



Ocena morfologii powierzchni, właściwości mechanicznych oraz przyczepności cienkich warstw azotku boru wytwarzanych metodą ablacji laserowej

KRZYSZTOF GOCMAN¹, WALDEMAR MRÓZ², TADEUSZ KAŁDOŃSKI¹,
SYLWIA BURDYŃSKA², BOGUSŁAW BUDNER²

Wojskowa Akademia Techniczna, ¹Wydział Mechaniczny, ²Instytut Optoelektroniki,
00-908 Warszawa, ul. gen. S. Kaliskiego 2, tkaldonski@wat.edu.pl

Streszczenie. W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań morfologii powierzchni (AFM, FTIR) powłok azotku boru nanoszonych metodą ablacji laserowej (PLD) na podłoża stalowe. Scharakteryzowano właściwości mechaniczne (twardość, moduł Younga) oraz przyczepność powłok do podłoża. Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono możliwość stosowania stali jako materiału na podłożu do nanoszenia cienkich powłok azotku boru metodą PLD.

Słowa kluczowe: cienkie powłoki, azotek boru, nanotwardość, obciążenie krytyczne

1. Wstęp

Cienkie powłoki stanowiące grupę materiałów kompozytowych znajdują coraz szersze zastosowanie w optyce, elektronice oraz budowie maszyn i urządzeń. Powłokom smarującym stawiane są takie zadania jak: poprawa właściwości mechanicznych (twardość, moduł sprężystości), podniesienie odporności korozyjnej i przede wszystkim zmniejszenie współczynnika tarcia oraz zużycia elementów maszyn i urządzeń [1]. Jednym z najbardziej obiecujących materiałów stosowanych na tego typu powłoki, spełniającym wymienione wymagania, jest azotek boru (BN). Azotek boru to nieorganiczny związek chemiczny, zawierający taką samą liczbę atomów azotu i boru. Jest związkiem izoelektronowym i izostrukturnalnym w stosunku do węgla i występuje w kilku odmianach strukturalnych — najczęściej w odmianie heksagonalnej i regularnej [2]. Wszystkie odmiany azotku boru posiadają szereg

wspólnych właściwości, takich jak: wysoka stabilność cieplna i chemiczna, znaczna odporność korozyjna, brak rozpuszczalności w wodzie oraz w większości kwasów. W przeciwieństwie do diamentu, fazy BN nie reagują z żelazowcami aż do temperatury 1500°C. Równocześnie pomiędzy grupą odmian o hybrydyzacji osp^2 a osp^3 widoczne są znaczne różnice. Fazy hBN i rBN są bardzo miękkie i wykazują właściwości smarne porównywalne do grafitu. Heksagonalny azotek boru posiada właściwości smarujące zarówno w niskiej, jak i wysokiej temperaturze (do 900°C, nawet w obecności atmosfery utleniającej). W związku ze swoją budową strukturalną (silne wiązania w obrębie warstwy, słabe między warstwami) wykazuje właściwości anizotropowe, na przykład w przypadku przewodności i rozszerzalności cieplnej. Faza cBN, z uwagi na kowalencyjno-jonowy charakter wiązań chemicznych, posiada bardzo wysoką twardość — podobną do twardości diamentu. Charakteryzuje się również niskim współczynnikiem tarcia i wysoką odpornością na zużycie ściernie. Dodatkowo, nanokompozyty warstwowe złożone z twardej fazy cBN i miękkiej fazy hBN o dobrych właściwościach smarnych nadają się doskonale na pokrycia powierzchni łożysk ślizgowych i tocznych [3]. Odmiana wBN ma twardość zbliżoną do regularnego azotku boru, jednak charakteryzuje się mniejszą stabilnością termodynamiczną i dążeniem do przejścia w odmianę stabilną hBN.

W ogromnej większości przypadków osadzanie powłok z azotku boru odbywa się na podłożu krzemowym ze względu na fakt, iż najwyższą zawartość fazy cBN zaobserwowano na materiałach o wiązaniach kowalencyjnych, jak Si, SiC, diament, węgliki spiekane [4]. Cienkie powłoki z BN osadzone na miękkich metalach (Al, Ag) odznaczają się znacznie niższą zawartością fazy regularnej niż te osadzone na twardych podłożach metalicznych (Nb, Ta, Ni) [2]. Autorzy wielu publikacji wskazują jednak na znaczne trudności w uzyskaniu powłok twardych o dobrej przyczepności bezpośrednio na podłożu stalowym. Nieliczne prace opisują możliwość osadzenia trwałych, twardych lub miękkich faz BN na stalach szybko tnących, łożyskowych lub nierdzewnych o dobrych właściwościach tribologicznych [5, 6]. Niewielka liczba publikacji zagranicznych i krajowych skupiających się na określeniu właściwości mechanicznych i tribologicznych powłok z BN osadzanych na podłożach stalowych skłoniła autorów artykułu do podjęcia badań i poszerzenia dotychczasowej wiedzy w tym zakresie.

W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań struktury, morfologii powierzchni, właściwości mechanicznych i przyczepności powłok osadzonych techniką PLD na podłożach ze stali do azotowania 41CrAlMo7 (AMS 6470), stali łożyskowej 100Cr6 (52100) oraz stali szybko tnącej HS 6-5-2 (M2).

2. Charakterystyka badanych materiałów

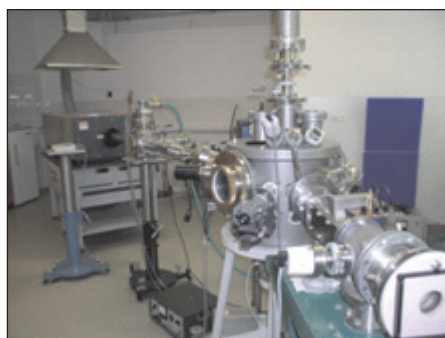
W celu poprawy adhezji i obniżenia naprężeń własnych podłoża stalowe poddano procesowi azotowania gazowego, zrealizowanego w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej

na urządzeniu Nx609 do regulowanego azotowania gazowego. Zamierzeniem procesu azotowania było wytworzenie warstwy azotowanej bez strefy związków na powierzchni lub z ograniczoną jej grubością. Parametry procesu azotowania gazowego przedstawiono w tabeli 1.

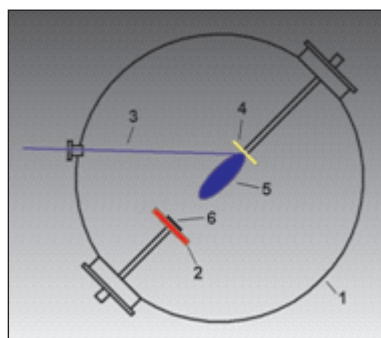
TABELA 1
Parametry azotowania gazowego

Material	Temperatura [°C]	Czas [h]	Atmosfera azotująca	Twardość HV0,5
41CrAlMo7	470	16	35%NH ₃ – 65%NH _{3zdys}	1114
100Cr6	470	16	35%NH ₃ – 65%NH _{3zdys}	406
HS 6-5-2	510	1,5	20%NH ₃ – 80%N ₂	369

Powłoki BN wykonano poprzez ablację komercyjnie dostępnego sprasowanego heksagonalnego azotku boru (hBN) laserem ekscymerowym ArF ($\lambda = 193$ nm) będącym na wyposażeniu Zakładu Technologii Optoelektronicznych IOE WAT. Stanowisko do osadzania cienkich powłok, wraz ze schematem komory eksperymentalnej, przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Laser ekscymerowy wraz z komorą roboczą do osadzania cienkich powłok metodą PLD (IOE WAT)



Rys. 2. Schemat komory eksperymentalnej: 1 — komora próżniowa; 2 — stolik z możliwością grzania; 3 — wiązka laserowa; 4 — przesuwany target; 5 — odparowany materiał; 6 — podłoże

Przed procesem nanoszenia azotku boru próbki poddano czyszczeniu z zastosowaniem generatora plazmy o częstotliwości radiowej RF 13,56 MHz (5 min/30 W i 10 min/40 W). W celu zwiększenia jonizacji gazu w komorze roboczej i nadania większej energii osadzonym jonom, w czasie procesu PLD również stosowano generator RF (13,56 MHz, 30 W). Fluencja promieniowania laserowego

w ognisku laserowym była rzędu 1,5-2,3 J/cm², pozostałe parametry procesu PLD przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2

Parametry procesu PLD

Energia lasera [mJ]	Repetycja [Hz]	Liczba strzałów	Przepływ azotu w komorze [cm ³ /min]	Temp. podłoża [°C]	Ciśnienie [Torr]	Czas osadzania [min]
					Atmosfera robocza	
~120	5	20000	5	ok. 500	$\frac{2,8 \times 10^{-3}}{N_2}$	67

Na podstawie pomiarów wykonanych nanoanalizatorem wchodzącym w skład zestawu UNMT (Universal Nano & Micro Tester, CETR, USA) oraz badań na profilometrze Hommel Tester T8000 (Hommelwerke, Niemcy) grubość powłok azotkowych oszacowano na około 700 nm.

3. Cel, zakres i metodyka badań

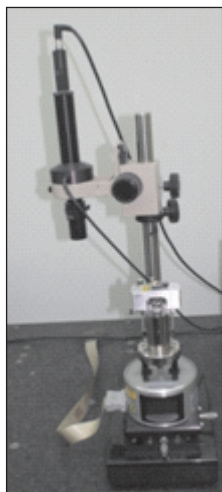
Zasadniczym celem badań była ocena struktury, właściwości mechanicznych oraz przyczepności cienkich powłok BN na różnych podłożach stalowych, w aspekcie uzyskania trwałych, możliwych do zastosowania w technice smarowniczej.

Morfologię powierzchni oraz skład fazowy badanych powłok oceniano za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM (Veeco Multi-Mode AFM Nanoscope IIIa, USA), pracującego w trybie obrazowania powierzchni *tapping mode*, z jednoczesną analizą fazową badanego fragmentu próbki (rys. 3) oraz za pomocą spektrometru FTIR (Perkin Elmer Spectrum GX, USA — rys. 4).

Właściwości mechaniczne otrzymanych powłok azotku boru badano z wykorzystaniem nanoanalizatora (UNMT, CETR).

Pomiary nanotwardości przeprowadzono metodą sklerometryczną. Zastosowana metoda polega na zarysowaniu powierzchni przy stałym obciążeniu, a następnie pomiarze szerokości śladu zarysowania. Na podstawie krzywej kalibracyjnej (szerokość śladu wytarcia w funkcji obciążenia), sporządzonej dla materiału o znanej twardości, oblicza się twardość materiału badanego. Dla badanych powłok wykonywano zarysowania przy obciążeniu w zakresie 0,7-3,6 mN. Maksymalna głębokość wykonanych rys nie przekraczała 150 nm (ok. 20% grubości powłoki), co pozwoliło na wyeliminowanie wpływu właściwości podłoża na uzyskane wyniki.

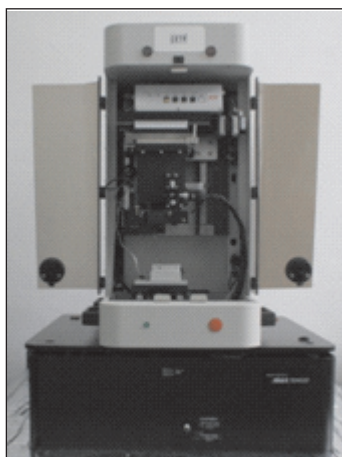
Moduł Younga, w odróżnieniu od nanotwardości, mierzony był punktowo w kilkudziesięciu miejscach z wykorzystaniem krzywych zbliżania (*approach curves*).



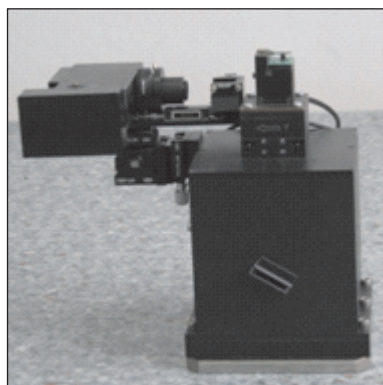
Rys. 3. Mikroskop sił atomowych Veeco Multi-Mode AFM Nanoscope IIIa (IOE WAT)



Rys. 4. Spektrometr FTIR Perkin Elmer Spectrum GX (IOE WAT)



Rys. 5. Zestaw UNMT (IPMiT WAT)



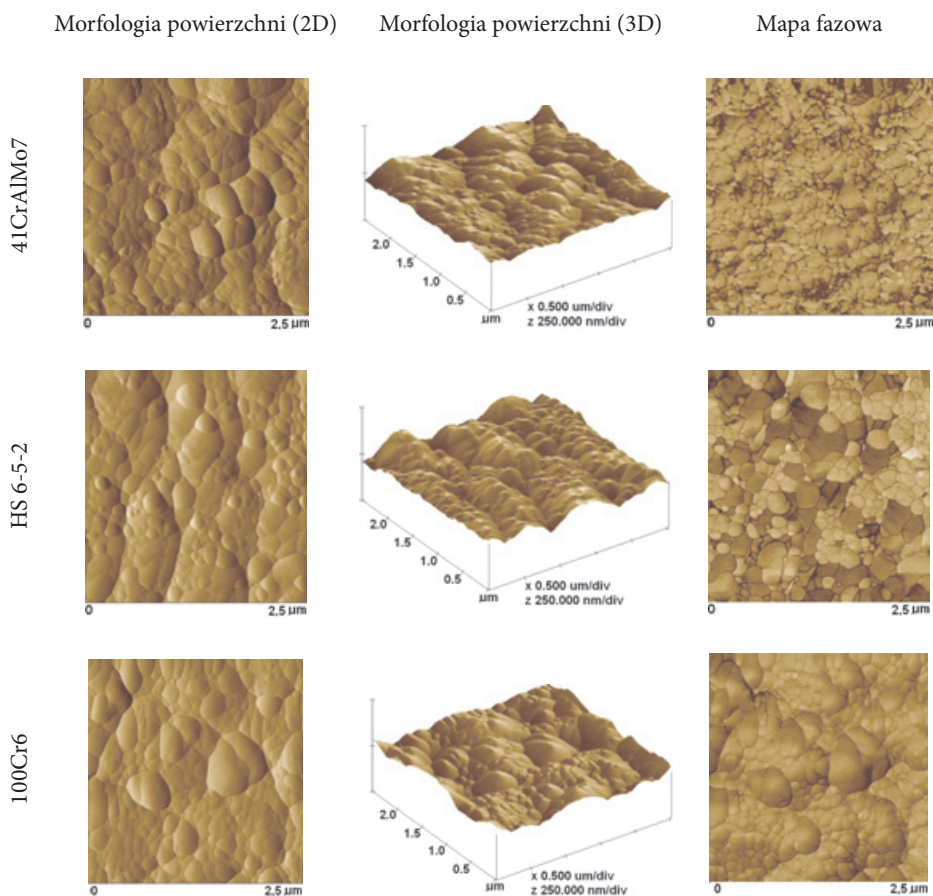
Rys. 6. Nanoanalyzer w zestawie UNMT (IPMiT, WAT)

W czasie zbliżania wibrującego z częstotliwością rezonansową próbnika do powierzchni powłoki, w wyniku odpychającego oddziaływania sił sprężystości zmienia się częstotliwość drgań próbnika. Zmiana częstotliwości rejestrowana jest w funkcji odległości od powłoki w postaci tzw. krzywej zbliżania. Nachylenie krzywej zbliżania jest charakterystyczne dla danego materiału i proporcjonalne do wartości modułu sprężystości Younga [7]. Metoda ta pozwala na pomiary modułu sprężystości powłok o grubości już od 1 nm.

W celu sprawdzenia przyczepności powłok do podłoża wykonano testy zarysowania (*scratch tests*) wgłębniakiem Rockwella C o promieniu zaokrąglenia 0,2 mm. Zarysowania wykonywane były przy obciążeniu narastającym od 0,2 do 3 N w czasie 30 s, na odcinku 1,5 mm, z jednoczesną rejestracją siły tarcia oraz emisji akustycznej. Obciążenia krytyczne obliczano na podstawie obserwacji mikroskopowych oraz przebiegu siły tarcia i emisji akustycznej.

4. Wyniki badań i ich analiza

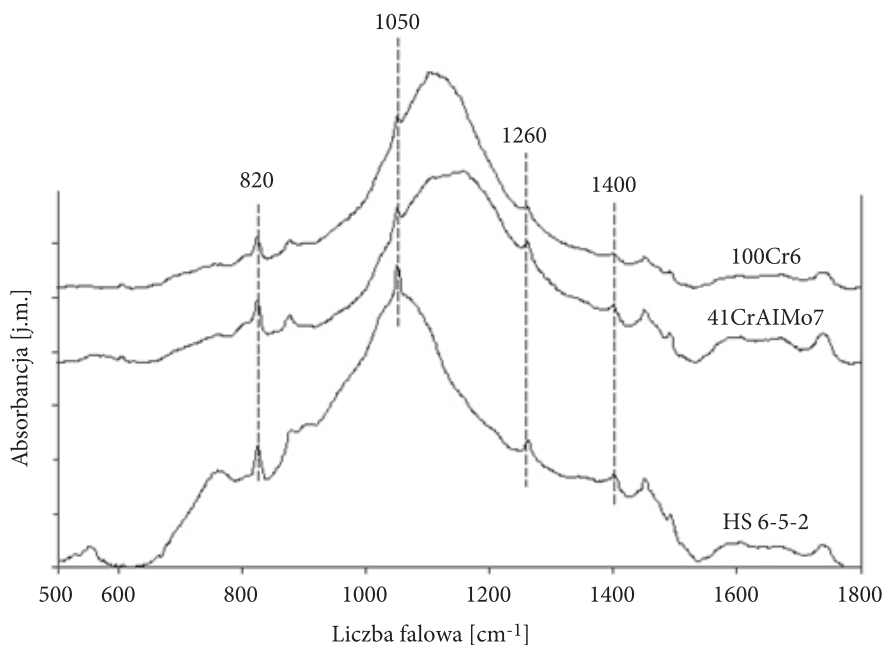
Na rysunku 7 zaprezentowano morfologię powierzchni oraz, przy pomocy pseudokolorów, mapę fazową badanych powłok.



Rys. 7. Morfologia powierzchni oraz skład fazowy (AFM)

Powierzchnia wszystkich próbek jest dobrze rozwinięta, posiada drobnoziarnistą strukturę krystaliczną z wyraźnie zaznaczonymi granicami ziaren (rys. 7). Otrzymane mapy fazowe wskazują, że powłoka azotku boru ma charakter dwufazowy, a nawet trójfazowy (stal HS 6-5-2).

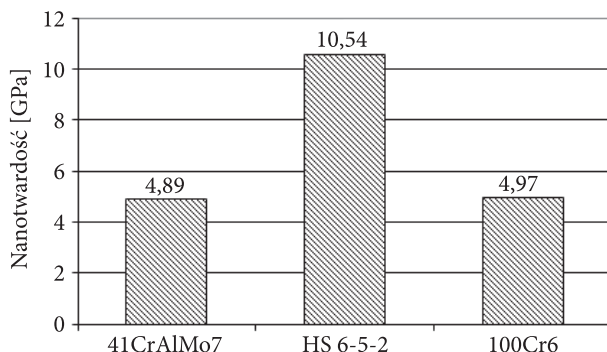
Badania na spektrometrze FTIR (rys. 8) potwierdziły obecność faz krystalicznych BN, zarówno miękkich hBN (liczby falowe 820 i 1400 cm^{-1}), jak i twardych (wBN, cBN).



Rys. 8. Widma FTIR

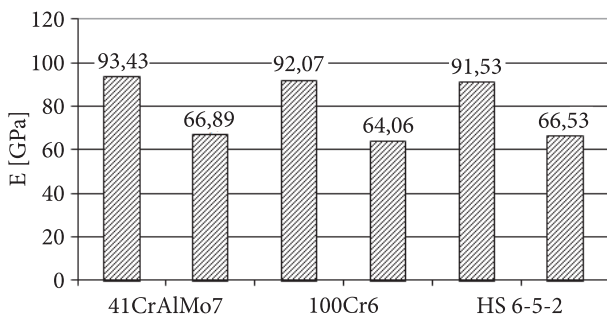
W przypadku faz twardych otrzymane widma absorbancji wymagają głębszej analizy. Charakterystyczną dla fazy cBN liczbą falową jest 1060 cm^{-1} . Natomiast obecność fazy wBN wskazują piki 1085, 1125 i 1250 cm^{-1} , z których pierwszy jest najintensywniejszy. Ze względu na niewielką różnicę między pikami 1085 cm^{-1} (wBN) i 1060 cm^{-1} (cBN), brak występowania pików 1125 i 1250 cm^{-1} w widmie regularnego azotku boru może posłużyć rozróżnianiu obu faz [2, 8]. Występowanie w otrzymanych widmach piku 1260 cm^{-1} wskazuje na obecność fazy wBN lub obu faz twardych. Znaczna intensywność piku 1050 cm^{-1} oraz najwyraźniej zaznaczona wielofazowość (fotografie AFM) wskazują, iż największą zawartością faz twardych odznacza się powłoka BN naniesiona na podłożu HS 6-5-2. Zawartość zarówno faz miękkich, jak i twardych może okazać się korzystna w aspekcie zastosowania cienkich powłok BN jako powłoki smarującej.

Kolejnym etapem badań była ocena właściwości mechanicznych powłok. Jak przedstawiono na rysunku 9, powłoki osadzone na stali do azotowania i łożyskowej cechują się zblizoną twardością, kształtującą się na poziomie 5 GPa. Twardość powłok osadzonych na stali szybko tnącej okazała się być ponad dwukrotnie wyższa niż dla pozostałych materiałów, co dobrze koreluje z wyższą zawartością faz twardych w powłoce z oszacowania na podstawie wyników analizy fazowej FTIR i AFM.



Rys. 9. Wyniki pomiaru nanotwardości powłok BN na podłożu stalowym

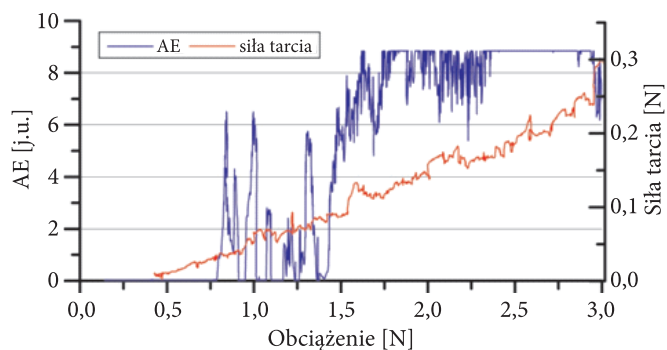
Pomiary modułu Younga uzyskane metodą krzywych zbliżania potwierdzają wielofazowość uzyskanych powłok. Dla wszystkich badanych próbek w zależności od miejsca pomiaru moduł Younga przyjmował dwie wartości: ok. 65 i 92 GPa (rys. 10). Prawdopodobnie na powierzchni badanych powłok obecne były twarde fazy BN, wbudowane w osnowę z miękkich faz o hybrydyzacji sp^2 . Struktury takie obserwowano już we wcześniejszych badaniach autorów artykułu [9].



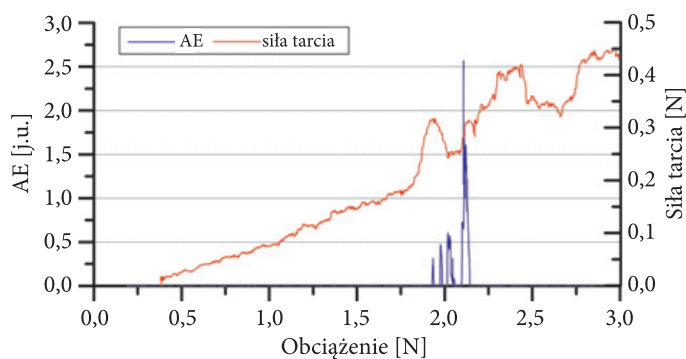
Rys. 10. Moduł Younga powłok BN

W celu zbadania przyczepności powłok do podłoża przeprowadzono serie tzw. scratch testów. Na podstawie analizy śladów zarysowania oraz przebiegu siły tarcia

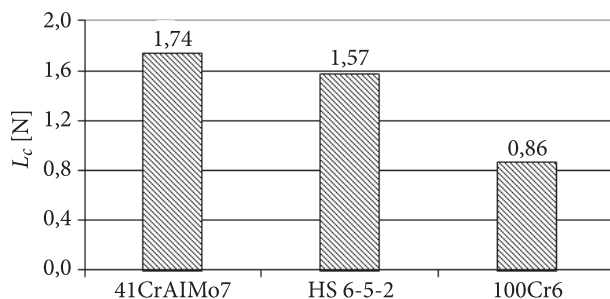
i emisji akustycznej wyznaczono wartości obciążeń krytycznych dla poszczególnych powłok. Przykładowe przebiegi testów zarysowania dla próbek 100Cr6 i HS 6-5-2 przedstawiono na rysunkach 11 i 12.



Rys. 11. Przebieg emisji akustycznej i siły tarcia w funkcji obciążenia dla próbki 100Cr6



Rys. 12. Przebieg emisji akustycznej i siły tarcia w funkcji obciążenia dla próbki HS 6-5-2



Rys. 13. Obciążenie krytyczne dla powłok BN

Powłoki osadzone na podłożach 41CrAlMo7 i HS 6-5-2 charakteryzowały się znacznie lepszą przyczepnością do podłoża niż powłoki osadzane na stali 100Cr6, o czym świadczy dwukrotnie wyższa wartość obciążenia krytycznego L_c (rys. 13).

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy uzyskanych wyników można sformułować następujące wnioski:

- uzyskane powłoki cechują się dobrze rozwiniętą powierzchnią o drobnoziarnistej, krystalicznej strukturze;
- z analizy fazowej (AFM, FTIR) oraz analizy wyników badań właściwości mechanicznych (nanotwardość i moduł Younga) wynika, że otrzymane powłoki posiadają budowę dwufazową, z obecnością faz miękkich hBN oraz twardych wBN (lub wBN+cBN), co może okazać się korzystne w zastosowaniach tribologicznych tych powłok;
- badane powłoki cechowały się różną przyczepnością do podłoża. W przypadku stali 100Cr6 obciążenie krytyczne było aż dwukrotnie niższe niż dla pozostałych materiałów podłoża.

Praca jest rezultatem projektu MNiSzW Nr OR0000/2904/PBR pt. *Opracowanie, badania i przygotowanie do wdrożenia w technice wojskowej porowatych łożysk ślizgowych nowej generacji, o zwiększonej nośności i trwałości, impregnowanych ekologicznymi smarami zawierającymi dobrane surfaktanty, w tym ciecze jonowe.*

LITERATURA

- [1] Y. PAULEAU, *Friction Mechanism and Fundamental Aspects in Solid Lubricant Coatings*, Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques, 2006, 573-593.
- [2] P.B. MIRKARIMI, K.F. MCCARTY, D.L. MEDLIN, *Review of advances in cubic boron nitride film synthesis*, Materials Science and Engineering, R21, 1997, 41-100.
- [3] W. MRÓZ, B. BUDNER, J. CZWARTOS, K. GOCMAN, A. PROKOPIUK, T. KAŁDOŃSKI, *Zastosowanie azotku boru jako materiału smarującego w porowatych łożyskach ślizgowych*, Inżynieria Materiałowa, 4 (182), 2011, 612-615.
- [4] C.R. LUCULESCU, H. MIYAKE, S. SATO, *Deposition of BN thin films onto Si(1 0 0) substrate by PLD with nanosecond and femtosecond pulses in nitrogen gas background*, Applied Surface Science, 197-198, 2002, 499-504.
- [5] P. YAN, S. YANG, *Pulse plasma beam deposition of cubic boron nitride films on GCr15 steel bearing substrate room temperature*, Applied Surface Science, 90, 1995, 149-153.
- [6] S. WEISSMANTEL, G. REISSE, B. KEIPER, S. SCHULZE, *Microstructure and mechanical properties of pulsed laser deposited boron nitride films*, Diamond and Related Materials, 8, 1999, 377-381.
- [7] K. GOCMAN, T. KAŁDOŃSKI, W. MRÓZ, S. BURDYŃSKA, A. PROKOPIUK, *Structural and mechanical properties of boron nitride thin films deposited on steel substrates by pulsed laser deposition*, Journal of KONES Powertrain and Transport, 18, 1, 2011, 149-156.

- [8] B. MAJOR, W. MRÓZ, M. JELINEK, R. KOSYDAR, M. KOT, Ł. MAJOR, S. BURDYŃSKA, R. KUSTOSZ, *BN-based nano-composites obtained by pulsed laser deposition*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences, 54, 2, 2006, 181-188.
- [9] W. MRÓZ, *Opracowanie technologii, modernizacja układu i wykonanie gradientowych powłok na bazie azotków, hydroksyapatytu oraz quasi kryształów na stopach metali z wykorzystaniem ablacji laserem ekscymerowym ArF (193nm) dużej mocy*, Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych materiałów gradientowych, Polska Akademia Nauk, Kraków, 2007.

K. GOCMAN, W. MRÓZ, T. KAŁDOŃSKI, S. BURDYŃSKA, B. BUDNER

Evaluation of morphology, mechanical properties and adhesion of boron nitride thin films produced using pulsed laser deposition

Abstract. The article presents preliminary results of investigation on morphology (AFM, FTIR) of boron nitride thin films deposited onto steel substrates using PLD method. Mechanical properties (hardness and elastic modulus) of the coatings and their adhesion to the substrates were measured. On the basis of obtained results, the possibility of using steel as a substrate for pulsed laser deposition of BN films was confirmed.

Keywords: thin films, boron nitride, nanohardness, critical load

