

Jan Walkowicz, Adam Mazurkiewicz, Jerzy Smolik

**Innowacyjne, wielostopniowe technologie
PAPVD i hybrydowe urządzenia do ich
realizacji w skali przemysłowej**

Zebranie Plenarne Komitetu Nauki o Materiałach PAN

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu

13 października 2008 r.





Innowacyjne, wielostopniowe technologie PAPVD i hybrydowe urządzenia do ich realizacji w skali przemysłowej



Plan referatu:

- 1. Technologie wielostopniowe, tryb realizacji.**
- 2. Sterowanie procesami azotowania jarzeniowego w hybrydowym urządzeniu Arc-PVD.**
- 3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.**
- 4. Osadzanie powłok wielowarstwowych z odfiltrowanej plazmy wyładowania łukowego metodą MePIIID.**
- 5. Osadzanie powłok w procesach rozpylania magnetronowego z rozdzielonych strumieni substratów.**
- 6. Podsumowanie.**

1. Technologie wielostopniowe, tryb realizacji.



Tribology International Vol. 31, Nos 1-3, pp. 127-137, 1998
© 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved
Printed in Great Britain
0301-679X/98/\$19.00 + 0.00

PII: S0301-679X(98)00015-2

Realising the potential of duplex surface engineering

T. Bell, H. Dong and Y. Sun

T. Bell: „obróbka powierzchniowa *duplex* – kolejne zastosowanie dwóch (lub więcej) technologii inżynierii powierzchni w celu wytworzenia kompozytowej warstwy powierzchniowej o właściwościach nieosiągalnych przez oddzielne zastosowanie żadnej ze znanych technologii obróbki powierzchniowej”¹.

are required. These new challenges can be met only through realising the potential of duplex surface engineering. Indeed, there are thought to be great technical and economic benefits available through the application of duplex surface engineering technologies in many new market sectors. The present paper is a synthesis of several strands of recent surface engineering research at the University of Birmingham, including the duplex ceramic coating-nitrided steel system and the duplex DLC coating-oxygen diffusion treated titanium system. The prediction of the performance of duplex systems based on advanced contact mechanics modelling is also discussed. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: duplex surface engineering, PVD, plasma nitriding, DLC coating, titanium alloy

¹ T. Bell et al., Realising the potential of duplex surface engineering, *Tribology International* 31 (1998) 127.

1. Technologie wielostopniowe, tryb realizacji.



Obszary zastosowań technologii duplex¹⁻⁶

Proces 2 \ Proces 1	Obróbka cieplno-chemiczna	Implantacja jonowa /zanurzeniowa/	Technologie PAPVD	Technologie PACVD
Obróbka cieplno-chemiczna	T, K		T, W	
Implantacja jonowa /zanurzeniowa/			T, K	T, K
Technologie PAPVD	Ż	T, K	Ż, T, K, D	T, K
Technologie PACVD		T, K	Ż, K	

T – podwyższanie odporności na zużycie przez tarcie
K – podwyższanie odporności korozyjnej
D – zastosowania dekoracyjne

E – zastosowania w elektronice
W – podwyższanie właściwości wytrzymałościowych
Ż – podwyższanie żaroodporności

¹ T. Bell et al., Realising the potential of duplex surface engineering, Tribology International 31 (1998) 127.

² J.P. Celis et al., Hybrid processes - a versatile technique to match process requirements and coating needs Surface and Coatings Technology 113 (1999) 165.

³ T. Wierzchoń, Structure and properties of multicomponent and composite layers produced by combined surface engineering methods, Surface and Coatings Technology 180 –181 (2004) 458.

⁴ X.B. Tian et al., Hybrid processes based on plasma immersion ion implantation - a brief review, Surface and Coatings Technology 186 (2004) 190.

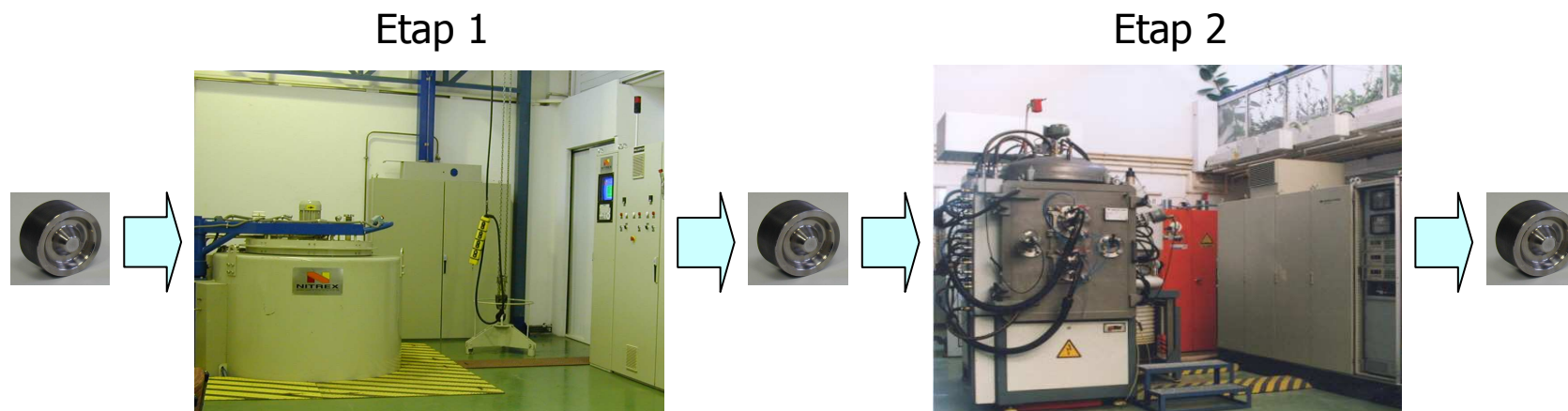
⁵ K.T. Short et al., A new duplex process for corrosion protection by PI³, Materials Letters 62 (2008) 3156.

⁶ T. Belmonte et al., PVD-PECVD hybrid processes: Synthesis of composite thin films and process understanding, Key Engineering Materials 373-374 (2008) 93.

1. Technologie wielostopniowe, tryb realizacji.



Tryb rozłączny



- ✚ standardowe urządzenia technologiczne
- ✚ możliwość ingerencji w strukturę wytwarzanych warstw pomiędzy etapami

1. Technologie wielostopniowe, tryb realizacji.



Tryb ciągły

Etap 1+2

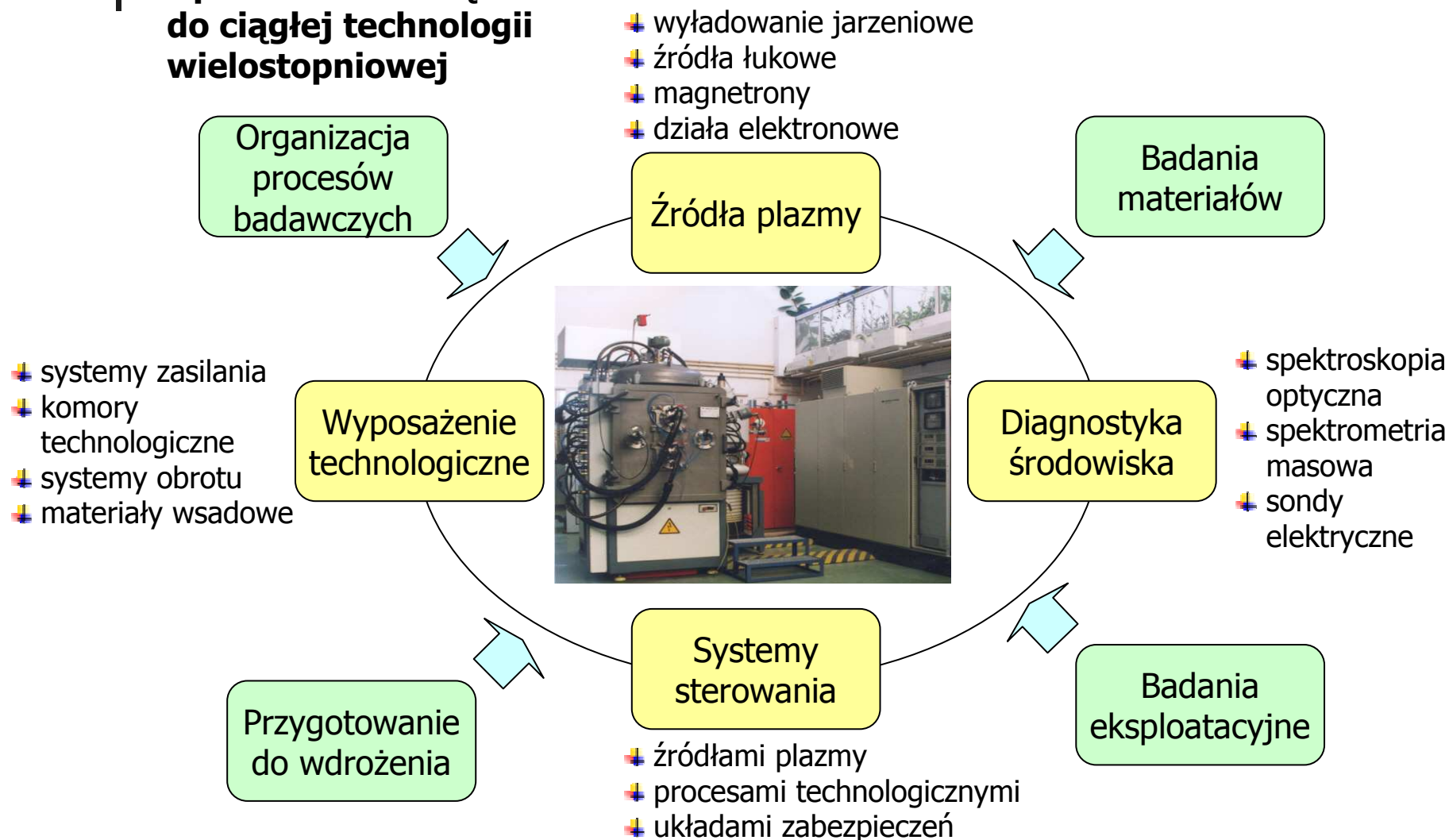


- specjalizowane, wielofunkcyjne urządzenia technologiczne
- konieczność stosowania zaawansowanych systemów sterowania poszczególnymi etapami technologii

1. Technologie wielostopniowe, tryb realizacji.



Opracowanie urządzenia do ciągłej technologii wielostopniowej

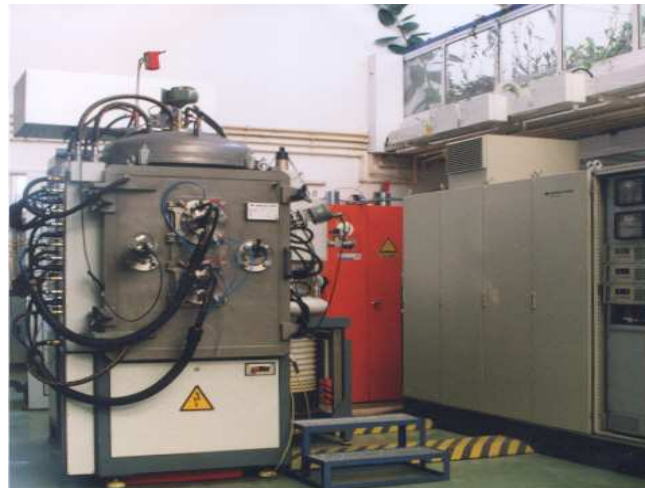


2. Sterowanie procesami azotowania jarzeniowego w hybrydowym urządzeniu Arc-PVD.



Wymagania:

- ✚ zapewnienie możliwości obrotu wsadu,
- ✚ monitorowanie temperatury wsadu pirometrem,
- ✚ nagrzewanie wsadu wyłącznie wyładowaniem jarzeniowym.



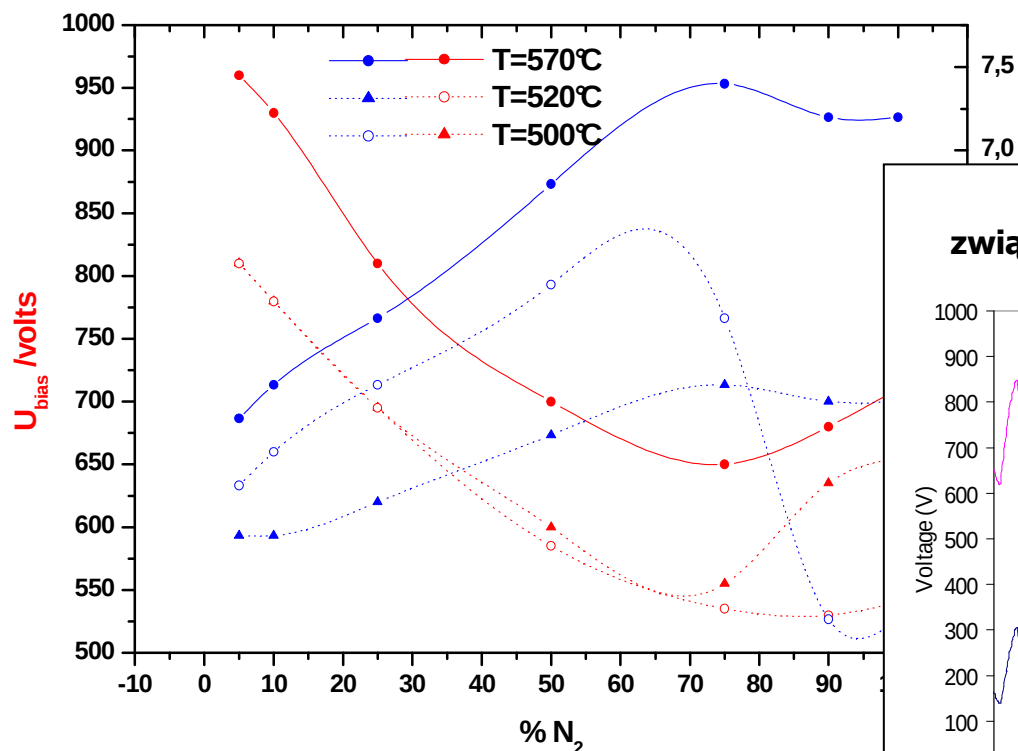
Problemy:

- ✚ fluktuacje prądu i napięcia wyładowania jarzeniowego,
- ✚ fluktuacje parametrów plazmy,
- ✚ niestabilność warunków azotowania.

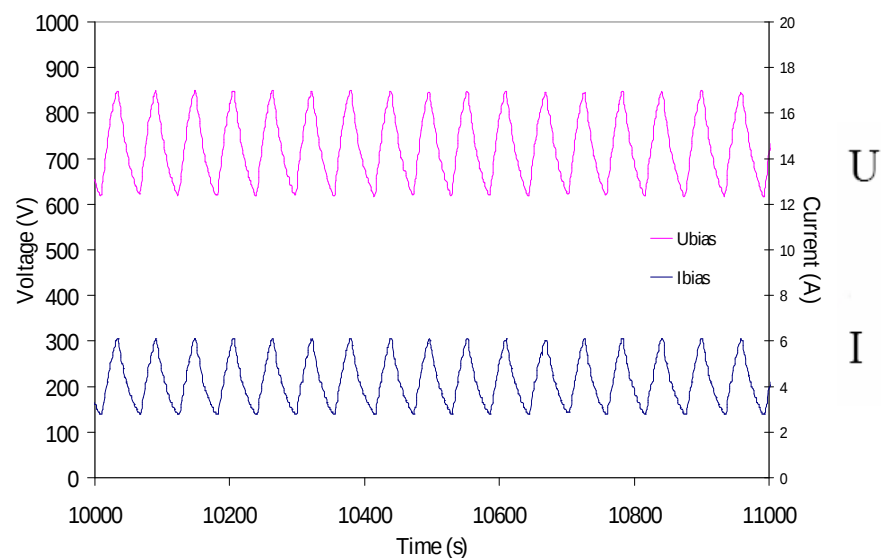
2. Sterowanie procesami azotowania jarzeniowego w hybrydowym urządzeniu Arc-PVD.



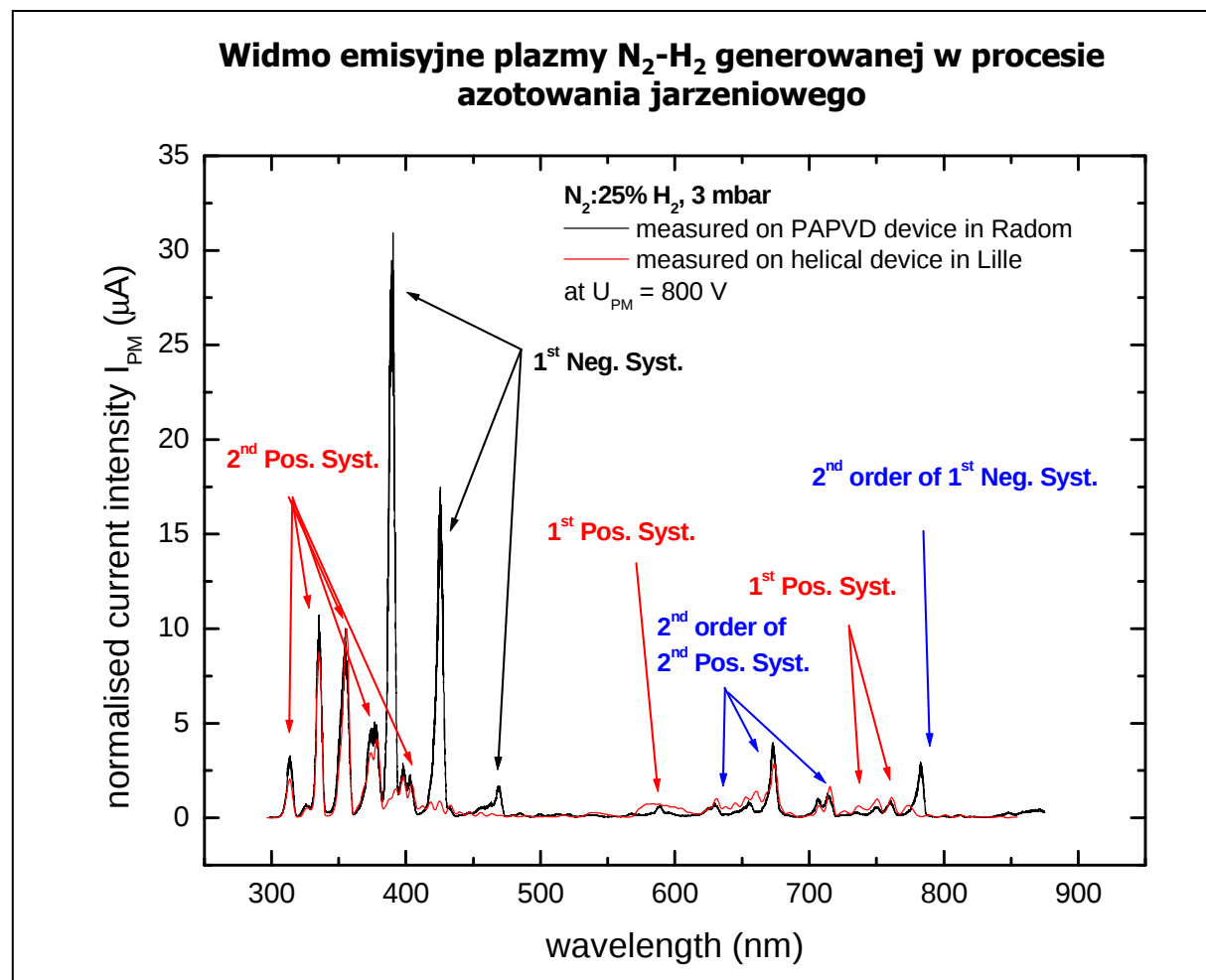
Przebiegi prądu i napięcia wyładowania w funkcji zawartości N_2 w atmosferze N_2 - H_2 i temperatury procesu



Fluktuacje prądu i napięcia wyładowania związane z trybem stabilizacji temperatury wsadu



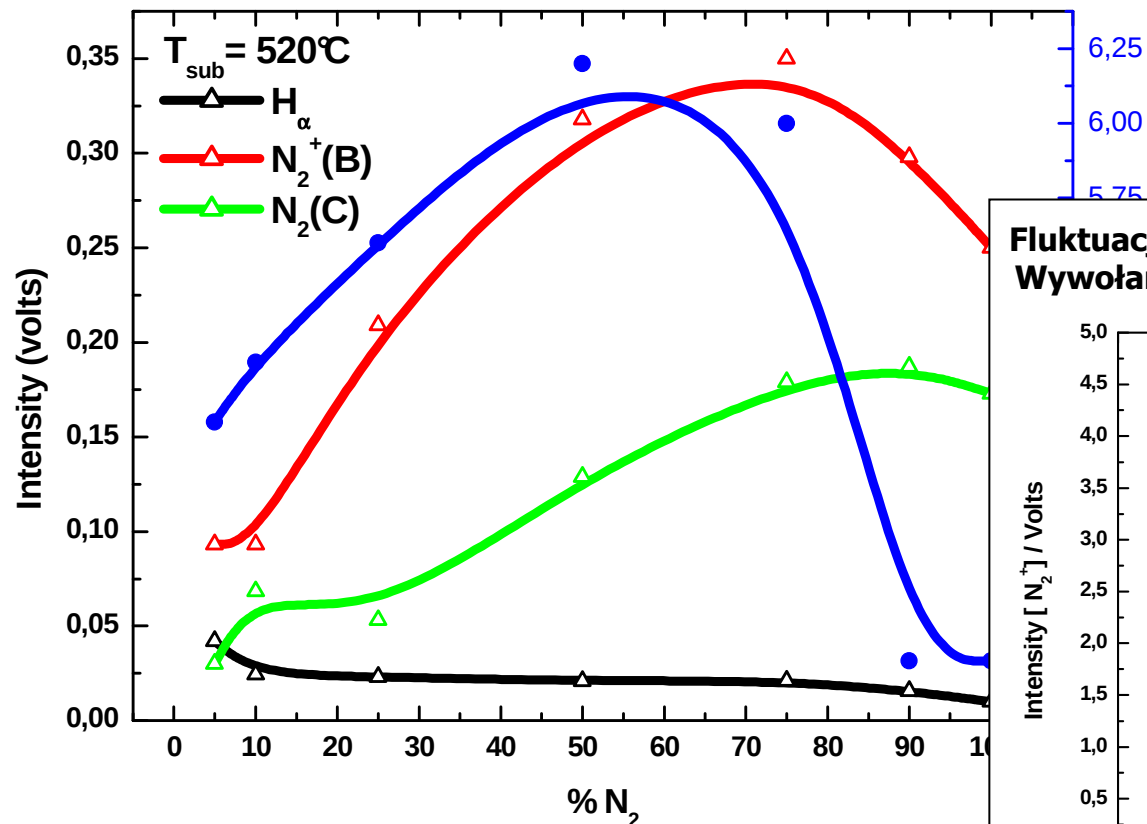
2. Sterowanie procesami azotowania jarzeniowego w hybrydowym urządzeniu Arc-PVD.



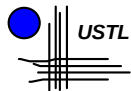
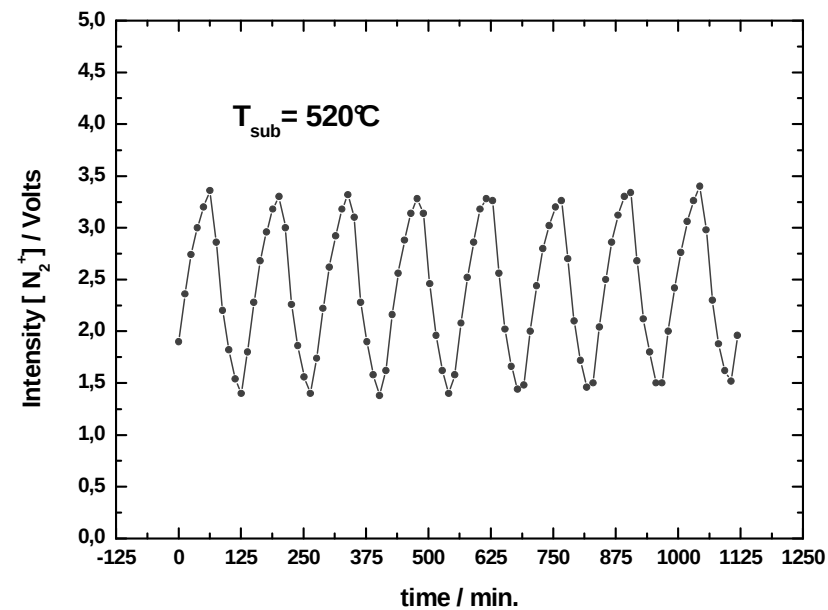
2. Sterowanie procesami azotowania jarzeniowego w hybrydowym urządzeniu Arc-PVD.



Zmiany intensywności podstawowych pasm i linii emisyjnych plazmy N_2 - H_2 w funkcji zawartości azotu



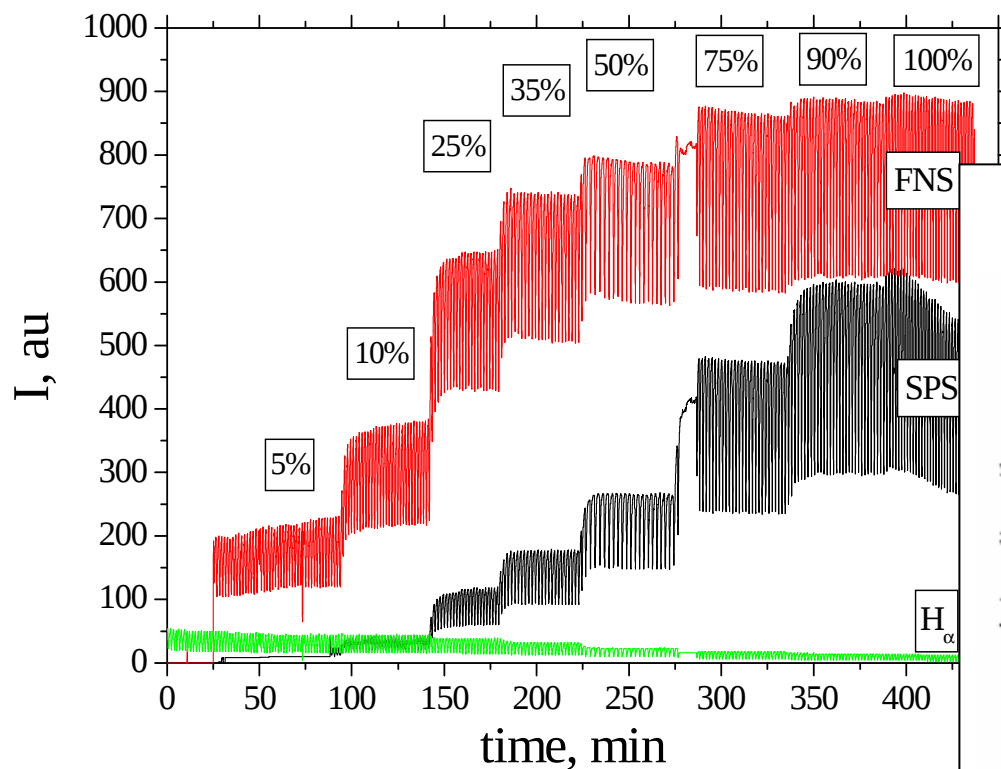
Fluktuacje intensywności pasma emisyjnego $N_2^+(B)$ Wywołane zmianami prądu i napięcia wyładowania



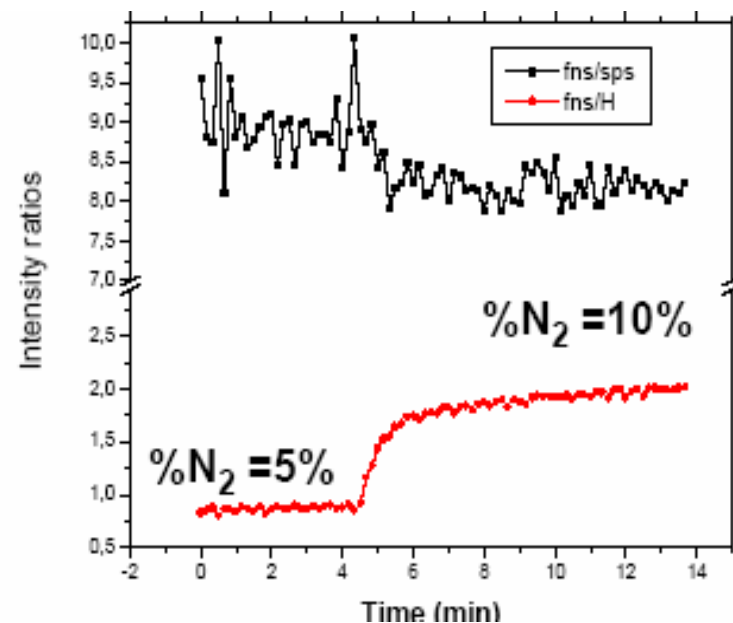
2. Sterowanie procesami azotowania jarzeniowego w hybrydowym urządzeniu Arc-PVD.



Zmiany amplitudy i częstotliwości fluktuacji intensywności emisji plazmy N_2 - H_2 w funkcji zawartości azotu



Przebiegi stosunków intensywności FNS/SPS i FNS/ H_α



2. Sterowanie procesami azotowania jarzeniowego w hybrydowym urządzeniu Arc-PVD.



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

(11) N° de publication :
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement :

(51) Int Cl⁸ : C 23 C 8/38 (20

(12) **BREVET D'INVENTION**

(54) PROCÉDE DE CONTRÔLE DES PROCESSUS DE NITRURAGE
 ET SYSTÈME METTANT EN ŒUVRE LEDIT PROCÉDE.

(22) Date de dépôt : 31.05.05.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public
 de la demande : 01.12.06 Bulletin 06

(45) Date de la mise à disposition du public
 brevet d'invention : 23.11.07 Bulletin 07

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
 recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

FR 2 886 315 - B1

(19) **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
 Office européen des brevets

(11) **EP 1 729 323 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication : 06.12.2006 Bulletin 2006/49

(51) Int Cl : H01J 37/32 (2006.01) G01N 21/71 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt : 06370018.1

(22) Date de dépôt : 30.05.2006

(84) Etats contractants désignés :

• Supiot, Philippe
 59600 Lille (FR)
 • Wałkiewicz, Jan
 26 600 Radom

100
 102

Extract from the Register of European Patents
EP1729323
 Examination is in progress
 Database last updated on: 09/10/2008
 New entry: Renewal fee paid
 28/05/2008
 For all designated states
 Université des Sciences et
 Technologies de Lille- SAIC Bâtiment A3 Cité Scientifique
 59655 Villeneuve D'Ascq / FR
 For all designated states
 Institute For Terotechnology
 National Research Institute Ul. K. Pulaskiego 6/10
 26600 Radom / PL
 [2006/49]
 Contrôleur PID
 214
 218
 220

FIG.1

3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.



Wymagania:

- ✚ prowadzenie procesów hybrydowych EB-PVD + PAPVD w trybie reaktywnym i niereaktywnym,
- ✚ osadzanie w cyklu ciągłym wieloskładnikowych, wielowarstwowych powłok materiałów stosowanych w warstwach TBC,
- ✚ prowadzenie prac badawczych i procesów technologicznych na elementach rzeczywistych w skali półprzemysłowej.



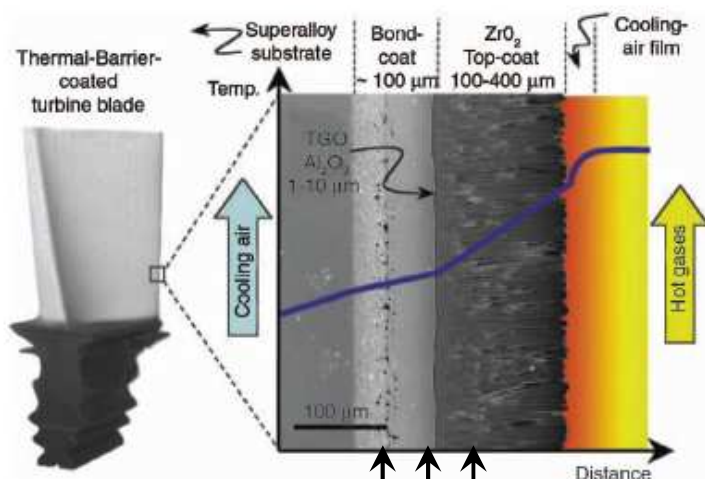
Problemy:

- ✚ wytwarzanie materiałów wsadowych – katod źródeł łukowych i wsadów tygli,
- ✚ współdziałanie różnych źródeł plazmy oraz badawczego i przemysłowego wyposażenia procesowego,
- ✚ sterowanie systemem odparowania wiązka elektronową w procesach osadzania materiałów wieloskładnikowych.

3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.



TBC w przemyśle lotniczym



- BC: MCrAlY, NiAl-Hf, NiAl-Pt;
- nanocomposites BC-(TiAl, TiC, HfC, ZrC, TaC)

- HVOF/ APS/LPPS,
- CVD/**Arc-PVD**,
- **EB-PVD**/DVD

- nanocomposites NiCoCrAlY-Al₂O₃,
- QC: Al-Cu-Fe

- HVOF/LPPS,
- CVD/**(RF) PVD**,
- **EB-PVD**

- YSZ, ZrO₂-(La₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃),
- nanocomposite transition layers Al₂O₃-YSZ

- HVOF,
- APS/LPPS,
- **EB-PVD**/DVD

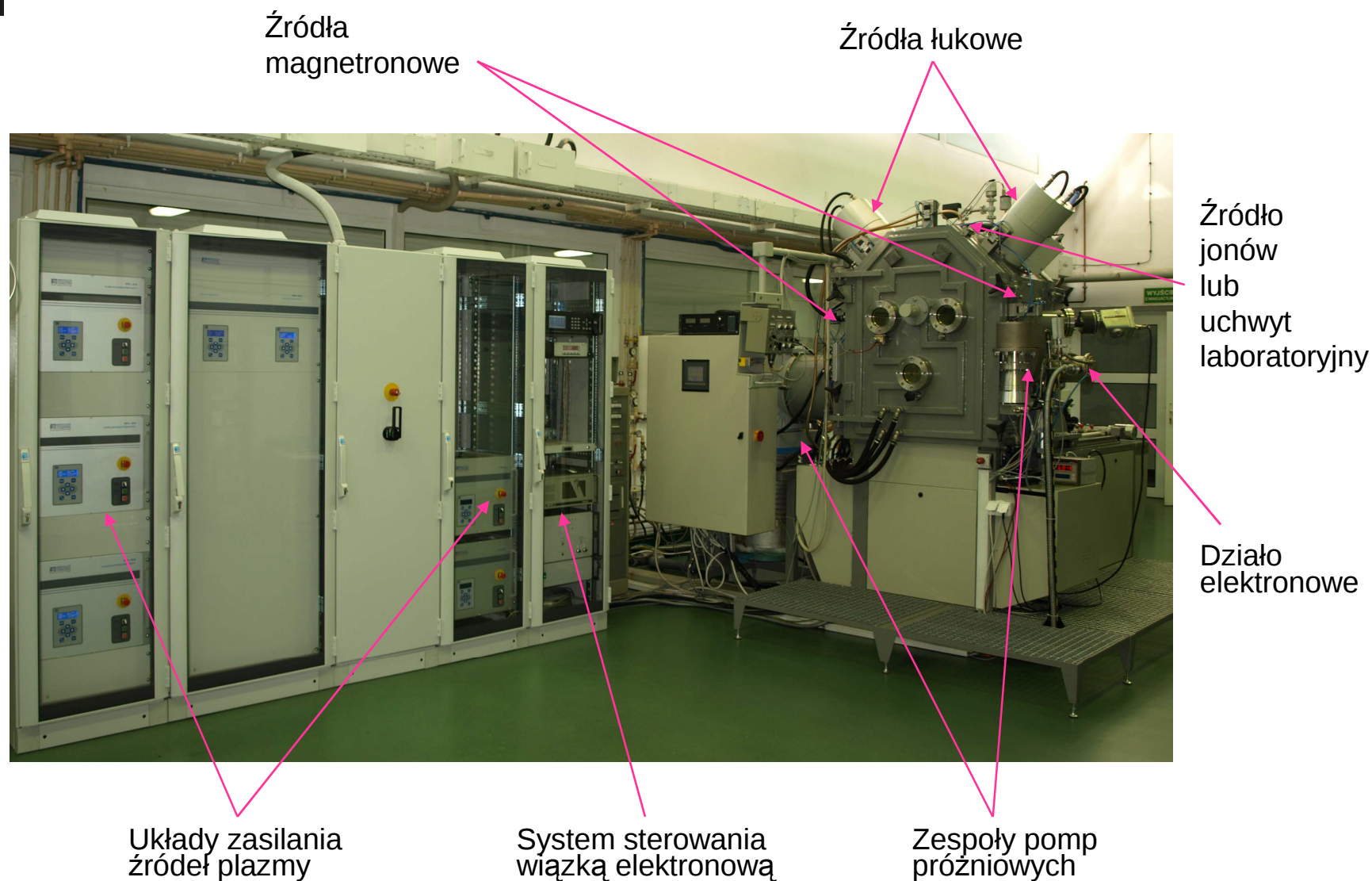
TBC w przemyśle motoryzacyjnym



B. Rapp, Coatings improve efficiency, Materials Today 9 (2006) 6.

RM Engineering, Milwaukie, Oregon , Performance engine coatings, www.finishlinecoatings.com

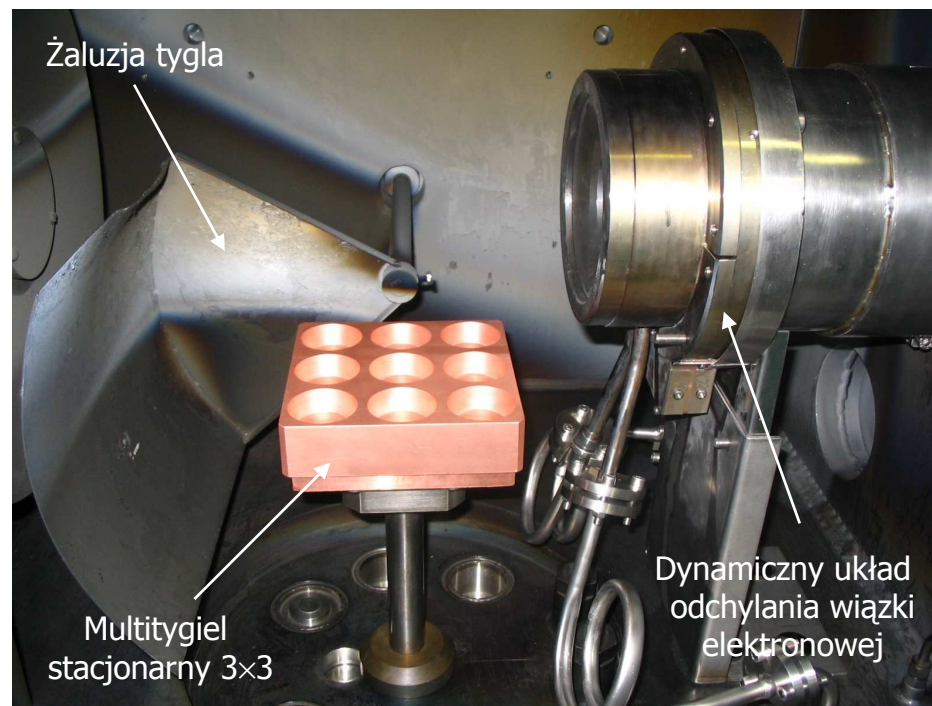
3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.



3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.



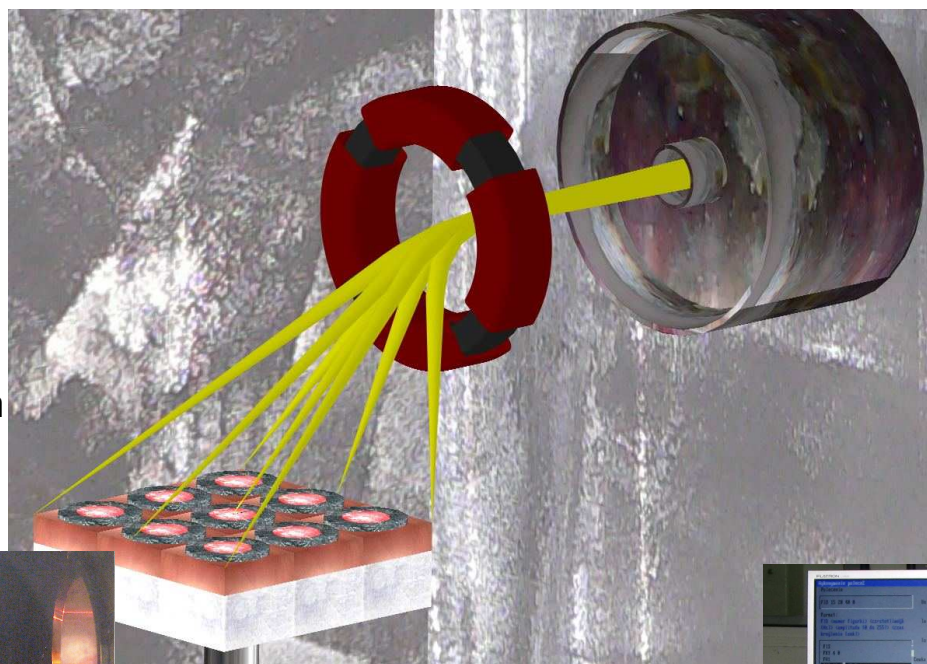
Konstrukcja tygla



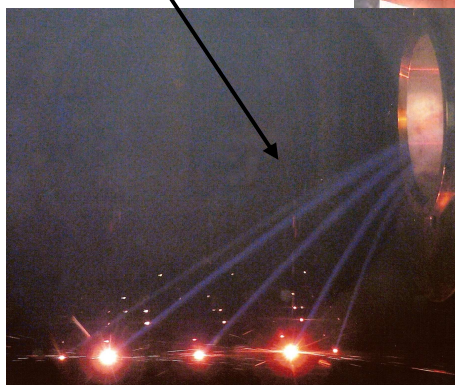
3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.



Działanie układu sterowania wiązką elektronową



Uzyskany zakres sterowania
wiązką elektronową



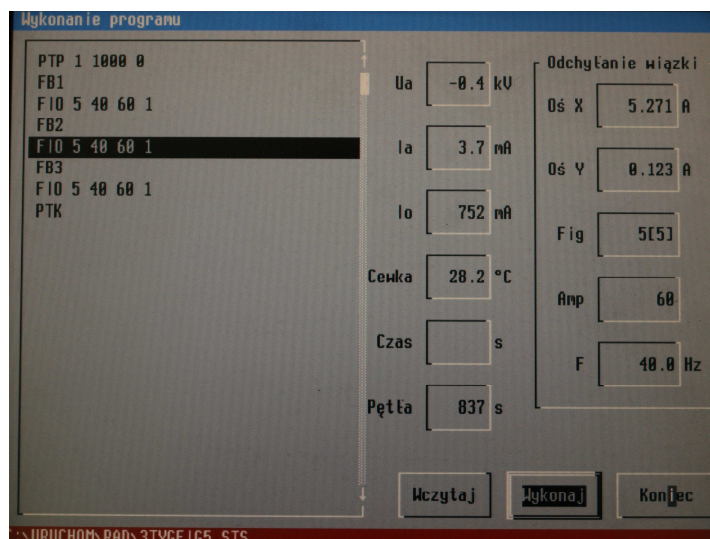
System sterowania
z interfejsem użytkownika



3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.

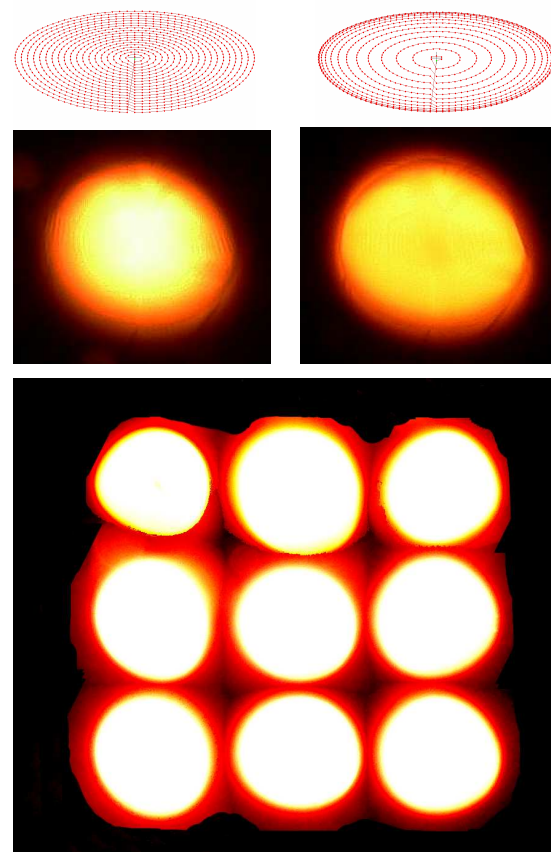


Działanie układu sterowania wiązką elektronową



FIO 5 40 40 0

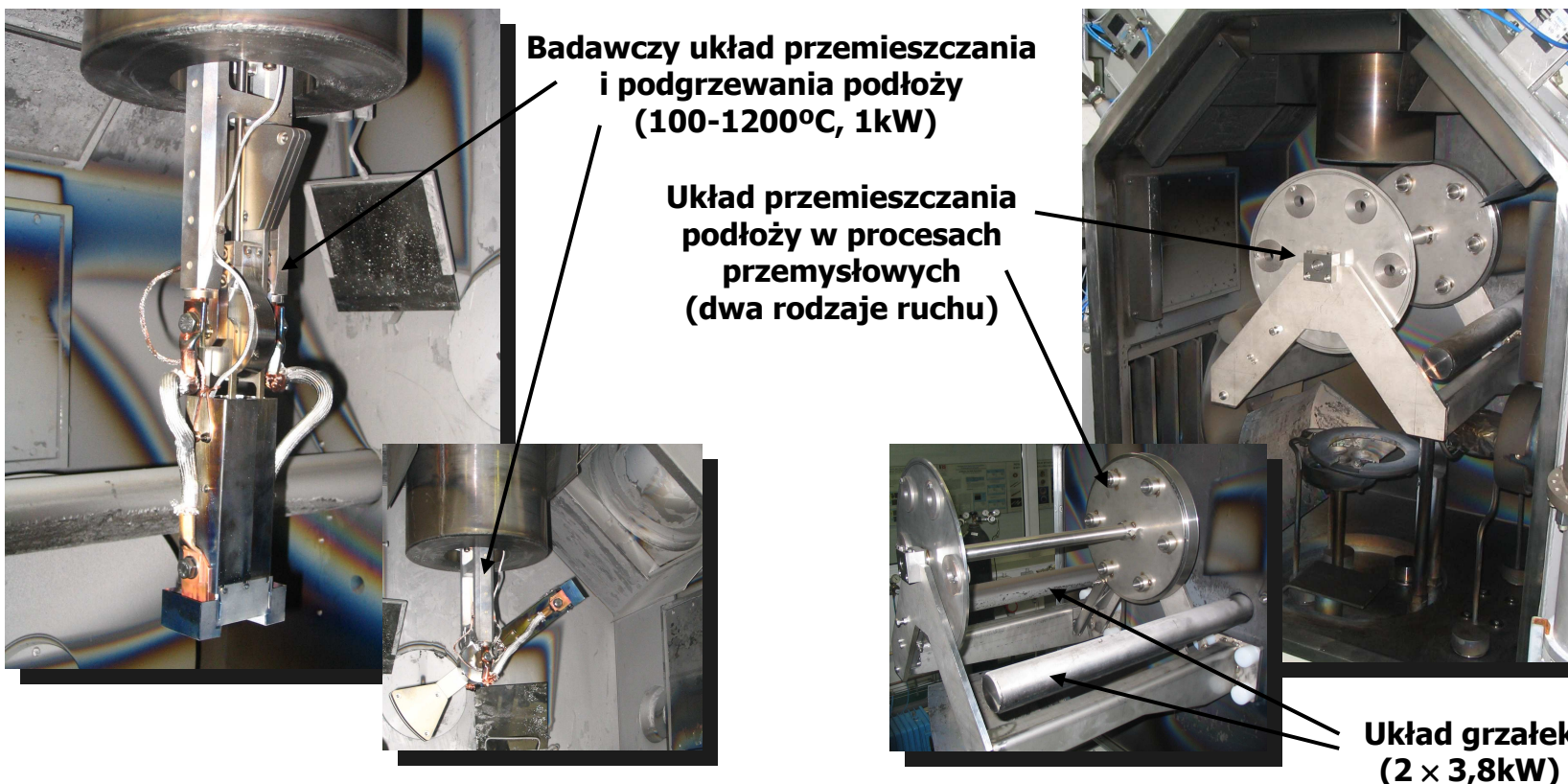
FIO – dynamiczny układ sterowania (FIO/FIS)
5 – kształt figury (0–255/9)
40 – częstotliwość (0,1–400/40 [Hz])
40 – amplituda (rozmiar figury 0–255 [j.u.])
0 – czas (0,02–32000; 0=∞ [s])



3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.



Wyposażenie technologiczne



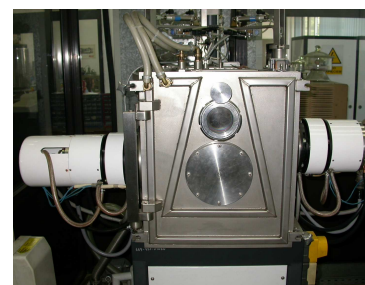
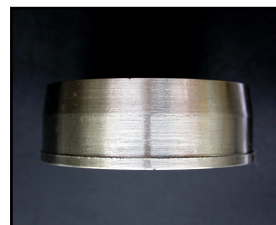
3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.



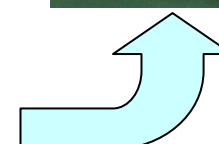
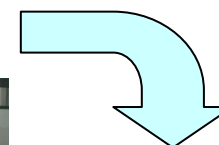
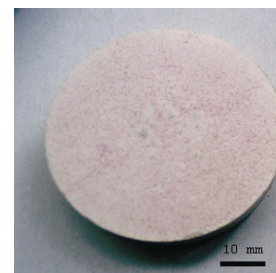
Procesy osadzania



- dyfuzyjne powłoki Ni-Al oraz Ni-Pt-Al modyfikowane hafnem



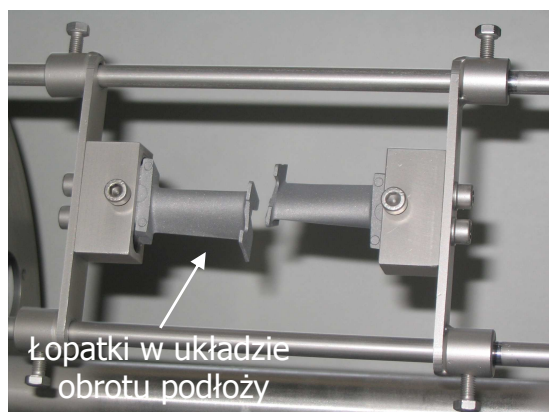
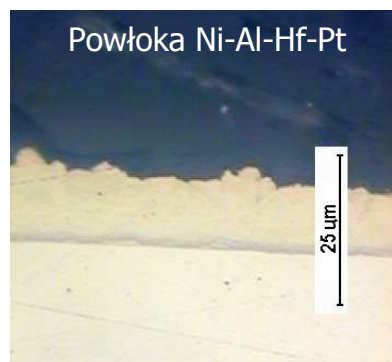
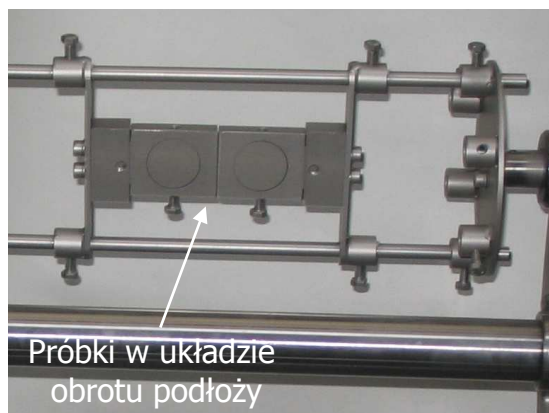
- targety ceramiczne na bazie tlenku cyrkonu:
 $\text{ZrO}_2 - (\text{La}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_5)$



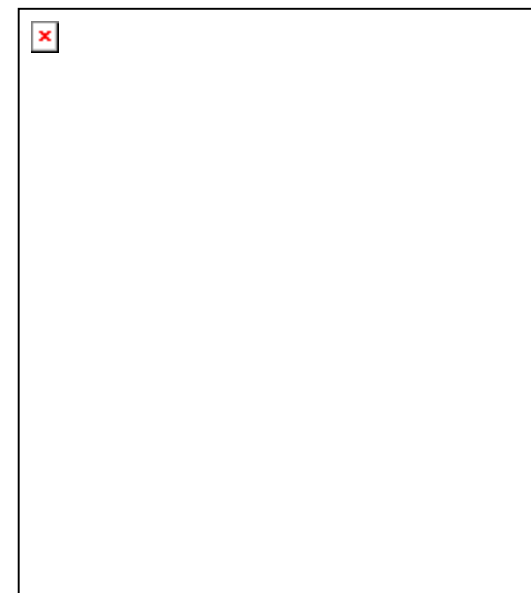
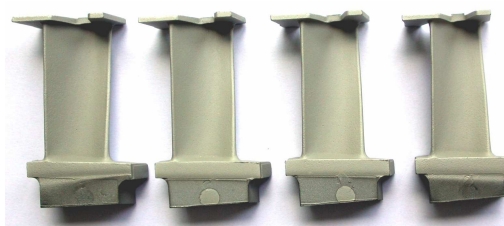
3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.



Procesy osadzania



Łopatki pokryte powłoką Ni-Al-Hf

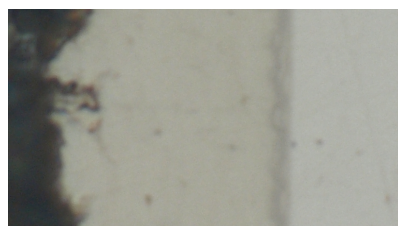
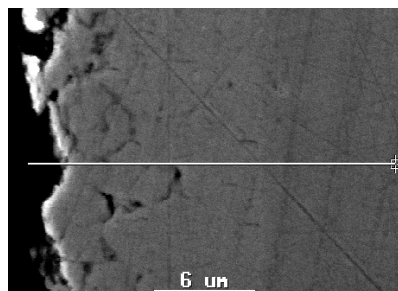
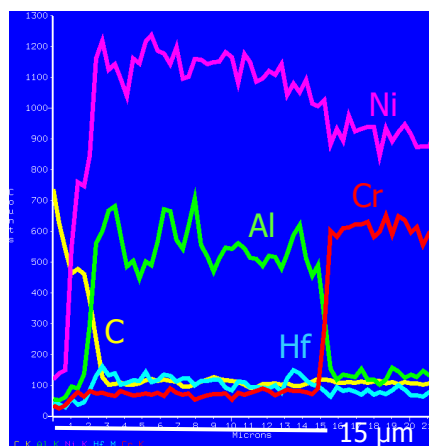


3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.



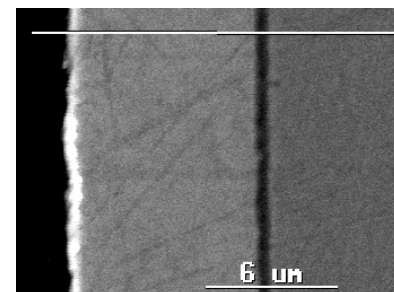
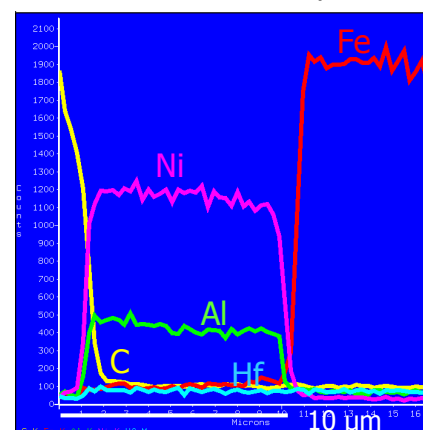
Procesy osadzania

Arc-PVD: NiAl+1,5Hf



t = 60min (10μm)

EB-PVD: NiAl+1,5Hf



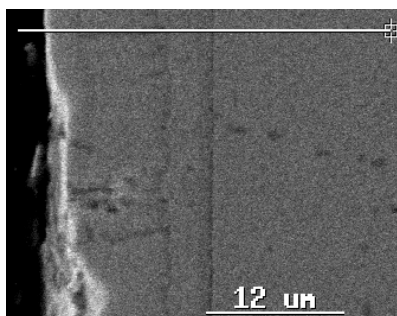
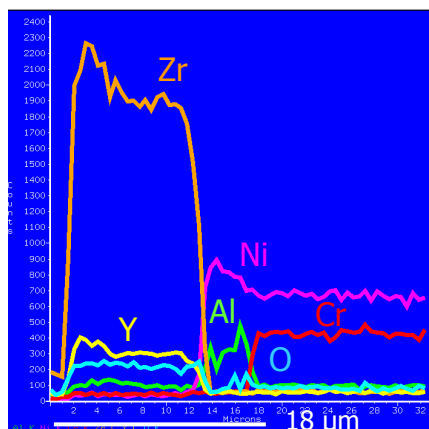
t = 15min (11μm)

3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.

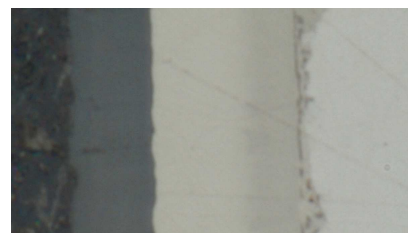
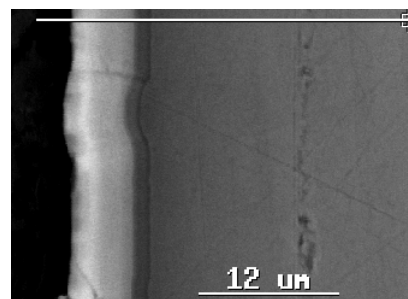
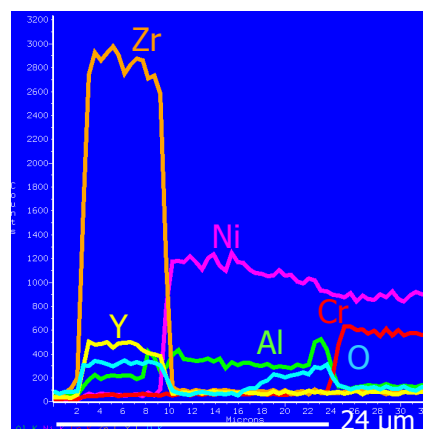


NIMONIC® alloy 90

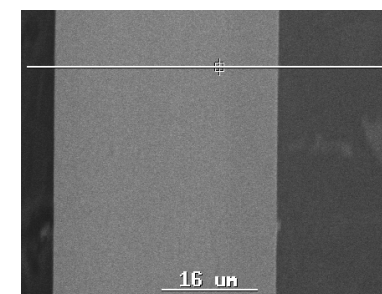
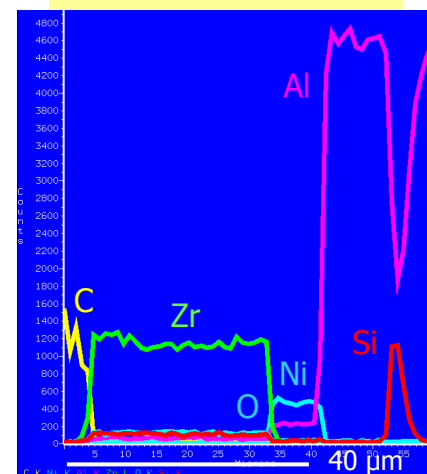
NiAl/8YSZ



NiAl/8YSZ



AK12/NiAl/8YSZ

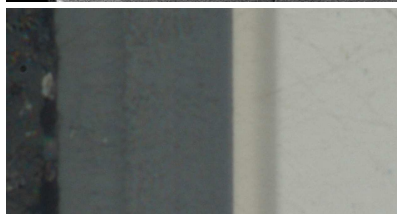
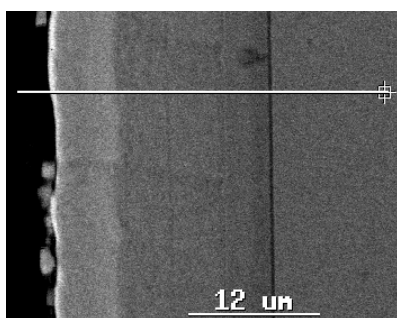
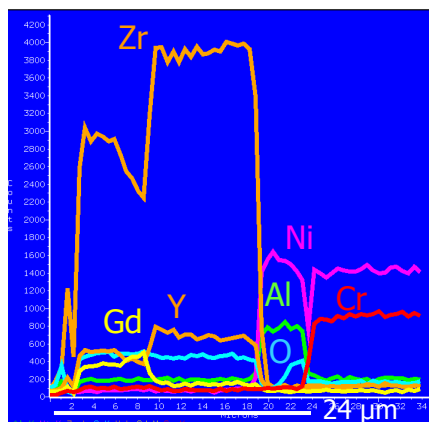


3. Osadzanie powłok wieloskładnikowych i wielowarstwowych w hybrydowym urządzeniu EB-PVD.

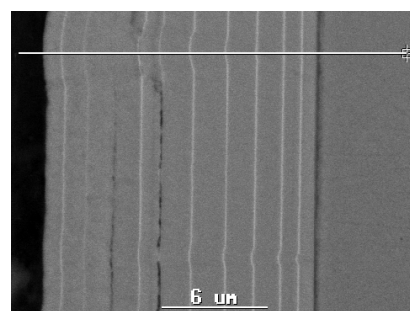
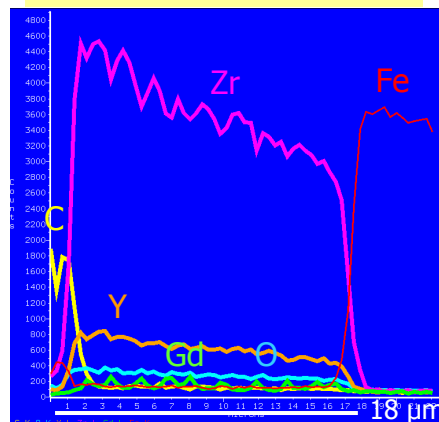


NIMONIC® alloy 90

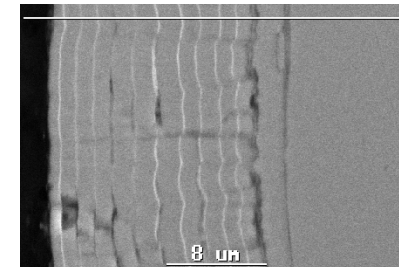
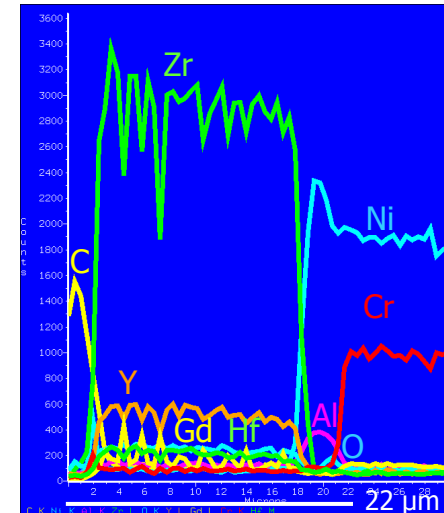
NiAl+1,5%Hf/8YSZ/8YSZ+Gd₂O₅



Armco/8YSZ+Gd (Multi)



NiAl+1,5%Hf/8YSZ+GD (Multi)



4. Osadzanie powłok wielowarstwowych z odfiltrowanej plazmy wyładowania łukowego metodą MePIIID.



Wymagania:

- + prowadzenie procesów hybrydowych łączących osadzanie powłok węglowych i metalicznych z odfiltrowanej plazmy łukowej z implantacją zanurzeniową,
- + opracowanie podzespołów technologicznych spełniających funkcję opcjonalnego wyposażenia urządzeń produkowanych w ITeE-PIB,



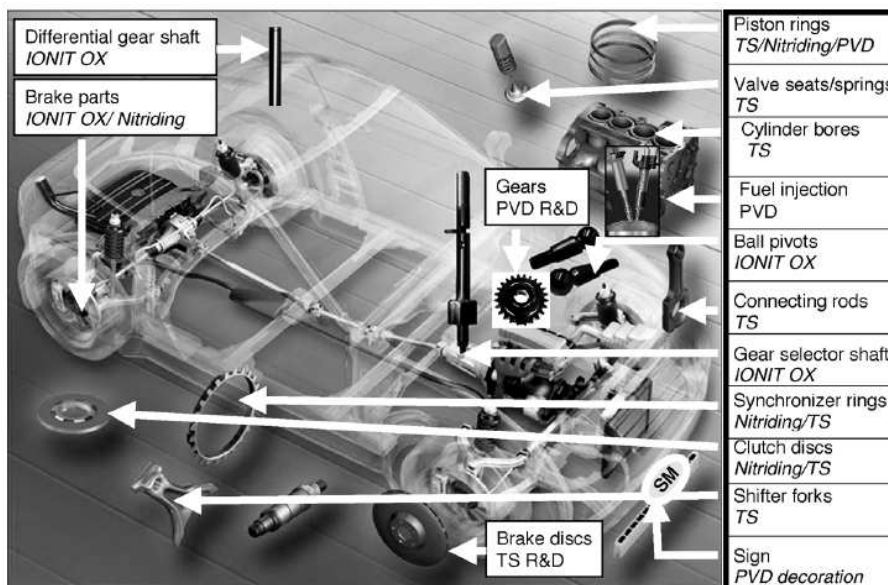
Problemy:

- + odmienne wymagania dla separatorów plazmy łukowej generowanej na katodach węglowych i metalicznych,
- + dopasowanie konstrukcji i parametrów technicznych źródeł łukowych i separatorów plazmy.

4. Osadzanie powłok wielowarstwowych z odfiltrowanej plazmy wyładowania łukowego metodą MePIIID.



Metaplas Ionon,
Bergisch Gladbach

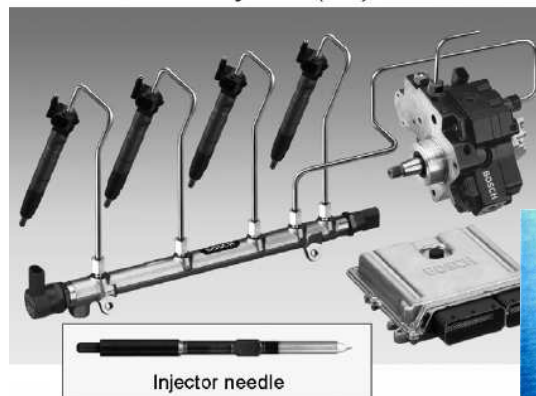


Southwest Research
Institute,
San Antonio, Texas



Robert Bosch GmbH,
Corporate Research
and Advance Engineering,
Stuttgart

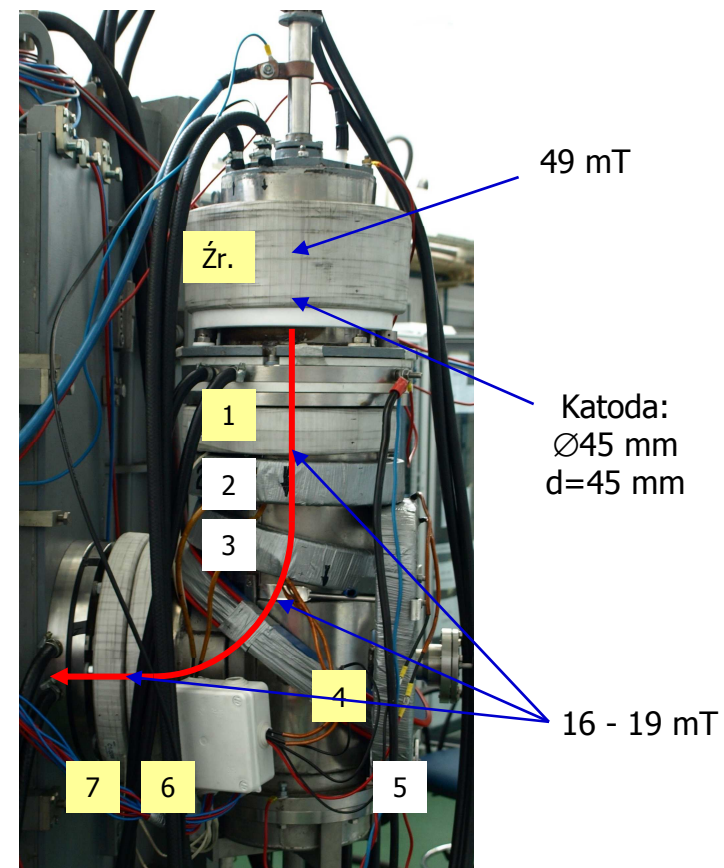
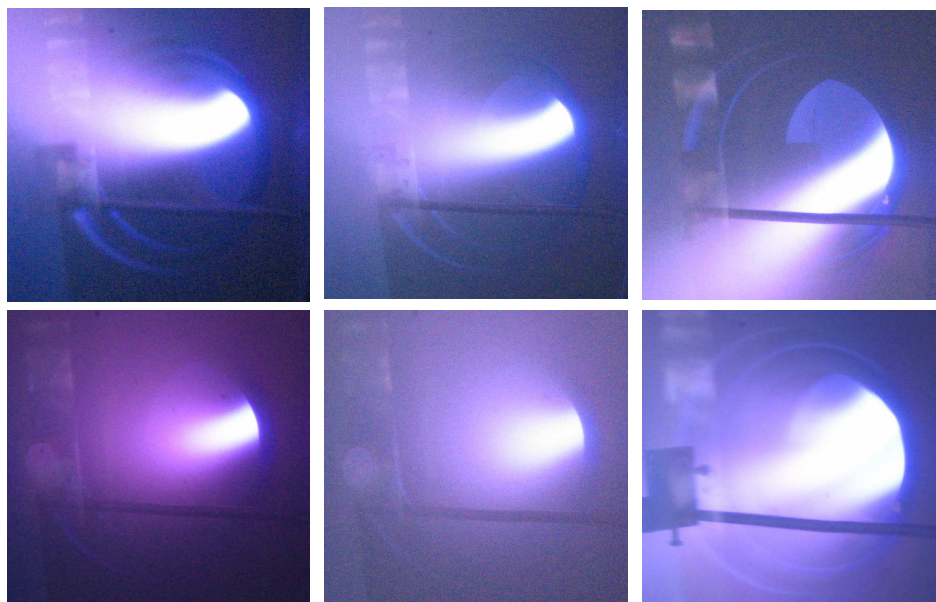
Common Rail System (CR)



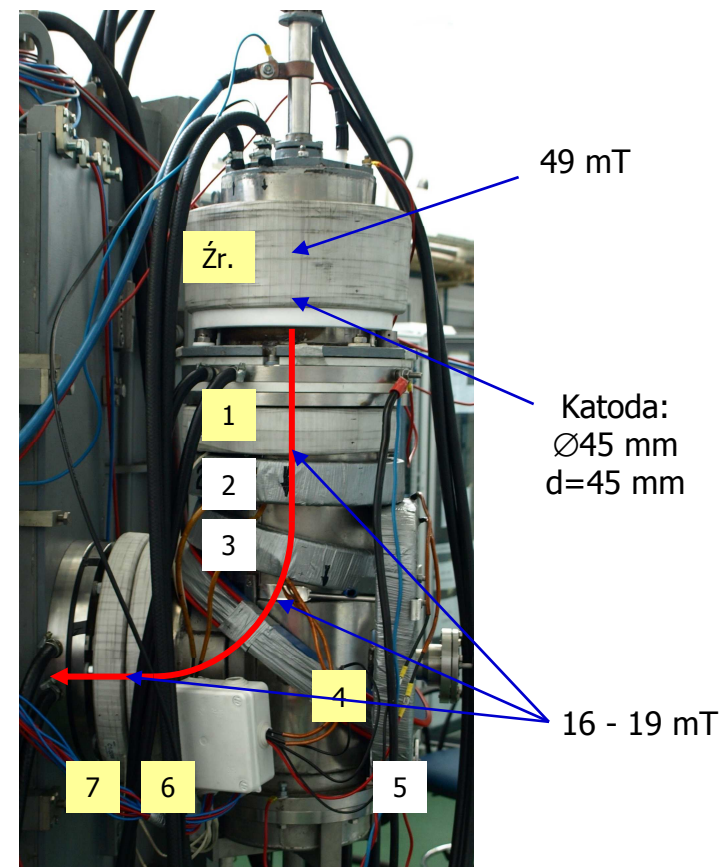
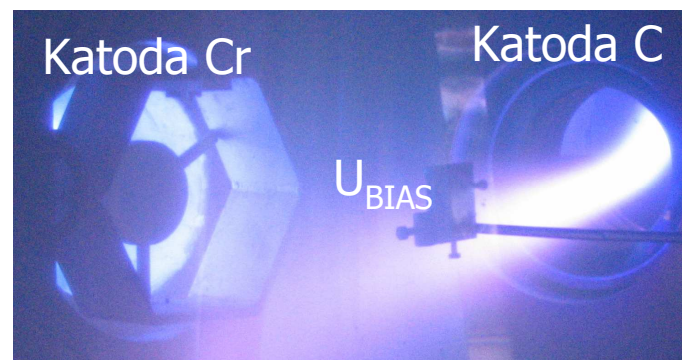
4. Osadzanie powłok wielowarstwowych z odfiltrowanej plazmy wyładowania łukowego metodą MePIIID.



Nr cewki	1	2	3	4	5	6	7	Źr.
Prąd cewki [A]	0	6	6	7-8	6-7	6-7	0	2,6-3



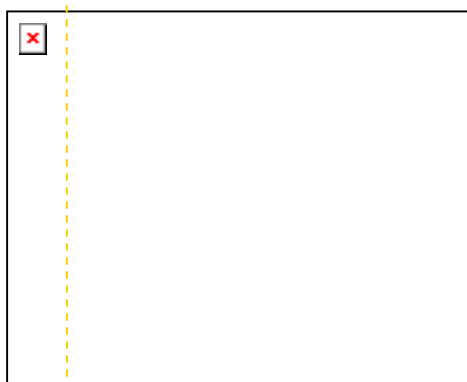
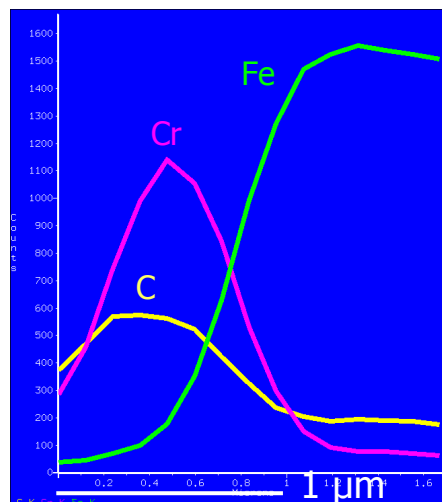
4. Osadzanie powłok wielowarstwowych z odfiltrowanej plazmy wyładowania łukowego metodą MePIIID.



4. Osadzanie powłok wielowarstwowych z odfiltrowanej plazmy wyładowania łukowego metodą MePIIID.

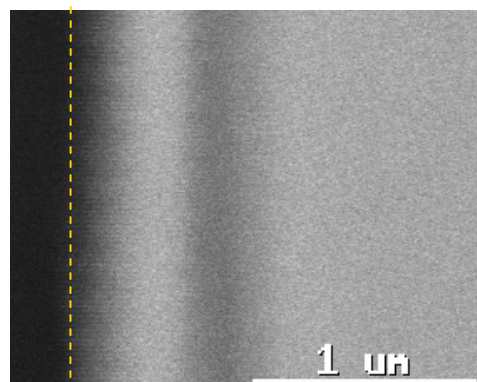
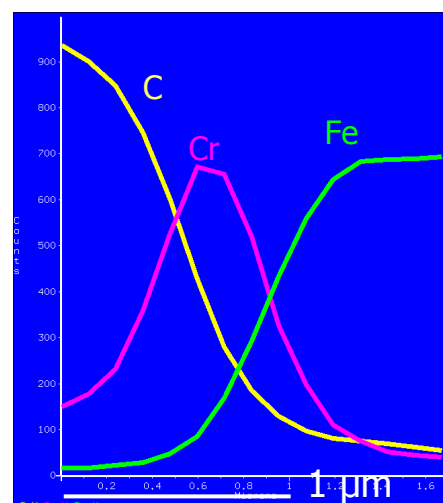


Cr/CrC



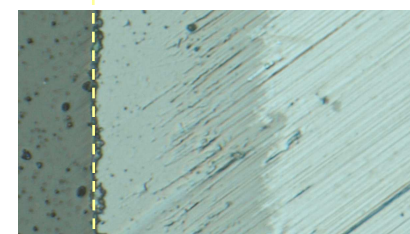
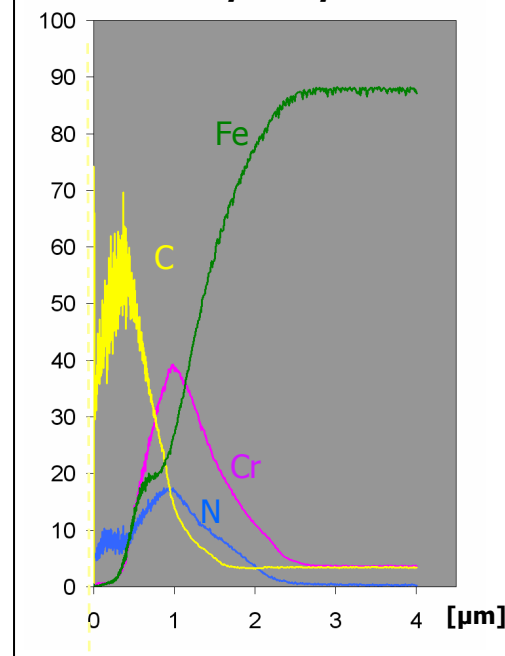
Cr: 2kV; 1×10^{-5} mbar; 10min
CrC: 2kV; 8×10^{-4} mbar; 30min

Cr/CrC/C



Cr: 2kV; 3×10^{-5} mbar; 10min
CrC: 2kV; 8×10^{-4} mbar; 10min
C: 2kV; 4×10^{-4} mbar; 10min

Cr/CrN/C



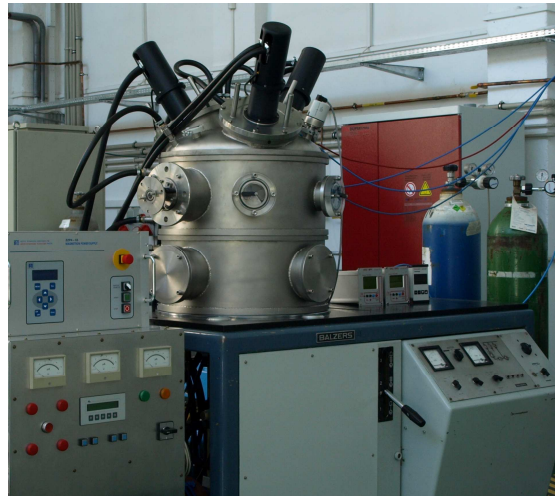
Cr: 4/2kV; 1×10^{-5} mbar; 5/5min
CrN: 4/2kV; 5×10^{-4} mbar; 10/20min
C: 4kV; 4×10^{-4} mbar; 30min

5. Osadzanie powłok w procesach rozpylania magnetronowego z rozdzielonych strumieni substratów.



Wymagania:

- ✚ zapewnienie wysokiej efektywności rozpylania,
- ✚ zapewnienie dobrej jakości powłok w komorach urządzeń przemysłowych,



Problemy:

- ✚ ograniczenie efektu zatrutowania tarcz magnetronów,
- ✚ opracowanie systemów zasilania i sterowania w trybie „on-line”, o wymaganej dokładności regulacji parametrów procesowych,

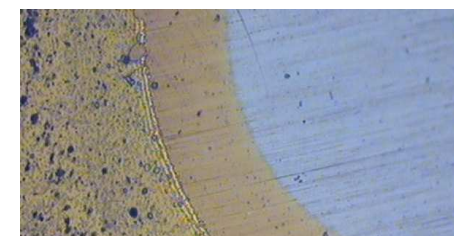
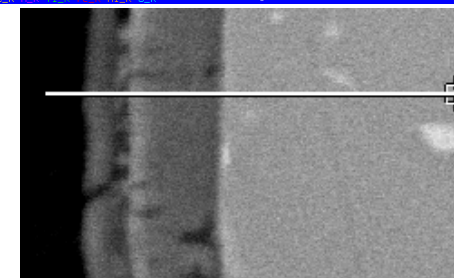
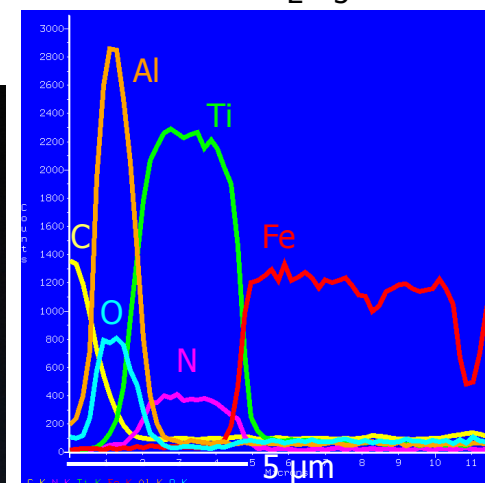
5. Osadzanie powłok w procesach rozpylania magnetronowego z rozdzielonych strumieni substratów.



Osadzanie powłok Al_2O_3



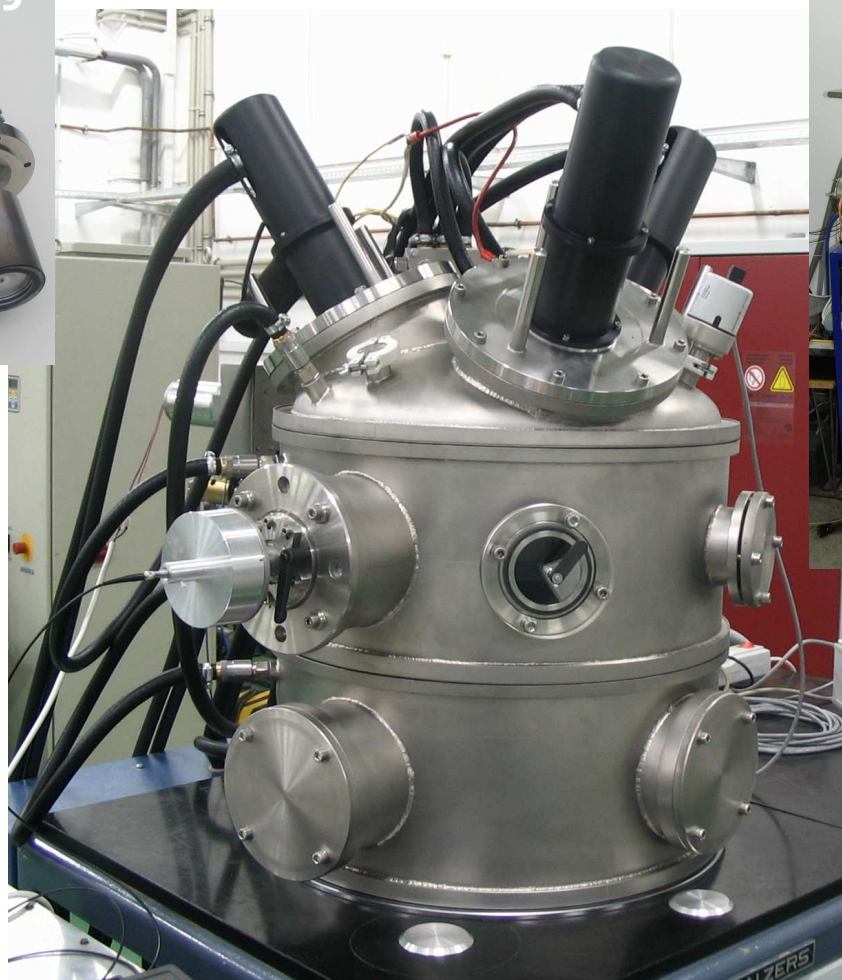
TiN/ Al_2O_3



5. Osadzanie powłok w procesach rozpylania magnetronowego z rozdzielonych strumieni substratów.



Osadzanie powłok Al-Cu-Fe



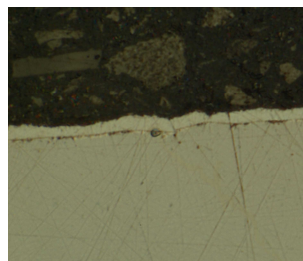
5. Osadzanie powłok w procesach rozpylania magnetronowego z rozdzielonych strumieni substratów.



Al400Cu20Fe50_30

(Stosunek mocy magnetronów Al:Cu:Fe = 85,11 : 4,25 : 10,64)

- $p_{Ar} = 3 \times 10^{-3}$ mbar
- $U_{BIAS} = -50$ V
- $t = 60$ min
- $T < 200^{\circ}\text{C}$
- $g = 2\mu\text{m}$



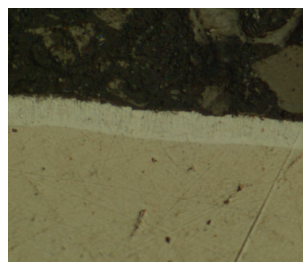
Atomowy skład powłoki				
	an1	an2	an3	średnia
Al	84,28	83,65	83,90	83,94
Cu	6,46	6,80	6,09	6,45
Fe	9,26	9,55	10,01	9,61



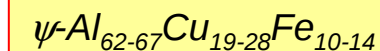
Al1532Cu76Fe193_30

(Stosunek mocy magnetronów Al:Cu:Fe = 85,06 : 4,22 : 10,72)

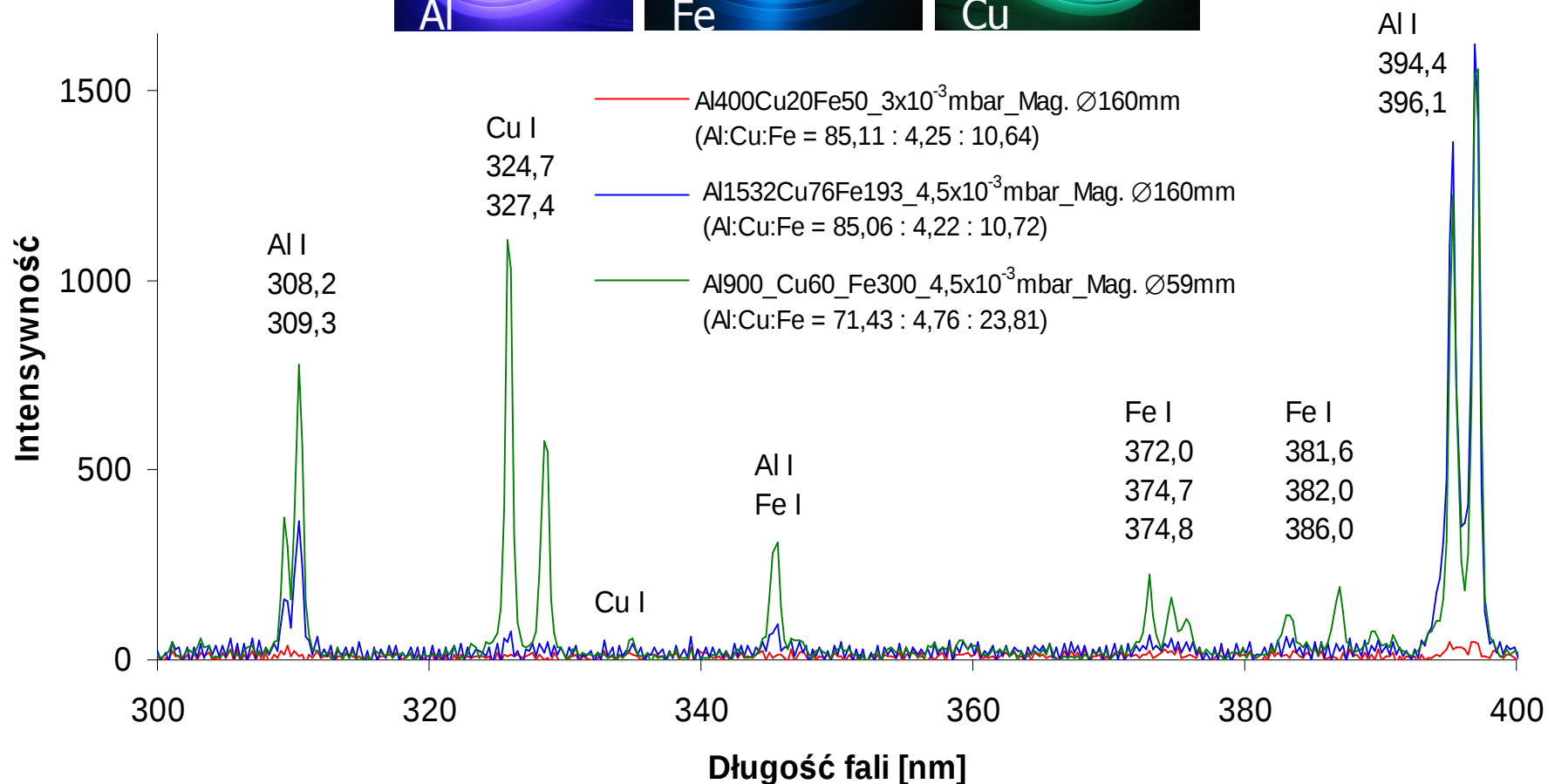
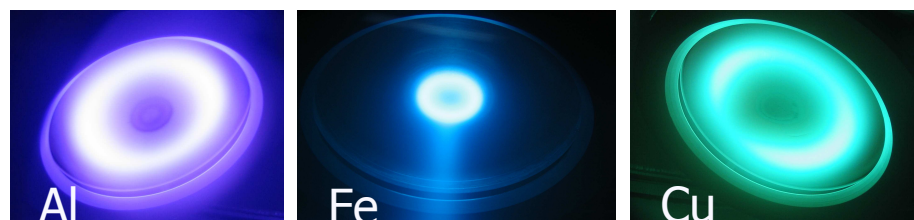
- $p_{Ar} = 3 \times 10^{-3}$ mbar
- $U_{BIAS} = -50$ V
- $t = 60$ min
- $T < 200^{\circ}\text{C}$
- $g = 5,8\mu\text{m}$

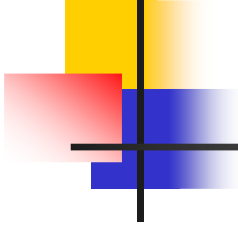


Atomowy skład powłoki				
	an1	an2	an3	średnia
Al	80,36	79,63	79,57	79,85
Cu	8,05	8,49	8,47	8,34
Fe	11,59	11,88	11,96	11,81



5. Osadzanie powłok w procesach rozpylania magnetronowego z rozdzielonych strumieni substratów.





6. Podsumowanie.



-  **Technologiami hybrydowymi, tj. wykorzystującymi synergię oddziaływania różnych technik obróbki powierzchniowej są technologie wieloetapowe realizowane w cyklu ciągłym**
-  **Warunkami sukcesu wdrożeniowego w obszarze technologii hybrydowych są w równej mierze procedury procesowe, organizacyjne jak i wyposażenie technologiczne**
-  **Skalę uniwersalności urządzeń do realizacji technologii hybrydowych determinuje zakres możliwej ich rekonfiguracji, dlatego powinny mieć one strukturę modułową**