MECHANIKA		4-M/2011
	WYDAWNICTWO	ZESZYT 7 ROK 108
MECHNICAL TRANSACTIONS	POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ	ISSUE 7 YEAR 108

# WALDEMAR KWAŚNY\*

# STRUKTURA, WŁASNOŚCI ORAZ CHARAKTERYSTYKA FRAKTALNA POWŁOK UZYSKANYCH W MAGNETRONOWYM PROCESIE PVD

# STRUCTURE. PHYSICAL PROPERTIES AND FRACTAL CHARACTER OF THE COATINGS OBTAINED IN THE PVD PROCESS

## Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań struktury oraz własności powłok otrzymanych w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej P 6-5-3-8. Określono wpływ warunków nanoszenia na mikrotwardość, przyczepność oraz naprężenia i teksturę badanych powłok. Uzyskane rezultaty skorelowano z wielkościami fraktalnymi określonymi zmodyfikowaną metoda PCM.

Słowa kluczowe: powłoki PVD, analiza fraktalna i multifraktalna, analiza rentgenowska

Abstract

The aim of this paper is structure and properties determination of coatings obtained in the magnetron PVD process on a substrate made of sintered high-speed steel PMHS6-5-3-8. Influence of conditions of deposition over microhardness, adhesion as well as stress and texture of investigated coatings was determined. Obtained results were correlated with fractal parameters given by PCM method.

Keywords: PVD coatings, fractal and mulifractal analysis, X-ray analysis

<sup>\*</sup> Dr hab. inż. Waldemar Kwaśny, prof. Pol. Śl., Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska.

1. Wstęp

Topografia powierzchni wielu rzeczywistych materiałów inżynierskich, w tym powłok PVD, wykazuje cechę samopodobieństwa, 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 powiększeniu zachowują tę cechę. W przypadku gdy powierzchnia jest nieregularna i chropowata, również jej powiększone fragmenty wyglądają tak samo. Dzieje się tak dlatego, że 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 [1–3].

Praktycznie już w momencie powstania teorii fraktali B.B. Mandelbrot wykazał, 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 nieregularnościa, podczas gdy w innych moga 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 [4-7].

#### 2. Przebieg badań

#### 2.1. Materiał do badań

Badania wykonano na próbkach ze spiekanej stali szybkotnącej P 6-5-3-8 zawierającej 1,28% C, 4,2% Cr, 5,0% Mo, 6,4% W, 3,1% V i 8,5% Co, wykonanej w procesie ASP. Próbki obrobiono cieplnie w piecach kąpielowych solnych z austenityzowaniem w 1180°C oraz trzykrotnym odpuszczaniem w 540°C. Po wprowadzeniu ich do jednokomorowego pieca próżniowego z wbudowanym magnetronem do rozpylania jonowego umieszczono je w odległości 95mm od tarczy magnetronu. Po uzyskaniu próżni  $6-7\cdot10^{-2}$  Pa przeprowadzono proces nanoszenia powłok w atmosferze zawierającej 100% N<sub>2</sub>, 75% N<sub>2</sub> i 25% CH<sub>4</sub>, 50% N<sub>2</sub> i 50% CH<sub>4</sub>, 25%N<sub>2</sub> i 75% CH<sub>4</sub>, oraz 100% CH<sub>4</sub> odpowiednio w 460, 500 i 540°C. Proces oczyszczania przeprowadzono przy ciśnieniu 25 Pa przez 5 minut, przy potencjale podłoża wynoszącym 900 V w atmosferze argo-

nu. Na powierzchni próbek wytworzono powłoki Ti+(Ti, Al)N, Ti+Ti(Ti,Al)(C,N), Ti+Ti(Al,C) w czasie 60 minut.

#### 2.2. 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.

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. Dla każdej z analizowanych powierzchni wykonano sześć pomiarów przy zakresie skanowania wynoszącym 5 µm.

W celu określenia rozkładu normalnych do wybranej płaszczyzny oraz wyznaczenia FRO (funkcji rozkładu orientacji) powłok uzyskanych w procesach PVD, zmierzono nie mniej niż 3 figury biegunowe dla każdej analizowanej powłoki metodą odbiciową z wy-korzystaniem koła Eulera o średnicy 187 mm w zakresie kątów nachylenia próbek od 0 do 75°. Analizę FRO badanych materiałów przeprowadzono za pomocą procedur do-stępnych w programie LaboTex 3.0 z zastosowaniem dyskretnej metody ADC, korzy-stającej z operatora iteracyjnego. Metoda pozwala obliczyć FRO ze zmierzonych figur biegunowych wraz z korekcją zaburzeń (tzw. korekcją duchów) [8].

Pomiary naprężeń analizowanych powłok wykonano techniką  $\sin^2 \psi$ , opierając się na firmowym programie X'Pert Stress Plus, który zawiera w formie bazy danych niezbędne do obliczeń wartości stałych materiałowych.

Badania mikrotwardości wytworzonych powłok oraz twardości podłoży przeprowadzono na ultramikrotwardościomierzu DUH 202 firmy Shimadzu, wykorzystując metodę Vickersa przy obciążeniu 0,07 N.

Oceny przyczepności powłok do materiału podłoża dokonano metodą zarysowania (scratch-test) na urządzeniu Revetest firmy CSEM.

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.

Wyznaczenie wymiaru fraktalnego oraz analizę multifraktalną badanych materiałów wykonano na podstawie pomiarów otrzymanych z użyciem mikroskopu AFM, opierając się na skalowaniu metodą pokryciową [9]. W trakcie analizy wykonywano  $N_s = 512 \times 512$  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 wynosi 9,8 nm.

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

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

310 gdzie:

r – empiryczny współczynnik korelacji (współczynnik korelacji Pearsona).

Symbolem tkryt 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.

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Struktura i własności analizowanych powłok

Omawiane powłoki uzyskane przez rozpylanie magnetronowe w piecu próżniowym z regulowaną temperaturą, w zakresie 460–540°C ze stopniowaniem co 40°C, na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej P 6-5-3-8, są równomiernie nałożone na całej powierzchni badanych próbek i szczelnie przylegają do materiału podłoża (rys. 1). Obserwowana kolumnowa struktura powłok odpowiada II strefie modelu Thorntona odpowiadającej zakresowi w przedziale  $T_p/T_{top}$  – 0,3–0,5, gdzie  $T_p$  oznacza temperaturę podłoża, a  $T_{top}$ temperaturę topnienia powłoki [10]. Ze wzrostem stężenia węgla w powłokach następuje podwyższenie jej temperatury topnienia, co powoduje przesunięcie wartości stosunku  $T_p/T_{top}$  do niższego zakresu. Struktura staje się równocześnie bardziej zwarta i trudniej zaobserwować wyraźny rozdział pomiędzy kolumnami. Stwierdzone na powierzchni charakterystyczne zakończenia kolumn tworzących powłokę mają kształt odwróconych piramid, stożków lub kraterów.

Badania składu chemicznego powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD potwierdzaja obecność tytanu, azotu, wegla oraz aluminium. Zastosowana metoda rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej potwierdza występowanie odpowiednich faz w badanych podłożach oraz materiałach powłoki.



Rys. 1. a) Przełom powłoki (Ti, Al)N uzyskanej w magnetronowym procesie oraz b) odpowiadający jej obraz topografii powierzchni - temperatura 500°C Fig. 1. Brittle fracture of a coating (Ti, Al)N obtained in the magnetron PVD process and b) its image corresponding to topography of surface - the process temperatur eis 500°C





Rys. 2. Eksperymentalne figury biegunowe (111), (200) i (220) powłoki (Ti,Al)N uzyskanej w 540°C

Fig. 2. Experimental pole figures (111), (200) and (220) (Ti, Al)N coating obtained in 540°C

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, co może wskazywać na występowanie tekstury oraz ściskających lub rozciągających naprężeń wewnętrznych w badanych powłokach - fakt często spotykany w powłokach nanoszonych techniką PVD.

Analizę tekstury badanych powłok przeprowadzono metodą odbiciową. Koncentryczny rozkład intensywności figur biegunowych, zmieniający się wzdłuż promienia tych figur, wskazuje na obecność składowej osiowej tekstury analizowanych powłok. 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 względem płaszczyzny próbki (rys. 2).

Obliczenia udziałów objętościowych składowych tekstury wykazały, że udział <110> wyróżnionej składowej mieści się w zakresie 35-75% i zależy od warunków uzyskania powłok (rys. 6).

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.

Chropowatość analizowanych powłok określona przez parametr Ra mieściła się w zakresie 0,05–0,08 [µm].

Zależność przyczepności analizowanych powłok do materiału podłoży od warunków procesu ich uzyskania oceniono metoda scratch-testu przy zmiennym obciażeniu, ustalając wartość obciążenia krytycznego  $L_c$ , pozwalającego wyznaczyć wartości siły wywołującej uszkodzenie powłoki. Obciążenie krytyczne  $L_c$  ustalono jako odpowiadające przyrostowi natężenia emisji akustycznej, sygnalizującej zapoczątkowanie wykruszania się powłoki. Najwyższe wartości obciążenia krytycznego,  $L_c > 100$  N, stwierdzono dla powłok (Ti,Al)N i (Ti,Al)C uzyskanych odpowiednio w 460 i 540°C (rys. 3).

Oceny naprężeń metodą  $\sin^2 \psi$  dokonano na podstawie analizy refleksów (311) ze względu na uprzywilejowany <110> kierunek wzrostu analizowanych powłok PVD.

Wyniki badań makronaprężeń własnych analizowanych powłok wskazują na zależności pomiędzy wielkością naprężeń i przyczepnością badanych powłok do podłoży. Wartość

przyczepności do materiału podłoża od naprężeń występujących w powłokach można opisać zależnością analityczną y = -0.0334x + 19,5930 (współczynnik korelacji r = 0.679, wartość empirycznej statystyki testowej t = 3,333, wartość krytyczna  $t_{kryt} = 2,16$ , poziom istotności  $\alpha_{stat} = 0.05$ ) (rys. 3).





## 3.2. Wyniki analizy fraktalnej i multifraktalnej badanych powłok

Trójwymiarowe obrazy topografii powierzchni powłok otrzymane na podstawie danych z pomiarów wykonanych z użyciem mikroskopu AFM (rys. 4a) stanowią cenne źródło informacji na temat kształtu powierzchni, jednak ich interpretacja i porównywanie są trudne, subiektywne i często prowadzą 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, zgodnie z którą 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 z użyciem mikroskopu AFM mogą jedynie dawać wyobrażenie na temat kształtu powierzchni, ale nie powinny być wykorzystywane w bardziej zaawansowanych analizach.

Chropowatość jest powszechnie stosowaną wielkością opisującą kształt powierzchni. W pierwszej kolejności powinna być rozpatrywana podczas porównywania i oceniania kształtu topografii powłok.

Wykonanie pomiarów z użyciem 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  $R_{2D}$  wyznaczona na podstawie pomiarów uzyskanych z użyciem 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 (rys. 4b). Wykonanie wykresu pomocniczego ułatwia poprawny wybór zakresu fraktalności lub podjęcie decyzji, czy analizowany zbiór danych jest obiektem fraktalnym (rys. 4c).

Analizując kształt widma multifraktalnego można wnioskować o jednorodności badanych powierzchni (rys. 4d). 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. Tak samo 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 interpretacją kształtu widma multifraktalnego wymagają dalszych intensywnych badań.

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że wszystkie rozpatrywane powłoki wykazują fraktalny charakter powierzchni, o czym świadczą liniowe, w określonych zakresach, wykresy bilogarytmiczne wykorzystane do wyznaczenia wymiaru fraktalnego  $D_s$  (rys. 4b).





Fig. 4. Image of the(Ti,Al)(C,N) coating surface obtained in the PVD magnetron process at 460°C (50% N<sub>2</sub> : 50% CH<sub>4</sub>) (AFM, 5  $\mu$ m) b) bilogarithmic dependence of the approximated area size of the analysed surface on the mesh size used for its determination c) auxiliary diagram indicating the correct points selection on the bilogarithmic plot, and d) multi-fractal spectrum of the analysed coating surface

Na rysunku 4a przedstawiono przykładowy obraz topografii powierzchni powłoki uzyskanej w wyniku badań z użyciem mikroskopu AFM oraz odpowiadające mu wykresy, pomocniczy i bilogarytmiczny, na podstawie których wyznaczono wymiar fraktalny, a także widmo multifraktalne. Analizując wyniki (tab. 1), stwierdzono, że wartość ich wymiaru fraktalnego  $D_s$  mieści się w zakresie 2,009–2,036, natomiast ich chropowatość  $R_{2D}$  w zakresie 0,021–0,046 µm.

31	5
Tabela	1

Warunki procesu	Typ powłoki	R <sub>2D</sub> [ m]	$D_s$	Qmin	Q <sub>max</sub>	Δα	$f\left( lpha_{\max} ight)$	$f(lpha_{ m nin})$
100% N <sub>2</sub> /460°C	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	$1,921\pm0,011$
100% N <sub>2</sub> /500°C	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
100% N <sub>2</sub> /540°C	Ti+(Ti, Al)N	$0,034\pm0,005$	$2,014\pm0,001$	1,774±0,019	2,007±0,002	0,233±0,019	0,055±0,009	$1,936\pm0,008$
75% N <sub>2</sub> : 25% CH4/460°C	Ti+(Ti, Al)(C, N)	0,035±0,003	2,029±0,003	1,775±0,029	$2,014\pm0,001$	0,239±0,029	0,006±0,042	1,854±0,019
75% N <sub>2</sub> : 25% CH4/500°C	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	$1,923\pm0,008$
75% N <sub>2</sub> : 25% CH4/540°C	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
50% N <sub>2</sub> : 50% CH4/460°C	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	$1,901\pm0,012$
50% N <sub>2</sub> : 50% CH4/500°C	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
50% N <sub>2</sub> : 50% CH4/540°C	Ti+(Ti, Al)(C, N)	$0,025\pm0,004$	2,023±0,002	1,875±0,021	2,012±0,001	0,137±0,021	$0,215\pm0,031$	1,892±0,016
25% N <sub>2</sub> : 75% CH4/460°C	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	$1,953\pm0,007$
25% N <sub>2</sub> : 75% CH4/500°C	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±0,042	1,936±0,008
25% N <sub>2</sub> : 75% CH <sub>4</sub> /540°C	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	$1,949\pm0,006$
100% CH4/460°C	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	$1,936\pm0,008$
100% CH4/500°C	Ti+(Ti, AI)C	$0,043\pm0,004$	2,024±0,002	$1,701\pm0,031$	2,007±0,002	0,305±0,031	$0,003\pm0,003$	1,953±0,006
100% CH4/540°C	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	$1,754\pm0,025$

Wyniki analizy fraktalnej i multifraktalnej analizowanych powłok PVD



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 topografia powierzchni decydują o uzyskanych własnościach mechanicznych.

Wyniki pomiaru mikrotwardości i wartości wymiaru fraktalnego przedstawiono na rysunku 5. Wyniki analiz wskazują na korelację pomiędzy twardością i wartością wymiaru fraktalnego 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. Aby ocenić istotność współczynnika korelacji, obliczono wartość empirycznej statystyki testowej t = 7,81, 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 analizowanych powierzchni powłok. Zmniejszeniu szerokości kolumn towarzyszy wzrost wartości wymiaru fraktalnego oraz podwyższenie twardości.





Wyższe wartości wymiaru fraktalnego mogą świadczyć o bardziej nieregularnej i rozbudowanej powierzchni. Wzrost rozwinięcia powierzchni, któremu towarzyszy wzrost wartości wymiaru 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 6 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, opisaną funkcją y = 0,0005x + 1,9942 (współczynnik korelacji r = 0,819, wartość empirycznej statystyki testowej t = 5,146, wartość krytyczna  $t_{kryt} = 2,160$ ).



#### 4. Wnioski

Stosowanie nowoczesnych technik badawczych, w szczególności skaningowej mikroskopii elektronowej i mikroskopii sił atomowych, umożliwia obserwację powierzchni powłok uzyskiwanych na materiałach narzędziowych z rozdzielczością atomową, jednak w dalszym ciągu wyniki te są wykorzystywane jedynie w ograniczonym zakresie. Geometria fraktalna stanowi wartościowe uzupełnienie metod analizy wyników uzyskanych z użyciem mikroskopii sił atomowych, umożliwiając uzyskiwanie ilościowych informacji charakteryzujących topografię badanych materiałów. Na podstawie otrzymanych wyników badań eksperymentalnych oraz wykonanych analiz sformułowano następujące wnioski:

- 1. Wymiar fraktalny  $D_s$  topografii powierzchni powłok uzyskanych w magnetronowym procesie PVD na podłożu ze spiekanej stali szybkotnącej PM HS6-5-3-8 wykazuje istotną korelację z ich twardością.
- Wzrost wartości naprężeń ściskających powoduje zwiększenie przyczepności powłok do materiału podłoża (w analizowanym zakresie).

## 318

3. W artykule zasygnalizowano, że ważnym czynnikiem decydującym nie tylko o własnościach mechanicznych i użytkowych, ale także wpływającym na topografię powierzchni powłok uzyskiwanych w procesach PVD, jest ich tekstura. Aspekt ten wymaga dalszych badań dla powłok wykazujących wyraźne różnice pod względem rodzaju preferowanej orientacji ich wzrostu.

## Literatura

- [1] Kwaśny W., Dobrzański L.A., Pawlyta M., Gulbiński W., 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.
- [2] K waśny W., Dobrzański L.A., 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, 200, 1519-1523.
- [3] Wang X., Zhou H., Wang Z., Tian M., Liu Y., Kong Q., *Fractal analysis of cyclic creep fractured surfaces of two high temperature alloys*, Materials Science and Engineering A 266, 1999, 250-254.
- [4] K waśny W., Woźniak M., Mikuła J., Dobrzański L.A., Structure, physical properties and multifractal characteristics of the PVD and CVD coatings deposition onto the  $Al_2O_3$ +TiC ceramics, Journal of Computional Materials Sciences and Surface Engineering 1, 2007, 97-113.
- [5] Mills S.L., Lees G.C., Liauw C.M., Lynch S., Dispersion assessment of flame retardant filler/polymer systems using a combination of X-ray mapping and multifractal analysis, Polymer Testing 21, 2002, 941-948.
- [6] Mandelbrot B.B., *Multifractal measures, especially for the geophysicist*, Pure and Applied Geophysics 131, 1989, 5-42.
- [7] Mandelbrot B.B., Passoja D.E., Paullay A.J., Fractal character of fracture surfaces of metals, Nature 308, 1984, 721-722.
- [8] Pawlik K., Determination of the Orientation Distribution Function from Pole Figures In Arbitrarily Defined Cells, Physica Status Solidi (b) 134, 1986, 477-483.
- [9] K w a ś n y W., 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.
- [10] Thornton J.A., *The microstructure of sputter-deposited coatings*, Journal of Vacuum Science Technology A 4, 1986, 3059-3065.