x}), uzyskanych przy różnych udziałach N₂ i CH₄ w komorze pieca próżniowego, oraz Ti+(Ti,Al)C, naniesionych w magnetronowym procesie PVD, struktura kolumnowa faz ze wzrostem stężenia węgla w powłokach staje się bardziej zwarta i trudniej zaobserwować wyraźny rozdział pomiędzy kolumnami, natomiast powłoki o wysokim stężeniu węgla (>20% atomowo) charakteryzują się strukturą o charakterze szklistym (rvs. 24, 25). W powłokach uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD oraz łukowym PVD również wyraźnie widoczna jest struktura kolumnowa poszczególnych warstw, gdy powłokę tworzą takie fazy, jak TiN, Ti(C,N) oraz (Ti,Al)N.

Chropowatość powłok (określona przez R_a) naniesionych na spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8 w magnetronowym procesie PVD jest zdecydowanie niższa niż w przypadku powłok uzyskanych techniką CVD oraz w łukowym procesie PVD (tabl. 6,7). Tak niską wartość chropowatości określoną przez R_a należy wiązać z topografią powierzchni powłok, a wynika ona z zastosowanego procesu nanoszenia. Na powłokach uzyskanych w magnetronowym procesie PVD stwierdzono występowanie jedynie pojedynczych mikrocząstek w kształcie kropel, o rozmiarach od kilku dziesiątych do 0,5 µm (rys. 24, 25), podczas gdy są one liczniejsze w pozostałych obu procesach (rys. 20, 23), gdy warstwą zewnętrzną nie jest $Al_2O_3 - w$ tych przypadkach na powierzchni powłok stwierdzono występowanie cząstek w kształcie wielościanów, charakterystycznych dla tego typu warstwy (rys. 16, 22). Badania składu chemicznego mikrocząstek w kształcie kropel przy użyciu









spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS wskazują, że we wnętrzu mikrocząstek przeważa tytan, co sugeruje, że są to krople ciekłego metalu, krzepnące na powierzchni podłoża. Obserwacje topografii powierzchni analizowanych powłok z wykorzystaniem metod mikroskopii skaningowej wykazują, że obserwowane na powierzchni charakterystyczne zakończenia kolumn tworzących odpowiednie powłoki mają kształt odwróconych piramid, stożków, wielościanów lub kraterów. Na podstawie obserwacji uzyskanych obrazów topografii analizowanych powierzchni trudno jest jednak jednoznacznie wskazać różnice pomiędzy poszczególnymi powłokami (rys. 16-24).



Rysunek 16. a) Powierzchnia przełomu powłoki TiN+Al₂O₃ uzyskanej na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄ w wysokotemperaturowym procesie CVD oraz b) odpowiadający jej obraz topografii powierzchni (detektor SE)



Rysunek 17. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z mikroobszaru odpowiednio 1 i 2, zgodnie z rys. 16a



Rysunek 18. a) Powierzchnia przełomu powłoki (Ti,Al)N uzyskanej na podłożu z ceramiki narzędziowej Al₂O₃+SiC w łukowym procesie PVD oraz b) odpowiadający jej obraz topografii powierzchni (detektor SE)



Rysunek 19. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z mikroobszaru odpowiednio 1 i 2 zgodnie z rys. 18a



Rysunek 20. a) Powierzchnia przełomu powłoki Ti(C,N)+TiN uzyskanej na podłożu z ceramiki azotkowej Si_3N_4 w wysokotemperaturowym procesie CVD (detektor InLens) oraz b) odpowiadający jej obraz topografii powierzchni (detektor SE)



Rysunek 21. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z mikroobszaru odpowiednio 1 i 2, zgodnie z rys. 20a



Rysunek 22. a) Przełom powłoki TiN+Al₂O₃ uzyskanej na podłożu z ceramiki narzędziowej Al₂O₃+SiC w wysokotemperaturowym procesie CVD oraz b) odpowiadający jej obraz topografii powierzchni (detektor SE)



Rysunek 23. a) Przełom powłoki TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN uzyskanej na podłożu z ceramiki narzędziowej Al₂O₃+ SiC w łukowym procesie PVD oraz b) odpowiadający jej obraz topografii powierzchni (detektor SE)



Rysunek 24. a) Przełom powłoki (Ti,Al)N uzyskanej w magnetronowym procesie PVD (detektor InLens) oraz b) odpowiadający jej obraz topografii powierzchni (detektor SE) – temperatura procesu 500°C



Rysunek 25. a) Przełom powłoki (Ti,Al)C uzyskanej w magnetronowym procesie PVD oraz b) odpowiadający jej obraz topografii powierzchni (temperatura procesu 500°C, detektor SE)

Badania składu chemicznego powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD wykonane metodą wyładowania optycznego spektroskopii emisyjnej potwierdzają obecność tytanu, azotu, węgla oraz aluminium, a ilościowy skład pierwiastków (tabl. 2) tworzących powłokę określono na głębokości 1 µm na podstawie przekroju profili analizowanych powłok (rys. 26) sporządzonych w trakcie badania. Badania składu chemicznego powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD oraz wysokotemperaturowym CVD wykonane z wykorzystaniem systemu EDS (rys. 17, 19, 21) potwierdzają występowanie odpowiednich pierwiastków we wszystkich analizowanych warstwach, przy czym ze względu na małą grubość naniesionych


Rysunek 26. Zmiany stężenia składników powłok: a) Ti+(Ti,Al)N oraz b) Ti+(Ti,Al)C uzyskanych w 500°C oraz materiału podłoża (magnetronowy proces PVD)

warstw i charakterystykę padającej wiązki, w niektórych przypadkach zastosowana metoda pozwala na średni pomiar energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla dwóch lub więcej warstw badanej powłoki.

Zastosowana metoda rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej przeprowadzona w geometrii Bragga-Brentano potwierdza występowanie odpowiednich faz w badanych podłożach oraz materiałach powłoki. Niektóre ze zidentyfikowanych refleksów na analizowanych dyfraktogramach są przesunięte w kierunku niższych lub wyższych kątów odbicia oraz ich intensywność odbiega od wartości podanych w kartotekach JCPDS,

Typ powłoki (atmosfora piece)	Temperatura procesu,	Atomowe stężenie pierwiastków, [%]				
(atmosfer a pieca)	[°C]	Ti	Ν	С	Al	
	460	48	42	-	9	
$(100\%N_{2})$	500	44	51	-	5	
(10070112)	540	43	51	-	3	
Ti+(Ti,Al)(C,N) (75%N ₂ :25%CH ₄)	460	59	28	4	8	
	500	60	28	4	7	
	540	58	31	4	4	
	460	58	24	11	6	
$(50\%N_2;50\%CH_4)$	500	67	15	10	7	
(50/01(2.50/00114))	540	63	19	11	6	
Ti+(Ti,Al)(C,N) (25%N ₂ :75%CH ₄)	460	62	10	21	6	
	500	60	10	23	6	
	540	59	11	25	6	
Ti+(Ti,Al)C (100%CH ₄)	460	58	-	32	8	
	500	57	-	34	8	
	540	55	-	36	8	

 Tablica 2. Wyniki analizy składu chemicznego powłok uzyskanych w magnetronowym procesie

 PVD na spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8

co może wskazywać na występowanie tekstury oraz ściskających lub rozciągających naprężeń wewnętrznych w badanych powłokach – fakt często spotykany w powłokach nanoszonych techniką PVD i CVD [20, 95].

Ze względu na nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki/powłok oraz ich intensywność, utrudniającą czasami analizę otrzymanych wyników, oraz w celu uzyskania dokładniejszej informacji z kolejnych warstw analizowanych materiałów zastosowano dodatkowo technikę dyfrakcji przy stałym kącie padania (SKP) pierwotnej wiązki rentgenowskiej z wykorzystaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym. Dzięki możliwości rejestracji dyfraktogramów przy niskich kątach padania wiązki pierwotnej na powierzchnię próbki, istnieje możliwość otrzymywania linii dyfrakcyjnych od cienkich warstw w wyniku zwiększenia objętości materiału biorącego udział w dyfrakcji oraz uzyskiwania informacji o zmieniającym się składzie fazowym na różnej głębokości badanego materiału – nieprzekraczającej głębokości wnikania wiązki promieni przy ich prostopadłym padaniu na próbkę [96]. Wykonane przy takich założeniach badania potwierdzają odpowiednią kolejność warstw (rys. 27-29) w analizowanych powłokach.



Rysunek 27. Schemat ułożenia warstw w powłoce TiN+Al₂O₃ uzyskanej w wysokotemperaturowym procesie CVD na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄ oraz obszary objęte dyfrakcją w zależności od zastosowanej geometrii pomiaru: a) geometria Bragga-Brentano, b) geometria stałego kąta padania $\alpha_x = 3^\circ$, c) geometria stałego kąta padania $\alpha_x = 1^\circ$









Rysunek 28. Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane w geometrii Bragg-Brentano a) ceramiki azotkowej oraz b) powłoki TiN+ Al_2O_3 otrzymanej w wysokotemperaturowym procesie CVD na podłożu z Si $_3N_4$



Rysunek 29. Dyfraktogramy rentgenowskie powłoki TiN+Al₂O₃ otrzymanej w wysokotemperaturowym procesie CVD na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄ uzyskane w geometrii stałego kąta padania: a) kąt wiązki pierwotnej $\alpha_x = 3^\circ$, b) kąt wiązki pierwotnej $\alpha_x = 1^\circ$









Analize tekstury badanych powłok przeprowadzono metoda odbiciowa. Koncentryczny rozkład intensywności figur biegunowych, zmieniający się wzdłuż promienia tych figur, wskazuje na obecność składowej osiowej tekstury powłok uzyskanych w łukowym oraz magnetronowym procesie PVD. Obszary wzrostu intensywności na zarejestrowanych figurach, niezależnie od warunków uzyskania powłok w magnetronowym procesie PVD, odpowiadają obecności włókien <110> o kierunku zbliżonym do kierunku prostopadłego wzgledem płaszczyzny próbki. W zależności od parametrów otrzymania powłoki kierunek włókien <110> jest odchylony od normalnej do powierzchni powłok od 1 do 4°, a odchylenie wyróżnionej osi uzależnione jest od atmosfery pieca próżniowego oraz temperatury procesu i zmniejsza się ze wzrostem napięcia prądu zasilającego w trakcie procesu ich nanoszenia. Obraz tekstury przykładowej powłoki uzyskanej w magnetronowym procesie PVD przedstawiono w postaci figur biegunowych eksperymentalnych oznaczonych jako CPF, kompletnych figur biegunowych obliczonych z FRO oznaczonych jako RPF, figur biegunowych wyznaczonych z FRO po transformacji oznaczonych jako APF (rys. 30) oraz FRO przed i po transformacji (rys. 31). Obliczenia udziałów objętościowych składowych tekstury przeprowadzono wykorzystując całkowanie tych składowych w przestrzeni FRO poddanej transformacji. W obliczeniach udziałów objętościowych zidentyfikowanych składowych tekstury uwzględniono rozmycie kątowe ($\Delta \Phi$, $\Delta \phi_1$, $\Delta \phi_2$), które mieściło się w zakresie 10-15°. Uzyskane wyniki obliczeń udziałów zidentyfikowanej składowej, w zależności od warunków uzyskania powłok, przedstawiono w tablicy 3. Można sądzić, że w przypadku analizowanych powłok preferowaną orientacją powinna być <111>, gdyż jest to płaszczyzna o najgęstszym ułożeniu atomów i ona powinna być prostopadła do strumienia plazmy. Wprowadzenie dodatkowego źródła energii, którym w analizowanym przypadku był piec próżniowy, powoduje nachylenie orientacji <111> do osi magnetronu, czego efektem jest obserwowana tekstura <110> analizowanych powłok, a jej nasilenie w głównej mierze uzależnione jest od składu atmosfery roboczej i warunków uzyskania powłok. W celu określenia, czy wyróżniona orientacja w analizowanych powłokach uzyskanych w magnetronowym procesie PVD nie jest dziedziczona, zmierzono figury biegunowe materiału podłoża i tytanowej warstwy pośredniej. Na podstawie analizy figur biegunowych oraz FRO stwierdzono, że rozkład orientacji krystalitów w materiale podłoża oraz w warstwie pośredniej jest bardzo bliski rozkładowi równoprawdopodobnemu,



Rysunek 30. Figury biegunowe (111), (200) i (220) powłoki (Ti,Al)N uzyskanej w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8 w 540°C: a) eksperymentalne, b) obliczone z FRO, c) obliczone z FRO po transformacji













Rysunek 31. Funkcja rozkładu orientacji powłoki (Ti,Al)N uzyskanej w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8 w 540°C: a) przekrój po φ₂ (dla kolejnych wartości φ₂: 0, 5, 10...90°), b) widok 3D FRO, c) widok 3D FRO po transformacji

Typ powłoki	Temperatura procesu [°C]	Atmosfera pieca próżniowego	U magnetronu [V]	I magnetronu [A]	Udział objętościowy składowej <110> w obszarach objętych dyfrakcją [%]	Odchylenie wyróżnionej osi od normalnej do powierzchni [°]		
Ti+(Ti,Al)N	460	100%N ₂	380	7	59	2		
Ti+(Ti,Al)N	500	100%N ₂	390	8	53	1		
Ti+(Ti,Al)N	540	100%N ₂	360	8	46	4		
Ti+(Ti,Al)(C,N)	460	75%N2:25%CH4	385	6	75	3		
Ti+(Ti,Al)(C,N)	500	75%N2:25%CH4	390	6	67	2		
Ti+(Ti,Al)(C,N)	540	75%N2:25%CH4	400	6	55	1		
Ti+(Ti,Al)(C,N)	460	50%N2:50%CH4	380	6	53	4		
Ti+(Ti,Al)(C,N)	500	50%N2:50%CH4	420	6	35	-		
Ti+(Ti,Al)(C,N)	540	50%N2:50%CH4	395	6	55	3		
Ti+(Ti,Al)(C,N)	460	25%N2:75%CH4	420	6	34	-		
Ti+(Ti,Al)(C,N)	500	25%N2:75%CH4	400	6	37	1		
Ti+(Ti,Al)(C,N)	540	25%N2:75%CH4	400	5	42	1		
Ti+(Ti,Al)C	460	100%CH4	395	5	35	1		
Ti+(Ti,Al)C	500	100%CH4	400	5	48	-		
Ti+(Ti,Al)C	540	100%CH4	410	5	61	-		

Tablica 3. Udziały objętościowe tekstury, odchylenie wyróżnionej osi oraz warunki uzyskania powłok w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej

co wskazuje, że obecność włókien <110> || KW w powłokach zewnętrznych nie jest związana ani z teksturą podłoża, ani z teksturą warstwy pośredniej.

W przypadku powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD, ze względu na nakładanie się w większości przypadków refleksów materiału podłoża i powłoki/powłok, nie udało się przeprowadzić pełnej analizy FRO dla zastosowanej symetrycznej geometrii Bragga-Brentano pomiaru figur biegunowych, z wyjątkiem powłoki TiN uzyskanej na podłożu z ceramiki narzędziowej Al₂O₃+SiC, w której udział objętościowy wyróżnionej składowej <111> wynosi ok. 46% (rys. 32, 33). Pomiary figur biegunowych w geometrii stałego kąta padania ($\alpha_x = 1^\circ$) wykazują, że zastosowanie dodatkowego kąta w stosunku do geometrii symetrycznej powoduje, że współrzędne figury biegunowej w układzie próbki nie mogą być wyrażone bezpośrednio przez współrzędne wektora dyfrakcji w tym układzie. Uzyskana w ten sposób figura, w zależności od kąta 20 jej rejestracji, może być wewnętrznie sprzeczna, przez co nie jest odpowiednim zbiorem danych do odtworzenia wiarygodnej, trójwymiarowej funkcji rozkładu orientacji. Szczegółowo zagadnienia związane z rentgenowską tomografią teksturową przedstawił Bonarski [97], opisując odpowiednie procedury pomiarowe dla różnych geometrii stałego







kata padania musi być przetransformowana do figur normalnych, a następnie poddana interpolacji, gdyż jest "niekompletna" na brzegach i w części środkowej, aby przeprowadzić pełną analizę FRO. Analiza tekstury wykonana dla powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD pozwala stwierdzić, na podstawie jakościowej analizy zarejestrowanych pojedynczych figur biegunowych, że niezależnie od materiału podłoża W powłokach TiN. TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N, TiN+(Ti,Al,Si)N, TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN wyróżnioną płaszczyzną wzrostu jest płaszczyzna z rodziny {111}, natomiast w przypadku powłok (Ti,Al)N tekstura osadzanych warstw jest bardzo słaba.

Analiza figur biegunowych powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD dowodzi, że ich tekstura jest bardzo słaba, a gęstość rzutów biegunów waha się w granicach od 0,9 do 1,1 gęstości odpowiadającej rozkładowi równoprawdopodobnemu.



Rysunek 32. Figury biegunowe (111), (200) i (311) powłoki TiN uzyskanej w łukowym procesie PVD na podłożu z ceramiki narzędziowej Al₂O₃+SiC: a) eksperymentalne, b) obliczone z FRO





Rysunek 33. Funkcja rozkładu orientacji powłoki TiN uzyskanej w łukowym procesie PVD na podłożu z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al_2O_3 +SiC: a) przekrój po φ_2 (dla kolejnych wartości φ_2 : 0, 5, 10...90°), b) widok 3D FRO, c) FRO wyznaczone na podstawie figur biegunowych poddanych symetryzacji (przekrój po φ_1)









4.2. Własności mechaniczne oraz eksploatacyjne badanych powłok

Aby naniesiona na narzędziu powłoka mogła należycie spełnić swoje zadanie, musi charakteryzować się odpowiednimi własnościami użytkowymi zdeterminowanymi przez liczne czynniki, spośród których należy wymienić: właściwą strukturę, skład chemiczny i fazowy, odpowiednią twardość i grubość, a przede wszystkim dużą przyczepność do materiału podłoża [21, 22]. Zależność przyczepności analizowanych powłok do materiału podłoży od warunków procesu ich uzyskania oceniono metodą "scratch-testu" przy zmiennym obciążeniu, ustalając wartość obciążenia krytycznego L_c, pozwalającego wyznaczyć wartości siły wywołującej uszkodzenie powłoki (tabl. 6 i 7). Obciążenie krytyczne L_c ustalono jako odpowiadające przyrostowi natężenia emisji akustycznej (rys. 34), sygnalizującej zapoczątkowanie wykruszania się powłoki. Najwyższe wartości obciążenia krytycznego, L_c>100 N, stwierdzono dla powłok (Ti,Al)N i (Ti,Al)C uzyskanych w magnetronowym procesie PVD naparowanych odpowiednio w 460 i 540°C na podłożu ze spiekanej stali szybkotnacej oraz TiN+(Ti,Al,Si)N i (Ti,Al)N uzyskanych w łukowym procesie PVD odpowiednio na podłożu z cermetali narzędziowych i ceramice narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+SiC. W przypadku powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD wartość obciążenia krytycznego zawiera się w granicach 25,8 do 85,2 N, jeśli podłożem jest ceramika azotkowa Si₃N₄, a powłokę tworzy kombinacja warstw odpowiednio TiC+TiN oraz TiN+Al₂O₃.

Charakter uszkodzeń odpowiedzialny za inicjowanie wykruszeń, obserwowany w mikroskopie skaningowym na styku rysa-powłoka, uzależniony jest od rodzaju procesu i kombinacji zastosowanych warstw, a można tu głównie wymienić: powstawanie na krawędziach wykruszeń w kształcie drobnych kraterów, które w niektórych przypadkach związane są z lokalną delaminacją fragmentu powłoki (magnetronowy proces PVD), konforemne pęknięcia wywołane rozciąganiem, przechodzące w pojedyncze złuszczenia (łukowy proces PVD), delaminację okresową i wykruszenia jedno- i obustronne oraz lokalne rozwarstwienie i następujące w konsekwencji przesuwanie rozerwanych fragmentów powłoki (wysokotemperaturowy proces CVD) [17, 35]. Uzyskane wyniki oceny przyczepności uzależnione są od rodzaju zastosowanych warstw, ich grubości i składu chemicznego oraz fazowego, a także od materiału, na którym zostały wytworzone, co w konsekwencji wpływa na wartość naprężeń w analizowanych powłokach (wyniki pomiaru naprężeń i ich wpływ na przyczepność do materiału podłoży przedstawiono w dalszej części pracy).



Rysunek 34. Zależność emisji akustycznej EA i siły tarcia Ft od wielkości siły obciążającej oraz odpowiadający jej obraz uszkodzenia obserwowany w mikroskopie skaningowym dla powłoki Ti+(Ti,Al)N otrzymanej w 540°C



Rysunek 35. Wykres zmian położenia refleksu (311) powłoki Ti+(Ti,Al)N uzyskanej w 540°C dla wybranych wartości kąta ψ

Pomiary naprężeń analizowanych materiałów wykonano dwoma metodami, a uzyskane rezultaty przedstawiono w tablicach 4 i 5. Pomiary naprężeń metodą $\sin^2 \psi$ wykonano dla trzech kątów φ ustawienia próbek względem układu początkowego, którym była oś goniometru każdorazowo w dwóch przeciwnych kierunkach ($\varphi = 90$ i 270°, $\varphi = 150$ i 330°, $\varphi = 210$ i 30°). Zastosowanie takiej geometrii pomiaru umożliwia obserwację zmian stanu naprężenia w wybranych kierunkach badanego materiału i wyznaczenie jego największej wartości [98-100]. W przypadku powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD ocenę naprężeń metodą







sin²ψ przeprowadzono na podstawie analizy refleksów (311) (rys. 35) ze względu na uprzywilejowany <110> kierunek ich wzrostu. Dla powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD i wysokotemperaturowym CVD naprężenia określono na podstawie analizy przesunięcia refleksu zarejestrowanego przy jak najwyższej wartości kąta 2Θ pozbawionego oddziaływania na jego kształt i położenie pozostałych składowych badanego materiału (materiał podłoża, ewentualnie inne warstwy wchodzące w skład powłoki). Położenia zarejestrowanych refleksów wyznaczone były metodą dopasowania krzywych Gaussa. W metodzie sin²ψ do oceny naprężeń preferowane są refleksy zarejestrowane przy wyższych wartościach kąta 2θ z uwagi na większą czułość na odkształcenia i mniejszy błąd uzyskanych rezultatów, co jednak nie zawsze możliwe jest do osiągnięcia w badaniach eksperymentalnych, gdy zbyt mała intensywność pików, wynikająca z tekstury analizowanych powłok, rozległy bądź nieregularny kształt oraz relatywnie mała głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego przy wysokich kątach odbicia uniemożliwiają poprawną i prawidłową ich ocenę.

W przypadku badania powłok wielowarstwowych i/lub powłok o składzie fazowym zbliżonym do materiału podłoża zastosowanie takiej geometrii pomiaru nie zawsze gwarantuje uzyskanie poprawnych wyników pomiarów na skutek nakładania się refleksów poszczególnych składników badanych materiałów. Z tego powodu pomiary napreżeń analizowanych powłok przeprowadzono dodatkowo metodą g- $\sin^2 \psi$. Metoda g- $\sin^2 \psi$ określania napreżeń oparta na geometrii stałego kata padania została zaproponowana przez Van Hackera [101] oraz Quaeyhaegensa i Knuyta [102], a następnie rozwinięta przez Skrzypka. Ostatecznie algorytm do obliczeń naprężeń został zastosowany przez Skrzypka oraz Baczmańskiego [33, 91, 103]. Metoda g-sin² ψ charakteryzuje się wykorzystaniem wielu linii dyfrakcyjnych od płaszczyzn {hkl} w przeciwieństwie do klasycznej metody $\sin^2 \psi$, wykorzystującej jedną linię dyfrakcyjną [104]. Główna zaleta metody g-sin² ψ w odniesieniu do klasycznej metody sin² ψ pomiaru napreżeń, gdzie mamy do czynienia ze zmienną efektywną głębokością wnikania promieniowania rentgenowskiego w badany materiał, jest prawie stała jej wartość dla ustalonej wartości α_x , która może być zmieniana przez wybór kata padania lub dobór różnego typu promieniowania. Ponadto, w metodzie tej zmienne refleksy {hkl} płaszczyzn krystalograficznych są jednocześnie wykorzystywane w procedurze pomiarowej wyznaczania naprężeń oraz metoda ta może być łatwo zastosowana dla zmiennych geometrii pomiaru [33, 91, 99, 103, 104].

Pomiary napreżeń każdorazowo przeprowadzono na powłoce zewnętrznej i, o ile było to możliwe, w zależności od rodzaju materiału podłoża, własności oraz kombinacji zastosowanych warstw, w powłoce do niej przylegającej, korzystając z jednej lub obu nieniszczących metod pomiaru tej wielkości. Wyniki przeprowadzonych badań makronaprężeń własnych analizowanych powłok (wyznaczonych dla magnetronowego procesu PVD metoda $\sin^2\psi$ oraz metodą g-sin sin² ψ dla łukowego procesu PVD) wskazują na zależności pomiędzy wielkością naprężeń i przyczepnościa badanych powłok do podłoży (rys. 36-38). Wartość przyczepności do materiału podłoża od naprężeń występujących w powłokach można opisać zależnością analityczna y=-0.0334x+19.5930 (rys. 37) dla magnetronowego procesu PVD oraz y=-0,0691x+26,3277 dla procesu łukowego (rys. 39). Oceniając zależność pomiędzy naprężeniami i przyczepnością powłok uzyskanych w magnetronowym oraz łukowym procesie PVD, stwierdzono wysokie współczynniki korelacji, wynoszące odpowiednio r=0,679 oraz r = 0.913. Istotność wykazanych korelacji potwierdzono przy użyciu testu wykorzystującego statystykę t (wzór 3) podlegającą rozkładowi Studenta z liczbą stopni swobody równa n-2 na poziomie istotności α_{stat} =0,05 (tabl. 11, zbiorcze zestawienie analiz statystycznych).



Warunki uzyskania powłoki

Rysunek 36. Zależność przyczepności i naprężeń od warunków uzyskania powłok w magnetronowym procesie PVD



Rysunek 37. Zależność przyczepności od wartości naprężeń wyznaczonych metodą $\sin^2 \psi$ dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD



Rysunek 38. Zależność przyczepności i naprężeń od materiału podłoża powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD



Rysunek 39. Zależność przyczepności od wartości naprężeń wyznaczonych metodą g-sin sin² ψ dla powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD

Wyniki przeprowadzonych badań makronaprężeń własnych (określonych metodą g-sin² ψ) powłok TiN+Al₂O₃ uzyskanych w procesie CVD wskazują na zależności pomiędzy wielkością naprężeń powłok i ich przyczepnością do materiału podłoża (rys. 40). Wartość przyczepności do materiału podłoża od naprężeń występujących w powłokach można opisać zależnością analityczną y=-0,1447x-0,8489 (rys. 41). Oceniając zależność pomiędzy naprężeniami w warstwie zewnętrznej wykonanej z Al₂O₃ a jej przyczepnością do materiału podłoża stwierdzono wysoką (współczynnik korelacji r=0,960) i istotną (t=4,871 wobec t_{kryt}=4,303) korelację (tabl. 11).

W zależności od ich wartości naprężenia własne mogą niekorzystnie lub pozytywnie oddziaływać na układ podłoże-powłoka, a co za tym idzie decydować o zastosowaniu wytworzonych narzędzi w późniejszych ich użyciu. Ściskające naprężenia (rys. 42 i 44 – "ujemne" nachylenie prostej uzyskane w czasie pomiarów naprężeń) zwiększają odporność na pękanie oraz do pewnej wartości, uzależnionej od grubości, składu fazowego i chemicznego oraz materiału, na którym zostały uzyskane, minimalizują odpryskiwanie powłoki, zwiększając jej przyczepność do podłoża [91]. Przeciwny typ naprężeń (rys. 43 i 45 – "dodatnie" nachylenie prostej uzyskane w czasie pomiarów naprężeń), czyli naprężenia rozciągające, mogą przyspieszyć zniszczenie powłoki podczas przyłożonego obciążenia zewnętrznego. Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na stan naprężeń wewnętrznych w powłokach









Rysunek 40. Schemat oddziaływania naprężeń określonych metodą g-sin² w międzywarstwie pośredniej oraz powłoce zewnętrznej na przyczepność powłok TiN+Al₂O₃ uzyskanych w procesie CVD w zależności od materiału podłoża



Rysunek 41. Zależność przyczepności od wartości naprężeń określonych w warstwie zewnętrznej metodą g-sin² ψ dla powłok TiN+Al₂O₃ uzyskanych w procesie CVD

jest struktura, która ściśle jest związana z techniką jej uzyskania, składem chemicznym i fazowym, teksturą, temperaturą procesu oraz rodzajem podłoża, na którym została otrzymana [91, 103]. Ponadto, stwierdzono wzrost wartości naprężeń ze wzrostem grubości powłok, analizując i porównując warstwy o zbliżonym składzie fazowym uzyskane na jednakowym podłożu. Zjawisko to zostało opisane przez Thorntona i Hoffmana w pracy [105]. W teście przyczepności na zarysowanie, naprężenie ścinające w strefie przejściowej jest wywołane oddziaływaniem obciążonego penetratora w kierunku normalnym na układ powłoka – podłoże. Naprężenia spowodowane przez nacisk przesuwającego się penetratora są przekazywane przez powłokę do strefy przejściowej. Grubsze powłoki w tym przypadku wymagają większego obciążenia w celu osiągnięcia tych samych naprężeń tnących w strefie przejściowej między powłoką a materiałem podłoża.

Sheeja w pracy [22] przedstawił zależności: grubości i naprężeń oraz grubości i przyczepności do materiału podłoża diamentopodobnych powłok weglowych, wykazując podobne korelacje. Naniesiona międzywarstwa Ti w przypadku powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD między powierzchnią próbek i powłokami wpływa na relaksacje naprežeń w zewnętrznych powłokach Ti+(Ti,Al)N, Ti+ $(Ti,Al)(C_xN_{1-x})$ uzyskanych przy różnych stężeniach N₂ i CH₄ w komorze pieca próżniowego oraz Ti+(Ti,Al)C w wyniku różnicy pomiędzy wartościami współczynników rozszerzalności cieplnej materiałów powłoki i podłoża, a także ze względu na graniczną rozpuszczalność Fe w Ti. Podobny efekt stwierdzono w przypadku powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD oraz łukowym PVD dla międzywarstwy znajdującej się w bezpośrednim położeniu z materiałem podłoża, a świadczą o tym uzyskane rezultaty pomiaru naprężeń powłok TiN+Al₂O₃ uzyskanych procesie CVD na podłożu z materiałów ceramicznych (rys. 40). Wpływ oddziaływania międzywarstwy pośredniej na strukturę i własności powłok potwierdzono w pracach innych autorów [21, 23, 106]. Porównując obie techniki pomiaru naprężeń, stwierdzono, że prawidłowy dobór jednej z nich uzależniony jest w głównej mierze od struktury oraz własności badanych materiałów. Dla niewykazujących tekstury powłok złożonych z wielu warstw dających wiele odbić dyfrakcyjnych bardziej wskazana jest metoda $g-\sin^2\psi$, gdzie rezultaty pomiaru naprężeń obarczone są mniejszym błędem, a w niektórych przypadkach są niemożliwe do uzyskania metodą klasyczną. Najlepszym przykładem są uzyskane rezultaty pomiaru naprężeń powłok otrzymanych w wysokotemperaturowym procesie CVD, gdy analizowaną powłoką było Al₂O₃,









Rysunek 42. Zmiany wartości odległości międzypłaszczyznowej d refleksu (300) warstwy Al_2O_3 w funkcji sin² ψ (pomiar naprężeń metodą sin² ψ dla różnych wartości φ ustawienia próbek względem osi goniometru, powłoka TiN+ Al_2O_3 uzyskana na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄)



Rysunek 43. Zmiany wartości odległości międzypłaszczyznowej d refleksu (222) warstwy pośredniej TiN w funkcji sin² ψ (pomiar naprężeń metodą sin² ψ dla różnych wartości φ ustawienia próbek względem osi goniometru, powłoka TiN+Al₂O₃ uzyskana na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄)



Rysunek 44. Zmiany wartości epsilon (ppm) określającej odkształcenie sieci krystalograficznej warstwy Al_2O_3 w funkcji sin² ψ (pomiar naprężeń metodą g-sin² ψ , powłoka TiN+ Al_2O_3 uzyskana na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄)



Rysunek 45. Zmiany wartości epsilon (ppm) określającej odkształcenie sieci krystalograficznej warstwy pośredniej TiN w funkcji sin² ψ (pomiar naprężeń metodą g-sin² ψ , powłoka TiN+Al₂O₃ uzyskana na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄)







ze względu na brak tekstury i relatywnie dużo odbić dyfrakcyjnych od jednej fazy w odniesieniu do innych powłok. Dla wykazujących silną teksturę powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD wartości naprężeń obarczone mniejszym błędem uzyskano dla pomiarów przeprowadzonych klasyczną metodą $\sin^2\psi$. Analizując powłoki uzyskane w łukowym procesie PVD, z wyjątkiem powłok (Ti,Al)N, gdzie dla obu metod pomiaru uzyskano zbliżone wartości błędu ze względu na nakładanie się refleksów podłoża i analizowanych warstw oraz niewielką ich grubość, bardziej praktyczna w zastosowaniu okazała się technika pomiaru naprężeń w geometrii stałego kąta padania.

Zarówno skład chemiczny i fazowy, warunki i rodzaj procesu oraz materiał podłoża i kombinacja zastosowanych warstw oraz tekstura wpływają na mikrotwardość badanych powłok. W przypadku powłok otrzymanych w magnetronowym procesie PVD w atmosferze zawierającej 100% N₂ oraz 75% N₂ i 25% CH₄ stwierdzono wzrost wartości twardości ze wzrastającym stężeniem Al w określonym zakresie (3%-9%) stężeń tego pierwiastka w powłokach (rys. 46 i 47). Mechanizm oddziaływania Al na strukturę i własności powłok (Ti,Al)N opisano w pracach [107, 108] uzyskując zbliżone rezultaty z prezentowanymi. Dla powłok węglikowych i powłok węgliko-azotkowych uzyskanych w atmosferze zawierającej 75% CH₄ i 25% N₂ stwierdzono wzrost twardości ze wzrostem stężenia węgla oraz węgla i azotu w powłokach przy relatywnie stałym stężeniu Al. Wzrost stężenia węgla w analizowanych powłokach można wiązać z ułatwioną dysocjacją CH₄ w wyższej temperaturze procesu nanoszenia. Ponadto, zaobserwowano wzrost twardości ze wzrostem udziału objętościowego składowej <110> tekstury w analizowanych powłokach. W wyniku przeprowadzonych badań mikrotwardości stwierdzono, że naniesienie na materiały ceramiczne powłok PVD i CVD powoduje wzrost twardości warstwy wierzchniej, zawierającej się w przedziale 2150-3950 HV, czyli nawet o 100% w odniesieniu do twardości podłoży. W przypadku powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD najwyższe twardości wykazują warstwy TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN niezależnie od rodzaju materiału podłoża. Wyraźną korelację pomiędzy naprężeniami i przyczepnością oraz naprężeniami i mikrotwardością stwierdzono w przypadku powłok (Ti,Al)N niewykazujących uprzywilejowanej orientacji wzrostu, uzyskanych na ceramicznych materiałach narzedziowych (rys. 48).

W przypadku powłok CVD wyższą twardością charakteryzują się powłoki z warstwą zewnętrzną Al₂O₃ niż TiN.

Rodzaj procesu	Materiał podłoża	Typ powłoki	Grubość powłoki [µm]	Metoda sin ² ψ [MPa]	Metoda g-sin²ψ [MPa]
	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+(Ti,Al,Si)N	1,9	-	-461±45
	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+(Ti,Al,Si)N	2,4	-	-651±74
	Al2O3+SiC(w)	TiN+(Ti,Al,Si)N	2,5	-	-672±62
	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN	1,1	-	-251±56
	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN	1,3	-	-221±71
	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN	1,1	-298±46	-311±75
	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+multi(Ti,Al,Si)N +TiN	2,3	-	-455±54
PVD łukowy	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN	2,7	-	-621±63
	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+multi(Ti,Al,Si)N +TiN	2,8	-	-551±59
(550°C)	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	(Ti,A)lN	2,2	-791±29	-822±34
	Al ₂ O ₃ +TiC	(Ti,A)lN	2,2	-798±27	-893±29
	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	(Ti,A)lN	2,1	-1144±24	-1128±32
	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	2,2	-	-284±51
	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	2,2	-	-509±63
	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	2,5	-	-231±58
	Cermetal T130A	TiN+(Ti,Al,Si)N	4,6	-	-1070±42
	Cermetal CM	TiN+(Ti,Al,Si)N	4,5	-	-1211±39
PVD magnetronowy (100%N2/460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N	6,9	-1611±44	-1523±98
PVD magnetronowy (100%N ₂ /500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N	3,9	-1093±27	-976±78
PVD magnetronowy (100%N2/540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N	3,7	-774±32	-791±81
PVD magnetronowy (75%N2:25%CH4/460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	6,6	-1923±37	-2023±84
PVD magnetronowy (75%N2:25%CH4/500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	6,4	-1871±31	-1791±67
PVD magnetronowy (75%N2:25%CH4/540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	3,8	-1689±29	-1579±77
PVD magnetronowy (50%N2:50%CH4/460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	6,8	-1821±79	-
PVD magnetronowy (50%N ₂ :50%CH ₄ /500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	7,8	-1321±74	-
PVD magnetronowy (50%N2:50%CH4/540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	7,6	-1724±93	-
PVD magnetronowy (25%N2:75%CH4/460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	5,8	-841±34	-723±58
PVD magnetronowy (25%N2:75%CH4/500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	4,9	-908±27	-891±59
PVD magnetronowy (25%N2:75%CH4/540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	5,1	-1102±29	-1012±71
PVD magnetronowy (100%CH4/460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)C	4	-1789±31	-1890±79
PVD magnetronowy (100%CH ₄ /500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)C	4,2	-2021±32	-2108±88
PVD magnetronowy (100%CH4/540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)C	4,6	-2508±44	-2645±77

Tablica 4. Wyniki pomiaru naprężeń powłok uzyskanych w łukowym oraz magnetronowym procesiePVD wykonane metodą $sin^2 \psi$ oraz g- $sin^2 \psi$







Tablica 5. Wyniki pomiaru naprężeń powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesieCVD wykonane metodą $\sin^2 \psi$ oraz g- $\sin^2 \psi$

Materiał podłoża	Typ powłoki (układ warstw)	Grubość powłoki [μm]	Rodzaj powłoki ,z której uzyskano informację (zewnętrzna/ pośrednia)	Metoda sin ² ψ, [MPa]	Metoda g-sin ² Ψ, [MPa]
Si2N4	TiN+Al ₂ O ₂	96	Al ₂ O ₃	-595±48	-621±34
	2-5	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	TiN	212±34	197±43
Si ₂ N ₄	TiN+Al ₂ O ₂ +TiN	3.8	TiN	-	-97±43
		-,-	Al ₂ O ₃	-99±34	-151±23
Si ₂ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃ +TiN+	5.1	TiN	-	-120±32
	Al ₂ O ₃ +TiN		Al ₂ O ₃	-	-191±26
Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ +TiN	2,7	TiN	69±61	-89±59
			Al ₂ O ₃	-105±32	-123±21
Si ₃ N ₄	TiC+TiN	5,4	TiN	-59±29	-49±43
			TiC	-142±33	-129±41
SizNe	Ti(C,N)+TiN	4,2	TiN	-	-89±42
5131 14			Ti(C,N)	-	-219±52
SiaNa	Ti(C,N)+Al ₂ O ₃ +TiN	9,5	TiN	-	-69±34
			Al ₂ O ₃	-	-108±27
Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+Al ₂ O ₃	5,2	Al ₂ O ₃	-452±43	-421±29
			Ti(C,N)	-86±55	-76±33
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+Al ₂ O ₃	6,4	Al ₂ O ₃	-	-439±27
			TiN	-	319±56
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+Al ₂ O ₃	5,3	Al ₂ O ₃	-	-372±33
			TiN	-	614±52
Al ₂ O ₂ +SiC	TiN+Al ₂ O ₃	7,3	Al ₂ O ₃	-	-249±29
Al ₂ O ₃ +SIC _(w)			TiN	-	719±58

Na podstawie wykonanych badań skrawności stwierdzono, że nanoszenie powłok w procesach PVD i CVD na ceramicznych materiałach narzędziowych powoduje zwiększenie ich odporności na zużycie ścierne, co bezpośrednio wpływa na wydłużenie okresu trwałości ostrza skrawającego. Prezentowane wyniki wskazują, że zmniejszenie szybkości zużycia powierzchni przyłożenia płytek skrawających z naniesionymi powłokami uzależnione jest od ich struktury i topografii powierzchni, składu chemicznego i fazowego, własności mechanicznych oraz materiału podłoża, na którym zostały uzyskane. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w postaci wykresów zależności szerokości pasma zużycia na powierzchni przyłożenia VB w funkcji

czasu trwania testu przy określonych warunkach realizacji eksperymentu, a uzyskane rezultaty mają charakter porównawczy. Na podstawie technologicznej próby toczenia stwierdzono najwyższą poprawę trwałości ostrza, porównując powłoki TiN+Al₂O₃ uzyskane na różnych podłożach oraz powłoki uzyskane na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄ (rys. 49) otrzymane w wysokotemperaturowym procesie CVD, odpowiednio gdy materiałem podłoża była ceramika



Rysunek 46. Korelacja mikrotwardości, tekstury i stężenia Al w powłokach (Ti,Al)N w zależności od temperatury procesu ich uzyskania (magnetronowy proces PVD)



Rysunek 47. Korelacja mikrotwardości, tekstury i stężenia Al w powłokach (Ti,Al)(C,N) w zależności od temperatury procesu ich uzyskania (magnetronowy proces PVD, atmosfera pieca próżniowego – 75%N₂: 25%CH₄)



Rysunek 48. Oddziaływanie materiału podłoża na uzyskane rezultaty pomiaru mikrotwardości, przyczepności oraz naprężeń wyznaczonych metodą g-sin² w powłok (Ti,Al)N uzyskanych w łukowym procesie PVD

narzędziowa Si₃N₄ apowłoką zewnętrzną Ti(C,N)+Al₂O₃. Wymienione powłoki charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do materiału podłoża oraz wysoką mikrotwardością. Wysoka przyczepność analizowanych powłok, określona przez wartość obciażenia L odpowiedzialnego za uszkodzenie powłoki, wynosi odpowiednio 85,2 i 68,3 N, a wartość naprężeń ściskających określona metodą $g-\sin^2\psi$ odpowiednio -595 i -421 MPa. W przypadku powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD stwierdzono zbliżone korelacje, a najwyższą poprawę trwałości ostrza stwierdzono dla powłoki TiN+(Ti,Al,Si)N uzyskanej na podłożu z cermetalu T130A. W tablicy 6 przedstawiono wyniki pomiarów własności mechanicznych eksploatacyjnych powłok uzyskanych W łukowym procesie oraz PVD oraz wysokotemperaturowym CVD. W wyniku analizy metalograficznej, przeprowadzonej w skaningowym mikroskopie elektronowym, stwierdzono, że najczęściej występujące rodzaje uszkodzeń trybologicznych, zidentyfikowane w badanych materiałach, to uszkodzenia mechaniczno-ścierne oraz pęknięcia termiczne powierzchni przyłożenia, powstawanie krateru na powierzchni natarcia oraz narost wióra na krawędzi skrawającej (rys. 50 i 51) [19, 109-111].

W celu określenia własności użytkowych powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD wykonano badania erozyjne, których wyniki przedstawiono w tablicy 7. Wykonane badania wykazały, że odporność erozyjna badanych powłok uzależniona jest w głównej mierze od składu fazowego i chemicznego, mikrotwardości oraz przyczepności do materiału podłoża.



Rysunek 49. Wykresy zależności szerokości pasma zużycia na powierzchni przyłożenia VB od czasu skrawania dla: a) powłok TiN+Al₂O₃ uzyskanych w procesie CVD na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄ oraz ceramice narzędziowej Al₂O₃+ZrO₂, Al₂O₃+SiC, Al₂O₃+TiC, b) powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD na podłożu z ceramiki Si₃N₄









Rysunek 50. a) Widok zużycia powierzchni przyłożenia cermetalu T130A z naniesioną powłoką TiN+(Ti,Al,Si)N b) szczegół z rysunku a



Rysunek 51. a)Widok zużycia powierzchni przyłożenia ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+SiC z naniesioną powłoką TiN+Al₂O₃ b) szczegół z rysunku a

		Parametr	Mikro-		Własności eksploatacyjne	
Materiał podłoża	Typ powłoki	chropowatości R _a [µm]	twardość HV _{0,05}	Przyczepność [N]	Trwałość ostrza T (min)	% wzrostu
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,43	2200	38,3	14	27
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,37	2530	56,2	18,5	30
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,37	2300	69,4	20	11
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN	0,41	2300	40,6	12,5	14
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN	0,21	2400	33,8	13,5	0
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN	0,31	2670	45,7	25	39
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+multi(Ti,Al,Si)N +TiN	0,37	3700	61,9	14,5	32
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+multi(Ti,Al,Si)N +TiN	0,27	3950	76,6	21,5	59
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+multi(Ti,Al,Si)N +TiN	0,39	3800	66,1	28	56
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	(Ti,A)lN	0,23	3200	78,2	16	45
Al ₂ O ₃ +TiC	(Ti,A)lN	0,12	3100	79,6	17	26
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	(Ti,A)lN	0,26	3300	104,6	31	72
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	0,39	2150	65,3	15	36
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	0,24	2950	72,2	19	41
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	0,32	2450	50,6	24	33
Cermetal T130A	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,36	3350	111,1	26,5	76
Cermetal CM	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,23	3300	114,8	29,5	73
Si ₃ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃	0,45	3250	85,2	25	108
Si ₃ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃ +TiN	0,13	2800	50,4	20	67
Si ₃ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃ +TiN+Al ₂ O ₃ +TiN	0,52	3050	55,7	24,5	104
Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ +TiN	0,23	2700	29,1	16	33
Si ₃ N ₄	TiC+TiN	0,25	2050	25,8	12,5	4
Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+TiN	0,15	2225	34,1	13,5	13
Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+Al ₂ O ₃ +TiN	0,28	2030	30,8	13	8
Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+Al ₂ O ₃	0,25	3250	68,3	28	133
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+Al ₂ O ₃	0,43	3400	72,4	20,5	86
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+Al ₂ O ₃	0,29	3350	49,4	24,5	81
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+Al ₂ O ₃	0,44	3100	32,8	24	33
Cermetal T130A	-	0,21	2490	-	15	-
Cermetal CM	-	0,37	2450	-	17	-
Si ₃ N ₄	-	0,08	1870	-	12	-
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	-	0,21	1850	-	11	-
Al ₂ O ₃ +TiC	-	0,09	1970	-	13,5	-
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	-	0,26	1870	-	18	-

 Tablica 6. Wyniki pomiaru własności mechanicznych oraz eksploatacyjnych materiału podłoży oraz powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD i wysokotemperaturowym CVD







Tablica 7. Wyniki pomiaru własności mechanicznych oraz odporności erozyjnej powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8

Warunki procesu	Typ powłoki	Parametr chropowatości R _a [µm]	Mikro- twardość HV _{0,07}	Przy- czepność [N]	Własności eksploatacyjne [s/µm]
PVD magnetronowy (100%N2/460°)	Ti+(Ti,Al)N	0,05	2790	104,2	8,9
PVD magnetronowy (100%N2/500°)	Ti+(Ti,Al)N	0,05	2620	87,7	5,4
PVD magnetronowy (100%N2/540°)	Ti+(Ti,Al)N	0,07	2410	72,9	4,9
PVD magnetronowy (75%N2:25%CH4/460°)	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,04	2920	74,2	9,8
PVD magnetronowy (75%N ₂ :25%CH ₄ /500°)	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,05	2730	77,4	8,3
PVD magnetronowy (75%N ₂ :25%CH ₄ /540°)	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,06	2560	61,3	5,7
PVD magnetronowy (50%N2:50%CH4/460°)	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,06	2810	68,2	8,9
PVD magnetronowy (50%N2:50%CH4/500°)	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,08	2320	59,1	2,8
PVD magnetronowy (50%N2:50%CH4/540°)	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,07	2780	81,8	7,4
PVD magnetronowy (25%N2:75%CH4/460°)	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,06	2520	24,5	2,5
PVD magnetronowy (25%N ₂ :75%CH ₄ /500°)	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,08	2610	32,7	4,1
PVD magnetronowy (25%N ₂ :75%CH ₄ /540°)	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,07	2690	39,2	4,4
PVD magnetronowy (100%CH4/460°)	Ti+(Ti,Al)C	0,04	2640	81,4	7,6
PVD magnetronowy (100%CH4/500°)	Ti+(Ti,Al)C	0,07	2980	93,6	7,3
PVD magnetronowy (100%CH4/540°)	Ti+(Ti,Al)C	0,07	3290	109,6	10,8

4.3. Analiza fraktalna i multifraktalna badanych powłok

4.3.1. Opracowanie metodyki wyznaczania wymiaru fraktalnego

W niniejszym opracowaniu do wyznaczania wymiaru fraktalnego powierzchni powłok uzyskanych w procesach PVD i CVD zastosowano zmodyfikowaną metodę rzutowego pokrycia (ang. projective covering metod – PCM) [60]. Metoda PCM została opracowana pod koniec ubiegłego wieku i zastosowana do wyznaczania wymiaru fraktalnego powierzchni skał, a następnie wielokrotnie wykorzystywana w badaniach powierzchni różnorodnych materiałów inżynierskich [51-53, 112-120].

W metodzie PCM wymiar fraktalny powierzchni o nieregularnym kształcie wyznaczany jest na podstawie wyników pomiaru wysokości próbki w wybranych punktach pomiarowych. Wymaga się, aby rozmiar analizowanego fragmentu próbki w obu kierunkach był jednakowy. W trakcie analizy wykonywanych jest zazwyczaj 512x512 pomiarów wysokości próbki, gdzie pierwsza liczba stanowi liczbę linii skanowania, natomiast druga jest liczbą punktów pomiarowych w każdej z nich. Odległość między punktami, podobnie jak odległość pomiędzy liniami, jest stała i jednakowa. Liczba punktów i linii pomiarowych może być inna niż 512, jednak ze względu na zastosowany algorytm powinna wynosić 2ⁿ, gdzie n jest liczbą naturalną. Ze względu na schemat wykonywania pomiarów metoda PCM może być bezpośrednio stosowana do analizy wyników otrzymanych przy użyciu mikroskopu AFM.

Na rysunku 52a schematycznie przedstawiono powierzchnię analizowanego fragmentu próbki, oznaczoną symbolem A. Pomocniczo wprowadzono dodatkową powierzchnię, oznaczoną symbolem B, nazywaną powierzchnią projekcyjną. Powierzchnia projekcyjna, w kształcie kwadratu, jest dzielona na dużą liczbę małych kwadratów o jednakowej długości boków. Podział odbywa się w sposób sekwencyjny. W pierwszym kroku (pierwszy etap podziału) cała powierzchnia projekcyjna dzielona jest na cztery (2x2) mniejsze kwadraty. W następnym kroku (drugi etap podziału) każdy z otrzymanych kwadratów jest dzielony na cztery mniejsze części. Procedura powtarzana jest aż do osiągnięcia założonej skali podziału, przy czym liczba etapów podziału wynosi (n–1). W przypadku gdy wykonanych jest 512x512 pomiarów wysokości próbki, liczba kroków podziału wynosi 9. W każdym (poczynając od zerowego) kroku podziału na powierzchnię rzuty na analizowaną powierzchnię są jednocześnie punktami, w których dokonano pomiaru wysokości próbki.



Rysunek 52. Metoda rzutowego pokrycia: a) podział płaszczyzny projekcyjnej B siatką kwadratów wraz z rzutem na analizowaną powierzchnię A oraz b) powiększenie jednego elementu podziału pokrywającej plaszczyzny projekcyjnej wraz z rzutem na fragment analizowanej powierzchni

W wybranym kwadracie, oznaczonym indeksem i, o wierzchołkach abcd (rys 50b), wartości wysokości próbki odpowiadające punktom w narożach kwadratu na powierzchni projekcyjnej wynoszą odpowiednio h_{ai} , h_{bi} , h_{ci} oraz h_{di} . Pole fragmentu próbki, której rzutem jest wybrany kwadrat abcd, jest oznaczone symbolem $A_i(\delta)$, gdzie δ jest długością boku kwadratu w danym kroku podziału. Liczba kwadratów $N_K(\delta)$, na którą została podzielona płaszczyzna projekcyjna, zależy od kroku podziału i wynosi $N_K(\delta) = 2^{2K}$, gdzie K jest numerem kroku podziału płaszczyzny projekcyjnej. Długość boku δ kwadratu utworzonego w wyniku K-tego podziału wynosi $\delta=L/2^K$, gdzie L jest zakresem skanowania.

Całkowite pole powierzchni $A(\delta)$ analizowanego fragmentu próbki może być wyznaczone jako suma powierzchni fragmentów, na które została podzielona:

$$A(\delta) = \sum_{i=1}^{N_{\kappa}(\delta)} A_i(\delta)$$
(4)

Powyższy wzór może być zastosowany w praktyce jedynie wówczas, gdy znana jest postać analityczna funkcji opisującej analizowaną powierzchnię. W ogólnym przypadku możliwe jest jedynie wyznaczenie wartości przybliżonej. Dla dowolnego zbioru fraktalnego (np. krzywa, powierzchnia) liczba N(δ) "pudełek" o boku długości δ (w przypadku powierzchni w przestrzeni 3D są to sześciany o boku δ) potrzebna do pokrycia rozważanego zbioru spełnia zależność [54, 121]:

$$N(\delta) \propto \delta^{-D} \tag{5}$$

gdzie D oznacza wymiar fraktalny rozpatrywanego zbioru (D_s dla powierzchni w przestrzeni 3D). Przybliżoną wartość pola powierzchni fraktalnej można wyznaczyć jako iloczyn N(δ) oraz pola kwadratu o zadanej długości boku (δ^2):

$$A(\delta) = N(\delta)\delta^2 \tag{6}$$

Wykorzystanie zależności (5) we wzorze (6) prowadzi do:

$$A(\delta) \propto \delta^{2-D_s} \tag{7}$$

Z przedstawionej zależności wynika, że:

- Jedynie dla powierzchni, dla których D_s=2, możliwe jest wyznaczenie dokładnej (jeżeli znana jest postać analityczna funkcji opisującej jej kształt) lub przybliżonej (jeżeli postać analityczna funkcji nie jest znana) wartości pola powierzchni. W przypadku wyznaczania wartości przybliżonej zwiększenie liczby podziałów (zagęszczenie punktów pomiarowych) powoduje zmniejszenie błędu wyznaczania wartości pola analizowanej powierzchni, która zbliża się asymptotycznie do wartości poprawnej.
- W przypadku powierzchni fraktalnych (D_s≠2) nie jest możliwe wyznaczenie dokładnej ani przybliżonej wartości pola powierzchni próbki, gdyż wartość A(δ) systematycznie wzrasta przy każdym kolejnym kroku podziału.

• Zależność (7) umożliwia wyznaczenie wartości wymiaru fraktalnego rozważanej powierzchni. Zależność (7) można zapisać w postaci równości:

$$A(\delta) = C\delta^{2-Ds} \tag{8}$$

gdzie C jest współczynnikiem proporcjonalności. Po jej obustronnym zlogarytmowaniu otrzymuje się:

$$\ln A(\delta) = \ln \left(C \delta^{2-Ds} \right) \tag{9}$$







oraz po przekształceniach matematycznych:

$$\ln A(\delta) = (2 - D_s) \ln \delta + \ln C \tag{10}$$

Wzór (10) przedstawia liniową zależność w układzie podwójnie logarytmicznym, w którym oś odciętych określa ln δ , natomiast oś rzędnych określa ln $A(\delta)$. W celu wyznaczenia przybliżonej wartości wymiaru fraktalnego, w układzie podwójnie logarytmicznym wyznacza się punkty (ln δ , lnA(δ)) dla przynajmniej kilku wartości długości δ (rys. 53). Następnie otrzymane dane są aproksymowane funkcją liniową. Szukana wartość wymiaru fraktalnego jest wyznaczana na podstawie zależności:

$$D_s = 2 - \beta \tag{11}$$

gdzie β równa się współczynnikowi kierunkowemu otrzymanej prostej.



Rysunek 53. Wykres umożliwiający wyznaczenie wartości wymiaru fraktalnego metodą PCM na podstawie zależności $A(\delta) \approx \delta^{2-Ds}$ (powłoka TiN uzyskana w łukowym procesie PVD na podłożu wykonanym z ceramiki narzędziowej z $Al_2O_3+ZrO_2$)

W przypadku teoretycznych powierzchni fraktalnych wyznaczone punkty będą leżały dokładnie wzdłuż linii prostej. W przypadku powierzchni rzeczywistych warunek ten zazwyczaj nie jest spełniony i wyznaczona wartość wymiaru fraktalnego zależy od wyboru punktów, do których dopasowuje się prostą. Z tego względu autor pracy zastosował wykresy pomocnicze, które ułatwiają prawidłowy wybór punktów, na podstawie których wyznacza się wymiar fraktalny (wyznaczenie zakresu samopodobieństwa) (rys. 54). Kolejne n-te punkty na wykresie pomocniczym są wyznaczone jako współczynnik kierunkowy prostej aproksymowanej metodą najmniejszych kwadratów 3 punktów na wykresie bilogarytmicznym, otrzymanych odpowiednio dla (n-2), (n-1) i n kroku podziału płaszczyzny projekcyjnej.



Rysunek 54. Wykres zmian wartości wymiaru fraktalnego wskazujący zakres samopodobieństwa; punkty wybrane do wyznaczenia wartości wymiaru fraktalnego Ds (kolor czerwony) mają zbliżoną, stałą wartość (powłoka TiN uzyskana w łukowym procesie PVD na podłożu wykonanym z ceramiki narzędziowej Al₂O₃+ZrO₂)

Bardzo istotny, ze względu na uzyskiwane wyniki, jest sposób wyznaczania wartości pola powierzchni fragmentu próbki $A_i(\delta)$, występującej we wzorze (4) (rys. 52). W pracy [60] podano następującą zależność służącą do wyznaczenia tej wielkości:

$$A_{i}(\delta) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\delta^{2} + (h_{ai} - h_{di})^{2}} \sqrt{\delta^{2} + (h_{di} - h_{ci})^{2}} + \sqrt{\delta^{2} + (h_{ai} - h_{bi})^{2}} \sqrt{\delta^{2} + (h_{bi} - h_{ci})^{2}} \right)$$
(12)

Ponieważ wykorzystanie tego wzoru prowadzi w szczególnych przypadkach do uzyskiwania nieprawidłowych wyników (w wyniku obliczeń wykonywanych dla generowanych komputerowo zestawów danych modelujących powierzchnie o dużej chropowatości otrzymywano zawyżone wartości wymiaru fraktalnego Ds>3), stwierdzono, że nie jest on wystarczająco precyzyjny, co skłoniło autora niniejszego opracowania do jego







zweryfikowania i sformułowania innej zależności do wyznaczenia pola powierzchni fragmentu próbki A_i(δ).

Pole powierzchni $A_i(\delta)$ wyznaczonej przez dowolną funkcję h(x,y) na kwadracie abcd (tzw. pole płata powierzchniowego) (rys. 55) jest określone całką:



Rysunek 55. Powierzchnia $A_i(\delta)$ określona przez dowolną funkcję h(x,y) na kwadracie o wierzchołkach a,b,c,d



Rysunek 56. Szkic powierzchni $A_i(\delta)$ przedstawiający punkty, w których znana jest wartość funkcji h(x,y)

$$P_{abcd} = \iint_{abcd} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)^2} \, dx \, dy \tag{13}$$

co wymaga znajomości analitycznej postaci funkcji h(x,y), opisującej kształt analizowanej powierzchni. W przypadku gdy z pomiarów AFM znane są jedynie wartości funkcji h(x,y)w czterech narożach rozważanego kwadratu, należy wyprowadzić zależność, która pozwoli wyznaczyć przybliżoną wartość pola powierzchni na podstawie znajomości tylko wartości funkcji w węzłach siatki (punktach a,b,c i d). Na rysunku 56 zaznaczono punkty (A, B, C i D) analizowanego fragmentu powierzchni $A_i(\delta)$, w których znane są wartości funkcji h(x,y), czyli punkty, w których wykonano pomiary wysokości. Punkty te mają następujące współrzędne:

$$A(x, y, h_{ai}), \quad B(x, y+\delta, h_{bi}), \quad C(x+\delta, y+\delta, h_{ci}), \quad D(x+\delta, y, h_{di})$$
(14)

Przyjmując oznaczenia zgodnie z rysunkiem 56, rozpatrywaną powierzchnię można na kwadracie abcd przybliżyć dwoma trójkątami ABC i CDA. Pole trójkąta ABC można wyznaczyć jako pole trójkąta zbudowanego na wektorach BA i BC:

$$P_{ABC} = \frac{1}{2} \left| \vec{BA} \times \vec{BC} \right| = \frac{1}{2} \left| \vec{BA} \right| \left| \vec{BC} \right| \sin \varphi$$
(15)

gdzie × oznacza iloczyn wektorowy, \parallel oznacza długość wektora, a φ jest kątem pomiędzy wektorami BA i BC. Podobnie pole trójkąta CDA można wyznaczyć jako pole trójkąta zbudowanego na wektorach DA i DC:

$$P_{CDA} = \frac{1}{2} \left| \vec{DA} \times \vec{DC} \right|$$
(16)

Ponieważ dla dwóch dowolnych wektorów u = (ux, uy, uz) i v = (vx, vy, vz), długość ich iloczynu wektorowego można wyznaczyć ze wzoru:

$$\begin{vmatrix} \overrightarrow{v} \\ u \times \overrightarrow{v} \end{vmatrix} = \sqrt{\begin{vmatrix} u_y & u_z \\ v_y & v_z \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} u_z & u_x \\ v_z & v_x \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} u_x & u_y \\ v_x & v_y \end{vmatrix}^2}$$
(17)

(14)






więc odpowiednie wektory przyjmują postać:

$$BA = (0, -\delta, h_{ai} - h_{bi}),$$

$$\vec{BC} = (\delta, 0, h_{ci} - h_{bi}),$$

$$\vec{DA} = (-\delta, 0, h_{ai} - h_{di}),$$

$$\vec{DC} = (0, \delta, h_{ci} - h_{di}).$$
(18)

Korzystając ponownie z definicji iloczynu wektorowego (zależność 16), otrzymuje się:

$$\left| \vec{BA} \times \vec{BC} \right| = \delta \sqrt{\delta^2 + (h_{ai} - h_{bi})^2 + (h_{ci} - h_{bi})^2}$$
(19)

$$\left| \vec{DA} \times \vec{DC} \right| = \delta \sqrt{\delta^2 + (h_{ai} - h_{di})^2 + (h_{ci} - h_{di})^2}$$
(20)

Sumując pola trójkatów ABC i CDA, otrzymano odmienny niż podany w pracy [60] wzór na przybliżoną wartości pola $A_i(\delta)$ fragmentu rozważanej powierzchni:

$$A_{i}(\delta) = \frac{1}{2}\delta(\sqrt{\delta^{2} + (h_{ai} - h_{bi})^{2} + (h_{ci} - h_{bi})^{2}} + \sqrt{\delta^{2} + (h_{ai} - h_{di})^{2} + (h_{ci} - h_{di})^{2}})$$
(21)

który następnie wykorzystano w obliczeniach i dalszej części pracy.

Poprawność wyprowadzonego wzoru (21), określającego wartość pola $A_i(\delta)$ powierzchni o nieregularnym kształcie, oraz zmodyfikowanej metody PCM wyznaczania wymiaru fraktalnego została przetestowana przy użyciu zestawów danych modelujących powierzchnie o dowolnie wybranej, zadanej wartości wymiaru fraktalnego D_H i szczegółowo omówiona w pracy własnej [55]. W tym celu wygenerowano po dziewięć zestawów danych o ułamkowych wartościach wymiaru fraktalnego, zmieniających się w zakresie od $D_{\rm H}=2.01$ do 2,9, wykorzystując trzy różne algorytmy: dwie wersje algorytmu losowego przemieszczania środka oraz algorytm Falconera. Nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi z użyciem obu algorytmów modelowania powierzchni. Dla wszystkich zastosowanych algorytmów generowania powierzchni przy użyciu zmodyfikowanej metody PCM uzyskano wartości wymiaru fraktalnego w zakresie [2,3), podczas gdy wykorzystując dotychczas stosowaną metodę często uzyskiwano błędne wartości Ds >3, zwłaszcza w przypadku D_H >2,5. Na podstawie uzyskanych rezultatów

stwierdzono, że wykorzystanie w metodzie PCM zmodyfikowanego wzoru na pole powierzchni o nieregularnym kształcie daje wyniki bardziej zbliżone do teoretycznych niż obliczenia oparte na zależności (12). Różnice pomiędzy wynikami otrzymywanymi dotychczas stosowaną i nową metodą są szczególnie istotne w przypadku powierzchni o silnie rozwiniętej nieregularnej powierzchni ($D_H > 2,2$). Powyższe spostrzeżenia potwierdzają także uzyskane wartości sumy błędów względnych otrzymanych w obliczeniach wykorzystujących oba wzory. Błąd względny określono zależnością:

$$E = \frac{\left|D_s - D_H\right|}{D_H} \tag{22}$$

gdzie D_s oznacza obliczoną wartość wymiaru fraktalnego, natomiast D_H oznacza teoretyczną wartość wymiaru fraktalnego, odpowiadającą rozważanej powierzchni (rys. 57-59).



Rysunek 57. Porównanie wartości błędów względnych E wyznaczania wymiaru fraktalnego otrzymanych metodą PCM i zmodyfikowaną metodą PCM dla zestawów danych modelujących powierzchnie o różnych wartościach wymiaru fraktalnego, uzyskanych przy użyciu algorytmu losowego przemieszczania środka (wersja Peitgena i Saute)









Rysunek 58. Porównanie wartości blędów względnych E wyznaczania wymiaru fraktalnego otrzymanych metodą PCM i zmodyfikowaną metodą PCM dla zestawów danych modelujących powierzchnie o różnych wartościach wymiaru fraktalnego, uzyskanych przy użyciu algorytmu losowego przemieszczania środka (wersja Martyna)



Rysunek 59. Porównanie wartości błędów względnych E wyznaczania wymiaru fraktalnego otrzymanych metodą PCM i zmodyfikowaną metodą PCM dla zestawów danych modelujących powierzchnie o różnych wartościach wymiaru fraktalnego, uzyskanych przy użyciu algorytmu Falconera

4.3.2. Opracowanie metodyki wyznaczania widma multifraktalnego

W dalszej części opracowania szczegółowo przedstawiono metodykę multifraktalnego opisu topografii powierzchni, w postaci umożliwiającej wykorzystanie do analizy danych uzyskiwanych w trakcie badań z wykorzystaniem mikroskopu AFM. Rozważania związane z metodyką multifraktalnego opisu topografii powierzchni w zasadniczej części są oparte na pracy Xie [60]. Podobnie jak w przypadku wyznaczania wymiaru fraktalnego metodą PCM autor zmodyfikował sposób wyznaczania pola $A_i(\delta)$ powierzchni o nieregularnym kształcie [55].

Rezultaty analizy multifraktalnej zazwyczaj przedstawia się w postaci widma multifraktalnego. W celu jego wyznaczenia dla zestawu danych pomiarowych otrzymanych dla danej powierzchni wprowadza się pomocniczą powierzchnię projekcyjną oraz dokonuje sekwencyjnego podziału analizowanej powierzchni na mniejsze fragmenty, których rzutami na powierzchnię projekcyjną są kwadraty o boku δ , w sposób właściwy dla metody PCM wyznaczania powierzchniowego wymiaru fraktalnego. Następnie definiowana jest miara każdego fragmentu powierzchni (prawdopodobieństwo związane z każdym fragmentem powierzchni):

$$P_{i}(\delta) = \frac{A_{i}(\delta)}{A_{i}(\delta)}$$
(23)

Z każdym fragmentem powierzchni związany jest również wskaźnik osobliwości α_i (zwany także wskaźnikiem osobliwości Höldera):

$$P_i(\delta) \propto \delta^{\alpha_i}$$
 (24)

Zależność (24) jest podobna do zależności (7), a zasadnicza różnica polega na tym, że we wzorze (24) skalowaniu podlega nie wielkość powierzchni, ale prawdopodobieństwo związane z każdym jej fragmentem. Następnie analizowana powierzchnia jest dzielona na podzbiory, przy czym w każdym z nich fragmenty powstałe w wyniku podziału mają inną wartość wskaźnika osobliwości α_i . Jeżeli $N_{\alpha}(\delta)$ oznacza liczbę fragmentów powierzchni $A_i(\delta)$, którym odpowiada wskaźnik osobliwości zawarty pomiędzy α i α +d α , to wówczas można zdefiniować funkcję f(α), zwaną widmem multifraktalnym, jako wymiar fraktalny zbioru fragmentów







powierzchni, mających wskaźnik osobliwości α. Liczba wybranych fragmentów powierzchni opisywana jest wówczas zależnością:

$$N_{\alpha}(\delta) \approx \delta^{-f(\alpha)} \tag{25}$$

W następnej kolejności określana jest nowa funkcja, zwana funkcją podziału:

$$Z_q(\delta) = \sum_{i=1}^{N(\delta)} (P_i(\delta))^q, \quad q \in R$$
⁽²⁶⁾

Korzystając z tej zależności można zdefiniować uogólniony wymiar fraktalny D(q) w następujący sposób:

$$D(q) = \frac{1}{q-1} \lim_{\delta \to 0} \frac{\log Z_q(\delta)}{\log \delta} = \frac{1}{q-1} \lim_{\delta \to 0} \frac{\log \sum_{i=1}^{N(\delta)} (P_i(\delta))^q}{\log \delta}$$
(27)

Dla funkcji podziału $Z_q(\delta)$ prawdziwa jest zależność:

$$Z_{q}(\delta) \approx \delta q^{\alpha(q) - f(\alpha(q))}$$
⁽²⁸⁾

Po wprowadzeniu pomocniczej funkcji τ (q):

$$\tau(q) = q\alpha(q) - f(\alpha(q)) \tag{29}$$

poprzednią zależność można zapisać w postaci:

$$Z_q(\delta) \approx \delta^{r(q)} \tag{30}$$

Różniczkując zależność (29), otrzymuje się:

$$\frac{d}{dq}\tau(q) = \alpha(q) \tag{31}$$

Zależność (29) nazywana jest transformacją Legendre'a. Wykorzystując zależności (28), (29) i (30) można wyznaczyć związek pomiędzy funkcją pomocniczą $\tau(q)$ i uogólnionym wymiarem fraktalnym D(q) [122]:

$$\tau(q) = (q-1)D(q) \tag{32}$$

Kolejny etap wymaga skonstruowania jednoparametrowej rodziny unormowanych miar $\mu(q)$, gdzie dla zadanej wartości wykładnika q miara (prawdopodobieństwo) przypisana i-temu fragmentowi, którego rzutem jest kwadrat o boku δ , jest określona następująco [123-124]:

$$\mu_i(q,\delta) = \frac{(P_i(\delta))^2}{\sum_{i=1}^{N(\delta)} (P_i(\delta))^q} = \frac{(P_i(\delta))^q}{Z_q(\delta)}$$
(33)

Korzystając z (27) i (32), można napisać:

$$\tau(q) = \lim_{\delta \to 0} \frac{\log Z_q(\delta)}{\log(\delta)} = \lim_{\delta \to 0} \frac{\log \sum_{i=1}^{N(\delta)} (P_i(\delta))^q}{\log \delta}$$
(34)

Wykorzystując relację (31) oraz zdefiniowaną powyżej miarę, otrzymuje się wzór na wskaźnik osobliwości α, w postaci:

$$\alpha(q) = \lim_{\delta \to 0} \frac{\sum_{i=1}^{N(\delta)} (\mu_i(q, \delta) \log P_i(\delta))}{\log \delta}$$
(35)

Podobną zależność można wyprowadzić dla widma multifraktalnego f(α) [123]:

$$f(q) = \lim_{\delta \to 0} \frac{\sum_{i=1}^{N(\delta)} (\mu_i(q,\delta) \log \mu_i(q,\delta))}{\log \delta}$$
(36)

Zależność (27) pozwala wyznaczyć uogólniony wymiar fraktalny dla wykładników $q \neq 1$. Przyjmując $D(1) = \lim_{q \to 1} D(q)$, otrzymuje się równość:

$$D(1) = \alpha(1) = f(\alpha(1)) \tag{37}$$

Opierając się na podanych zależnościach można napisać algorytmy pozwalające wyznaczyć widmo multifraktalne $f(\alpha)$ (jako zależność parametryczną, w której parametrem jest wykładnik q) oraz wymiar uogólniony D(q). W pracy [55] przedstawiono algorytm metody momentów [125] oraz algorytm Chhabr'ego-Jensena [123, 124] i wykazano, że nie ma







istotnych różnic pomiędzy wynikami otrzymanymi przy ich wykorzystaniu. Wyniki prezentowane w dalszej części publikacji uzyskano przy użyciu algorytmu Chhabr'ego-Jensena, którego kolejne kroki są następujące:

- 1. Ustalenie wartości wykładnika q_k , $k = 1, 2, ..., n_q$, oraz długości boków kwadratów powstałych w wyniku podziału powierzchni projekcyjnej δ_j , $j = 1, 2, ..., n_{\delta}$.
- 2. Utworzenie pokrycia dziedziny powierzchni (nośnika miary) kwadratami o boku δ_j , dla $j = 1, 2, \ldots, n_{\delta}$, a następnie dla każdego fragmentu wyznaczenie wartości miary $P_i(\delta_j)$ (zależność 23).
- 3. Wyznaczenie dla każdego fragmentu wartości unormowanej miary $\mu_i(q_k, \delta_j)$ dla zadanych wartości δ_j i zadanych wykładników q_k (zależność 33).
- Wyznaczenie wartości wskaźnika osobliwości α(q_k), dla zadanych wartości wykładników q_k, jako współczynników kierunkowych prostych aproksymujących wykresy zależności

$$\sum_{i=1}^{N(\delta)} (u_i(q_k, \delta) \log(P_i(\delta))$$
(38)

od log δ (jest to konsekwencją zależności 35).

 Wartości widma multifraktalnego f(q_k), dla zadanych wartości wykładników q_k, są wyznaczane jako współczynniki kierunkowe prostych aproksymujących wykresy zależności:

$$\sum_{i=1}^{N(\delta)} (u_i(q_k,\delta) \log u_i(q_k,\delta))$$
(39)

od log δ (jest to konsekwencją zależności 36).

Wartości uogólnionego wymiaru fraktalnego D(q_k), dla zadanych wartości wykładników q_k, q_k ≠ 1, są wyznaczane jako iloraz współczynnika kierunkowego prostej aproksymującej wykres zależności

$$\log \sum_{i=1}^{N(\delta)} (P_i(\delta))^{q_k} \tag{40}$$

od log δ i dwumianu q – 1 (jest to konsekwencją zależności 27). Natomiast dla q_k = 1 przyjmujemy D(1) = $\alpha(1)$ (relacja 37).

W wyniku zastosowania przedstawionego wczesniej algorytmu otrzymuje się dwa równoważne wykresy – widmo multifraktalne $f(\alpha)$ (rys. 60) oraz spektrum D(q) (uogólniony wymiar fraktalny) (rys. 61). Analiza kształtu funkcji przedstawionych na tych wykresach pozwala analizować cechy geometryczne badanych powierzchni oraz porównywać między sobą różne pod względem kształtu powierzchnie.

Mając na uwadze fakt, że wykresy są równoważne, w dalszej części opracowania zdecydowano stosować jedynie pierwszy sposób prezentacji wyników.



Rysunek 60. Przykładowe widmo multifraktalne $f(\alpha)$



Rysunek 61. Przykładowe spektrum D(q)





Na rysunku 60 przedstawiono przykładowy widok widma multifraktalnego, które ma kształt krzywej dzwonowej. Najważniejszymi wielkościami charakteryzującymi jego kształt są: szerokość widma $\Delta \alpha$ i różnica wysokości jego ramion Δf . Szerokość widma $\Delta \alpha$ jest wyznaczana jako:

$$\Delta \alpha = \alpha_{\max} - \alpha_{\min} \tag{41}$$

podczas gdy różnica wysokości jego ramion Δf jest zdefiniowana następująco:

$$\Delta f = f(\alpha_{\min}) - f(\alpha_{\max}) \tag{42}$$

Przekształcenie zależności (23) i (24) do postaci:

$$\alpha_i = \frac{\ln A_i(\delta)}{\ln(\delta)} - \frac{\ln A(\delta)}{\ln(\delta)} - \frac{\ln C}{\ln(\delta)}$$
(43)

gdzie C jest stałą proporcjonalności, ułatwia zrozumienie informacji zawartych w kształcie widma multifraktalnego. Biorąc pod uwagę zależność (7), składnik $\frac{\ln A(\delta)}{\ln(\delta)}$ może być interpretowany (z dokładnością do stałej, równej 2) jako powierzchniowy wymiar fraktalny analizowanej powierzchni D_s, natomiast składnik $\frac{\ln A_i(\delta)}{\ln(\delta)}$ może być interpretowany jako

wymiar fraktalny w i-tym punkcie (D_i). Powierzchniowy wymiar fraktalny D_s jest wartością stałą na analizowanej powierzchni, zawartą w przedziale [2,3). Wartość D_s = 2 odpowiada np. powierzchni płaskiej. Wartość D_s = 3 mogłaby odpowiadać abstrakcyjnej "nieskończenie chropowatej" powierzchni, jednak wymiar fraktalny rzeczywistych analizowanych obiektów jest zawsze niższy. Wymiar fraktalny D_i w ogólnym przypadku nie jest wartością stałą i zmienia się w zależności od wyboru punktu, w którym jest wyznaczany. Wartości D_i zawierają się teoretycznie w przedziale [2,3), natomiast w praktyce zakres ten jest węższy.

Na podstawie przedstawionych rozważań można stwierdzić:

 W przypadku obiektów monofraktalnych widmo redukuje się do pojedynczego punktu. Dla takich powierzchni w każdym punkcie wartość wymiaru D_i jest stała i równa D_s. Również różnica pomiędzy nimi jest stała (z dokładnością do stałej) i α_i przyjmuje tylko jedną wartość. Przykładem, który może stanowić przybliżenie powierzchni monofraktalnej, jest powierzchnia bardzo gładka, czyli taka, dla której różnice wysokości poszczególnych punktów powierzchni są zaniedbywalnie małe (dużo mniejsze niż odległość pomiędzy punktami, w których wykonywane są pomiary i/lub mniejsze od rozdzielczości urządzenia pomiarowego). Wymiar fraktalny takiej powierzchni wynosi 2, natomiast widmo multifraktalne redukuje się do pojedynczego punktu.

- Szerokość widma multifraktalnego świadczy o występowaniu obszarów o różnej wartości wymiaru fraktalnego. Dla jednorodnej powierzchni wartości wymiaru w poszczególnych fragmentach zmieniają się w wąskim zakresie, co widoczne jest w postaci wąskiego zakresu zmienności α_i. W przypadku powierzchni, której topografia jest zróżnicowana (zawierająca fragmenty zarówno o małej, jak i dużej różnicy maksymalnej i minimalnej wysokości pomiędzy punktami występującymi na analizowanej powierzchni), wartości wymiaru w poszczególnych fragmentach są zróżnicowane, co widoczne jest w szerokim zakresie zmienności α_i.
- Uwzględniając zależność (43) oraz mając na uwadze, że dla dowolnej powierzchni D_s jest wartością stałą oraz większą lub równą 2, α_i przyjmuje wartość maksymalną (α_{max}), gdy lokalny wymiar fraktalny (D_i) przyjmuje wartość minimalną (wynoszącą 2, co odpowiada obszarom płaskim). Na tej podstawie można przyjąć, że prawe ramię widma multifraktalnego odpowiada obszarom płaskim, charakterystycznym dla dużych powierzchni wypukłych lub wklęsłych.
- Analogicznie α_i przyjmuje wartość minimalną (α_{min}), jeśli lokalny wymiar fraktalny (D_i) przyjmuje wartość maksymalną. Na tej podstawie można przyjąć, że lewe ramię widma multifraktalnego odpowiada obszarom silnie nieregularnym, charakterystycznym dla powierzchni zawierających drobne nierówności, opisywanych przez wysoką wartość wymiaru.

Bezpośrednio z zależności (25) wynika, że parametry $f(\alpha_{max})$ i $f(\alpha_{min})$ odzwierciedlają liczbę fragmentów powierzchni związanych z maksymalnym ($N_{Pmax}(\delta) = N_{\alpha min} \sim \delta^{-f(\alpha min)}$) i minimalnym ($N_{Pmin}(\delta) = N_{\alpha max} \sim \delta^{-f(\alpha max)}$) prawdopodobieństwem. Wartość $\Delta f = f(\alpha_{min}) - f(\alpha_{max})$ jest miarą stosunku liczby fragmentów powierzchni z najwyższym prawdopodobieństwem (duże nierówności) do liczby fragmentów powierzchni z najniższym prawdopodobieństwem (drobne, gęsto upakowane nierówności) ($N_{Pmax}(\delta)/N_{Pmin}(\delta) = \delta^{-\Delta f}$). Jeśli wartość $\Delta f > 0$, to analizowana powierzchnia jest zdominowana przez obszary opisywane przez miską jego wartość [126, 127].









4.3.3. Wyniki analizy fraktalnej i multifraktalnej badanych powłok

Analizę fraktalną i multifraktalną badanych powłok uzyskanych w magnetronowym oraz łukowym procesie PVD oraz wysokotemperaturowym CVD przeprowadzono na podstawie rezultatów uzyskanych przy użyciu mikroskopu AFM. Wstępne pomiary wykonywano w zakresach pomiarowych wynoszących 1, 2, 5 i 10 µm, jednak nie wszystkie analizy potwierdziły fraktalne własności badanych powłok. Przykładowo, dla zakresu pomiarowego wynoszącego 10 µm dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD wyznaczona wartość wymiaru fraktalnego wynosi 2. Podobny efekt występuje dla zakresu pomiarowego wynoszącego 2 µm, a zwłaszcza 1 µm w przypadku próbek, na powierzchni których stwierdzono duże ziarna (powłoki uzyskane w wysokotemperaturowym procesie CVD), gdzie przy zastosowaniu odpowiednio dużych powiększeń analizowane fragmenty próbki są powierzchniami płaskimi (punkty na wykresie bilogarytmicznym ułożone poziomo, $D_s = 2$). Wyniki badań własnych, które autor przedstawił w pracach [51, 53, 128, 129], pozwalają stwierdzić, że ze względu na możliwość porównywania rezultatów uzyskanych dla powłok otrzymywanych we wszystkich trzech procesach nanoszenia, odpowiedni zakres skanowania wynosi 5 µm.

Trójwymiarowe obrazy topografii powierzchni powłok otrzymane na podstawie danych z pomiarów wykonanych przy użyciu mikroskopu AFM stanowią cenne źródło informacji na temat kształtu powierzchni, jednak ich interpretacja i porównywanie są trudne, subiektywne i często prowadzi do fałszywych wniosków. Wygląd tych wykresów w znacznym stopniu zależy od sposobu ich prezentacji (zastosowanych barw i ich intensywności, perspektywy itp.) oraz użytej skali w osi z. Jednocześnie zastosowanie zasady, że dla wszystkich porównywanych próbek na osi z występuje ta sama jednostka, zwłaszcza jednostka równa jednostce występującej na osiach x i y, sprawia, że wykresy stają się nieczytelne. Z tego względu obrazy topografii powierzchni powłoki otrzymane na podstawie danych z pomiarów wykonanych przy użyciu mikroskopu AFM mogą jedynie dawać wyobrażenie na temat kształtu powierzchni, ale nie powinny być wykorzystywane w bardziej zaawansowanych analizach.

Wykonanie pomiarów przy użyciu mikroskopu AFM i uzyskanie cyfrowego zapisu topografii analizowanych powierzchni stworzyło możliwość wyznaczenia dwuwymiarowego parametru chropowatości R_{2D}, który w porównaniu do klasycznych wielkości wyznaczanych wzdłuż jednego odcinka, umożliwia uzyskanie wartości bardziej reprezentatywnych. Chropowatość jest powszechnie stosowaną wielkością opisującą kształt powierzchni

i w pierwszej kolejności powinna być rozpatrywana podczas porównywania i oceniania kształtu topografii powłok.

Chropowatość R_{2D} wyznaczona na podstawie pomiarów uzyskanych przy użyciu mikroskopu AFM jest wielkością informującą o tym, w jakim stopniu analizowany obszar różni się od powierzchni płaskiej, natomiast nie wskazuje, co spowodowało tę różnicę, której źródłem mogą być dwa różne czynniki:

- falistość powierzchni (występowanie nieregularności o dużej amplitudzie),
- chropowatość właściwa (występowanie gęsto ułożonych nieregularności o małej amplitudzie).

Analiza fraktalna umożliwia rozróżnienie tych czynników, a dodatkowo, dzięki wyznaczeniu widma multifraktalnego, ocenę jednorodności analizowanych obiektów. Kolejne etapy analizy fraktalnej obejmują:

- wykonanie wykresu bilogarytmicznego,
- wykonanie wykresu pomocniczego wskazującego poprawny wybór zakresu fraktalności,
- wyznaczenie powierzchniowego wymiaru fraktalnego D_s,
- wyznaczenie widma multifraktalnego oraz określenie wielkości, które je opisują.

Ułożenie punktów na wykresie bilogarytmicznym określa stopień rozwinięcia analizowanej powierzchni i jednocześnie wskazuje czynniki, które na niego wpływają: falistość powierzchni lub chropowatość właściwa. Na podstawie wykresu bilogarytmicznego oceniana jest również fraktalność analizowanego zbioru danych. Wykonanie wykresu pomocniczego ułatwia poprawny wybór zakresu fraktalności lub podjęcie decyzji, że analizowany zbiór danych nie jest obiektem fraktalnym.

Analizując kształt widma multifraktalnego można wnioskować o jednorodności badanych powierzchni. Powierzchnie jednorodne, których poszczególne fragmenty nie różnią się między sobą, charakteryzują się wąskim widmem (mała różnica $\alpha_{max} - \alpha_{min}$), które może się poszerzać, gdy kształt analizowanej powierzchni będzie bardziej nieregularny i zróżnicowany w różnych obszarach. Ze względu na zastosowaną metodykę wyznaczania widma multifraktalnego analizowanych powłok przyjęto, że jego maksimum występuje dla $\alpha = 2$. Ponieważ wartości $\alpha < 2$ odpowiadają prawdopodobieństwom o niskich wartościach i jednocześnie nieregularnościom o małej amplitudzie, więc poszerzenie widma multifraktalnego z lewej strony jest charakterystyczne dla powierzchni niejednorodnych, zawierających drobne ziarna.







Analogicznie, poszerzenie widma z prawej strony (dla wartości $\alpha > 2$) świadczy o występowaniu dużych ziaren i/lub obszarów płaskich. Dodatnia różnica wysokości ramion widma $\Delta f = f(\alpha_{max}) - f(\alpha_{min}) > 0$ świadczy o tym, że w analizowanej powierzchni dominują drobne ziarna, w przeciwnym wypadku ($\Delta f < 0$) przeważają duże nieregularności, opisywane przez wysoką wartość prawdopodobieństwa. Chociaż szerokość widma multifraktalnego jest powszechnie wiązana z jednorodnością analizowanej powierzchni, interpretacja jego kształtu nie jest jednoznaczna. Inne czynniki (np. chropowatość, wymiar powierzchniowy) dodatkowo wpływają na wartości opisujące wygląd widma multifraktalnego. Z tego względu nie jest uzasadnione analizowanie wartości opisujących kształt widma multifraktalnego otrzymanych dla powierzchni powłok różniących się jednocześnie składem chemicznym i fazowym, warunkami i rodzajem procesu ich uzyskania oraz materiałem podłoża, na którym zostały wytworzone. Zagadnienia związane z interpretacja kształtu widma multifraktalnego wymagaja dalszych intensywnych badań, jednak już dziś można wskazać pewne praktyczne zastosowania, np. do kontroli jakości oraz powtarzalności procesu nanoszenia powłok. Każdy wzrost wartości parametru $\Delta \alpha$ powyżej lub poniżej pewnej, określonej dla danego procesu wartości krytycznej bedzie sygnałem informującym o niestabilności warunków nanoszenia. W przypadku powierzchni otrzymanych w warunkach różniących się zmianą jednego czynnika, analiza multifraktalna może być wykorzystana do oceny jego wpływu na topografie otrzymywanych powłok.

Rezultaty analizy fraktalnej i multifraktalnej oraz wartości R_{2D} badanych powłok przedstawiono w tablicach 8 i 9. Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że wszystkie rozpatrywane powłoki, niezależnie od rodzaju procesu ich wytworzenia oraz zastosowanego materiału podłoża, wykazują fraktalny charakter powierzchni, o czym świadczą liniowe, w określonych zakresach, wykresy bilogarytmiczne wykorzystane do wyznaczenia wymiaru fraktalnego D_s (rys. 62b-75b).

O topografii powłok decyduje wiele czynników, wśród których główną rolę odgrywa rodzaj procesu i warunki ich uzyskania, rodzaj podłoża oraz skład chemiczny i fazowy osadzanych warstw. W dalszej części pracy omówiono wyniki analizy fraktalnej i multifraktalnej badanych powłok oraz dla każdego rodzaju procesu (magnetronowy i łukowy PVD oraz wysokotemperaturowy CVD) przedstawiono przykładowe obrazy topografii powierzchni powłok uzyskane w wyniku badań przy użyciu mikroskopu AFM oraz

odpowiadające im wykresy pomocnicze i bilogarytmiczne, na podstawie których wyznaczono wymiar fraktalny, a także widma multifraktalne uzyskane zmodyfikowaną metodą PCM (rys. 62-75).

Analizując wyniki otrzymane dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD (tabl. 8), stwierdzono, że wartość ich wymiaru fraktalnego D_s mieści się w zakresie 2,009-2,036, natomiast ich chropowatość R_{2D} w zakresie 0,021-0,091 µm.

Na rysunkach 62-64 przedstawiono obrazy topografii powierzchni oraz rezultaty analizy fraktalnej i multifraktalnej (zakres skanowania 5 µm) dla powłok (Ti,Al)(C,N) uzyskanych w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybkotnacej PM HS6-5-3-8 w 460°C, 500°C oraz 540°C w atmosferze zawierającej 50% CH₄ i 50% N₂. Porównywane powierzchnie charakteryzują się zbliżoną, niską wartością chropowatości, określonej przez R_{2D} (<0,05 µm). Widoczna jest różnica pomiędzy wartościami D_s i R_{2D} powłok uzyskanych w 460°C i 540°C ($D_s = 2,021$ i $R_{2D} = 0,037$ oraz $D_s = 2,023$ i $R_{2D} = 0,025$) oraz w 500°C $(D_s = 2,009 \text{ i } R_{2D} = 0,021)$. Analizując wykresy bilogarytmiczne uzyskane dla trzech różnych temperatur, można stwierdzić, że dla kilku pierwszych kroków podziału (kolejno δ =5; 2,5; 1,25; 0,625 μ m) wartości lnA(δ) utrzymują się na stałym poziomie, co dowodzi, że rozwinięcie powierzchni (od wartości $\ln A(\delta = 5 \ \mu m) = 17,03 \ nm^2$ do wartości $\ln A(\delta = 9,8 \ nm) = 17,12 \ nm^2$) (lub 17,07 nm² dla powłoki uzyskanej w 500°C) jest konsekwencją występowania na analizowanych powierzchniach gęsto ułożonych nieregularności o małej amplitudzie (ziaren), co potwierdzają obrazy otrzymane przy użyciu mikroskopu AFM (rys. 62a-64a) oraz uzyskane wartości D_s (tabl. 8). Porównując widma multifraktalne stwierdzono, że wśród prezentowanych powierzchni powłoka uzyskana w 500°C jest najbardziej niejednorodna ($\Delta \alpha = 0,217$), a jednocześnie zawiera najmniej nierówności o dużej amplitudzie ($\alpha_{max} = 2,004$). Dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD otrzymano dodatnia różnice wysokości ramion widm $\Delta f > 0$, co potwierdza, że w analizowanych powierzchniach dominują drobne ziarna (rozwinięcie powierzchni związane jest z występowaniem chropowatości właściwej, a nie falistości powierzchni). Na rysunkach 65-67 przedstawiono analogiczne obrazy i wykresy uzyskane dla zakresu skanowania równego 2 µm. Spostrzeżenia i wnioski otrzymane dla zakresu skanowania wynoszącego 5 µm pozostają prawdziwe również w tym przypadku, co potwierdza, że w skali 2-5µm dla omawianych powłok wybór zakresu skanowania nie ma wpływu na wyniki analizy fraktalnej i multifraktalnej.









Rysunek 62. a) Obraz topografii powierzchni powłoki (Ti,Al)(C,N) uzyskanej w magnetronowym procesie PVD w 460°C na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej
 PM HS6-5-3-8 (50%N₂:50%CH₄) (AFM, 5 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki



Rysunek 63. a) Obraz topografii powierzchni powłoki (Ti,Al)(C,N) uzyskanej w magnetronowym procesie PVD w 500°C na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8 (50%N₂:50%CH₄) (AFM, 5 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki











 Rysunek 64. a) Obraz topografii powierzchni powłoki (Ti,Al)(C,N) uzyskanej w magnetronowym procesie PVD w 540°C na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej
 PM HS6-5-3-8 (50%N₂:50%CH₄) (AFM, 5 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki



Rysunek 65. a) Obraz topografii powierzchni powłoki (Ti,Al)(C,N) uzyskanej w magnetronowym procesie PVD w 460°C na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8 (50%N₂: 50%CH₄) (AFM, 2 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki









Rysunek 66. a) Obraz topografii powierzchni powłoki (Ti,Al)(C,N) uzyskanej w magnetronowym procesie PVD w 500°C na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej
 PM HS6-5-3-8 (50%N₂:50%CH₄) (AFM, 2 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki



 Rysunek 67. a) Obraz topografii powierzchni powłoki (Ti,Al)(C,N) uzyskanej w magnetronowym procesie PVD w 540°C na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej
 PM HS6-5-3-8 (50%N₂:50%CH₄) (AFM, 2 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki







Analizując wyniki otrzymane dla powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD, stwierdzono, że ich wartość wymiaru fraktalnego mieści się w zakresie 2,006-2,252, natomiast chropowatość określona przez parametr R_{2D} w zakresie od 0,037 do 0,564 µm (tabl. 9).

Na rysunkach 68-70 przedstawiono obrazy topografii powierzchni oraz rezultaty analizy fraktalnej i multifraktalnej powłok TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN uzyskanych w łukowym procesie PVD na podłożu z ceramiki narzędziowej Al₂O₃+SiC, Al₂O₃+TiC oraz Al₂O₃+ZrO₂. Powłoki uzyskane na podłożu wykonanym z ceramiki Al₂O₃+SiC oraz Al₂O₃+TiC wykazują zbliżoną, wysoką chropowatość ($R_{2D} \approx 0,4 \ \mu m$) w porównaniu do powłoki, gdy podłożem jest ZrO_2 (R_{2D} $\approx 0.09 \mu m$). Podobne relacje otrzymano dla wartości wymiaru fraktalnego (istotnie niższa wartość wymiaru fraktalnego $D_s \approx 2.02$ topografii powierzchni powłoki TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN w porównaniu do powłoki, gdy podłożem jest ceramika biała ZrO₂). Analizując wykresy bilogarytmiczne uzyskane dla trzech prezentowanych zestawów danych pomiarowych, można stwierdzić, że wartości $lnA(\delta)$ systematycznie wzrastają, poczynając już od pierwszych kroków podziału (wartości uzyskane dla $\delta = 5 \ \mu m < wartości$ uzyskanych dla $\delta = 2.5 \ \mu m < wartości uzyskanych dla <math>\delta = 1.25 \ \mu m < \dots$ itd.), co wskazuje, że analizowane powierzchnie zawierają również nieregularności o dużej amplitudzie. Rozwinięcie powierzchni (od wartości $\ln A(\delta = 5 \ \mu m) = 17,03 \ nm^2$ do wartości $\ln A(\delta = 9,8 \ nm) = 17,12 \ nm^2$ dla powłoki uzyskanej na podłożu z ceramiki narzędziowej Al₂O₃+ZrO₂ i ponad 17,8 nm² dla podłoża z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+SiC oraz Al₂O₃+TiC) jest efektem jednoczesnego występowania na analizowanej powierzchni gęsto ułożonych nieregularności o małej i dużej amplitudzie, co potwierdzaja obrazy AFM. Porównanie widm multifraktalnych wykazuje, że wśród trzech analizowanych powierzchni powłoka uzyskana na podłożu z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+TiC jest najbardziej jednorodna ($\Delta \alpha = 0,167$), a jednocześnie zawiera najmniej nierówności o dużej amplitudzie ($\alpha_{max} = 2,013$). Powłoki uzyskane na Al₂O₃+SiC oraz Al₂O₃+TiC są znacznie bardziej niejednorodne ($\Delta \alpha > 0,5$) i zawierają (szczególnie w przypadku powłoki uzyskanej na podłożu wykonanym z Al₂O₃+SiC) nieregularności o dużej amplitudzie (odpowiednio $\alpha_{max} = 2,09$ i 2,15). Podobnie jak dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD, powłoki uzyskane w łukowym procesie charakteryzują się dodatnią różnicą wysokości ramion widm $\Delta f > 0$. Porównując kształt widm multifraktalnych topografii powierzchni powłok uzyskanych w obu procesach, stwierdzono, że powłoki uzyskane na materiałach ceramicznych w łukowym procesie PVD sa

bardziej niejednorodne i w niektórych przypadkach zawierają większe ziarna (rozwinięcie powierzchni związane jest z występowaniem falistości powierzchni) niż w przypadku powłok osadzanych na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej w procesie magnetronowym.

Analizując wyniki otrzymane dla powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD, stwierdzono, że ich wartości wymiaru fraktalnego mieszczą się w zakresie 2,015-2,071, natomiast chropowatość R_{2D} w zakresie 0,079-0,531 μm.

Na wykresach 71-75 przedstawiono obrazy topografii powierzchni oraz rezultaty analizy fraktalnej i multifraktalnej dla powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD dla różnych podłoży, gdy warstwą zewnętrzną było Al₂O₃. Powłoki Ti(C,N)+Al₂O₃ oraz TiN+Al2O3 uzyskane na podłożu z ceramiki azotkowej Si3N4 charakteryzują się niższą chropowatością (R_{2D} <0,1 µm) w porównaniu z pozostałymi badanymi, natomiast wartości wymiaru fraktalnego są dla nich zbliżone ($D_s = 2,03-2,07$). Analizując i porównując wykresy bilogarytmiczne uzyskane dla powłok charakteryzujących się wysoką chropowatością określoną przez parametr R_{2D} (podłoża z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+SiC, Al₂O₃+TiC, Al₂O₃+ZrO₂), stwierdzono, że dla ostatnich kroków podziału płaszczyzny projekcyjnej wartości $\ln A(\delta)$ nie wzrastają tak mocno w odniesieniu do początkowych. Efekt ten wskazuje na występowanie nieregularności o dużej amplitudzie w postaci dużych ziaren o gładkich ścianach, co potwierdzają prezentowane obrazy AFM (rys. 71a-75a). W przypadku analizowanych powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD nie występuje zależność pomiędzy wartością chropowatości R2D a wymiarem fraktalnym Ds, co wynika z faktu, że wysoka wartość R_{2D} związana jest z falistością powierzchni (występowanie nieregularności o dużej amplitudzie), a nie z chropowatością właściwą. Niejednorodność powierzchni potwierdzają uzyskane wartości szerokości widma multifraktalnego ($\Delta \alpha = 0,29$ -0,56), natomiast występowanie nierówności o dużej amplitudzie – wysokie wartości α_{max} . Dla wszystkich analizowanych powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD otrzymano dodatnia różnice wysokości ramion widm multifraktalnych $\Delta f > 0$, jednak różnica jest zdecydowanie mniejsza niż w procesach PVD. Prawe ramię widma mulktifraktalnego przesuwa się w stronę wyższych wartości α, natomiast lewe ulega skróceniu (rys. 71d-75d), co wskazuje na rosnaca rolę dużych nieregularności (dużych ziaren), opisywanych przez wysokie wartości prawdopodobieństwa.









Rysunek 68. a) Obraz topografii powierzchni powłoki TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN uzyskanej w łukowym procesie PVD na podłożu z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+SiC (AFM, 5 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki



Rysunek 69. a) Obraz topografii powierzchni powłoki TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN uzyskanej w łukowym procesie PVD na podłożu z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+TiC (AFM, 5 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki









Rysunek 70. a) Obraz topografii powierzchni powłoki TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN uzyskanej w łukowym procesie PVD na podłożu z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+ ZrO₂ (AFM, 5 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki



Rysunek 71. a) Obraz topografii powierzchni powłoki Ti(C,N)+Al₂O₃ uzyskanej w wysokotemperaturowym procesie CVD na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄ (AFM, 5 μm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki











Rysunek 72. a) Obraz topografii powierzchni powłoki TiN+Al₂O₃ uzyskanej w wysokotemperaturowym procesie CVD na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄ (AFM, 5 µm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki



Rysunek 73. a) Obraz topografii powierzchni powłoki TiN+Al₂O₃ uzyskanej w wysokotemperaturowym procesie CVD na podłożu z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+ZrO₂ (AFM, 5 µm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki









Rysunek 74. a) Obraz topografii powierzchni powłoki TiN+Al₂O₃ uzyskanej w wysokotemperaturowym procesie CVD na podłożu z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+TiC (AFM, 5 µm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki



Rysunek 75. a) Obraz topografii powierzchni powłoki TiN+Al₂O₃ uzyskanej w wysokotemperaturowym procesie CVD na podłożu z ceramiki narzędziowej wykonanej z Al₂O₃+SiC (AFM, 5 µm), b) bilogarytmiczna zależność aproksymowanej wartości pola analizowanej powierzchni od wielkości boku siatki użytej do jej wyznaczenia, c) wykres pomocniczy wskazujący prawidłowy wybór punktów na wykresie bilogarytmicznym oraz d) widmo multifraktalne analizowanej powierzchni powłoki

Rodzaj i warunki procesu	Materiał podłoża	Typ powłoki	R _{2D,} [μ m]	Ds	α_{\min}	amax	Δα	f(a _{max})	$f(\alpha_{\min})$	
CVD (1000°C)	Si ₃ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃	0,098±0,008	2,046±0,005	1,679±0,032	2,067±0,008	0,388±0,033	0,276±0,029	1,838±0,016	र Ta
	Si ₃ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃ +TiN	0,170±0,021	2,034±0,005	1,697±0,054	2,021±0,002	0,325±0,054	0,005±0,002	1,865±0,022	blic wys
	Si ₃ N ₄	TiN+Al ₂ O ₃ +TiN+Al ₂ O ₃ +TiN	0,163±0,019	2,046±0,007	1,657±0,067	2,032±0,003	0,375±0,067	0,004±0,036	1,821±0,031	a 8. Wyniki analizy fraktı okotemperaturowym prov
	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ +TiN	0,166±0,022	2,030±0,004	1,550±0,048	2,032±0,006	0,481±0,048	0,016±0,003	1,830±0,033	
	Si ₃ N ₄	TiC+TiN	0,079±0,011	2,014±0,002	1,723±0,051	2,014±0,004	0,291±0,051	0,003±0,031	1,905±0,017	
	Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+TiN	0,095±0,012	2,021±0,003	1,681±0,049	2,019±0,015	0,338±0,051	0,004±0,021	1,861±0,019	
	Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+Al ₂ O ₃ +TiN	0,146±0,017	2,019±0,002	1,708±0,053	2,089±0,008	0,381±0,054	0,268±0,042	1,700±0,051	
	Si ₃ N ₄	Ti(C,N)+Al ₂ O ₃	0,089±0,008	2,071±0,007	1,604±0,041	2,046±0,009	0,442±0,042	0,007±0,028	1,728±0,049	
	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+Al ₂ O ₃	0,482±0,039	2,041±0,004	1,570±0,045	2,084±0,011	0,514±0,046	0,591±0,061	1,744±0,027	
	Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+Al ₂ O ₃	0,531±0,043	2,039±0,005	1,524±0,052	2,087±0,014	0,563±0,054	0,278±0,028	1,751±0,023	alne cesi cere
	Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+Al ₂ O ₃	0,511±0,048	2,028±0,003	1,708±0,031	2,089±0,001	0,381±0,031	0,268±0,027	1,700±0,031	e C ami
	Si ₃ N ₄	-	0,031±0,003	2,008±0,001	1,832±0,022	2,005±0,002	0,172±0,022	0,009±0,009	1,955±0,005	nuli VD ki n
PVD (100%N ₂ /460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N	0,025±0,002	2,021±0,002	1,876±0,014	2,009±0,001	0,133±0,014	0,186±0,023	1,921±0,011	i m arze
PVD (100%N ₂ /500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N	0,040±0,004	2,018±0,001	1,787±0,043	2,016±0,001	0,229±0,043	0,005±0,019	1,915±0,014	ukta agn ędzi
PVD (100%N ₂ /540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N	0,034±0,005	2,014±0,001	1,774±0,019	2,007±0,002	0,233±0,019	0,055±0,009	1,936±0,008	lnej etrc owe
PVD (75%N2:25%CH4/460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,035±0,003	2,029±0,003	1,775±0,029	2,014±0,001	0,239±0,029	0,006±0,042	1,854±0,019	orc mov g Si
PVD (75%N2:25%CH4/500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,033±0,003	2,024±0,003	1,767±0,023	2,011±0,001	0,243±0,023	0,053±0,005	1,923±0,008	uz w wym 3 ^N 4
PVD (75%N2:25%CH4/540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,041±0,004	2,017±0,002	1,702±0,042	2,011±0,002	0,309±0,042	0,008±0,034	1,921±0,009	PI
PVD (50%N2:50%CH4/460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,037±0,005	2,020±0,002	1,865±0,024	2,011±0,001	0,146±0,024	0,032±0,004	1,901±0,012	D c
PVD (50%N2:50%CH4/500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,021±0,003	2,009±0,001	1,788±0,041	2,004±0,001	0,217±0,041	0,002±0,001	1,963±0,005	R ₂₁ praz
PVD (50%N2:50%CH4/540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,025±0,004	2,023±0,002	1,875±0,021	2,012±0,001	0,137±0,021	0,215±0,031	1,892±0,016	po pc
PVD (25%N ₂ :75%CH ₄ /460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,043±0,003	2,010±0,001	1,701±0,033	2,007±0,002	0,305±0,033	0,004±0,004	1,953±0,007	nwłc dłoż
PVD (25%N ₂ :75%CH ₄ /500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,026±0,002	2,012±0,002	1,757±0,029	2,010±0,001	0,252±0,029	$0,004\pm0,042$	1,936±0,008	ta z
PVD (25%N2:75%CH4/540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)(C,N)	0,032±0,003	2,013±0,001	1,837±0,016	2,007±0,001	0,170±0,016	0,007±0,005	1,949±0,006	zysk azo
PVD (100%CH ₄ /460°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)C	0,026±0,002	2,015±0,001	1,757±0,025	2,010±0,002	0,252±0,025	0,006±0,032	1,936±0,008	tko
PVD (100%CH ₄ /500°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)C	0,043±0,004	2,024±0,002	1,701±0,031	2,007±0,002	0,305±0,031	0,003±0,003	1,953±0,006	vch wej
PVD (100%CH4/540°C)	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)C	0,046±0,008	2,036±0,006	1,658±0,048	2,040±0,004	0,381±0,038	0,007±0,009	1,754±0,025	J

2





105

Materiał podłoża	Typ powłoki	R _{2D} , [mm]	Ds	a_{\min}	α _{max}	Δα	f(a _{max})	f(a _{min})
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,408±0,033	2,029±0,003	1,637±0,038	2,039±0,005	0,403±0,038	0,231±0,025	1,772±0,025
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,095±0,012	2,027±0,003	1,740±0,026	2,008±0,001	0,268±0,026	0,004±0,031	1,947±0,009
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,184±0,023	2,016±0,002	1,651±0,067	2,025±0,003	0,375±0,067	0,216±0,029	1,875±0,014
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN	0,133±0,017	2,018±0,002	1,807±0,021	2,014±0,001	0,207±0,021	0,006±0,043	1,897±0,016
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN	0,037±0,005	2,006±0,001	1,865±0,024	2,004±0,001	0,139±0,024	0,003±0,003	1,963±0,005
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN	0,564±0,054	2,122±0,018	1,532±0,057	2,118±0,019	0,586±0,060	0,216±0,033	1,764±0,033
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN	0,087±0,009	2,019±0,005	1,846±0,016	2,013±0,003	0,167±0,016	0,284±0,051	1,897±0,019
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN	0,470±0,044	2,252±0,036	1,645±0,043	2,147±0,021	0,502±0,048	0,190±0,022	1,588±0,051
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN	0,440±0,037	2,128±0,022	1,530±0,081	2,091±0,014	0,561±0,082	0,182±0,026	1,735±0,027
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	(Ti,Al)N	0,260±0,029	2,032±0,004	1,788±0,022	2,026±0,004	0,238±0,022	0,280±0,031	1,862±0,015
Al ₂ O ₃ +TiC	(Ti,Al)N	0,082±0,007	2,014±0,002	1,779±0,029	2,014±0,002	0,236±0,029	0,003±0,042	1,900±0,018
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	(Ti,Al)N	0,351±0,031	2,045±0,005	1,745±0,029	2,032±0,003	0,287±0,029	0,241±0,029	1,948±0,006
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	0,261±0,025	2,034±0,004	1,612±0,054	2,0438±0,008	0,431±0,055	0,0113±0,002	1,800±0,034
Al ₂ O ₃ +TiC	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	0,236±0,019	2,060±0,008	1,642±0,061	2,038±0,004	0,396±0,061	0,092±0,011	1,823±0,019
Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N	0,237±0,025	2,029±0,003	1,573±0,049	2,031±0,003	0,458±0,049	0,311±0,039	1,888±0,021
Cermetal T130A	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,409±0,037	2,100±0,009	1,607±0,089	2,078±0,012	0,472±0,090	0,141±0,002	1,778±0,051
Cermetal CM	TiN+(Ti,Al,Si)N	0,306±0,041	2,101±0,007	1,541±0,099	2,074±0,011	0,532±0,103	0,228±0,012	1,744±0,031
Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	-	0,060±0,006	2,009±0,001	1,818±0,019	2,007±0,001	0,190±0,019	0,001±0,029	1,945±0,006
Al ₂ O ₃ +TiC	-	0,033±0,003	2,009±0,001	1,831±0,023	2,006±0,001	0,175±0,023	0,004±0,014	1,951±0,007
$Al_2O_3+SiC_{(w)}$	-	0,043±0,004	2,008±0,001	1,828±0,021	2,006±0,001	0,178±0,021	0,002±0,039	1,960±0,008
Cermetal T130A	-	0,180±0,021	2,153±0,021	1,483±0,078	2,131±0,015	0,648±0,079	0,009±0,018	1,533±0,083
Cermetal CM	-	0,412±0,044	2,164±0,016	1,671±0,043	2,142±0,022	0,472±0,048	0,329±0,036	1,586±0,042

Tablica 9. Wyniki analizy fraktalnej i multifraktalnej oraz wartości R_{2D} powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD oraz podłoża z tlenkowej ceramiki narzędziowej i cermetali







4.4. Ustalenie korelacji pomiędzy wybranymi własnościami badanych powłok a ich wymiarem fraktalnym

Złożony sposób oddziaływania składu fazowego, będącego konsekwencją składu chemicznego, przyczepność analizowanych powłok do wykorzystanego materiału podłoża korelująca z wartością naprężeń wewnętrznych, zastosowana kombinacja warstw, a także kształt topografii powierzchni decydują o uzyskanych własnościach mechanicznych i eksploatacyjnych.

Wyniki pomiaru mikrotwardości i wartości wymiaru fraktalnego powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD przedstawiono na rysunku 76. Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują na korelację pomiędzy twardością i wartością wymiaru fraktalnego (rys. 77) opisywaną zależnością analityczną y=29210x-56263. Wykonane analizy statystyczne wykazały silną dodatnią korelację liniową (współczynnik korelacji r=0,908) pomiędzy wartością wymiaru fraktalnego i twardością.



Warunki uzyskania powłoki

Rysunek 76. Zestawienie uzyskanych wyników wartości wymiaru fraktalnego D_s i pomiaru twardości powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD



Rysunek 77. Korelacja pomiędzy twardością i wartością wymiaru fraktalnego dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD

Aby ocenić istotność współczynnika korelacji, obliczono wartość empirycznej statystyki testowej t=7,807, którą następnie porównano z wartością krytyczną $t_{kryt} = 2,16$ (odczytaną z tablicy rozkładu t-Studenta dla poziomu istotności $\alpha_{stat}=0,05$). Ponieważ t > t_{kryt} , więc oceniany współczynnik korelacji uznano za istotny. Uzyskane rezultaty można wiązać z kształtem topografii analizowanych powierzchni powłok. Zmniejszeniu szerokości kolumn towarzyszy wzrost wartości wymiaru fraktalnego oraz podwyższenie twardości. Wyższe wartości wymiaru fraktalnego mogą świadczyć o bardziej nieregularnej, rozbudowanej powierzchni. Wzrost rozwinięcia powierzchni, któremu towarzyszy wzrost wartości wymiąru fraktalnego, można tłumaczyć występowaniem większej ilości kolumn gęściej upakowanych, a więc i węższych. W przypadku powierzchni zawierających szersze kolumny rozwinięcie powierzchni i wartość wymiaru fraktalnego są niższe.

Na rysunku 78 przedstawiono uzyskane wyniki wartości wymiaru fraktalnego oraz odporności erozyjnej powłok w zależności od warunków magnetronowego procesu PVD, z uwzględnieniem wartości parametru $\Delta\alpha$ określającego stopień nieregularności analizowanej powierzchni. Stwierdzono korelację pomiędzy odpornością erozyjną omawianych powłok a wartością wymiaru fraktalnego opisywaną zależnością analityczną y=298x-596 (rys. 79), uzyskując współczynnik korelacji r=0,929. Ponieważ wartość empirycznej statystyki testowej t=9,012 jest wyższa od wartości krytycznej t_{kryt} = 2,16, pozwala to stwierdzić istotność ocenianego współczynnika.



Warunki uzyskania powłoki

Rysunek 78. Zestawienie uzyskanych wyników wartości wymiaru fraktalnego D_s parametru $\Delta \alpha$ oraz odporności erozyjnej powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD



Rysunek 79. Korelacja pomiędzy odpornością erozyjną i wartością wymiaru fraktalnego dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD

Dla badanych powłok stwierdzono, że z wielkości fraktalnych, opisujących analizowane topografie powierzchni powłok, najbardziej istotna jest wartość wymiaru fraktalnego D_s oraz szerokość widma multifraktalnego $\Delta \alpha$. Powłoki wykazujące wyższe wartości wymiaru fraktalnego charakteryzują się wyższą odpornością erozyjną, a porównując powłoki o zbliżonej jego wartości, lepsze własności eksploatacyjne wykazują powłoki o mniejszej wartości $\Delta \alpha$, a więc bardziej jednorodne. W przypadku testu erozyjnego, wykonanego dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD, proszkowy erodent wydobywa się z dyszy przy zadanym ciśnieniu i uderza o badaną powierzchnię próbki ustawionej pod ustalonym kątem. Można sądzić, że w przypadku tego testu zastosowanego do powłok o zbliżonej wartości wymiaru fraktalnego D_s, mniejszą odporność erozyjną wykazują powłoki o wyższej wartości parametru $\Delta \alpha$ (rys. 78), gdzie występują większe i szersze, wyrastające na powierzchnię zakończenia kolumn. Miejsca te, niezależnie od parametrów uzyskania powłoki, są prawdopodobnie odpowiedzialne za zainicjowanie procesu ich uszkodzenia. Proces ten wiąże się z postępującym pogłębianiem i uszkodzeniem w tych miejscach aż do całkowitego odsłonięcia materiału podłoża i usunięcia materiału powłoki.



Rysunek 80. Zestawienie uzyskanych wyników wartości wymiaru fraktalnego D_s i nasilenia orientacji <110> powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD






Na rysunku 80 zestawiono wyniki wartości wymiaru fraktalnego i nasilenia wyróżnionej orientacji wzrostu analizowanych powłok PVD w zależności od warunków ich uzyskania. Pomiędzy wartością wymiaru fraktalnego i udziałem składowej <110> stwierdzono istotną dodatnią korelację (rys. 81), opisaną funkcją y=0,0005x+1,9942 (współczynnik korelacji r=0,819, wartość empirycznej statystyki testowej t=5,146, wartość krytyczna t_{kryt}=2,160).

Analiza udziału składowej <110> w analizowanych powłokach od temperatury ich uzyskania wykazała silne ujemne korelacje dla powłok otrzymanych w atmosferze zawierającej wysokie stężenie azotu (100%N₂ oraz 75%N₂ i 25%CH₄) oraz silne dodatnie korelacje w przypadku atmosfery zawierającej wysokie stężenie węgla (25%N₂ i 75%CH₄ oraz 100%CH₄), których istotność została potwierdzona przez porównanie obliczonych wartości empirycznych statystyki testowej t z wartością krytyczną t_{kryt}=12,706. Analogiczne relacje stwierdzono dla zależności wymiaru fraktalnego od temperatury nanoszenia powłok, jednak w tym przypadku przeprowadzone analizy statystyczne nie potwierdziły ich istotności (tabl.10). W przypadku powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD oraz wysokotemperaturowym CVD stwierdzono zdecydowanie wyższe wartości wymiaru fraktalnego i wyższe wartości parametru $\Delta\alpha$.



Rysunek 81. Korelacja pomiędzy wartością wymiaru fraktalnego i udziałem objętościowym składowej <110> dla powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD

Tablica 10. Zestawienie wartości statystycznych wyznaczonych na poziomie istotności $\alpha_{stat}=0,05$ zależności tekstury oraz wymiaru fraktalnego od temperatury nanoszenia powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD (wartość krytyczna t_{kryt}=12,706)

		Zależności tekstury nanosz	y od temperatury zenia	Zależności wymiaru od temperatury nanoszenia		
Typ powłoki	Atmosfera pieca	Współczynnik korelacji liniowej r	Wartość statystyki Testowej t	Współczynnik korelacji liniowej r	Wartość statystyki Testowej t	
Ti+(Ti,Al)N	100%N ₂	-0,999	16,455> t _{kryt}	- 0,997	12,124< t _{kryt}	
Ti+(Ti,Al)(C,N)	75%N2:25%CH4	-0,993	31,176> t _{kryt}	- 0,995	10,392< t _{kryt}	
Ti+(Ti,Al)(C,N)	50%N ₂ :50%CH ₄	0,091	0,055< t _{kryt}	0,203	0,209< t _{kryt}	
Ti+(Ti,Al)(C,N)	25%N ₂ :75%CH ₄	0,990	29,445> t _{kryt}	0,982	5,196< t _{kryt}	
Ti+(Ti,Al)C	100%CH4	0,999	37,278> t _{kryt}	0,997	12,124< t _{kryt}	

Na rysunku 82 przedstawiono uzyskane wyniki wartości wymiaru fraktalnego oraz własności eksploatacyjnych w zależności od materiałów podłoży, z uwzględnieniem wartości parametru $\Delta\alpha$ dla powłok otrzymywanych w łukowym procesie PVD. Zaobserwowano dodatnią korelację pomiędzy wartością wymiaru fraktalnego i wzrostem trwałości ostrza (współczynnik korelacji r=0,601, wartość empirycznej statystyki testowej t=2,914, wartość krytyczna t_{kryt}=2,131) (rys. 82).

Niska wartość współczynnika korelacji liniowej własności eksploatacyjnych i fraktalnych odzwierciedla niejednorodność powłok na bazie azotku tytanu, uzyskanych w łukowym procesie PVD, określoną przez wysoką wartość $\Delta\alpha$. Powłoki otrzymywane w łukowym procesie PVD charakteryzują się znacznie szerszym zakresem wartości wymiaru fraktalnego niż powłoki uzyskane w pozostałych procesach. Rozpatrując wyniki pomiarów odpowiadających powłokom opisywanym przez niską wartość wymiaru fraktalnego (Ds<2,1), uzyskano wysoką wartość współczynnika korelacji pomiędzy wartością wymiaru fraktalnego i własnościami eksploatacyjnymi (r=0,760, t=3,698, t_{kryt}=2,228) (rys. 83).



Rysunek 82. Zestawienie uzyskanych wyników wartości wymiaru fraktalnego D_s , parametru $\Delta \alpha$ oraz własności eksploatacyjnych powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD



Rysunek 83. Zależność uzyskanych wartości wymiaru fraktalnego i własności eksploatacyjnych określonych w teście skrawności powłok uzyskanych w łukowym procesie PVD

W przypadku powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD dla wariantów, gdy powłoka zewnętrzna jest wykonana z Al_2O_3 (rys. 84), a na jej powierzchni występują charakterystyczne wielościany, które można odnieść do obserwowanych stożków/kolumn w przypadku powłok uzyskanych na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej oraz gdy materiałem podłoża jest ceramika azotkowa Si_3N_4 (rys. 86), stwierdzono podobną zależność własności eksploatacyjnych określonych w teście skrawności i wielkości fraktalnych, jak w przypadku powłok uzyskanych w magnetronowym i łukowym procesie PVD. W pierwszym przypadku uzyskano współczynnik korelacji pomiędzy wartościami wymiaru fraktalnego i wzrostem trwałości ostrza r=0,975 (postać analityczna funkcji y=2022x-4042, rys. 85), natomiast dla powłok uzyskanych na podłożu wykonanym z Si_3N_4 r=0,958 (postać analityczna funkcji y=2619x-0,9169, rys. 87). Szczegółowe wyniki analiz statystycznych z uwzględnieniem wartości krytycznych badanych powłok uzyskanych w magnetronowym i łukowym procesie PVD oraz wysokotemperaturowym CVD dla omówionych wariantów przedstawiono w tablicy 11.



Rysunek 84. Zestawienie uzyskanych wyników wartości wymiaru fraktalnego D_s , parametru $\Delta \alpha$ oraz własności eksploatacyjnych powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD (warstwa zewnętrzna z Al_2O_3)



Rysunek 85. Korelacja pomiędzy wzrostem trwałości ostrza i wartością wymiaru fraktalnego dla powłok uzyskanych w procesie CVD (warstwa zewnętrzna z Al₂O₃)



Rysunek 86. Zestawienie uzyskanych wyników wartości wymiaru fraktalnego D_s , parametru $\Delta \alpha$ oraz własności eksploatacyjnych powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD (podłoże z ceramiki azotkowej Si₃N₄)



Rysunek 87. Korelacja pomiędzy wzrostem trwałości ostrza i wartością wymiaru fraktalnego dla powłok uzyskanych w procesie CVD (podłoże z ceramiki azotkowej Si₃N₄)

Rodzaj procesu	Materiał podłoża	Typ powłoki	Wielkości, dla których wyznaczono korelacje	Wartość współczynnikó w korelacji liniowej r	Wartość statystyki testowej	Wartość krytyczna testu t Studenta	
PVD magnetronowy	PM HS6-5-3-8	Ti+(Ti,Al)N, Ti+(Ti,Al)(C _x N _{1-x}), Ti+(Ti,Al)C	 Przyczepność naprężenia 	0,679	3,333	2,160	
			 twardość wymiar fraktalny 	0,908	7,807	2,160	
			 > odporność erozyjna > wymiar fraktalny 	0,929	9,012	2,160	¥
			wymiar fraktalnytekstura	0,819	5,146	2,160	ysokote
PVD magnetronowy	1) Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ , 2) Al ₂ O ₃ +TiC, 3) Al ₂ O ₃ +SiC _(w) , 4) cermet CM, 5) cermet Tl 30A	TiN*, TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN*, (Ti,Al)N*, TiN+(Ti,Al,Si)N+(Al,Si,Ti)N*, TiN+(Ti,Al,Si)N**, (* - powłoki uzyskane na podłożach 1-3, **-powłoka uzyskana na podłożach 1-5)	 przyczepność naprężenia 	0,913	8,683	2,131	mperatur
			 trwałość ostrza wymiar fraktalny 	0,601	2,914	2,131	owym Cl
CVD wysokotemperaturowy	1) Si ₃ N ₄ 2) Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ 3) Al ₂ O ₃ +TiC 4) Al ₂ O ₃ +SiC _(w)	Ti,N+Al ₂ O ₃ * Ti(C,N)+Al ₂ O ₃ ** (* - powłoki uzyskane na podłożach 1-4, **-powłoka uzyskana na podłożu 1)	 trwałość ostrza wymiar fraktalny 	0,975	7,557	3,182	D
	Si ₃ N4	$\begin{array}{c} {\rm TiN+Al_2O_3}, \\ {\rm TiN+Al_2O_3+TiN}, \\ {\rm TiN+Al_2O_3+TiN}, \\ {\rm Al_2O_3+TiN}, \\ {\rm TiC+TiN}, \\ {\rm TiC+TiN}, \\ {\rm Ti(C,N)+TiN}, \\ {\rm Ti(C,N)+Al_2O_3+TiN}, \\ {\rm Ti(C,N)+Al_2O_3} \end{array}$	 trwałość ostrza wymiar fraktalny 	0,958	8,136	2,447	

INNOWACYJNA GOSPODARKA NARODOWA STRATICIA SPOJNOŚCI

2



UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO



117

5. Podsumowanie i wnioski

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

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

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







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

Wyniki pomiarów chropowatości analizowanych powłok określonej przez parametr R_a wykazały istotną różnicę w zależności od zastosowanego procesu nanoszenia. Powłoki uzyskane w magnetronowym procesie PVD charakteryzują się niższą wartością chropowatości R_a niż powłoki uzyskane techniką CVD oraz w łukowym procesie PVD. Niską wartość chropowatości powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD można wiązać z kształtem topografii ich powierzchni, zawierających jednorodne pod względem rozmiaru drobne nierówności, co potwierdziły obserwacje wykonane techniką SEM. Na wzrost chropowatości w przypadku pozostałych procesów osadzania wpływa występowanie, obok drobnych, również znacznie większych nierówności. Wyjątek w grupie powłok o dużej chropowatości stanowią powłoki uzyskane w wysokotemperaturowym procesie CVD, gdy warstwa zewnętrzna była wykonana z Al₂O₃. Na ich powierzchni zaobserwowano głównie duże ziarna w kształcie wielościanów, co odnotowano także w innych pracach [130-133].

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

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

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

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

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









otrzymywanych w trakcie wykonywania analiz testowych. Poprawność skorygowanej metody wyznaczania wymiaru fraktalnego została następnie potwierdzona przy użyciu zestawów danych modelujących powierzchnie 0 zadanej wartości wymiaru fraktalnego, wykorzystujących algorytmy losowego przemieszczenia środka i Falconera [55]. W celu poszerzenia obszaru zastosowań geometrii fraktalnej również do przypadków powierzchni, których poszczególne fragmenty są zróżnicowane, a w szczególności o możliwość oceny jednorodności topografii powierzchni uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych, zastosowano analizę kształtu widma multifraktalnego. Stwierdzono, że wszystkie rozpatrywane powłoki, niezależnie od rodzaju procesu ich wytworzenia oraz zastosowanego materiału podłoża, wykazują fraktalny charakter powierzchni, różniąc się zakresem fraktalności i wielkościami opisującymi widmo multifraktalne.

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

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

- wpływu warunków osadzania na topografię powierzchni powłok (Ti,Al)(C,N) uzyskanych w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8,
- wpływu rodzaju podłoża na topografię powierzchni powłok TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN uzyskanych w łukowym procesie PVD,
- wpływu rodzaju podłoża i kombinacji zastosowanych warstw na topografię powierzchni powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD, gdy warstwa zewnętrzna wykonana była z Al₂O₃.

Wartości wymiaru fraktalnego topografii powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD skorelowano z mikrotwardością i odpornością erozyjną, natomiast wartości wymiaru fraktalnego topografii powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD (na podłożu z ceramiki Si₃N₄ oraz gdy warstwa zewnętrzna wykonana była z Al₂O₃) i łukowym PVD ze wzrostem trwałości ostrza określonym w teście skrawności. Wykazano, że przedstawione zależności dają możliwość prognozowania własności powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnię. Wykazanie istotnych korelacji pomiędzy wymiarami fraktalnymi opisującymi powierzchnie powłok a ich własnościami mechanicznymi i/lub eksploatacyjnymi stanowi potwierdzenie tezy pracy.

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

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







- 3. Dla powłok otrzymanych w wysokotemperaturowym procesie CVD możliwe jest prognozowanie ich własności eksploatacyjnych na podstawie wartości powierzchniowego wymiaru fraktalnego D_s, w przypadku gdy warstwa zewnętrzna wykonana była z Al₂O₃ oraz dla powłok wytworzonych na podłożu z ceramiki azotkowej Si₃N₄.
- 4. Wzrost wartości naprężeń ściskających powoduje zwiększenie przyczepności powłok do materiału podłoża (niezależnie od rodzaju procesu ich uzyskania).
- 5. W pracy zasygnalizowano, że ważnym czynnikiem decydującym nie tylko o własnościach mechanicznych i użytkowych, ale także wpływającym na topografię powierzchni powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD jest ich tekstura. Aspekt ten wymaga dalszych badań dla powłok wykazujących wyraźne różnice pod względem rodzaju preferowanej orientacji ich wzrostu.

Literatura

- J. Pacyna, Metaloznawstwo: wybrane zagadnienia, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2005.
- M. Soković, J. Mikuła, L.A. Dobrzański, J. Kopać, L. Koseć, P. Panjan, J. Madejski, A. Piech, Cutting properties of the Al₂O₃+SiC(w) based tool ceramic reinforced with the PVD and CVD wear resistant coatings, Journal of Materials Processing Technology 164-165 (2005) 924-929.
- S.J. Bull, D.G. Bhat, M.H. Staia, Properties and performance of commercial TiCN coatings, Surface and Coatings Technology 163-164 (2003) 507-514.
- 4. W. Grzesik, Podstawy skrawania materiałów narzędziowych, WNT, Warszawa 1998.
- 5. M. Wysiecki, Nowoczesne materiały narzędziowe, WNT, Warszawa 1997.
- J. Sieniawski, A. Cyunczyk, Struktura ciał stałych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2008.
- J.I. Goldstein, D.E. Newburry, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr., C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists, Plenum Press, New York 1992.
- R. Howland, L. Benatar, STM/AFM: Mikroskopy ze skanującą sondą-elementy teorii i praktyki, WIM PW, Warszawa 2002.
- M. Hebda, A. Wachal, Trybologia, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
- PN EN ISO 4287: (1997) Geometrical Product Specifications (GPS), Surface texture: Profile Method - Terms, definitions and surface texture parameters.
- B. Nowicki, Multiparameter representation of surface roughness, Wear 102 (1985) 161-176.
- D.J. Whitehouse, P. Vanherck, W. De Bruin, C.A. van Luttervelt, Assessment of surface typology analysis techniques in turning, Annals of the CIRP 23/2 (1974) 265-282.
- G.P. Petropoulos, Multi-parameter analysis and modeling of engineering surface texture, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 24/2 (2007) 91-100.







- J.H. Hsieh, C. Liang, C.H. Tu, W. Wu, Deposition and characterization of TiAlN and multi-layered TiN/TiAlN coatings unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology 108-109 (1998) 132-137.
- A. Michalski, S. Sobczak, M. Kupczyk, Powłoki BN otrzymywane metodą impulsowoplazmową, Inżynieria Materiałowa 6 (2000) 349-353.
- 16. T. Burakowski, A. Mazurkiewicz, K. Miernik, J. Smolik, J. Walkowicz, Stan obecny i kierunki rozwoju technologii przeciwzużyciowych, Tribologia 5 (2000) 877-899.
- 17. L.A. Dobrzański, Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych materiałów gradientowych narzędziowych-zależność własności od technologii i grubości warstw wierzchnich z gradientem składu chemicznego lub fazowego wytwarzanych na narzędziach do różnych zastosowań, PAN, Kraków, 2007, 130-150.
- S. Mitura, A. Mitura, P. Niedzielski, P. Couvart, Nanocrystalline Diamond Coatings, Chaos, Solitions and Fractals, Vol. 10, No. 12 (1999) 2165-2176.
- Y. Sahin, G. Sur, The effect of Al O, TiN and Ti (C,N) based CVD coatings on tool wearn machining metal matrix composites, Surface and Coatings Technology 179 (2004) 349-355.
- M.K. Kazmanli, M. Urgen, A.F. Cakir, Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo–N coatings produced by cathodic arc PVD, Surface and Coatings Technology 167 (2003) 77-82.
- M. Kupczyk, Jakość technologiczna i użytkowa ostrzy skrawających z powłokami przeciwzużyciowymi, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Nr 320, Poznań 1997.
- D. Sheeja, B.K. Tay, K.W. Leong, C.H. Lee, Effect of film thickness on the stress and adhesion of diamond-like carbon coatings, Diamond and Related Materials 11 (2002) 1643-1647.
- M. Leoni, P. Scardi, S. Rossi, L. Fedrizzi, Y. Massiani, (Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress, Thin Solid Films 345 (1999) 263-269.
- W. J. Chou, G. P. Yu, J.H. Huang, Mechanical properties thin films coatings on 304 stainless steel substrate, Surface Coatings Technology 149, (2002) 7-13.
- L. Chen, S.Q. Wang, S.Z. Zhou, J. Li, Y.Z. Zhang, Microstructure and mechanical properties of Ti(C,N) and TiN/Ti(C,N) multilayer PVD coatings, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26 (2008) 456–460.

- L. Chen, Y. Du, S.Q. Wang, J. Li, A comparative research on physical and mechanical properties of (Ti, Al)N and (Cr,Al)N PVD coatings with high Al content, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 25 (2007) 400–404.
- M. Dubar, A. Dubois, L. Dubar, Wear analysis of tools in cold forging, PVD versus CVD TiN coatings, Wear 259 (2005) 1109–1116.
- S. Santos, W. Sales, F. Jose da Silva, S. Franco, M. Bacci da Silva, Tribological characterisation of PVD coatings for cutting tools, Surface and Coatings Technology 184 (2004) 141–148.
- H. K. Tonshoff, C. Blawit, Development and evaluation of PACVD coated cermets tools, Surface and Coatings Technology 93, (1997) 88-92.
- L. Cunha; M. Andritschky, L. Rebouta; R. Silva, Corrosion of TiN, (TiAl)N and CrN hard coatings produced by magnetron sputtering, Thin Solid Films, Volume 317, Number 1, (1998) 351-355.
- O. Takai; Y. Taki; T. Titagawa, Deposition of carbon nitride thin films by arc ion plating, Volume 317, Number 1, (1998) 380-383.
- 32. U. Krueger, H. Brändle, Enabling High Technology, Barclays Capital Global Technology Conference, 2008.
- A. Baczmanski, C. Braham, W. Seiler, N. Shiraki, Multi-reflection method and grazing incidence geometry used for stress measurement by X-ray diffraction, Surface and Coatings Technology 182 (2004) 43-54.
- 34. C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger, Measurement of the hardness of hard coatings using a force indentation function, Thin Solid Films 290-291 (1996) 216-220.
- G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, C. Berger, Scratch test measurment of tribological haed coatings in practice, Journal of Analitical Chemistry 358 (1997) 281-285.
- J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, Journal of Vacuum Science Technology A 4 (1986) 3059-3065.
- A.P. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, Journal of Vacuum Science and Technology 2 (1984) 500-5003.
- 38. B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Fizika Metallov i Metallovedenie 28 (1969) 653-656.
- K. Pawlik, Determination of the Orientation Distribution Function from Pole Figures In Arbitrarily Defined Cells, Physica Status Solidi (b) 134 (1986) 477-483.







- A. Śliwa, L.A. Dobrzański, W. Kwaśny, W. Sitek, Finite element method application for modeling of PVD coatings properties, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 2008 vol. 27, 2, (2008) 171-174.
- L.A. Dobrzański, A. Śliwa, W. Kwaśny, The computer simulation of internal stresses in coatings obtained by the PVD process, CAMS, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 20, January-February 2007, 355-358.
- 42. B.B. Mandelbrot, How long is the coast of Britain? Statistical self-similarity and fractional dimension, Science 156 (1967) 636-638.
- 43. B.B. Mandelbrot, The Fractal Geometry of Nature, W.H. Freeman, New York 1983.
- N.A. Smirnova, M. Hayakawa, Fractal characteristics of the ground-observed ULF emission in relation to geomagnetic and seismic activities, Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics 69 (2007) 1883-1841.
- K. Oleschko, Fractal Analysis of Teotihuacan, Journal of Archaeological Science 27 (2000) 1007-1016.
- T. Stojic, I. Reljin, B. Reljin, Adaptation of multifractal analysis to segmentation of microcalcifications in digital mammograms-Physica A, 367 (2006) 494-508.
- 47. J. Robbins, Fraktale, Wydawnictwo Wibet 2, Warszawa 1994.
- W. Kwaśny, J. Mikuła, L.A. Dobrzański, Fractal and multifractal characteristics of coatings deposited on pure oxide ceramics, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 17 (2006) 257-260.
- 49. L. Wojnar, K.J. Kurzydłowski, J. Szala, Praktyka analizy obrazu, Polskie Towarzystwo Stereologiczne, Kraków 2002.
- W. Kwaśny, K. Gołombek, L.A. Dobrzański, Multifractal character of surface topography of the coatings on cemented carbides, Proceedings of the 15th IFHTSE Congress, Vienna-Austria, (2006) 532-537.
- W. Kwaśny, M. Woźniak, J. Mikuła, L.A. Dobrzański, Structure, physical properties and multifractal characteristics of the PVD and CVD coatings deposition onto the Al₂O₃+TiC ceramics, Journal of Computional Materials Sciences and Surface Engineering 1 (2007) 97-113.
- W. Kwaśny, L.A. Dobrzański, Structure, physical properties and fractal character of surface topography of the Ti+TiC coatings on sintered high speed steel, Journal of Materials Processing Technology 164-165 (2005) 1519-1523.

- W. Kwaśny, L.A. Dobrzański, M. Pawlyta, W. Gulbiński, Fractal nature of surface topography and physical properties of the coatings obtained using magnetron sputtering, Journal of Materials Processing Technology 157-158 (2004) 183-187.
- K. Falconer, Fractal Geometry. Mathematical Foundations and Applications, Wiley, Chichester, 2003.
- W. Kwaśny, A modification of the method for determination of the surface fractal dimension and multifractal analysis, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 33 (2009) 115-125.
- 56. T. Martyn, Fraktale i obiektowe algorytmy ich wizualizacji, Nakom, Poznań 1996.
- 57. H.O. Peitgen, D. Saupe, The Sciences of Fractal Images, Springer-Verlag, New York 1988.
- B.B. Mandelbrot, Multifractal measures, especially for the geophysicist, Pure and Applied Geophysics 131 (1989) 5-42.
- J. C. Russ, Fractal dimension measurement of engineering surfaces, International Journal of Machine Tools and Manufacture 38 (1998) 567-571.
- H. Xie, J.A. Wang, E. Stein, Direct fractal measurement and multifractal properties of fracture surfaces, Physics Letters A 242 (1998) 41-50.
- B.B. Mandelbrot, D.E. Passoja, A.J. Paullay, Fractal character of fracture surfaces of metals, Nature 308 (1984), 721-722.
- U. Wendt, K. Stiebe-Lange, M. Smid, On the influence of imaging conditions and algorithms on the quantification of surface topography, Journal of Microscopy 207 (2002) 169-179.
- X. Wang, H. Zhou, Z. Wang, M. Tian, Y. Liu and Q. Kong, Fractal analysis of cyclic creep fractured surfaces of two high temperature alloys, Materials Science and Engineering A 266 (1999) 250-254.
- V.I. Betekhtin, P.N. Butenko, V.L. Gilyarov, V.E. Korsukov, A.S. Luk'yanenko, B.A. Obidov, V.E. Khartsiev, The effect of uniaxial tension on the relief geometry of the surface of an Fe77Ni1Si9B13 amorphous alloy, Technical Physics Letters 28 (2002) 26-29.
- F. Paun, E. Bouchaud, Morphology of damage cavities in aluminium alloys, International Journal Fracture 121 (2003) 43-54.







- A. Eftekhari, Fractal study of Ni-Cr-Mo alloy for dental applications: effect of beryllium, Applied Surface Science 220 (2003) 343-348.
- J.J. Mecholsky, D.E. Passoja, K.S. Feinberg-Ringel, Quantitative analysis of brittle fracture surfaces using fractal geometry, Journal of the American Ceramic Society 72 (1989) 60-65.
- J.Y. Thompson, K.J. Anusavice, B. Balasubramaniam, J.J.J. Mecholsky, Effect of microcracking on the fracture roughness and fracture surface fractal dimension of lithiabased glass-ceramics, Journal of the American Ceramic Society 78 (1995) 3045-3049.
- A. Celli, A. Tucci, L. Esposito, P. Carlo, Fractal analysis of cracks in alumina–zirconia composites, Journal of the American Ceramic Society 23 (2003) 469-479.
- C.T. Chen, J. Runt, Fractal analysis of polystyrene fracture surfaces, Polymer communications 30 (1989) 334-335.
- L. Czarnecki, A. Garbacz, J. Kurach, On the characterization of polymer concrete fracture surface- Cement & Concrete Composites 23 (2001) 399-409.
- F. Lapique, P. Meakin, J. Feder, T. Jossang, Self-affine fractal scaling in fracture surfaces generated in ethylene and propylene polymers and copolymers, Journal of the American Ceramic Society 86 (2002) 973-983.
- S. Stach, J. Cybo, J. Cwajna, S. Rozkosz, Multifractal description of fracture morphology. Full 3D analysis of a fracture surface, Materials Science-Poland, Vol. 23, No. 2, (2005) 577-584.
- 74. C.H. Shek, G. M. Lin, K.L. Lee, J. K. L. Lai, Fractal fracture of amorphous Fe Ni V Si B alloy, Journal of Non-Crystalline Solids 224 (1998) 244-248.
- A. Provata, P. Falaras, A. Xagas, Fractal features of titanium oxide surfaces, Chemical Physics Letter 297 (1998) 484-490.
- S.L. Mills, G.C. Lees, C.M. Liauw, S. Lynch, Dispersion assessment of flame retardant filler/polymer systems using a combination of X-ray mapping and multifractal analysis, Polymer Testing 21 (2002) 941-948.
- M.A. Lebyodkin, Y. Estrin, Multifractal analysis of the Portevin-Le Chatelier effect: General approach and application to AlMg and AlMg /Al₂O₃ alloys, Acta Materialia 53 (2005) 3403-3413.

- C.R. Neto, K. Bube, A. Cser, A. Otto, U. Feudel, Multifractal spectrum of a laser beam melt ablation process, Physica A 344 (2004) 580-586.
- Y. Hui-Shehg, S. Xia, L. Shou-Fu, W. Young-Rui, W. Zi-Qin, Multifractal spectra of atomic force microscope images of amorphous electroless NiCuP alloy, Applied Surface Science 191 (2002) 123-127.
- W. Muller, A. Boreiko, U. SchloXmacher, X. Wang, M.N. Tahir, W. Tremel, D. Brandt, J.A. Kaandorp, H.C. Schroder, Fractal-related assembly of the axial filament in the demosponge Suberites domuncula: Relevance to biomineralization and the formation of biogenic silica, Biomaterials 28 (2007) 4501-4511.
- I.V. Shishkovsky, Y.G. Morozov, I. Smurov, Nanofractal surface structure under laser sintering of titanium and nitinol for bone tissue engineering, Applied Surface Science 254 (2007) 1145–1149.
- C.J. Buchko, K.M. Kozloff, D.C. Martin, Surface characterization of porous, biocompatible protein polymer thin films, Biomaterials 22 (2001) 1289-1300.
- S. Blacher, V. Maquet, F.Schils, D. Martin, J. Schoenen, G. Moonen, R. Jerome, J.P. Pirard, Image analysis of the axonal ingrowth into poly(d,l-lactide) porous scaffolds in relation to the 3-D porous structure, Biomaterials 24 (2003) 1033-1040.
- K. Anselme, M. Bigerelle, B. Noel, E. Dufresne, D. Judas, A. Iost, P. Hardouin, Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with various surface roughnesses, Journal of Biomedical Materials Research 49 (2000) 155-166.
- D. Chapard, I. Degasne, G. Hure, E. Legrand, M. Audran, M.F. Basle, Image analysis measurements of roughness by texture and fractal analysis correlate with contact profilometry, Biomaterials 24 (2003) 1399-1407.
- J.L. Drummond, M. Thompson, B.J. Super, Fracture surface examination of dental ceramics using fractal analysis, Dental Materials 21 (2005) 586-589.
- R.J. Wilding, J.C. Slabbert, H. Kathree, C.P. Owen, K. Crombie, P. Delport, The use of fractal analysis to reveal remodelling in human alveolar bone following the placement of dental implants, Archives of Oral Biology 40 (1995) 61-72.
- R. Lopes, N. Betrouni, Fractal and multifractal analysis, Medical Image Analysis 13 (2009) 634-649.
- 89. B. Świdzińska, Fraktale w grafice komputerowej-Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2000.







- 90. http//www.fractalus.com
- S.J. Skrzypek, Nowe możliwości pomiaru makronaprężeń własnych materiałów przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2002.
- A.C. Varmeulen, An elastic constants database and XEC calculator for use in XRD residual stress analysis, Advances of X-ray Analysis, 44 (2001) 128-133.
- J. Dudognon, M. Vayer, A. Pineau, R. Erre, Grazing incidence X-ray diffraction spectra analysis of expanded austenite for implanted stainless steel, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5048–5054.
- 94. D. Bobrowski, Probabilistyka w zastosowaniach technicznych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1986.
- S. Chowdhury, M.T. Laugier, J. Henry, XRD stress analysis of CVD diamond coatings on SiC substrates, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 25 (2007) 39-45.
- E. Łągiewka, Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych materiałów gradientowychopracowanie metod charakteryzowania struktury i właściwości materiałów gradientowych, PAN, Kraków, (2007) 151-176.
- 97. J. Bonarski, Rentgenowska tomografia teksturowa, PAN, 2001.
- M. Ahlgren, H. Blomqvist, Influence of bias variation on residua stress and texture In TiAIN PVD coatings, Surface Coatings Technology 200 (2005) 157-160.
- U. Welzel, J. Ligot, P. Lampartem, A.C. Vermeulen, J. Mittemeijer, Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction, Journal pf Applied Crystalography 38 (2005) 1-29.
- 100. D. Lenczyk, Podstawy tensometrii rentgenowskiej, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2005.
- K. Van Hacker, L. De Buyser, J.P. Celis, P. Van Houtte, Charackterization of thin nickiel electrocoatings by the low-incident-beam-angle diffraction method, Journal of Applied Crystallography 27 (1994) 56-66.
- C. Quaeyhaegens, G. Knuyt, L.M. Stals, Study of the residual macroscopic stress in TiN coatings deposited on various steel type, Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 104-109.

- S. Wroński, K. Wierzbanowski, A. Baczmański, Ch. Braham, A. Lodini, Corrections for residua stress in X-Ray grazing incidence technique, Archives of Metallurgy and Materials 53 (2008) 225-281.
- C.-H. Ma, J.-H. Huang, H. Chen, Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction, Thin Solid Films 418 (2002) 73-78.
- J.A. Thornton, D.W. Hoffman, Stress-related effects in thin films, Thin Solid Films 171 (1986) 5-31.
- J.-H. Huang, C.-H. Ma, H. Chen, Effect of Ti interlayer on the residual stress and texture development of TiN thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3199-3204.
- 107. P.W. Shum, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen, Structural and mechanical properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering, Surface & Coatings Technology 185 (2004) 245-253.
- Z.-J. Liu, P.W. Shum, Y.G. Shen, Surface growth of (Ti,Al)N thin films on smooth and rough substrates, Thin Solid Films 496 (2006) 326-332.
- 109. P. Cichosz, Narzędzia skrawające, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
- S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, Design and evaluation of tribological coatings, Wear 246 (2000) 20-33.
- M. Fallqvist, M. Olsson, S. Rupii, Abrasive wear of multilayer Al₂O₃-Ti(C,N) CVD coatings on cemented carbide, Wear 263 (2007) 74-80.
- H. Xie, J.-A. Wang, M. A. Kwasniewski, Multifractal characterization of rock fracture surfaces, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences (1999) 19-27.
- H.W. Zhou, H. Xie, Anisotropic characterization of rock fracture surfaces subjected to profile analysis, Physics Letters A (2004) 355-362.
- B. Liang Y. Shi R.-W. Hartel, Correlation of Rheological and Microstructural Properties in a Model Lipid System, Journal of the American Oil Chemists' Society, (2008) 85, 397–404.
- 115. Z. Zhou, S. Liu , L. Chu, L. Gu, Fractal analysis of worn surfaces of ZnO whisker/natural rubber-styrene butadiene rubber-butyl rubber composites, Journal of Applied Polymer 90 (2003) 667 – 670.
- H. Xie, F. Gao, The mechanics of cracks and a statistical strength theory for rocks, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences 37 (2000) 477-488.







- S. Stach, S. Roskosz, J. Cybo, J. Cwajna, Multifractal description of fracture morphology: investigation of the fractures of sintered carbides, Materials Characterization 51 (2003) 87-93.
- Y. Ju, L Sudak, H. Xie, Study on stress wave propagation in fractured rocks with fractal joint surfaces, International Journal of Solids and Structures 44 (2007) 4256-4271.
- Y. Wang, B. Du, J. Liu, J. Lu, B. Shi, H Tang, Surface analysis of cryofixation-vacuumfreeze-dried polyaluminum chloride–humic acid (PACl–HA) flocs, Journal of Colloid and Interface Science 316 (2007) 457-466.
- S.G. Wang, The dependence of the fractal dimension of fractured surface on material in three dimensions, Physica B: Physics of Condensed Matter 348 (2004) 183-189.
- 121. M.F. Barnsley, Fractals Everywhere, AP Professional Boston, 1988.
- 122. E. Ott, Chaos w układach dynamicznych, WNT, Warszawa 1997.
- 123. A.B. Chhabra, R.V. Jensen, Direct determination of the $f(\alpha)$ singularity spectrum, Physical Review Letters 62 (1989) 1327-1330.
- 124. A.B. Chhabra, C. Meneveau, R.V. Jensen, K.R. Sreenivasan, Direct determination of the $f(\alpha)$ singularity spectrum and its application to fully developed turbulence, Physical Review A 40 (1989) 5284-5294.
- H.-O. Peitgen, H. Jurgens, D. Saupe, Chaos and Fractals. New Frontiers of Science, Springer-Verlag, New York, 1992.
- 126. X. Sun, Z. Fu, Z. Wu, Multifractal analysis and scaling range of ZnO AFM images, Physica A 311 (2002) 327-338.
- C. Liu, X.L. Jiang, T. Liu, L. Zhao, W.X. Zhou, W.K. Yuan, Multifractal analysis of the fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends, Applied Surface Science 255 (2009) 4239-4245.
- 128. W. Kwaśny, K. Gołombek, L. A. Dobrzański, M. Pawlyta, Modelowanie powierzchni o zadanych cechach geometrycznych oraz ich charakterystyka fraktalna i multifraktalna, Inżynieria Materiałowa 5/153 (2006) 1101-1106.
- 129. W. Kwaśny, L.A. Dobrzański, Fractal nature of surface topography and physical properties of the TiN coatings obtained in the PVD process, Proceedings of the 12th Scientific International Conference "Achievements in Mechanical and Materials Engineering AMME'2003", Zakopane, (2003) 551-556.

- D. Pakuła, L.A. Dobrzański, K. Gołombeka, M. Pancielejko, A. Kriz, Structure and properties of the Si₃N₄ nitride ceramics with hard wear resistant coatings, Journal of Materials Processing Technology 157–158 (2004) 388–393.
- L.A. Dobrzański, D. Pakuła, Comparison of the structure and properties of the PVD and CVD coatings deposited on nitride tool ceramics, Journal of Materials Processing Technology 164–165 (2005) 832–842.
- L.A. Dobrzański, J. Mikuła, The structure and functional properties of PVD and CVD coated Al₂O₃ + ZrO₂ oxide tool ceramics, Journal of Materials Processing Technology 167 (2005) 438–446.
- L.A. Dobrzański, J. Mikuła, Structure and properties of PVD and CVD coated Al2O3 + TiC mixed, oxide tool ceramics for dry on high speed cutting processes, Journal of Materials Processing Technology 164–165 (2005) 822–831.
- Y. Fu, H. Du, S. Zhang, Y.W. Gu, Stress and surface morphology of TiNiCu thin films: effect of annealing temperature, Surface and Coatings Technology 198 (2005) 389-394.
- Y. Jin, W. Wu, L. Li, J. Chen, J. Zhang, Y. Zuo, J. Fu, Effect of sputtering power on surface topography of dc magnetron sputtered Ti thin films observed by AFM, Applied Surface Science 255 (2009) 4673–4679.
- 136. A. P. Xagas, E. Androulaki, A. Hiskia, P. Falaras, Preparation, fractal surface morphology and photocatalytic properties of TiO2 films. Thin Solid FilmsVolume 357, Issue 2, 15 (1999) 173-178.
- T. Silk, Qi Hong, Jüri Tamm and Richard G. Compton, AFM studies of polypyrrole film surface morphology II. Roughness characterization by the fractal dimension analysis.Synthetic Metals. Volume 93, Issue 1, (1998) 65-71.
- X. Sun, Z. Fu, Z. Wu, Fractal processing of AFM images of rough ZnO films. Materials Characterization 48 (2002) 169–175.
- G. Reisel, R.B. Heimann, Correlation between surface roughness of plasma-sprayed chromium oxide coatings and powder grain size distribution: a fractal approach. Surface & Coatings Technology 185 (2004) 215–221.
- D. Risovic, S. Mahovic, M. Gojo, On correlation between fractal dimension and profilometric parameters in characterization of surface topographies, Applied Surface Science 255 (2009), 4283–4288.







- Z.W. Chen, J.K.L. Lai, C.H. Shek, Multifractal spectra of scanning electron microscope images of SnO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition, Physics Letters A 345 (2005) 218-223.
- K.T. Lam, L.W. Ji, Fractal analysis of InGaN self-assemble quantum dots grown by MOCVD. Microelectronics Journal. Volume 38, Issues 8-9, (2007) 905-909.
- S. Yang, Z. He, Q. Li, D. Zhu, J. Gong, Diamond films with preferred <110> texture by hot filament CVD at low pressure, Diamond and Related Materials 17 (2008) 2075-2079
- 144. R. Shishkov, G. Kirilova, D. Dochev, M. Balcheva, Obtaining of (Ti,Me)N films by magnetron sputtering in a vacuum furnace, Proceedings of the 8th Scientific International Conference "Achievements in Mechanical and Materials Engineering AMME'1999", Rydzyna, (1999) 531-534.
- 145. C. Blawert, D. Manova, M. Störmer, J.W. Gerlach, W. Dietzel, S. Mändl, Correlation between texture and corrosion properties of magnesium coatings produced by PVD, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2236–2240
- 146. P.I. Oden, A. Majumdar, B. Bhushan, A. Padmanabhan, J.J. Graham, AFM Imaging, Roughness Analysis and Contact Mechanics of Magnetic Tape and Head Surfaces, Journal of Tribology 114 (1992), 666-674.
- J. Krim, I. Heyvaert, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede, Scanning tunneling microscopy observation of self-affine fractal roughness in ion-bombarded film surfaces, Physical Review Archive 70, (1993) 57–60.
- J.M. Gómez-Rodríguez, A. Asenjo, R.C. Salvarezza, A.M. Baró, Measuring the fractal dimension with STM: application to vacuum-evaporated gold, Journal Physical Chemistry 96 (1), (1992) 347–350.
- J.M. Williams, T.P. Beebe, Analysis of fractal surfaces using scanning probe microscopy and multiple-image variography.
 Some general considerations, Journal Physical Chemistry 97 (23), (1993) 6249–6254.
- N. Almqvist, Fractal analysis of scanning probe microscopy images, Surface Science 355 (1996) 221-228.
- J. Barkoulas, N. Travlos, Chaos in an emerging capital market? The case of the Athens Stock Exchange. Applied Financial Economics 8, (1998), 231-243.

- V. K. Yeragani, K. Srinivasan, S. Vempati, R. Pohl, R. Balon, Fractal dimension of heart rate time series: an effective measure of autonomic function. Journal Applied Physiology 75, (1993) 2429-2438.
- 153. J. B. Bassingthwaighte, G. M. Raymond, Evaluation of the dispersional analysis method for fractal time series. Annals of Biomedical Engineering, Vol. 23, (1995) 491-505.
- D. Raoufi, H. Reza Fallah, A. Kiasatpour, A. Rozatian, Multifractal analysis of ITO thin films prepared by electron beam deposition method, Applied Surface Science, Volume 254, Issue 7, (2008) 2168-2173.
- S. Gan, Q. Zhou, X. Xu, Y. Hong, Y. Liu, S. Fu, Study on the surface roughness of substrate with multi-fractal spectrum. Microelectronic Engineering, Volume 84, Issues 5-8, (2007) 1806-1809.
- A. Chaudhari, Y. Sanders Ch-Ch,S. Lee, Multifractal analysis of growing surface, Applied Surface Science 238 (2004) 513-517.

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

Streszczenie

Celem prezentowanej monografii było opracowanie metodyki dającej możliwość prognozowania własności powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnię. W sposób kompleksowy scharakteryzowano topografie badanych powłok oraz ich strukture, która wpływa na kształt powierzchni analizowanych obiektów. Określono wpływ rodzaju procesu i warunków nanoszenia na strukturę i kształt topografii powierzchni oraz własności mechaniczne i eksploatacyjne uzyskanych powłok. Dobór powłok, reprezentatywnych pod względem rodzajów i warunków procesów osadzania, typów materiału podłoży oraz składu chemicznego i fazowego, a także kombinacji zastosowanych warstw, zapewnił zróżnicowanie topografii ich powierzchni oraz własności mechanicznych i użytkowych. Opracowano i zweryfikowano metodykę charakterystyki i precyzyjnego opisu topografii powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych z wykorzystaniem geometrii fraktalnej i multifraktalnej na podstawie obrazów otrzymywanych z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych. Szczegółowo przedstawiono zmodyfikowaną metodykę wyznaczania parametrów fraktalnych powierzchni metodą rzutowego pokrycia (PCM). Ustalono korelacje pomiędzy wielkościami fraktalnymi charakteryzującymi analizowane powierzchnie powłok PVD i CVD a ich własnościami mechanicznymi i eksploatacyjnymi. Wartości wymiaru fraktalnego topografii powłok uzyskanych magnetronowym procesie PVD skorelowano W z mikrotwardością i odpornością erozyjną, natomiast wartości wymiaru fraktalnego topografii powłok uzyskanych w wysokotemperaturowym procesie CVD (na podłożu z ceramiki Si_3N_4 oraz gdy warstwa zewnętrzna wykonana była z Al_2O_3) i łukowym PVD ze wzrostem trwałości ostrza określonym w teście skrawności. Wykazano, że przedstawione zależności dają możliwość prognozowania własności powłok uzyskiwanych w procesach PVD i CVD na materiałach narzędziowych na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich powierzchnię.

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

Abstract

The aim of the presented study is to establish a methodology elaboration, giving a possibility to predict properties of coatings reached in PVD and CVD processes on tool materials, based on fractal quantities describing their surface. Coatings' topography and its structure which has an impact on a shape of analysed objects' surface were characterised in a comprehensive way. Influence of a type of process and conditions of deposition over structure and shape of surface topography as well as mechanical and operational properties of the acquired coatings were determined. The coatings selection, representative in terms of types and conditions proceeding in deposition processes, types of substrates material as well as chemical and phase composition, and also a combination of applied layers provided diversity of their surface topography as well as mechanical and functional properties. Methodology for precise description of coatings topography acquired in PVD and CVD process on tool materials including utilization of the fractal and multi-fractal geometry on the basis of images obtained on a atomic forces microscope was elaborated and verified. A modified methodology to determine fractal parameters of surface by means of the Projective Covering Method (PCM) was presented in details. Dependencies between fractal and multi-fractal parameters characterizing analyzed PVD and CVD coatings surfaces and their mechanical and operational properties were established. Values of the fractal dimension for coatings' topography received in the magnetron PVD process were correlated with microhardness and erosion resistance, whereas the fractal dimension values of coatings' topography obtained in the high-temperature CVD process (on a substrate made of Si₃N₄ ceramics and when the outer layer was made of Al₂O₃) and in the arc PVD process was correlated with tool life increase specified in the cutting ability test. It was shown that the presented interdependencies give a possibility to predict coatings' properties received in the PVD & CVD processes on tool materials based on fractal parameters defining their surface.



Foresight wiodących technologii kształtowania własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych



ISBN 83-89728-66-4 EAN 9788389728661