



Katedra Inżynierii Materiałowej

Rozprawa doktorska

Powłoki Al-Si – rola tlenu jako gazu reaktywnego w kształtowaniu cech powłok w procesie PVD magnetronowego rozpylania

mgr inż. Oskar Moraczyński

przygotowana pod kierunkiem dr hab. inż. Barbary Kucharskiej dr inż. Marcina Makówki

Częstochowa 2024

Spis treści

Wprowa	adzenie	4
1. Cz	eść Literaturowa	5
1.1.	Warstwa powierzchniowa materiałów	5
1.2.	Klasyfikacja i właściwości powłok	7
1.3.	Fizyczne osadzanie powłok z fazy gazowej	9
1.4.2.	Technika rozpylania	14
1.4.3.	Technika napylania jonowego	15
1.5.	Nowoczesne technologie PVD	16
1.6.	Metoda magnetronowego rozpylania	
1.7.	Modele struktury powłok magnetronowych	22
1.8.	Właściwości powłok magnetronowych	24
1.9.	Powłoki aluminiowe wykonane metodami PVD	25
1.10.	Powłoki aluminium-krzem	27
1.10.2.	Platerowane powłoki Al-Si	29
1.10.3.	Powłoki AlSi osadzone metodami PVD	
2. Ce	l i założenia pracy	34
3 Za	kres pracy	35
$\int \Delta u$	ntes prucy	
4. IVIC	Derwastawania nadłaży nad nayylali	
4.1.	Wytworzenie poułoży pod powłoki	
4. <i>2</i> . 4.2	Wytworzenie powiok PVD	40
4.5.	Metodyka pomiału moriologii powietzchili powiok	43
4.5.1.	Metodyka steleologicznej analizy obrazow AFW	40
4.4.	Metodyka badali powiok technikanii Tentgenowskinii	47 47
4.4.1.	Metodyka rentgenowskiej analizy strukturalnej	47
4.4.2. 1 1 2	Metodyka vyznaczonie wielkości krystalitów zalożność Scherrore	
4.4.5.	Metodyka wyznaczenia wiejkości krystaniow - zajeżność Schenera Metodyka pomiarów reflektometrycznych	
4.4.4.	Metodyka polniałów reflektometrycznych	
4.5.	Metodyka badań adbezii i twardości powłak	
4.0.	Metodyka badań tribologieznych	
4.7. 471	Metodyka badań tribotesterem T 01M typ trznień tarcza	
4.7.1.	Metodyka badań kulotesterem	
4.7.2.	Metodyka badań odporności termicznej	
4.0.	Metodyka badań odporności powłak na szaki termiczne	
4.0.1.	Metodyka badań trwałości powłok w warunkach podwyższonej tem	neratury
4.0.2.	59	peratury
4.9.	Metodyka badań odporności powłok na udary mechaniczne (piaskow	anie) 60
5. Wy	vniki badań	
5.1	Skład chemiczny wytworzonych powłok	61
511	Skład chemiczny z powierzchni powłok	61
512	Skład chemiczny z przekrojów poprzecznych powłok	63
5.1.2. 5.2	Skład fazowy narametry sieciowe i tekstura powłok	65 68
5.2. 5.2.1	Skład fazowy nowłok	
52.1.	Parametry sieciowe faz w nowłokach	
522.2.	Tekstura wytworzonych powłok	
5.2.5.	Budowa wytworzonych powłok	
5.5. 531	Morfologia powierzchni - SEM	
537	Morfologia powierzchni - AFM	70 70
5.5.4.	1.1011010514 potrioizonni 1.11 1.11	

5.3.3.	Chropowatość powierzchni - AFM	82
5.3.4.	Grubość powłok	84
5.3.5.	Kolumnowa budowa powłok	86
5.3.6.	Średni rozmiar cech morfologicznych powierzchni powłok	88
5.3.7.	Rozmiar krystalitów w powłokach – zależność Scherrera	89
5.3.8.	Naprężenia własne w wytworzonych powłokach	90
5.3.9.	Gęstość wytworzonych powłok	94
5.4.	Właściwości mechaniczne wytworzonych powłok	95
5.4.1.	Twardość instrumentalna powłok	95
5.4.2.	Odporność na zarysowanie – adhezja powłok	97
5.4.3.	Odporność ścierna powłok – testy powłok na tribotesterze T-01M	104
5.4.4.	Odporność ścierna powłok – testy powłok na kulotesterze	106
5.5.	Odporność termiczna powłok	109
5.5.1.	Odporność powłok na szoki termiczne	109
5.5.2.	Trwałość powłok w warunkach podwyższonej temperatury	119
5.6.	Odporność powłok na udary mechaniczne – próba piaskowania	124
6. An	aliza wyników badań	126
6.1.	Wpływ procesu wytwarzania na morfologie powierzchni powłok PVD.	126
6.2.	Wpływ procesu wytwarzania na skład chemiczny i fazowy powłok	126
6.3.	Wpływ procesu wytwarzania na budowę i grubość powłok	127
6.4.	Wpływ procesu wytwarzania na właściwości powłok	128
6.5.	Tabela zestawiająca	131
7. Stv	vierdzenia i wnioski	135
Spis Ry	sunków	137
Spis Tal	peli	140
Bibliog	afia	141
Załączn	ik nr 1 – Procesy próbne	152
- 1		162

Wprowadzenie

Powłoki w ostatnich latach zyskują coraz bardziej na znaczeniu i popularności. Ich sukces wynika z obecnych możliwości wykorzystania zastosowania niemal dowolnego materiału powłokowego w celu uzyskania wymaganych właściwości powierzchni wyrobu. Szeroki zakres materiałowy powłok idzie w parze z wieloma metodami ich wytwarzania. Najbardziej znanym przykładem powłok są powłoki na bazie Zn wykonywane metodą zanurzeniową. Powłoki te wytwarza się na wyrobach stalowych w celu zwiększenia ich odporności korozyjnej.

Jedną z ciekawszych i przyszłościowych metod są techniki PVD, czyli tzw. fizycznego osadzania z fazy gazowej. W aktualnych czasach metoda osadzania powłok wykorzystująca techniki PVD jest kluczowa ze względu na jej ekologiczne podstawy. Techniki PVD są rozwijane od ponad 60 lat. W tym czasie rozwinięto wiele metod osadzania a jedną z najbardziej rozpoznawalnych jest metoda magnetronowego rozpylania. Pochodną tej metody jest metoda reaktywnego rozpylania, w której stosuje się ze sobą dwa silnie reaktywne składniki w celu wytworzenia np. związków chemicznych powodując otrzymanie zupełnie innych nowych właściwości powłoki.

W przemyśle motoryzacyjnym, energetycznym, elektronicznym, żywnościowym, zbrojeniowym. Coraz częściej stosowane jest na powłoki aluminium, jak i stopy na jego bazie. Aluminium w kontakcie z tlenem tworzy Al₂O₃ tworząc w ten sposób naturalną barierę przeciw korozji. Przykładem zastosowania powłoki na bazie Al jest powłoka ze stopu AlSi wytwarzana metodą zanurzeniową na detalach układu wydechowego samochodu.

Koncepcja pracy oparta jest na połączeniu wytwarzania powłok wieloskładnikowych (ze stopów AlSi7 i AlSi11) metodą magnetronowego rozpylania (z jedno wieloskładnikowego targetu) oraz zastosowania gazu reaktywnego (O₂) do uformowania się w powłoce faz tlenków.

Pomiary, testy i eksperymenty wytworzonych powłok zostały przeprowadzone metodami laboratoryjnymi stosowanymi w inżynierii materiałowej.

1. Część Literaturowa

1.1. Warstwa powierzchniowa materiałów

Powierzchnia otaczających nas materiałów cechuje się właściwościami odmiennymi od właściwości ich wnętrza (rdzenia). Stan powierzchniowej wynika nie tylko z metody otrzymywania danego materiału i jego obróbki, ale także ze środowiska, z którym oddziałuje [1, 2, 3, 4, 5].

Powierzchnia jest w powiązaniu z warstwą materiału bezpośrednio pod nią (określaną często jako warstwa powierzchniowa, warstwa przypowierzchniowa) cechującą się zwykle większym zdefektowaniem [6], obecnością atomów/związków pochodzących z absorpcji i reakcji chemicznych [1, 7, 8].



Rys. 1.1. Schemat warstwy wierzchniej metali [1]

Złożoność interpretacji i opisu powierzchni materiałów wymusiła normalizację pojęć i wprowadzeniem do terminologii określenia *warstwy wierzchniej* (Rys. 1.1). Według normy warstwa wierzchnia to: "zewnętrzna warstwa wyrobu utworzona procesami fizycznymi i chemicznymi, różniąca się od materiału rdzenia mikrostrukturą i właściwościami, a zwykle także składem chemicznym i strukturą krystaliczną" [9].

W praktyce wytwórczej, uzyskanie odpowiednich założeń projektowych właściwości powierzchni wyrobu, odbywa się poprzez zastosowanie dwóch różnych wariantów:

- 1. Modyfikacja już istniejącej warstwy wierzchniej, poprzez zastosowanie odpowiedniej obróbki powierzchni, np. azotowanie, kulowanie, przetapianie itd.
- Naniesienie na warstwę wierzchnią warstwy innego materiału <u>powłoki</u> [3, 9, 10, 11, 12].

Zbiorcze zestawienie wariantów warstwy wierzchniej wynikające z różnych zastosowanych technik wytworzenia przedstawiono na rysunku 1.2.

Obiektem badań niniejszej rozprawy są powłoki ze stopów Al-Si. Na schemacie wskazano technikę wytworzenia (PVD – ang. physical vapour deposition, fizyczne osadzanie z fazy gazowej) i kategorię powłok, których dotyczy niniejsza rozprawa, na tle innych, znanych [10, 11].



Rys. 1.2. Rodzaje warstw powierzchniowych (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowej [13])

1.2. Klasyfikacja i właściwości powłok

Najprościej ujmując, powłoki są to cienkie warstwy materiału o odmiennym od podłoża składzie chemicznym, strukturze i właściwościach. Powłoki rozdzielone są od podłoża wyraźną granicą rozdziału, w konsekwencji, o ich wartości użytkowej decyduje adhezja, czyli siła ich przylegania do podłoża (Rys. 1.3) [2, 14, 15].



Rys. 1.3. Uproszczona wizualizacja powłoki (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowych [2, 16])

Jakość i trwałość połączenia adhezyjnego powłoki i podłoża zależy głównie od sposobu przygotowania powierzchni podłoży oraz od czynników, które oddziałują podczas nakładania powłoki. Jednymi z najważniejszych teorii powstawania adhezji jest:

- teoria mechaniczna adhezja powłoki i podłoża powstaje poprzez zakotwiczenie materiału powłokowego na makro lub mikro nierównościach podłoża,
- teoria fizykochemiczna adhezja powłoki i podłoża powstaje poprzez występowanie zjawisk adsorpcji fizycznej i chemicznej, np, siły Van der Waalsa, wiązania chemiczne, wiązania wodorowe,
- teoria dyfuzyjna adhezja powłoki i podłoża powstaje na skutek zjawiska dyfuzji cząstek dwóch łączonych materiałów [7, 13, 17, 18].

Pod kątem budowy powłoki klasyfikuje się jako jedno- i wielowarstwowe (Rys. 1.4) oraz jedno- i wieloskładnikowe (np. Al₂O₃ i TiN+Al₂O₃) [1, 19, 20, 21, 22, 23, 24].



Rys. 1.4. *Schemat budowy powłok: a) jednowarstwowa, b) jednowarstwowa – z wyraźną adhezją dyfuzyjną, c) wielowarstwowa [7]*

Ze względu na mechanizm ochrony materiału powlekanego przed wpływem środowiska (ochrona przed korozją) wśród powłok wyróżnia się:

- Katodowe ochrona polega na izolacji od środowiska materiału powlekanego.
 Właściwość ochronna zanika przy naruszeniu ciągłości powłoki, a jej brak dodatkowo intensyfikuje utworzenie pary galwanicznej (powłoka jest katodą),
- Anodowe ochrona polega na wytworzeniu powłoki z materiału o niższym potencjale elektrochemicznym niż posiada rdzeń. Właściwość ochronna trwa mimo naruszenia ciągłości powłoki (powłoka jest anodą) do całkowitej jej degradacji [2, 8, 25, 26, 27, 28].

Duża ilość technologii umożliwiających obecnie modyfikację warstwy wierzchniej i wytwarzania powłok powoduje, że uzyskują one wiele różnych cech użytkowych, stąd ich klasyfikacja może się odbywać również według innych kryteriów [13]. W zależności od gałęzi przemysłu i przeznaczenia powłoki, wytypować można m.in:

- Powłoki dekoracyjne nadają estetyczny wygląd oraz np. właściwości świecenia (fluorescencja, fosforoescencja),
- Powłoki antyścierne na narzędzia, większa twardość powierzchniowa i odporność na ścieranie,
- Powłoki przewodzące poprawa przewodności elektrycznej styków,
- Powłoki technologiczne do realizacji procesu technologicznego na półwyrobach:
 - o poprawa zdolności do lutowania,
 - o zabezpieczenie przed dyfuzją.
- Powłoki regeneracyjne do odtworzenia pierwotnego wymiaru zużytego elementu.
- Powłoki katalityczne regulujące szybkość zachodzenia reakcji w materiałach.
- Powłoki optyczne pochłanianie bądź odbijanie danych zakresów promieniowania elektromagnetycznego.
- Powłoki termofizyczne zwiększają odporność na działanie wysokich temperatur [1, 2, 7, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35].

Techniki osadzania powłok są ciągle rozwijane i zapotrzebowanie na nie z roku na rok wzrasta. Na szczególną uwagę w zakresie technik wytwarzania powłok zasługują metody PVD. Technologia PVD w związku z ciągle narastającymi normami emisyjności gazów i tym, że jest przyjazna dla środowiska znacząco zyskuje na znaczeniu, mimo, że nadal należy do kosztownych. Brak w tej technologii odpadów chemicznych czy zanieczyszczenia wody stawia powłoki PVD w znacznie korzystniejszym świetle niż te wykonane, dla przykładu, metodą galwaniczną [25, 36, 37, 38, 39, 40].

1.3. Fizyczne osadzanie powłok z fazy gazowej

Fizyczne osadzanie powłok z fazy gazowej (PVD - Physical Vapour Deposition) to zespół procesów osadzania metali, stopów metali oraz związków chemicznych z ich par na podłoże [7]. Do procesów tych należą:

- przejście materiału osadzanego w stan pary,
- transport materiału osadzanego od źródła do podłoża,
- kondensacja, zarodkowanie i wzrost powłoki,

a ich realizacja służy do wyróżnienia trzech podstawowych technik wytwarzania powłok w procesach PVD:

- naparowanie (ang. evaporation) przejście w stan pary osadzanego materiału następuje w wyniku energii termicznej,
- rozpylanie (ang. sputtering) osadzanie materiału jest wynikiem działania na materiał jonów gazu,
- napylanie jonowe (ang. ion plating) połączenie procesów naparowania i rozpylania
 [1, 2, 7, 41, 42, 43, 44].

Środowiskiem odpowiednim do transportu molekuł w procesach PVD jest próżnia. Gaz bądź para używana podczas procesów PVD charakteryzuje się ciśnieniem, które opisuje wzór [16, 22]:

$$p = \frac{nmv^2}{3} \tag{1}$$

gdzie: n - ilość molekuł w jednostce objętości $[m^{-3}]$,

m – masa molekuły [kg], v – średnia prędkość molekuły [ms⁻¹],

Przyjmując, że prędkość cząstek wykazuje rozkład Boltzmanna, to jej wartość zależy od masy cząsteczek *m* i temperatury *T* [16]:

$$v^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$
(2)

gdzie: k – *stała Boltzmanna* – 1,38 × 10⁻²³ [JK^{-1}].

Średnia droga swobodna przemieszczenia się molekuł pomiędzy kolejnymi zderzeniami w procesie PVD jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia [16]:

$$\lambda = \frac{kT}{p\pi\sigma^2\sqrt{2}} \tag{3}$$

gdzie: σ – przekrój czynny na rozpraszanie [m].

Przekrój czynny na rozpraszanie dla większości gazów przy ciśnieniu wynoszącym 10⁻¹ Pa wynosi ok 0,1m [16].

Uzyskanie dobrych jakościowo warstw metodami PVD wymaga, aby średnia droga swobodnego przemieszczanie molekuł była znacznie większa niż odległość pomiędzy źródłem rozpylanego materiału a podłożem. Zatem, wśród wymogów technik PVD jest uzyskanie i utrzymanie próżni na odpowiednim poziomie [16, 22].

1.3.1. Wytwarzanie par w technikach PVD

Do wytworzenia z materiału osadzanego atomów w postaci pary najczęściej wykorzystuje się:

- wiązki elektronów,
- łuk elektryczny.

Zastosowanie wiązki elektronów jako źródła parotwórczego wymaga użycia dodatkowej komory roboczej oraz zastosowania włókna wolframowego jako źródła elektronów, które w próżni większej niż 10⁻³ Pa, ulega szybszemu wypaleniu. Ukształtowana wiązka elektronów jest magnetycznie kierowana na rozpylany materiał [1, 2].

Pod względem technicznym zastosowanie łuku elektrycznego jest prostsze, jednakże bombardowanie nim powierzchni może powodować, że na powierzchni targetu pojawią się krople cieczy. Zjawisko to jest niepożądane, ze względu na to, że krople bardzo łatwo wbijają się w powłokę, powodując w ten sposób jej wady, m.in wzrost chropowatości. Wynika to z tego, że część kropel krzepnie w postaci kulistych cząstek, a część z nich, ze względu na słabe zakotwiczenie po prostu odpada od powierzchni [45, 46].

Oddziaływania wzajemne składników par materiału i rozrzedzonych gazów prowadzą do powstania plazmy (Rys. 1.5). Plazmą określa się silnie zjonizowany stan materii w którym znajdują się zjonizowane cząstki, elektrony, fotony.



Rys. 1.5. Charakterystyczne żarzenie plazmy podczas procesu magnetronowego rozpylania [47]

Plazma powstająca w przestrzeni komory jest wytworem jonizacji zderzeniowej – elektrony czerpiące energię bezpośrednio od zewnętrznego źródła zasilania przekazują poprzez zderzenia energię jonom. Utrzymanie plazmy wiąże się z bezustannym i chaotycznym zachodzeniem procesów wzbudzenia, jonizacji i rekombinacji, z zachowaniem stopnia jonizacji gazów na stałym poziomie [22, 48, 49, 50]. Stopień jonizacji α wyznaczany jest ze stosunku koncentracji cząstek naładowanych do początkowej koncentracji cząstek gazu. W plazmie stopień jonizacji jest na tyle duży, że umożliwia przepływ prądu rzędu kilku kiloamperów [kA] [22, 51, 52, 53]. Plazma w komorze urządzenia jest grzana wewnątrz wskutek energii wydzielonej przez przepływ prądu i chłodzona od zewnątrz poprzez ściany komory [1, 16].

1.3.2. Gazy w procesach PVD

Uzyskanie plazmy w procesach PVD odbywa się najczęściej poprzez zastosowanie wyładowania elektrycznego w rozrzedzonych gazach. Gaz zastosowany w metodzie PVD, aby przejść w stan zjonizowany potrzebuje dostarczenia energii. Najczęściej stosowane są gazy obojętne, takie jak Ar, którego energia jonizacji wynosi 15,7 eV.

Środowisko par/plazmy w procesach PVD może być modyfikowane poprzez zastosowanie gazów reaktywnych. Zastosowanie gazów reaktywnych umożliwia wytworzenie powłok ze związków chemicznych, znacznie szybciej niż w przypadku rozpylania targetów przygotowanych z tych związków. Przykładowo, uzyskanie powłoki TiN [54, 55], wiąże się z odparowaniem bądź rozpyleniem pierwiastka metalicznego (Ti) w komorze urządzenia i dostarczeniem azotu w postaci gazowej [1, 16], a tworzenie powłoki w procesie reaktywnym przebiega następująco (Rys. 1.6):

Ti (atom odparowany lub rozpylony z targetu) + N (z plazmy) = TiN (4)



Rys. 1.6. *Schemat procesu wytwarzania powłoki TiN w procesie rozpylania reaktywnego (rysunek opracowany na podstawie [1, 16])*

Przykłady skojarzenia materiału powlekanego z gazem reaktywnym, wytworzone z nich materiały powłokowe i wybrane właściwości fizyczne zestawiono tabeli 1.1 [16, 56, 57].

Tabela 1.1. Przykładowe substraty i powłoki PVD uzyskane poprzez zastosowanie metody reaktywnej [2]

Subs	traty	Rodzaj powłoki i jej właściwości				
Materiał odparowany Gaz lub reaktywn rozpylany		Powłoka	Twardość [HV]	Temperatura topnienia [°C]	Przewodność cieplna [<u>J</u> [cm×s×K]	
Ti	N ₂	TiN	2100÷2400	2950	0,289	
Zr	N_2	ZrN	1600÷1900	1980	0,109	
Ti	C_2H_2	TiC	2800÷3800	3070÷3180	0,172÷0,35	
Zr	C_2H_2	ZrC	2600	3445÷3530	0,205	
Hf	C_2H_2	HfC	2700	3890	0,063	
Та	C_2H_2	TaC	1550÷1800	3780÷3985	0,22	
Nb	C_2H_2	NbC	1800÷2400	3480÷3610	0,142	
V	C_2H_2	VC	2800÷2900	2650÷2830	0,043	
Ti	O ₂	TiO ₂	1100	1867	-	
Al	O ₂	Al_2O_3	1800÷2500	2047	0,301	
Be	O ₂	BeO ₂	1500	2550	1,0	

W tabeli 1.2 przedstawiono gazy obojętne i reaktywne stosowane w procesach PVD wraz z ich energią jonizacji. W większości przypadku gazów wartości energii są relatywnie zbliżone. W części badawczej niniejszej pracy stosowano atmosferę argonu oraz mieszaninę argonu i tlenu. Energia jonizacji tlenu (12,5 eV) jest nieznacznie mniejsza od energii jonizacji argonu (15,7 eV) [58].

Energia jonizacji pierwszego stopnia (eV) 15,7 F 17,3 Ne 21,4 Ar 0 13,6 CH₄ 14,1 C_2H_2 11,6 C_6H_6 9,6 F_2 17,8 H_2 15,6 NO 9,5 N_2O 12,9 O_2 12,5 Xe 12,3 Rn 10,75 Kr 14,0

Tabela 1.2. Energia wzbudzenia gazów [58]

1.4. Techniki PVD

W procesach PVD modyfikacji, oprócz gazów, mogą podlegać również podłoża pod powłoki oraz sposoby intensyfikacji jonizacji plazmy, stąd wśród technik PVD rozróżnia się również:

- metody reaktywne polegające na stosowaniu gazów reaktywnych (np, N₂, O₂, NH₃),
 dzięki czemu uzyskuje się na powierzchni powłoki związki o dużej twardości,
- metody aktywowane polegające na zastosowaniu podczas procesu jonizacji gazów dodatkowych wyładowań jarzeniowych, stałego lub zmiennego pola elektrycznego, pola magnetycznego, dodatkowego źródła emisji elektronów bądź podgrzewanego podłoża,
- metody mieszane połączenie metod reaktywnych i aktywowanych [13, 16, 59].

Schemat wprowadzonych na przestrzeni blisko 70 lat modyfikacji pierwszej metody PVD, umożliwiających efektywne wytworzenie powłok przedstawiono na rysunku 1.7 [22, 39, 48, 60, 61, 62].



Rys. 1.7. Podstawowa klasyfikacja metod PVD [7]

1.4.1. Technika naparowania

Najstarszą i zarazem najprostszą z technik osadzania metodami PVD jest technika naparowania. Naparowanie wykorzystuje się najczęściej do wytwarzania powłok na soczewkach szklanych i innych elementach optycznych. Metoda ta, polega na nagrzaniu materiału powłoki do stanu przejścia w stan pary i jej kondensacji na podłożu. Sam proces prowadzony jest w wysokiej próżni 0,1-10 mPa, a atomy odparowane ze źródła przemieszczają się wzdłuż linii prostej. Liniowe ukierunkowanie ruchu atomów utrudnia

uzyskanie powłok o jednorodnej grubości, a także wytworzenie powłok na wyrobach o złożonych kształtach. Osadzenie powłoki w technice naparowania, wiąże się z uzyskaniem jedynie odpowiedniej energii cieplnej, a więc przyczepność pomiędzy powłoką a podłożem jest względnie słaba i zależy głównie od czystości powierzchni podłoża [22, 63, 64].

Naparowanie jest procesem powolnym. Związane jest to z dużym rozproszeniem pary i małą energią kinetyczną jej atomów. Atomy uderzają w podłoże z energią kinetyczną pochodzącą jedynie od energii cieplnej. Osadzone atomy na podłożu nie są zbyt ruchliwe, a co za tym idzie, wytworzona powłoka ma małą gęstość, jest zdefektowana i słabo związana z podłożem. Jednym z rozwiązań wzrostu przyczepności w technice naparowania jest podwyższenie temperatury podłoża umożliwiające zajście dyfuzji wzajemnej. Niemniej jednak, wzrost przyczepności powłoki jest na tyle niski, że technik naparowania nie wykorzystuje się do nanoszenia powłok mających za zadanie zwiększenie właściwości tribologicznych wyrobu [1, 64, 65, 66]. Schemat metody naparowania przedstawiono na rysunku 1.8.



Rys. 1.8. Schemat nanoszenia powłoki PVD techniką naparowania (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowej [22])

1.4.2. Technika rozpylania

W procesie naparowania para jest w znacznym stopniu rozproszona po całej objętości komory, a energia kinetyczna jej atomów nie jest duża. Z tego faktu, adhezja naniesionych powłok nie jest zbyt silna. Zwiększenie przyczepności powłoki uzyskać można poprzez zastosowanie technik rozpylania, polegające na wybijaniu atomów materiału osadzanego i osadzeniu ich na podłożu. Podstawą technik rozpylania jest zastosowanie podczas procesu plazmy wyładowania jarzeniowego. Plazmę uzyskuje się poprzez wyładowanie jarzeniowe gazu znajdującego się pod niskim ciśnieniem, wynoszącym zwykle 0,1-10 Pa. Jako gaz najczęściej wykorzystywany jest argon, który jako gaz szlachetny nie reaguje z materiałem

osadzanym. Bombardowanie targetu materiału osadzanego dużymi atomami argonu, powoduje wybicie atomów w postaci pary. Wybite atomy są w stanie nierównowagi termodynamicznej dlatego, jeżeli w próżni napotkają na swojej drodze ciało stałe natychmiastowo osadzają się na jej powierzchni [13, 22, 67, 68, 69]. Schemat metody rozpylania przedstawiono na rysunku 1.9.



Rys. 1.9. *Schemat nanoszenia powłoki PVD techniką rozpylania (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowej [22])*

Jednymi z głównych metod rozpylania, są:

- Rozpylanie diodowe (DS) tzw. rozpylanie katodowe polegające na rozpylaniu targetu kationami plazmy, na które oddziałuje pole elektryczne w kierunku katody (tarczy). Główną wadą rozpylania diodowego jest bardzo wolna prędkość osadzania powłok [2, 16].
- Rozpylanie magnetronowe (MS) polegające na zastosowaniu ukształtowanych pól magnetycznych do zwiększenia prędkości osadzania [7, 70]. Szczegółowy opis metody rozpylania magnetronowego przedstawiono w rozdziale 1.6.

1.4.3. Technika napylania jonowego

Metoda napylania jonowego łączy ze sobą techniki naparowania i rozpylania [2]. W metodzie tej wyznaczyć można dwa podstawowe etapy:

- Etap 1 oczyszczenie i aktywacja powierzchni podłoża strumieniem jonów pochodzących z plazmy.
- Etap 2 odparowanie wiązką elektronów (najczęściej) i osadzenie na powierzchni podłoża powłoki atomów materiału powłokowego. Napylanie jonowe łączy ze sobą

techniki naparowania i rozpylania ze względu na to, że ustala się podział osadzanych atomów na dwie grupy:

- Pierwsza grupa to atomy, które w plazmie ulegają jonizacji stając się kationami. Kationy te ulegają przyspieszeniu w wyniku działania pola elektrycznego, co zapewnia dodatkowe wzmocnienie przyczepności powłoki do podłoża.
- Druga grupa to atomy, które nie uległy jonizacji a ich prędkość jest uwarunkowana energią jaką zdobędą poprzez zderzenia z jonami argonu i elektronami znajdującymi się w plazmie [1, 22, 71, 72, 73].

Uproszczony schemat metody napylania jonowego przedstawia rysunku 1.10.



Rys. 1.10. Schemat nanoszenia powłoki PVD techniką napylania jonowego (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowej [22])

1.5. Nowoczesne technologie PVD

Z przedstawionych w poprzednim rozdziale opisu podstaw fizycznych i podstawowych metod PVD wynika, że istotne dla efektywności procesu i właściwości powłok jest intensyfikacja zjawisk jonizacji gazu, skumulowanie ich w pobliżu materiału rozpylanego, zapewnienie energii kinetycznej jonom, polepszenie warunków do wzajemnego oddziaływania z podłożem.

Aktualnie najważniejszymi stosowanymi metodami PVD, są:

- ARE (activated reactive evaporation) aktywowane reaktywne naparowanie, wykorzystujące działo elektronowe do odparowania materiału w atmosferze gazu reaktywnego.
- BARE (bias activated reactive evaporation) ulepszone ARE, poprzez dodanie ujemnej polaryzacji podłoża. Polaryzacja podłoża ma na celu przyspieszenie jonów.

- ICB (jonized cluster beam) reaktywne nanoszenie z zjonizowanych skupisk atomów, Atomy są kierowane na podłoże z prędkością ponaddźwiękową.
- TAE (thermoionic arc evaporation) aktywne odparowanie reaktywne z wykorzystaniem łuku termojonowego. Materiał powłokowy jest zamknięty w pułapce magnetycznej mającej na celu ukierunkowanie ruchu jonów do powlekanej powierzchni.
- CAD (cathodic arc deposition) katodowe odparowanie łukowe, polegające na odparowaniu materiału plamka katodową wyładowania łukowego w atmosferze gazu reaktywnego.
- RIP (reactive ion plating) reaktywne napylanie jonowe, gdzie materiał ulega stopieniu i odparowaniu z wykorzystaniem wysokonapięciowego działa elektronowego.
- HHCD (hot hollow cathode deposition) materiał odparowany zostaje przez zastosowanie niskonapięciowego działa elektronowego (katodę wnękową). Odparowane atomy zostają częściowo zjonizowane i ulegają reakcji z gazem reaktywnym.
- PPM (pulse plasma method) odparowanie impulsowo-plazmowe, polegające na gwałtownym i impulsowym odparowaniu materiału. Jonizacja następuje poprzez impulsowe odparowanie i ablacje plazmy.
- RSM (reactive magnetron sputtering) reaktywne magnetronowe rozpylanie. Metoda polega na osadzeniu powłoki z wykorzystaniem jonów gazu, wybijających atomy materiału powłokowego. Wybite atomy w plazmie ulegają jonizacji oraz ewentualnym reakcjom po czym osadzane są na powierzchni podłoża [1, 7, 36, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80].

Powłoki wytworzone procesami osadzania fizycznego, znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w elektronice, optyce i budowie maszyn. Jedną z najważniejszych czynników w przygotowaniu do procesów osadzania jest staranne odtłuszczenie powierzchni napylanej z pozostałości olejów, smarów i warstw tlenkowych [22, 51, 81, 82]. Zapewnienie silnej więzi powłoki z podłożem w procesach jonowych zapewnia się poprzez czyszczenie jonowe, polegające na wyładowaniach jarzeniowych o dużej gęstości mocy [1, 2, 25, 22]. Czyszczenie jonowe podłoża usuwa zaadsorbowane na powierzchni warstwy tlenków i parę wodną, dzięki czemu zapewnione jest bardzo dobre połączenie adhezyjne powłoki z podłożem [22, 83, 84].

1.6. Metoda magnetronowego rozpylania

Jedną z najpopularniejszych metod wytwarzania powłok PVD jest metoda magnetronowego rozpylania, która swą nazwę zawdzięcza zastosowaniu pola magnetycznego wokół targetu. Odpowiednio ukształtowane poprzez magnetrony pole magnetyczne podczas procesu osadzania, umożliwia uzyskanie znacznie większej gęstości atomów i jonów materiału powłokowego, czego efektem jest wzrost prędkości osadzania powłok [16, 22, 25, 85, 86, 87, 88, 89].

Osadzenie warstwy na podłożu w metodzie magnetronowego rozpylania przebiega w czterech etapach:

 Etap 1 – wytworzenie jonów (najczęściej Ar) poprzez zderzenia molekuł obojętnego gazu ze swobodnymi elektronami (Rys. 1.11):



Rys. 1.11. Schemat procesu jonizacji atomów argonu (rysunek opracowany na podstawie [16])

 Etap 2 – wybijanie atomów z targetu poprzez bombardowanie go jonami gazu (Rys. 1.13). Jony zderzając się z powierzchnią bombardowanej katody, przekazują część swojej energii. Gdy energia atomu na powierzchni targetu przekroczy energię wiązania, atom opuszcza target, tzw. wybicie atomu. Średnia ilość wybitych atomów w ten sposób, określana jest jako natężenie rozpylania S [16]:

$$S = \frac{liczba \ atomów \ wybitych}{liczba \ bombardujących \ jonów}$$
(5)



Rys. 1.12. *Schemat procesu wybijania atomów targetu i osadzania ich na podłożu (rysunek opracowany na podstawie [16])*

Natężenie rozpylania zależy od stosunku masy jonów Ar i atomów targetu. Ważnym parametrem jest również kąt uderzenia (Rys. 1.13). Dla kątów bliskich 0° jony poruszają się wręcz równolegle do powierzchni, przez co prawdopodobieństwo wybicia atomu targetu jest niskie [16, 90, 91]. Z kolei dla kątów bliskich 90° następuje wbicie atomu targetu aniżeli jego wybicie. Atomy z powierzchni tergetu, które nie uzyskały odpowiedniej energii kinetycznej, z powodu wzbudzenia stają się źródłem dodatkowych elektronów (wtórnych). Elektrony wtórne, przyspieszają w kierunku anody, jonizując w ten sposób atomy Ar bądź rekombinują już zjonizowane. Efektem ubocznym takiego zjawiska jest emisja fotonów [16].



Rys. 1.13. Schemat oddziaływania jonów argonu z atomami targetu (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowej [16])

Etap 3 – przemieszczenie atomów wybitych od targetu do podłoża. Ruch atomów odbywa się za sprawą ich energii kinetycznej. Energia kinetyczna atomu wybitego w momencie wyrwania z wiązania sieciowego waha się pomiędzy 3 a 30 eV. W trakcie toku procesu energia atomu wybitego zależy od zderzeń z molekułami gazu. Jeżeli zderzenie będzie miało charakter sprężysty, to według zasad dynamiki nastąpi wymiana energii C [16]:

$$C = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \tag{6}$$

gdzie: m_1/m_2 – masy molekuł biorących udział w zderzeniu.

Wymiana energii C dla atomów najczęściej rozpylanych metali i półprzewodników jest większa bądź równa 0,7. Wartość ta oznacza, że rozpylane atomy w wyniku ze zderzeniami z jonami Ar, tracą ponad 70% początkowej energii kinetycznej.

Etap 4 – osadzenie atomów targetu na podłożu. Atomy osadzane w wyniku zderzeń i kolizji, docierają do podłoża z wielu kierunków. W ten sposób uzyskuje się znacznie lepsze pokrycie podłoża. Podczas procesu targety i podłoże są polaryzowane, przez co energia jonów docierających do podłoża w przybliżeniu wynosi [16]:

$$E_p = \frac{eU_s i_s}{a_D} \tag{7}$$

gdzie: U_s – potencjał podłoża, i_s – gęstość strumienia jonów w podłożu, a_D – szybkość osadzania.

Energia jonów docierających do podłoża osiąga wartości do 1000 eV. Duża energia docierających do podłoża cząstek skutkuje defektowaniem krystalitów w osadzanej warstwie i jej wtórne rozpylanie. Zjawisko wtórnego rozpylania sprzyja uzyskaniu jednorodnego składu chemicznego wieloskładnikowych warstw.

Magnetrony wykorzystywane w procesach PVD podzielić można na zbalansowane i niezbalansowane (Rys. 1.14). Niezbalansowany magnetron posiada dodatkowe mocniejsze linie pola magnetycznego na obwodzie tarczy (targetu), gwarantując w ten sposób obecność w większym zakresie plazmy o niskim ciśnieniu [16].



Rys. 1.14. *Schemat magnetronów: a) zbalansowany, b) niezbalansowany (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowej [1])*

Rozszerzenie obszaru plazmy o małej gęstości pomiędzy katodą (materiałem rozpylanym) a podłożem, uzyskuje się poprzez ograniczenie pola magnetycznego. Zamknięte pole magnetyczne wymaga co najmniej dwóch katod z magnetronami niezbalansowanymi i z magnesami o przeciwnej polarności (Rys. 1.15). Wprowadzenie takich modyfikacji pozwoliło na zwiększenie szybkości osadzania nawet do dwóch rzędów wielkości [1, 22].



Rys. 1.15. Schemat zastosowania zamkniętego pola magnetycznego w procesie magnetronowego rozpylania (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowej [1]) Wprowadzenie w metodzie magnetronowego rozpylania większej ilości targetów umożliwiło nie tylko na zwiększenie szybkości osadzania, ale także uzyskanie wielkoskładnikowych powłok. Uzyskanie wieloskładnikowych powłok wiązało się z zastosowaniem minimum innych dwóch niezależnych od siebie targetów – np. jeden z Al, drugi z Si. Rozwój technologii wykazał, że podobny efekt można uzyskać również poprzez zastosowanie dwóch targetów wykonanych bezpośrednio z pożądanego stopu, np. AlSi [16]. Ważnym czynnikiem w metodzie magnetronowego rozpylania jest tzw. wydajność rozpylania, czyli stosunek liczby atomów wybitych do liczby bombardujących cząstek. Wydajność rozpylania zależy nie tylko od wiązania chemicznego atomów i energii przenoszonej przez zderzenie, ale także od masy jonów bombardujących. Tabela 1.3 przedstawia przykładowe skojarzenia jonów i atomów wchodzących w skład targetu.

Tabela 1.3. Wydajność rozpylania – jony gazu i skojarzone z nimi rozpylane atomy targetu przy 500 eV [58]

Iony	Rozpylane Atomy						
JOHY	Be	Al	Si	Cu	Ag	W	Au
He ⁺	0,24	0,16	0,13	0,24	0,2	0,01	0,07
Ne ⁺	0,42	0,73	0,48	1,8	1,7	0,28	1,08
Ar^+	0,51	1,05	0,5	2,35	2,4-3,1	0,57	2,4
Kr ⁺	0,48	0,96	0,5	2,35	3,1	0,9	3,06
Xe ⁺	0,35	0,82	0,42	2,05	3,3	1,0	3,01

Przykładowa wydajność rozpylania przedstawiona w tabeli 1.3, wskazuje, że jedną z lepszych wydajności rozpylania uzyskuje się dla jonów Ar⁺. Należy jednak uwzględnić, że wydajność zmienia się względem zastosowanego materiału rozpylanego. Dla przykładu uzyskanie wcześniej wspomnianej wieloskładnikowej powłoki AlSi pod względem zakładanego składu chemicznego może odbiegać od pierwotnych oczekiwań w związku z dużą różnicą pomiędzy wydajnością rozpylania Al i Si. Wydajność rozpylania jest wartością zmienną. Wydajność zależnie od kąta padania powoli wzrasta wraz z kątem do maksimum swojej wartości po czym szybko maleje, gdy bombardujące cząstki odbijają się od powierzchni. Przyjęto, że maksymalna wydajność rozpylania w przypadku jonów Ar występuje przy około 70° [58, 92]. Przykładową krzywą wydajności rozpylania w funkcji kąta padania bombardującego jonu przedstawia rysunek 1. 16.



Rys. 1.16. Wydajność rozpylania w funkcji kąta bombardującego jonu [58]

1.7. Modele struktury powłok magnetronowych

Struktura powłok PVD jest ściśle uzależniona od parametrów technologicznych procesu:

- odległości pomiędzy targetem (katodą) a podłożem (anodą). Przyjmuje się, że dla zapewnienia równomiernego osadzania, odległość powinna być równa średnicy targetu,
- ciśnienia gazu obojętnego i reaktywnego,
- mocy magnetronu parametr uzależniony od rozmiarów targetu i efektywności układu chłodzenia,
- podłoża składu chemiczny, topografia, mikrostruktura czy temperatura,
- energii jonów i ich gęstości,
- szybkości rozpylania [16, 22, 93],

Mikrostruktura osadzonych warstw PVD opisana jest modelem struktury strefowej – SZM (ang: structure zone model). Jako podstawę każdego modelu przyjęto temperaturę homologiczną [10, 16, 94, 95]:

$$T_{hom} = \frac{T_p}{T_t} \tag{8}$$

gdzie: T_p – temperatura materiału, T_t – temperatura topnienia materiału,

W zależności od modelu, do temperatury homologicznej zestawia się: ciśnienie argonu, energię jonów czy odległość (Rys. 1.17). Modele struktury strefowej wyróżniają następujące rodzaje struktury:

- strefa I $(T < 0.3T_t)$ struktura kolumnowa z przewagą drobnych krystalitów,
- strefa II (0,3 T_t < T < 0,5 T_t) struktura kolumnowa z znacznie większymi ziarnami i występującymi na powierzchni mikronierównościach,
- strefa III (T > 0,5Tt) struktura o dużych równoosiowych ziarnach narastających wraz z wzrostem temperatury podłoża,
- strefa T strefa przejściowa pomiędzy strefą I a II, tworzona przez ściśle ułożone krystality włókniste. Strefa T charakteryzuje się bardzo korzystnymi własnościami fizycznymi i chemicznymi, wysoką wytrzymałością i twardością ze względu na występujące w niej naprężenia ściskające [16].



Rys. 1.17. Modele struktury strefowej warstw (SZM) osadzonych w procesach PVD: a) wg B. A. Mowczana i A. Demcziszina, b) wg A. P. Messiera c) wg J. A. Thorthona [7, 16]

Udoskonalanie technik wytwarzania powłok PVD mających na celu poprawienie wydajności procesu powoduje, że dla każdej z metod powinno dokonać się modyfikacji modelu SZM. Urządzenia magnetronowe zwiększają dla przykładu strumień i energię cząstek, co powoduje uzyskanie znacznie bardziej skomplikowanej pod względem podziału struktury [7, 13, 96]. Modelem SZM godnym wspomnienia jest model zaproponowany przez Andersa, w którym uwzględniony jest efekt jonowego trawienia powierzchni podłoża w początkowych etapach procesu osadzania. Model Andersa w porównaniu do podstawowych modeli uwzględnia jeszcze redukcję grubości powłoki (zagęszczenie) w czasie osadzania oraz zmian stanu naprężeń z rozciągających na ściskających pomiędzy strefą 1 a strefą T [7, 16]. Strukturę strefową powłok wg Andersa przedstawia rysunek 1.18.



Rys. 1.18. Model struktury strefowej powłok wg Andersa [7]

1.8. Właściwości powłok magnetronowych

Uzyskanie warstw powłokowych metodą magnetronowego rozpylania jest znacznie dłuższe niż metodami naparowania, wynika to z mniejszej szybkości osadzania. Mimo to, metoda rozpylania jest znacznie łatwiejsza do wdrożenia w warunkach przemysłowych [97, 98]. Właściwościami przemawiającymi za stosowaniem magnetronowych powłok PVD, są:

- jednorodna grubość na dużych powierzchniach,
- stabilna szybkość osadzania przy ciągłej produkcji,
- powtarzalność produkcyjna,
- dobra adhezja,
- dobra gęstość,
- małe zużycie materiału powłokowego,
- procesy napylania są całkowicie ekologiczne,

 możliwość wytwarzania wieloskładnikowych powłok – techniki PVD pozwalają na mieszanie materiałów, dzięki czemu zapewniona jest możliwość kształtowania różnorodnych właściwości użytkowych.

Generalizując słabymi stronami nanoszenia powłok metodami PVD, są:

- długi czas napylania (w zależności od wymaganej grubości),
- wysokie koszty związane z utrzymaniem i zakupem urządzeń technologicznych,
- precyzyjne oczyszczenie podłoża, na które nanoszona jest warstwa.

Powłoki wykonane technikami PVD cechują się znacznie większą twardością niż ich odpowiedniki uzyskane innymi metodami. Unikalne właściwości powłok wynikają z większej gęstości, lepszego pokrycia powierzchni, możliwości stosowania wielu składników. Komponowanie składu chemicznego powłok PVD daje możliwość nadawania powłoką budowy kompozytu, np. wielowarstwowa powłoka z narzucona orientacją krystalitów bądź wręcz uzyskanie postaci amorficznej. Wykazano również, że powłoki PVD cechują się dobrą plastycznością w niskich temperaturach, czego przykładem jest TiO₂. Powłoka na bazie TiO₂ wykazuje prawie 100% wzrost właściwości plastycznych, wynika to z nanometrycznej budowy krystalitów. Niemniej jednak powłoki PVD to cienkie warstwy i ich grubość rzadko przekracza 10 µm. Przyjęto, że dla funkcjonalnych powłok PVD ich średnia grubość mieści się pomiędzy 1-6 µm, zaś dla powłok mających za zadanie podnieść walory estetyczne przedmiotu to zaledwie 0,25-5 µm [7, 16, 99, 100, 101, 102].

1.9. Powłoki aluminiowe wykonane metodami PVD

Cienkie powłoki na bazie aluminium znajdują zastosowanie w przemyśle optycznym, mikroelektronicznym, telekomunikacyjnym oraz konstrukcyjnym ze względu na ich doskonałe właściwości, takie jak wysoka przewodność, niska rezystywność, wysoki współczynnik odbicia, lepsza przyczepność oraz odporność na utlenianie i korozję. Obecność cienkich powłok na bazie aluminium w szerokim zakresie zastosowań, wiąże się z różnorodnością podłoży, na których uzyskano udane osadzanie. W literaturze jak i w praktyce spotkać można powłoki na bazie Al osadzone między innymi na stali miękkiej, stali nierdzewnej, tytanie i jego stopach, srebrze, krzemie politereftalanie etylenu (PET), poliwęglanach czy nawet szkle [103]. Wzmianki literaturowe wskazują na znaczną przewagę metod fizycznych nad metodami chemicznymi w przypadku osadzania aluminiowych powłok. Związane to jest głównie z unikaniem stosowania toksycznych rozpuszczalników. Powłoki uzyskane metodami fizycznymi dodatkowo mają zapewnioną lepszą przyczepność oraz mniejsze grubości [7, 22, 104, 105, 106, 107, 108, 109].

Ciekawą pracą poświęconą aluminiowej powłoce wytworzonej metodą PVD jest: "*Studies of aluminium coatings deposited by vacuum evaporation and magnetron sputtering*" [110]. Autorzy wspomnianej publikacji wytworzyli powłoki aluminiowe dwoma różnymi metodami PVD. Ich badania wykazały i potwierdziły m.in. kolumnową budowę strefową z widocznymi kolumnami. Rysunek 1.19 prezentuje kolumnową budowę powłok. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku metody odparowania, przekrój powłoki był bardziej rozbudowany, występowały w nim bowiem pęknięcia oraz zagłębienia. Ta sama powłoka, ale wytworzona przy użyciu magnetronowego rozpylania na przekroju poprzecznym była bez pęknięć i z brakiem defektów powierzchniowych. Podobny efekt autorzy artykułu zwizualizowali na rysunku 1.20 gdzie przy wykorzystaniu SEM wykonano dokumentację powierzchni. Powierzchnia powłoki aluminiowej wytworzonej przy użyciu odparowania miała cechy większej chropowatości niż powierzchnia powłoki wytworzonej poprzez magnetronowe rozpylanie. Autorzy podali, że powłoka magnetronowa wykonana była przy ciśnieniu gazu wynoszącym 0,3 Pa, temperatura podłoża wynosiła poniżej 200°C a próżnia była na poziomie 10⁻³ Pa.



Rys. 1.19. Aluminiowa powłoka PVD wykonana metodą: a) odparowania, b) magnetronowego rozpylania [110]



Rys. 1.20. *Powierzchnia aluminiowej powłoka PVD, wykonanej metodą: a) odparowania, b) magnetronowego rozpylania [110]*

W innej pracy "*Thickness effects on aluminum thin films*" [111], Autorzy wytworzyli powłoki aluminiowe na podłożu z Si. Wykazali m.in., że na ostateczną chropowatość powierzchni powłoki wpływa chropowatość powierzchni podłoża. Wytworzone przez nich powłoki charakteryzowały się również obecnością dominującej fazy aluminiowej o orientacji (111). Wniosek ten skorelowali z grubością cieńszej powłoki, gdyż zaobserwowano, że wraz z wzrostem grubości udział orientacji (111) w fazie aluminiowej zwiększał się.

W oparciu o dostępne artykuły na temat aluminiowych powłok PVD, autor rozprawy pozwolił sobie wyciągnąć najciekawsze wnioski i spostrzeżenia, do których zaliczył:

- wielkość ziaren/krystalitów Al w powłoce wzrasta wraz z grubością powłoki [112],
- przy dużych ziarnach powierzchnia powłoki jest mniej chropowata [112],
- chropowatość wzrasta wraz z czasem osadzania [113],
- w początkowym etapie osadzania powłok ziarna orientują się losowo [114],
- powyżej 100 nm grubości, w powłokach występuje tekstura Al (111) [114],
- naprężenia powierzchni są zredukowane poprzez obróbkę cieplną [115],
- wyżarzanie prowadzi do wytrącenia się Si i tworzy bogate skupiska Si [116],
- rodzaj podłoża wpływa na zarodkowanie i wzrost kolumn powłoki [117],
- nie zauważono korelacji pomiędzy grubością powłoki a mikrostrukturą [118],
- dodatki do powłoki w postaci np. Ti powoduje zwiększenie steksturowania powłoki [119],
- dodatki do powłoki w postaci np. Ti powoduje zwiększenie drobnokrystaliczności powłoki [119],
- domieszki redukują wady powierzchniowe powłok, tzw. hillocks [120].

1.10. Powłoki aluminium-krzem

Ze studiów literaturowych wynika, dojść zaskakująco, że mało jest dostępnych prac na temat procesu osadzania powłok AlSi metodami PVD. Znacznie częściej spotkać można wzmianki na temat wytwarzania takich powłok metodą zanurzeniową [121, 122] bądź zawiesinową [33]. Z tego powodu, autor pracy w pierwszej kolejności dokonał krótkiej prezentacji powłok wytworzonych metodą zanurzeniową.

1.10.1. Powłoki ogniowe ze stopów Al-Si

Powłoki ogniowe otrzymuje się poprzez zanurzenie detalu w ciekłym stopie Al-Si. Struktura takich powłok powstaje w wyniku krzepnięcia i jest dwufazowa, zbudowana z roztworu stałego Al(Si) oraz kryształów Si. Ponieważ w temperaturze ok. 577°C krzepnięcie ma charakter eutektyczny więc kryształy krzemu występują jako składnik eutektyki, a w stopach o stężeniu Si >10% mas. również jako kryształy pierwotne. Przykład mikrostruktury powłoki Al-Si, wytworzonej w eksperymencie własnym, poprzez 30 sekundowe zanurzanie detalu stalowego w kąpieli aluminiowej z 7% dodatkiem Si w temperaturze 690°C. Na rysunku 1.21 przedstawiono przykładowy przekrój poprzeczny wytworzonej powłoki zanurzeniowej na bazie AlSi.



Rys. 1.21. Mikrostruktura ogniowej powłoki AlSi7 osadzonej na podłożu ze stali C45[badania własne we współpracy z A. Zinchuk i B. Kucharska]

W trakcie zanurzenia składniki ciekłego stopu dyfundują w stalowe podłoże, w którym tworzą się fazy międzymetaliczne Fe-Al i Fe-Al-Si, a skrzepnięty stop Al-Si tworzy zewnętrzną część powłoki. Rodzaj i udział faz w warstwie wewnętrznej powłoki zależy od składu chemicznego podłoża, a zidentyfikowane w prezentowanej na rysunku 1.21 powłoce to: FeAl₃, Fe₂Al₅ oraz Al₇₋₉Fe₂Si (Rys. 1.22) [123]. Powłoki Al-Si zachowują odporność na korozję oraz utlenianie do temperatury ok. 550°C, na skutek samoistnego formowanie się na ich powierzchni tlenków aluminium i krzemu [123, 124].



Rys. 1.22. Dyfraktogram zanurzeniowej powłoki AlSi7

W przypadku powłok ogniowych o ich adhezji do podłoża decydują warstwy międzymetaliczne, jednakże ze względu na ich kruchość istnieje konieczność ograniczenia ich grubości. W pracy m.in. Żaba K. [123] wykazano, że zwiększenie stężenia Si w ciekłym stopie sprzyja zmniejszeniu grubości warstwy faz międzymetalicznych. Jednocześnie zwiększając udział kryształów Si w powłoce (Rys. 1.23).



Rys. 1.23. Wpływ dodatku Si na strukturę i grubość powłoki AlSi [123]

Kryształy Si zwiększają odporność aluminiowej powłoki na ścieranie, zmniejszają współczynnik tarcia i rozszerzalność cieplną. Zanurzeniowe powłoki AlSi o zawartości Si na poziomie około 7-11% stosowane są na pokrycia powierzchni detali układów wydechowych [125, 126] (rury wydechowej, tłumików), narażonych podczas eksploatacji na uszkodzenia mechaniczne podwozia cząstkami stałymi, ale również podczas technologicznych procesów plastycznego kształtowania. ograniczenie Pewne w odkształcalności powłok stanowią ostre krawędzie kryształów krzemu [127, 128, 129, 130]. W pracy "Modyfikacja kryształów krzemu w powłoce Al-Si na drodze obróbki cieplnej" [124], autorstwa A. Wróbel i B. Kucharska zaproponowano obróbkę cieplną powodującą korzystną zmianę morfologii kryształów Si, bez zwiększania grubości warstw międzymetalicznych.

Technologiami alternatywnymi, pozwalającymi na wytworzenie dobrej jakości powłok Al-Si, bez kruchej warstwy faz międzymetalicznych są m.in. platerowanie oraz proponowane w niniejszej pracy procesy PVD.

1.10.2. Platerowane powłoki Al-Si

Jedną z alternatyw dla metody zanurzeniowej są platerowane powłoki AlSi. W pracy "The abrasion of Al-Si coatings with different silicon crystal morphology, applied in automotive silencers" [131], Autorzy zaprezentowali powłoki AlSi platerowane w procesach zimno i gorąco walcowania na blachach aluminiowych, na potrzeby przemysłu motoryzacyjnego i opakowaniowego. Dodatkową zaletą platerowanych powłok AlSi jest korzystne dla odkształcania plastycznego ukształtowanie kryształów Si oraz brak warstwy faz międzymetalicznych (Rys. 1.24). Ograniczenia technologiczne powodują, że aktualnie plateruje się tylko blachy na bazie Al.



Rys. 1.24. *Platerowana powłoka AlSi6 na przekroju poprzecznym: a) pow. 500x, b) pow.* 100x

Autorzy artykuły wykazali m.in., że platerowana powłoka na bazie AlSi6 posiada dobrą odporność na zużycie ścierne, co stanowi atrakcyjną alternatywę dla zanurzeniowych powłok AlSi.

1.10.3. Powłoki AlSi osadzone metodami PVD

Powłoki Al-Si wytworzone metodą magnetronowego rozpylania zaprezentowano w pracy [132] (Kucharska, Wróbel, Mechanik). Powłoki wykonano na stali poprzez rozpylanie targetu wykonanego ze stopów bezpośrednio odlanych AlSi7, AlSi11 i AlSi20 (Tabela 1.4). Mimo, że Al i Si wykazują dużą różnicę w efektywności rozpylania to dla stopów pod- i około eutektycznych uzyskano powłoki i zamierzonym składzie chemicznym. Tylko w przypadku targetów nadeutektycznych (z pierwotnymi kryształami Si) w składzie chemicznym ujawniło się słabsze rozpylanie

Coating	Al, %mas.	Si, %mas.	Thickness, mm			
AlSi7	92,8	7,2	9,00			
AlSi11	87,3	12,7	9,67			
AlSi11-M	87,6	12,4	9,45			
AlSi20	83,9	16,1	10,80			
AlSi20-M	78,9	21,1	10,80			

Tabela 1.4. Powłoki na bazie AlSi wytworzone z wykorzystaniem metody magnetronowego rozpylania [132]

Dość duża grubość wytworzonych powłok, w zakresie 9-11 µm, pozwoliła na uzyskanie mikrostruktury powłok w charakterze kompozytowej, szczególnie w powłoce o największej

zawartości krzemu - równomierne rozmieszczenie kryształów Si w aluminiowej osnowie (Rys. 1.25).



Rys. 1.25. *Mikrostruktura powłok (SEM) na bazie AlSi wytworzonych poprzez magnetronowe rozpylanie [132]*

Autorzy publikacji [132], testowali powłoki m.in. pod względem mikrotwardości i próbie zarysowania. Badania wykazały, że powłoki charakteryzowały się mikrotwardością w zakresie około 200 $HV_{0,01}$, a dodatek Si wpływał znacząco na polepszeni odporności na zarysowanie.

Przedstawione przykładowe wyniki i testy przeprowadzone na powłokach AlSi wykonanych metodami PVD, są zachęcające do podjęcia próby zastąpienia nimi powłok ogniowych.

Kolejnymi pozycjami literaturowymi wartymi przytoczenia są artykuły: "Long-term cyclic oxidation of Al–Si diffusion coatings deposited by Arc-PVD on TiAlCrNb alloy" [133], oraz *"Long-term cyclic oxidation of Al–Si diffusion coatings deposited by Arc-PVD on TiAlCrNb alloy*" [134]. Autorzy artykułów wytworzyli powłokę AlSi11 przy wykorzystaniu Arc-PVD na podłożu Ti48Al2Cr2Nb. Wytworzone powłoki, o grubości około 40 µm, poddali m.in. procesom homogenizacji w temperaturze 950°C. Mikrostrukturę powłoki AlSi11 oraz jej zmiany pod wpływem wygrzania przedstawiono na rysunku 1.26.



Rys. 1.26. *Mikrostruktura powłoki AlSi11 wytworzonej metodą Arc-PVD: a) przed homogenizacją b) po homogenizacji [134]*

Wytworzona powłoka AlSi służyła jedynie wzbogaceniu podłoża ze stopu Ti48Al2Cr2Nb w Al i Si, i uformowaniu między innymi związków typu TiSi. Nadrzędnym celem było zwiększenie odporności na utlenienie stopu tytanu. Autorzy artykułu zwrócili uwagę na wzrost zawartości Si w powłoce po procesie homogenizacji od strony podłoża. Zastosowana powłoka ochronna testowana była w trudnych warunkach temperaturowych – podgrzewana do 950°C i wytrzymywana w tej temperaturze przez 8h po czym chłodzona do temperatury pokojowej (60 cykli). Eksperyment wykazał, że wytworzona powłoka AlSi stanowiła skuteczną barierę do zmniejszenia szybkości utleniania stopu TiAl.

Wiele pozycji w literaturze odnosi się do reaktywnego wytworzenia powłok z dodatkiem azotu Al-Si-N. Wynika to z faktu dużej twardości azotku aluminium i aplikacji powłok na narzędzia. Jednym z przykładów pozycji literaturowej jest artykuł: "*Strain rate sensitivity behaviour of the thin films of Al, AlSi and nanocomposite Al-Si-N: A comparative study*" [135]. Autorzy artykułu wytworzyli metodą magnetronowego rozpylania m.in. powłokę AlSi (grubość powłoki około 3µm) na podłożu z stali 304S z wykorzystaniem targetu AlSi (86% wag. Al i 14% wag. Si). Zastosowane ciśnienie osadzania wynosiło 1 Pa. Powłokę osadzano przy zasilaniu prądu stałego 75 W przez 120 minut. Pod względem budowy fazowej powłoka składała się głównie z fazy Al, analiza fazowa nie wykazała obecności kryształów Si. Niemniej, Autorzy artykułu sugerowali obecność fazy Al3.21Si0.47 (Rys. 1.27).



Rys. 1.27. Dyfraktogram magnetronowej powłoki AlSi14 [135]

Porównując mikrostruktury powłoki Al i AlSi14 (Rys. 1.28) jednoznacznie wynikało, że wprowadzenie Si zwiększa drobnokrystaliczność powłoki aluminiowej, ale również twardość (powłoka AlSi14 - twardość na poziomie ok. 4.3 GPa, co można oszacować na

około 440 HV). Podobne wnioski wynikały z pracy [119], gdzie A. Lita i J. Sanchez Jr. do powłoki na bazie Al wprowadzili Ti, co zawarto we wnioskach sformułowanych we wcześniejszym rozdziale 1.9. Wynika stąd, że dodatki stopowe w powłoce Al zwiększają drobnokrystaliczność powłok PVD.



Rys. 1.28. Mikrostruktura magnetronowej powłoki PVD: a) Al, b) AlSi14 [135]

Podsumowując technologia osadzania powłok metodą PVD, np. magnetronowym rozpylaniem, stanowi bardzo dobrą alternatywę względem innych metod wytwarzania powłok na bazie AlSi. Techniki PVD pozwalają na wyeliminowanie kruchych warstw międzymetalicznych, osadzanie na dowolnym podłożu oraz uzyskanie powłok o znacznie większej twardości przy zużyciu bardzo małej ilości materiału powłokowego.

2. Cel i założenia pracy

Celem pracy było określenie wpływu obecności tlenu w atmosferze rozpylania stopów Al-Si metodą magnetronową na cechy budowy i właściwości wytworzonych powłok.

Z przeglądu literatury wynika, że powłoki ze stopów Al-Si cechują się większą twardością i odpornością na ścieranie w porównaniu do powłok z Al. W przypadku powłok zanurzeniowych – za sprawą twardych kryształów Si, a w przypadku powłok wytworzonych w procesie magnetronowego rozpylania – dodatkowo za sprawą drobnokrystaliczności. Naturalnym zjawiskiem wynikającym z dużego powinowactwa aluminium do tlenu jest samoistne formowanie się filmu tlenkowego na aluminium i jego stopach. Reaktywne rozpylanie stopów AlSi w atmosferze wzbogaconej w tlen spowoduje formowanie się dyspersyjnych tlenków rozproszonych w całej objętości powłoki.

Realizację celu oparto na następujących założeniach:

- budowa i cechy powłok AlSi, decydujące o ich właściwościach użytkowych, zależą zarówno od wzajemnego stężenia podstawowych składników powłoki, jak i od warunków wytworzenia określoną metodą,
- zwiększenie własności użytkowych powłoki można uzyskać poprzez dyspersyjne rozproszenie tlenków aluminium w powłoce w wyniku reaktywnego rozpylania magnetronowego.

3. Zakres pracy

W ramach realizacji pracy dokonano wytworzenia i kompleksowych badań powłok Al-Si. Wytworzenie powłok odbyło się technologią fizycznego osadzania z fazy gazowej, w warunkach różnego udziału Si w stopie oraz bez i z udziałem gazu reaktywnego – O_2 . Analiza obejmowała wybrane cechy powłok, użyteczne pod kątem zastosowania ich w przemyśle motoryzacyjnym lub filtrowentylacyjnym. Tym samym rozważano powłoki PVD jako alternatywę dla stosowanych już w tej dziedzinie ogniowych powłok AlSi.

W ramach realizacji rozprawy doktorskiej wykonano szeroki zakres badań w warunkach laboratoryjnych. W planie pracy wydzielono pięć podstawowych etapów:

- Etap 1 Faza wstępna:
 - o przegląd literatury,
 - o badania wstępne.
- Etap 2 Wytworzenie materiału badawczego:
 - o przygotowanie podłoży pod powłoki,
 - wytworzenie powłok PVD.
- Etap 3 Badania nieniszczące:
 - o określenie morfologii powierzchni przy użyciu mikroskopu sił atomowych,
 - o badanie cech mikrostruktury powłok metodami rentgenowskimi.
- Etap 4 Badania niszczące:
 - badanie powłok z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej i mikroskopii optycznej,
 - o badanie adhezji powłok z wykorzystaniem mikro-scratch testera,
 - o badanie twardości powłok metodą indentacyjną,
 - o badanie właściwości użytkowych (eksploatacyjnych):
 - badanie odporności tribologicznej powłok,
 - badanie odporności powłok na szoki termiczne,
 - badanie odporności powłok na długotrwałe wygrzewanie w podwyższonych temperaturach,
 - badanie odporności powłok na udary mechaniczne,
- Etap 5 Podsumowanie:
 - o analiza wyników badań,
 - o stwierdzenia i wnioski

Znaczną część badań przeprowadzono w Politechnice Częstochowskiej w Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów. Powłoki wytworzono we współpracy i na urządzeniach Politechniki Łódzkiej. W ramach realizacji badań XRD, GXRD i naprężeń własnych w powłoce autor pracy odbył staże naukowe w Politechnice Rzeszowskiej, Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Lotnictwa i Uniwersytecie Śląskim. Wizyta w Politechnice Wrocławskiej pozwoliła autorowi pracy na poszerzenie wiedzy i wykonanie badań indentacyjnych i scratch-test.
4. Materiał badawczy i metodyka badań

4.1. Przygotowanie podłoży pod powłoki

Jako podłoże pod powłoki zastosowano odporną na korozję, bezniklową stal ferrytyczną X2CrTi12/1.4512/AISI 409, zawierającą średnio 11% Cr i 0,5% Ti (Tabela 4.1). Stal tą stosuje się głównie w przemyśle motoryzacyjnym i maszynowym. Zaletami stali są: możliwość pracy w podwyższonych temperaturach i podatność do tłoczenia. Stal 1.4512 nie jest odporna na korozję chemiczną^{*} [136], dlatego w aplikacjach przemysłowych jest powlekana powłokami ogniowymi.

Tabela 4.1. Skład chemiczny stali X2CrTi12 [136]

Norma	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ti	Ni	Ν
EN 10088-2	≤ 0,03	≤ 1,0	≤1,0	≤0,040	≤ 0,015	10,5 - 12,5	≤ 0,65	-	≤ 0,05

Użyta stal posiadała zrekrystalizowaną strukturą, poliedrycznych ziaren o średnim rozmiarze 33 µm (Rys. 4.1).



Rys. 4.1. Mikrostruktura stali X2CrTi12: a) 700x, b) 1000x, Traw, Nital [137] - 20s

Dostępne komercyjnie arkusze stalowych blach (wymiary: 210×97×1,5 mm) z stali X2CrTi12 na powierzchni posiadały zatarcia i rysy po walcowaniu. Mając na uwadze, że topografia powierzchni podłoża bywa odwzorowana przez osadzone na nim cienkie powłoki PVD, powierzchnie podłoży przed osadzeniem powłok należało odpowiednio przygotować. Z arkuszy za pomocą lasera wycięto próbki o wymiarach 12×12 mm i 12×35 mm, których powierzchnie były obustronnie szlifowane na papierach ściernych o gradacji: 50, 100, 200, 500, 1000 i 2000. Następnie wykonano polerowanie powierzchni z zastosowaniem diamentowej pasty polerskiej o rozmiarach drobin polerskich 3 µm i 1 µm. Widok ogólny próbki-podłoża w stanie przed i po obróbce powierzchni przedstawiono na rysunku 4.2.

^{*} Korozja chemiczna – proces chemicznego utleniania metali w suchych gazach oraz w cieczach niebędących elektrolitami [1].



Rys. 4.2. *Widok ogólny podłoża z stali X2CrTi12: a) stan technologiczny, b) stan po zastosowaniu obróbki powierzchniowej*

Zastosowane zabiegi obróbki powierzchni stali spowodowały zmniejszenie jej chropowatości. Oceny profilu powierzchni dokonano na podstawie parametru R_a – średniego arytmetycznego odchylenia od linii średniej. Jako główne kryterium odpowiedniego przygotowania przyjęto uzyskanie po zabiegach polerowania parametru $R_a < 0.03 \mu m$.

Ze względu na dużą różnicę w chropowatości powierzchni stalowych próbek przed i po obróbce do wyznaczenia parametru chropowatości zastosowano dwie metody. Powierzchnię przed obróbką badano z użyciem profilometru stykowego Hommel Tester T-1000, a powierzchnię po obróbce z użyciem mikroskopu sił atomowych.

Średni wskaźnik chropowatości R_a dla powierzchni stali w stanie technologicznym wynosił 0,2 µm (profilometr stykowy Hommel Tester T-1000) [138]. Badanie profilu powierzchni profilometrem stykowym polega na przesuwie ramienia pomiarowego wzdłuż badanej powierzchni i rejestracji zmiany położenia igły w osi pionowej (Rys. 4.3a). Pomiary profilu przeprowadzono w trzech różnych kierunkach: wzdłuż i prostopadle do kierunku walcowania blach oraz w kierunku 45° w stosunku do niego. Przykładowy profil powierzchni wykorzystanej blachy w stanie technologicznym przedstawia Rysunek 4.4.



Rys. 4.3. Pomiar chropowatości metodą stykową: a) zasada pomiaru [139, 140], b) profilometr Hommel Tester T -1000 [141]



Rys. 4.4. *Przykładowy profil powierzchni stali X2CrTi12 w stanie technologicznym uzyskany w pomiarach*

Pomiar chropowatości powierzchni po szlifowaniu i polerowaniu przeprowadzono z użyciem mikroskopu sił atomowych (opis metody i mikroskopu – Rozdział 4.3). Pomiar chropowatości powierzchni wykonano dla pięciu wybranych próbek w trzech losowych miejscach. Przyjęty obszar skanowania wynosił 5×5 μ m (Rys. 4.5). Parametr R_a wynosił 0,002±0,001 μ m (Rys. 4.6). Według normy PN-EN ISO 1302:2004, uzyskana chropowatość klasyfikuje się w ostatniej - 14 klasie chropowatości (Tabela 4.2).



Rys. 4.5. Topografia powierzchni stali X2CrTi12 po obróbce mechanicznej: a) skan 2D, b) wizualizacja 3D c) przykładowy profil powierzchni uzyskany w pomiarach

Klasa	1	r	3	4	5	6	7	0	0	10	11
Chropowatości	1	2	5	4	5	0	/	0	9	10	11
R _a [µm]	80	40	20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,32	0,16	0,08
Klasa Chropowatości	12	13	14								
R _a [µm]	0,04	0,02	0,01								

Tabela 4.2. Klasy chropowatości [140]



Rys. 4.6. Zestawienie chropowatości powierzchni podłoża przed i po obróbce powierzchni

4.2. Wytworzenie powłok PVD

Powłoki osadzono metodą magnetronowego rozpylania w warunkach laboratoryjnych w Politechnice Łódzkiej. Materiał osadzany stanowiły stopy AlSi7 oraz AlSi11 [142]. Targety w kształcie krążków o średnicy 100 mm, wykonano metodą odlewania kokilowego (Rys. 4.7). W celu ujednorodnienia składu chemicznego stopów w całej objętości targetów (Rys. 4.8) zostały one poddane obróbce cieplnej – homogenizacji [143] (wyżarzanie ujednorodniające).



Rys. 4.7. Targety użyte do napylenia powłok PVD: a) AlSi7, b) AlSi11



Rys. 4.8. *Mikrostruktury targetów po obróbce cieplnej: a) AlSi7, b) AlSi11, traw. odczynnik Kellera* [137] – 15s

Wszystkie procesy PVD przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch magnetronów, co miało na celu zwiększenie szybkości osadzania warstw. Dla docelowych procesów osadzania powłok, na podstawie serii procesów próbnych (Załącznik nr 1) wytypowano stałe parametry, którymi były: moc magnetronów – 1,5 kW, czas osadzania – 120 min, przepływ Ar (gazu jonizującego) – 25 sccm i polaryzacja – -40V. Zgodnie z założeniami rozprawy głównymi zmiennymi osadzania były: materiał rozpylany (AlSi7 albo AlSi11) i obecność gazu reaktywnego – O₂ w komorze osadzania. Parametry przy jakich naniesiono powłoki PVD zawarto w Tabeli 4.3. W przypadku procesów z udziałem O₂, gaz reaktywny nieprzerwanie podawano od momentu ustabilizowania parametrów. Parametry stabilizowały się po około 5 minutach od rozpoczęcia osadzania. Autor w pracy posługuje się jednostką sccm. Jednostka ta, to standardowy centymetr sześcienny i jest jedną z głównych jednostek przepływu gazu. Dla lepszego zobrazowania dokonano przeliczeń na inne jednostki, co przedstawiono w tabeli 4.4.

	Drážnia			Para	metry osadzania			
Materiał rozpylany	resztkowa [Pa]	Przepływ Ar [sccm]	Ciśnienie Ar / Ar + O ₂ [Pa]	Przepływ O2 [sccm]	Polaryzacja [V imp]	Prąd polaryzacji [mA]	Moc i napięcie magnetronów	Czas [min]
AlSi7 (AlSi7)	$3,07 \times 10^{-3}$	25	0,353	-	-40	140	1,5 kW, 2,19 A, odb. 0,57 kW 1,5 kW, 4,39 A, odb. 0,27 kW	120
AlSi7 (AlSi7/O)	3,06 × 10 ⁻³	25	0,354	15	-40	140	1,5 kW, 2,12 A, odb. 0,58 kW 1,5 kW, 4,4 A, odb.0,28 kW	120
AlSi11 (AlSi11)	3,05 × 10 ⁻³	25	0,342	-	-40	140	1,5 kW, 2,42 A, odb. 0,68 kW 1,5 kW, 4,26 A, odb,0,21 kW	120
AlSi11 (AlSi11/O)	3,07 × 10 ⁻³	25	0,299	15	-40	140	1,5 kW, 2,29 A, odb. 0,69 kW 1,5 kW, 4,36 A, odb. 0,19 kW	120

Tabela 4.3. Główne parametry osadzania powłok PVD

Tabela 4.4. Jednostka sccm na tle innych jednostek przepływu gazu

Jednostka	sccm	$\frac{Pa \times m^3}{s}$	$\frac{mbar \times l}{s}$	$\frac{Torr \times l}{s}$	$\frac{atm \times cm^3}{s}$	$\frac{Mol}{s}$
	1	$1,69 \times 10^{-3}$	$1,69 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-2}$	$7,45 \times 10^{-7}$
	15	$2,535 \times 10^{-2}$	0,2535	0,1905	0,2505	$1,1175 \times 10^{-5}$
	25	$4,225 \times 10^{-2}$	0,4225	0,3175	0,4175	$1,8625 \times 10^{-5}$

Jako moment rozpoczęcia napylania przyjęto osiągnięcie przez pompę dyfuzyjną próżni resztkowej w komorze osadzania na poziomie 0,003 Pa. Zastosowanie takiej procedury, pozwoliło na uzyskanie zbliżonych ciśnień podczas osadzania powłok (Rys. 4.9).



Rys. 4.9. Ustabilizowane wartości ciśnienia dla procesów napylania powłok PVD

Przygotowane obróbką mechaniczną podłoża ze stali X2CrTi12 (1.4512), były czyszczone w myjce ultradźwiękowej przez 15 min. – tzw. oczyszczenie zgrubne, mające na celu usunięcie znajdujących się na powierzchni tłuszczów, bądź innych zanieczyszczeń. Po umieszczeniu podłoży w komorze, standardowo, przed procesem osadzania powłok, przeprowadzono czyszczenie jonowe powierzchni (Tabela 4.5), którego zadaniem było dokładne oczyszczenie powierzchni i jej aktywowanie.

Proces	Przepływ Ar [sccm]	Ciśnienie Ar [Pa]	Prąd max. [mA]	Czas [min]
AlSi7	25	1,18	250	21
AlSi7/O	25	1,21	180	27
AlSi11	25	1,32	300	27
AlSi11/O	25	1,18	200	20

Tabela 4.5. Parametry jonowego czyszczenia powierzchni

W przypadku magnetronowego rozpylania prędkość osadzania powłok zależy od odległości pomiędzy targetem a powierzchnią próbki. Zmniejszenie odległości powoduje, że powłoka osadza się szybciej, ale istnieje duże ryzyko uzyskania falistej powierzchni powłoki. Zwiększenie odległości pomiędzy targetem a powierzchnią napylaną, skutkuje uzyskaniem cieńszej warstwy, ale bardziej płaskiej. W praktyce laboratoryjnej przyjmuje się, że odległość powierzchni napylanej od targetu, powinna być równa średnicy targetu. W planowaniu procesów odniesiono się do tej zasady i próbki zamontowano na obrotowym bębnie w odległości ok. 100 mm od targetów (Rys. 4.10). Zastosowana prędkość obrotu bębna podczas napylania powłok wynosiła 25 obr/min.



Rys. 4.10. Urządzenie wraz z oprzyrządowaniem zastosowane do wytworzenia powłok: a) wygląd stanowiska, b) bęben wraz z zamontowanymi próbkami, c) wnętrze komory

W wyniku wykonanych procesów osadzania uzyskano materiał badawczy w postaci 64 próbek (16 szt. na proces). Makroskopowe oględziny powierzchni powłok wykazały delikatne przyciemnienie w stosunku do początkowej powierzchni podłoży, wynikające z naniesienia powłok. Między powłokami pochodzącymi z różnym procesów nie zauważono różnic (Rys. 4.11).



Rys. 4.11. Próbki badawcze ze stali X2CrTi12 z naniesionymi powłokami: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

4.3. Metodyka pomiaru morfologii powierzchni powłok

Powierzchnię naniesionych powłok zobrazowano przy użyciu w mikroskopu sił atomowych (AFM – ang. atomic force microscope) pracującego w trybie tappingu [144, 145, 146]. Pomiar technikami AFM polega na przesuwaniu sondy pomiarowej wzdłuż badanej powierzchni. W wyniku oddziaływania sił pomiędzy atomami ostrza sondy a atomami podłoża następuje ugięcie dźwigni sondy, co skutkuje zmianą wartości na fotodetektorze i rejestracją profilu podłoża. W zależności od tego czy igła ma ciągły i bezpośredni kontakt z powierzchnią próbki, wyróżniamy podstawowe tryby pracy: kontaktowy i bezkontaktowy (Rys. 4.12).

Tryb tapping jest połączeniem trybu kontaktowego i bezkontaktowego, sprowadza się do bardzo lekkiego dotykania próbki, przez oscylującą sondę badawczą (Rys. 4.13). Wykorzystanie pomiaru przesunięcia fazowego oscylującej sondy umożliwia rejestrację własności badanych materiałów takich jak: wiskoelastyczność, magnetyzm czy własności elektryczne. Obrazowanie w trybie tapping przy wykorzystaniu skanowania głównego sprowadza się do trzech typów danych:

- Height mapowanie wysokości elementów powierzchni.
- Amplitude (Deflection Error) błąd sygnału rejestratora, kanał ułatwia analizowanie topografii.
- Phase różnicowanie faz materiałowych na powierzchni.



Rys. 4.12. Zobrazowanie krzywej siła-odległość atomowa wykorzystywanej w technikach AFM [147]



Rys. 4.13. Uproszczona zasada działania mikroskopu AFM [147]

Powłoki PVD charakteryzują się znaczącą twardością, ze względu na to w badaniach wykorzystano sondę "twardą" – RTESPA-300 (Rys. 4.13a). Sonda RTESPA-300 charakteryzuje się dużą stałą sprężystości i wysokiej częstotliwości drganiami własnymi (300-400 KHz). Badania wykonano z użyciem mikroskopu Veeco Multimode VIII (Rys. 4.14b).



Rys. 4.14. AFM: a) wspornik sondy RTESPA-300 wraz z końcówką pomiarową [148], b) mikroskop Veeco Multimode VIII

4.3.1. Metodyka stereologicznej analizy obrazów AFM

Jedną z zalet mikroskopu sił atomowych jest uzyskanie obrazów o dużej rozdzielczości. Zauważono, że topografia powierzchni powłok składała się z wyraźnie oddzielonych od siebie segmentów. Mając to na uwadze, wyznaczono stereologiczny parametr P_L. P_L to liczba punktów przecięć na 1mm długości siecznych. W badaniach przyjęto odcinki pomiarowe (sieczne) równe 3 μ m, w losowej orientacji. Przykładowa sieczna przestawiona jest na rysunku 4.15c. Na podstawie parametru P_L wyznaczono również parametr S_V, który określa pole [149].



Rys. 4.15. Metoda siecznych: a) układ poziomy, b) układ ukośny [150], c) przykładowa sieczna pomiarowa

Wykorzystując zależności stereologiczne na podstawie parametru P_L i w oparciu o "Stereologię Materiałów" (Jerzy Ryś) [149], określono średni rozmiar elementów występujących na powierzchni powłok.

4.4. Metodyka badań powłok technikami rentgenowskimi

4.4.1. Metodyka rentgenowskiej analizy strukturalnej

Badania rentgenowskie powłok wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Panalytical Empyrean (Rys. 4.16). Mając na uwadze, że materiałem badawczym były cienkie powłoki aluminiowe na podłożu stalowym, jako źródło promieniowania rentgenowskiego wybrano lampę miedzianą [151]. Długość fali promieniowania charakterystycznego miedzianej lamy rentgenowskiej wynosiła K_{α 1} = 1,54433Å. Każda z powłok mierzona była przy natężeniu prądu w obwodzie lampy 30 mA i napięciu zasilającym 40 kV. Linie dyfrakcyjne rejestrowane były w zakresie kątów 2 θ od 30° do 140°, co 0,05°. Analizy uzyskanych wyników dokonano z wykorzystaniem oprogramowania HightScore Plus.



Rys. 4.16. Dyfraktometr rentgenowski EMPYREAN firmy Panalytical [152]

Analiza strukturalna metodą rentgenowską polega na uzyskaniu zjawiska dyfrakcji na materiale krystalicznym. Warunek dyfrakcji określa prawo Bragga (Rys. 4.17), według którego kąt ugięcia promieni rentgenowskich 20 związany jest ze stałą sieci krystalicznej d_{hkl} oraz długością fali rentgenowskiej λ , zależnością [16]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \tag{10}$$

gdzie: n - rząd refleksu,

 λ – długość promieniowanie monochromatycznego [Å], d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa w rodzinie płaszczyzn sieciowych (hkl) [Å], 2θ – kąt dyfrakcji [°],



Rys. 4.17. Graficzna prezentacja prawa Bragga [153]

Przy znanych odległościach międzypłaszczyznowych i długości fali, prawo Bragga określa kąt pod jakim musi padać fala, aby nastąpiło jej wzmocnienie. Oznacza to, że dla promieni rentgenowskich padających na kryształ wzmocnienie promieniowania ugiętego występuje

dla charakterystycznych kątów. W oparciu o wyznaczone kąty ugięte i wzorcowe bazy dyfraktometryczne (Załącznik nr 2) wykonano identyfikację fazową powłok oraz podłoża. Przykładowy dyfraktogram przedstawiono na rysunku 4.18.



Rys. 4.18. Dyfraktogram stali X2CrTi12

Pomiar dyfraktometryczny powłok wykonano w klasycznej symetrycznej geometrii Bragga-Brentano (Rys. 4.19). Powłoki uzyskane w procesach próbnych miały grubość około 5 µm, dlatego dla finalnych powłok wykonano również asymetryczny pomiar w geometrii stałego kąta padania - GIXRD, miało to na celu ograniczenie wpływu podłoża na wynik pomiaru. Zastosowany stały kąt padania (Tabela 4.6) oszacowano na podstawie wzoru na efektywną głębokość penetracji promieni rentgenowskich [16]:

$$x = -\ln\left(1 - G_X\right) \left[\rho \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin\left(2\theta - \alpha\right)}\right)\right]^{-1}$$
(11)

gdzie: $2\theta - kqt dyfrakcji [°],$

- α kąt padania promieniowania [°],
- x głębokość pomiaru [µm],
- $\rho gestość materiału \left[\frac{g}{cm^3}\right]$
- $\frac{\mu}{a}$ masowy współczynnik absorbcji i gęstości materiału [$\frac{cm^2}{a}$],
- G_x współczynnik określający umowną część natężenia rejestrowanej wiązki.

Kąt padania	G _x	0,63	0,75	0,8	0,9	0,95	0,99
1°	x [µm]	1,35	1,89	2,19	3,14	4,08	6,27
2°	x [µm]	2,65	3,69	4,29	6,13	7,89	12,26
3°	x [µm]	3,88	5,42	6,29	9,00	11,71	17,99

Tabela 4.6 Efektywna głębokość penetracji promieniowania rentgenowskiego

W pracy przyjęto wartość współczynnika $G_x=0,95$, dlatego na podstawie przeprowadzonych wyliczeń na efektywną głębokość penetracji promieniowania rentgenowskiego jako stały kąt padania w metodzie GIXRD zastosowano 1°.



Rys. 4.19. Schemat pomiarów rentgenowskich w geometrii: a) XRD, b) GIXRD [16]

4.4.2. Metodyka rentgenowskiej analizy tekstury

Wyniki badania topografii powierzchni uzyskane z użyciem mikroskopu sił atomowych oraz pewne odstępstwa natężenia uzyskanych refleksów dyfrakcyjnych w stosunku do wzorców (Rys. 4.19), sugerowały występowanie w powłokach tekstury [154]. Analiza tekstury polega na wykazaniu uprzywilejowanych wskaźników orientacji krystalitów, wraz z ich graficzną interpretacją w postaci figur biegunowych. Ujawnienie rejestracji tekstury i ewentualnych figur biegunowych powłok dokonano dla trzech głównych płaszczyzn pochodzących od aluminium: (111), (020) i (022). W pomiarach figur biegunowych użyto stereograficznej projekcji Schimdt'a.



Rys. 4.20. Analiza tekstury: a) przykład odstępstwa uzyskanego refleksu dyfrakcyjnego od wzorca w stali X2CrTi12 w stanie technologicznym, b) zasada projekcji stereograficznej [155], c) figury biegunowe w stali X2CrTi12 w stanie technologicznym

4.4.3. Metodyka wyznaczenia wielkości krystalitów - zależność Scherrera

Analiza dyfrakcji rentgenowskich pozwala na określenie wielkości krystalitów w materiałach. Krystalitem nazywamy obszar, który koherentnie rozprasza promieniowanie rentgenowskie. Krystalitów nie należy mylić z kryształami, gdyż otoczony jest przypadkowymi powierzchniami i powstaje podczas formowania kryształów w warunkach braku samoistnego wzrostu ścian. Wielkość krystalitów nie należy również porównywać do wielkości ziarna, gdyż ziarna najczęściej zbudowane są z domen krystalicznych. Wielkość krystalitów wyznaczono poprzez dopasowanie profilu teoretycznego do zarejestrowanej linii dyfrakcyjnej wykorzystując wzór Scherrera [156], który określa zależność pomiędzy wielkością krystalitów a poszerzeniem profilu linii dyfrakcyjnych:

$$B_K(FWHM) = \frac{K\lambda}{D_{hkl}cos\theta}$$
(12)

gdzie: B_K(FWHM) – szerokość połówkowa [rad],

K – stała związana z kształtem, λ – długość promieniowania monochromatycznego [Å], D_{hkl} – wielkość krystalitów [Å], Θ – kąt Bragga [°].

4.4.4. Metodyka pomiarów reflektometrycznych

Technika pomiaru reflektometrycznego (XRR) polega na zmierzeniu kątowej zależności natężenia monochromatycznej wiązki rentgenowskiej odbitej od powierzchni próbki. Przy małych kątach padania ($<0,5^{\circ}$) płasko-równoległej wiązki, promieniowanie nie wnika w powierzchnię badanego materiału a ulega całkowitemu odbiciu. Powyżej kąta granicznego θ_c (Rys. 4.21) promieniowanie zaczyna wnikać w materiał i rejestrowany jest spadek natężenia. Wartość kąta granicznego jest miarą chropowatości powłok.



Rys. 4.21. Przykładowe widomo XRR [157]

4.5. Metodyka badań mikroskopowych

Do badań mikroskopowych wykorzystano mikroskopię skaningowa i świetlna, które są w inżynierii materiałowej jednymi z podstawowych narzędzi do obserwacji powierzchni bądź zgładów metalograficznych. W pracy wykorzystano kilka mikroskopów (Rys. 4.22):

- mikroskop optyczny Olympus GX41 (obiektywy: 100x, 200x, 500x, 1000x),
- mikroskop cyfrowy VHX-7000 firmy KEYENCE (max. cyfrowe pow. 6000x),
- skaningowy mikroskop elektronowy JSM-6610 LV firmy JEOL,
- skaningowy mikroskop elektronowy Phenom World.

Mikroskopia posłużyła m.in. do dokumentacji grubości powłok (Rys. 4.23) i rozmieszczenia ich składników chemicznych (Rys. 4.24). Skład chemiczny powłok w mikroobszarach oraz w formie map określono z wykorzystaniem detektora EDS w skaningowym mikroskopie elektronowym [158]. Mikroskopy wykorzystano również do obserwacji próbek po różnych badaniach – adhezja, tribologia itp.

Na potrzeby badań mikroskopowych wykonano zgłady metalograficzne z przekrojów poprzecznych powłok. Do obserwacji mikroskopowych oraz analizy chemicznej przekroje nie były trawione. Analizy chemiczne polegały na wykonaniu map rozkładu pierwiastków powierzchni oraz ich widm EDS.



Rys. 4.22. Mikroskop: a) optyczny GX41, b) skaningowy mikroskop elektronowy JSM-6610 LV, c) cyfrowy VHX-7000



Rys. 4.23. Przekrój poprzeczny przykładowej powłoki uzyskanej w procesach próbnych, SEM



Rys. 4.24. Przykład rozkładu pierwiastków dla jednej z próbnych powłok: a) obszar analizy, b) Al, c) Fe, d) Cr, e) Si, f) widmo EDS

4.6. Metodyka badań adhezji i twardości powłok

Adhezję i twardość powłok zbadano z wykorzystaniem wielofunkcyjnej platformy badawczej firmy CSM Instruments umożliwiająca pomiary nanoindentacji (NHT²) i próby odporności na zarysowanie (micro-scratch test). Scratch test (Rys. 4.25) to badanie polegające na wykonaniu rysy na powierzchni powłoki diamentowym wgłębnikiem Rockwella (Ø 100 μm) z wzrastającym liniowo obciążeniem [159]. Na podstawie testów próbnych dobrano tak parametry, by nie przekroczyć grubości powłoki. Przeprowadzono po

3 pomiary na każdej z powłok w których zastosowano siłę normalną z przyrostem liniowym od 30mN do 5N. Długość rysy wynosiła 1mm.



Rys. 4.25. *Próba odporności na zarysowanie: a) schemat próby* [160], *b) przykładowy wynik pomiarowy uzyskany na dedykowanym urządzeniu* [161]

Na podstawie uzyskanych wyników określono charakter rysy i występujące na niej pęknięcia (Rys. 4.26). Pęknięcia sklasyfikowano w zestawieniu z siłą krytyczną dla której pęknięcie danego typu zaczynało być widoczne.



Rys. 4.26. *Klasyfikacja pęknięć uzyskanych podczas próby scratch: a) pęknięcia kątowe, b) pęknięcia równoległe, c) pęknięcia poprzeczne półkoliste, d) odprysk powłoki, e) łuszczenie powłoki, f) przebicie powłoki [162]*

Pomiar nanoindentacji polega na wprowadzeniu sondy badawczej - wgłębnik Olivera & Pharra (Rys. 4.27), prostopadle do powierzchni badanego materiału z jednoczesnym pomiarem zależności między przyłożoną siłą a przesunięciem wgłębnika [163, 164]. Uzyskana krzywa pozwala na wyznaczenie parametrów nanomechanicznych, takich jak moduł Younga, twardość instrumentalna. Na każdej powłoce wykonano po 4 pomiary z obciążeniem 50 mN.



Rys. 4.27. Nanoindentacja: a) krzywa wgłębnikowania w podłoże X2CrTi12, b) charakterystyczne odciski metody Olivera & Pharra uzyskane na podłożu X2CrTi12

Główną jednostką twardości instrumentalnej jest MPa, ale oprogramowanie automatycznie przeliczyło uzyskane wyniki na jednostki Vickersa. Analiza krzywej obciążenia pozwala również na odczytanie energii odkształcenia plastycznego i sprężystego na podstawie powierzchni pola pod krzywymi obciążania i odciążania (Rys. 4.28).



Rys. 4.28. Energia deformacji powierzchni podczas nanoindentacji [161]

4.7. Metodyka badań tribologicznych

4.7.1. Metodyka badań tribotesterem T-01M – typ trzpień:tarcza

Tester T-01M (Rys. 4.29) przeznaczony jest do oceny właściwości tribologicznych materiałów. Badanie polega na określeniu odporności na zużycie danego materiału z innym skojarzeniem materiałowym poprzez ruch ślizgowy [165, 166, 167]. Dobór odpowiednich parametrów badania polega na wyborze: materiału skojarzonego (przeciw próbka), prędkości poślizgu (moment obrotowy tarczy) i nacisku powierzchniowego (obciążenie normalne badanej próbki).



Rys. 4.29. Tribotester T-01M: a) wygląd stanowiska, b) układ z zamontowaną próbką

W badaniu odporności na ścieranie powłok jako przeciw próbkę wykorzystano tarczę z stali 1.3505 (100Cr6). Specyfikacja urządzenia pozwala na badanie materiału trzpienia o średnicy 3 mm, dlatego z próbek z naniesioną powłoką wycięto kwadraty o boku 3 mm. Wycięty w taki sposób materiał badawczy został przyklejony do końcówki trzpienia, mocnym termoodpornym klejem – Technicall Silicate. Środowiskiem próby tribologicznej było tarcie technicznie suche w temperaturze otoczenia (21°C). Badanie przeprowadzono z obciążeniem normalnym 1 kG (9,8 N) i prędkością poślizgu 1 obr/s. Każde badanie trwało 5 minut, w których rejestrowano m.in. głębokość starcia, poprzez zmianę odległości czujnika, względem początku badania.

W oparciu o grubość powłok i uzyskane dane w eksperymencie określono szybkość ścierania powłoki w zastosowanym skojarzeniu materiałowym:

$$V_{\text{ścierania}} = \frac{d}{t} \tag{13}$$

gdzie: *d – grubość powłoki [µm]*,

t – czas potrzebny do starcia powłoki [s].

4.7.2. Metodyka badań kulotesterem

Kulotester (Rys. 4.30) to urządzenie, które pozwala przeprowadzać próby wytarcia powierzchni przez obracającą się kulkę. W badaniach wykorzystano ulepszoną cieplnie kulkę łożyskową z stali 1.3505 (100Cr6) o średnicy 15 mm. Testy przeprowadzono dla trzech różnych czasów wycierania: 1, 2 i 4 minut, a następnie określono głębokość wytarcia powłok (wysokość półsfery). Środowisko próby wytarcia było tarcie technicznie suche w temperaturze otoczenia (21°C). Na podstawie masy kulki (13,78 g) i kąta nachylenia próbki względem podłoża (65°) obliczono, że siła normalna kulki na powierzchnię powłoki wynosiła 50 mN. Prędkość obrotu kulki ustawiono na 5 obr/s.



Rys. 4.30. Kulotester: a) stanowisko badawcze, b) schemat przebiegu próby [168], c) przykładowe wytarcie, d) wizualizacja sposobu wyznaczenia głębokości wytarcia

Uzyskane wytarcie na powierzchni jest czaszą kuli (Rys. 4.30d), zatem poprzez pomiar promienia wytarcia (x) określono głębokość wytarcia (z):

$$\mathbf{z} = R - \sqrt{R^2 - x^2} \tag{14}$$

gdzie: R – promień kulki [µm],

x – promień wytarcia [µm],

z - głębokość wytarcia [µm].

4.8. Metodyka badań odporności termicznej

4.8.1. Metodyka badań odporności powłok na szoki termiczne

Badanie odporności na szoki termiczne przeprowadzono na urządzeniu, w którym próbka z powłoką była bardzo szybko nagrzewana a następnie bardzo szybo chłodzona w wodzie do temperatury otoczenia (Rys. 4.31). Powłoki nagrzewano z wykorzystaniem piecyka oporowego do temperatur 480°C i 600°C. Rejestrację temperatur przeprowadzono z wykorzystaniem pirometru, który został skalibrowany za pomocą termopary na podstawie doboru współczynnika emisyjności Al. Rejestracja odczytu temperatury charakteryzowała się niepewnością wynoszącą ± 10 °C. Eksperyment polegał na nagrzaniu

i schłodzeniu próbek w 250 cyklach a następnie ocenę stanu powłok na przekroju poprzecznym i obserwacji makroskopowej powierzchni [45]. Na powierzchni wykonano dodatkowo skany mikroskopem sił atomowych (obszar 5x5 μm), w celu wyznaczenia chropowatości powierzchni powłok po szok teście. Uzyskane wyniki zestawiono z chropowatością wyjściową. Powierzchnia powłok po szok teście w przypadku badań z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych, została oczyszczona w myjce ultradźwiękowej.



Rys. 4.31. *Schemat rejestru temperatury w eksperymencie odporności powłok na szoki termiczne*

Dobór temperatur testu przeprowadzono w oparciu o układ równowagi Al-Si (Rys. 4.32). Stopy Al-Si znane są z słabej rozszerzalności cieplnej, dlatego, eksperyment miał sprawdzić odporność powłok na szok termiczny w podwyższonej temperaturze, w której występuje tylko roztwór stały (480°C). Temperatura 600°C została wytypowana ze względu na to, że dla zastosowanych stopów Al-Si układ równowagi wskazuje obecność mieszaniny roztworu stałego i ciekłego (AlSi7) bądź tylko roztworu ciekłego (AlSi11). Niemniej jednak zastosowana bardzo szybka kinetyka grzania (Rys. 4.33), nie miała powodować zmiany stanu skupienia powłoki z stałego na ciekły. Czas grzania materiału badawczego do temperatury 480°C trwał 11 s, natomiast do 600°C 12 s.



Rys. 4.32. Wykres równowagi stopu Al-Si [7]



Rys. 4.33. *Kinetyka pojedynczego cyklu grzania próbek uzyskana na podstawie pomiarów pirometrem: a)* 480°C, *b)* 600°C

4.8.2. Metodyka badań trwałości powłok w warunkach podwyższonej temperatury

Badania związane z oceną odporności powłok na długotrwałe działanie temperatury przeprowadzono w temperaturach podobnych jak w przypadku eksperymentu odporności powłok na szok testy: 480°C i 600°C [169]. Próbki umieszczono w komorze pieca na 1 h po osiągnięciu w nim docelowej temperatury, a następnie chłodzono na powietrzu z wykorzystaniem infrastruktury stanowiska obróbczego (dmuchawa). Stanowisko obróbki cieplnej wraz z piecami przedstawiono na rysunku 4.34. Ocenę odporności określono poprzez wykonanie zgładów metalograficznych i obserwacji powłok na przekroju poprzecznym i analizę składu chemicznego z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego.



Rys. 4.34. Stanowisko badawcze wykorzystane do określenia odporności powłok na wygrzewanie w podwyższonej temperaturze

4.9. Metodyka badań odporności powłok na udary mechaniczne (piaskowanie)

Ocena odporności powłok na udary mechaniczne przeprowadzono z wykorzystaniem piaskarki SandBlast RL7FV (Rys. 4.35). Próbki badawcze z powłokami zamocowano w imadełku w odległości 6 cm od dyszy i poddano piaskowaniu przez 10 i 20 sekund. Wszystkie próby przeprowadzono w tych samych warunkach, w którym medium piaskującym był czysty Al₂O₃ o gradacji 100 µm. Zastosowane ciśnienie robocze wynosiło 3 bar. Przyjmując, że wyrzucany piasek z dyszy o Ø 2,4 mm to ciągła struga, wyliczono, że medium poruszało się z prędkością 0,22 $\frac{m}{s}$.

Ocenę odporności powłok na udary mechaniczne określono poprzez obserwację powierzchni przy wykorzystaniu stereoskopu. Finalna ocena polegała na obserwacji zgładów metalograficznych z przekrojów poprzecznych powłok w obszarze bezpośrednio pod strugą piasku.



Rys. 4.35. Piaskarka Sandblast RL7FV [170]

5. Wyniki badań

5.1. Skład chemiczny wytworzonych powłok

Skład chemiczny powłok określono z wykorzystaniem analizy EDS. Mimo, że szacowanie stężenia tlenu z zastosowaniem tej metody jest obarczone dużą niepewnością to jednak dokonano również jego określenia w celach porównawczych.

5.1.1. Skład chemiczny z powierzchni powłok

Analiza składu chemicznego z powierzchni powłok (z obszaru około 400 μ m²) wykazała głównie obecność pierwiastków wchodzących w skład rozpylanych targetów (Al i Si). Oszacowana na podstawie parametrów pomiaru EDS głębokość wzbudzenia materiału powłoki wynosiła około 1 μ m. Ponieważ w analizie wykonanej na powierzchni powłoki nie występowały pierwiastki wchodzące w skład podłoża, np. Fe, już na tym etapie badań wywnioskować można było, że uzyskane powłoki posiadają grubości większe niż 1 μ m.

Widma EDS przedstawione na rysunku 5.1 poza Al i Si posiadały dodatkowo linię od tlenu, również w przypadku powłok wytworzonych bez jego udziału. Natężenie linii tlenu było jednak relatywnie mniejsze niż w przypadku powłok osadzonych przy jego udziale. Efekt ten wynika najprawdopodobniej z dużej podatności aluminium do łączenia się z tlenem i powstaniu na powłokach warstwy pasywnej



Rys. 5.1. Widma EDS powierzchni powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

Na widmach EDS powłok wytworzonych w procesach, w których zastosowano jako gaz reaktywny tlen, linie od tlenu miały większe natężenie. W przeliczeniu na stężenia procentowe, powłoki wytworzone w obecności gazu reaktywnego zawierały 4,6-7,6× więcej % at. tlenu niż ich odpowiedniki wytworzone bez obecności tlenu (Tab. 5.1). Przy założeniu, że cały tlen stwierdzony w analizach z powierzchni powłok AlSi7 i AlSi11 wynikał z powstania warstwy pasywnej i że taki sam jest skład warstwy pasywnej na powłokach

AlSi7/O i AlSi11/O to należałoby przyjąć, że pozostała część tlenu 7,6-13 % at. znajduje się wewnątrz powłoki.

Dowloba		% wag.		% at.			
Powioka	Al	Si	0	Al	Si	0	
AlSi7	94,1	4,7	1,2	93,5	4,5	2	
AlSi7/O	86,5	4	9,5	81,4	3,5	15,1	
AlSi11	89,1	9	1,2	89,3	8,6	2,1	
AlSi11/O	85,7	8,3	6	82,6	7,8	9,7	

Tabela 5.1. Skład chemiczny powłok - EDX z powierzchni

Stężenia Si stwierdzone w powłokach były mniejsze niż stężenia Si w rozpylanych targetach. Wynika to z faktu, że Al rozpyla się dwa razy szybciej niż Si [171]. Stężenia Si oraz Al w powłokach wytworzonych w obecności tlenu były mniejsze w porównaniu do tychże w powłokach AlSi7 i AlSi11. Jednakże, po przeliczeniu składów chemiczny z wykluczeniem z nich tlenu stężenia Si i Al są bardzo podobne jak w powłokach AlSi7 i AlSi11. W powłoce AlSi7/O uzyskano zawartość Si na poziomie 4,8 % wag, natomiast w powłoce AlSi7/O na poziomie 4,4 % wag. Analogia występuje również w przypadku powłok AlSi11, gdzie dla podstawowego wariantu powłoki zawartość Si wynosi 9,8 % wag, a dla powłoki AlSi11/O wynosi 8,8 % wag. Wizualizację graficzną wyników analiz EDS z powierzchni powłok, bez uwzględnienia tlenu w powłokach, przedstawiono na rysunku 5.2. Zmniejszone stężenie krzemu względem zakładanego poziomu (jak w targetach) wynosiło średnio ok. 2 % wag. dla wszystkich powłok.



Rys. 5.2. Skład chemiczny z powierzchni powłok bez uwzględniania zawartości tlenu

5.1.2. Skład chemiczny z przekrojów poprzecznych powłok

Na przekrojach poprzecznych powłok, wykonano również analizy składu chemicznego EDS. Badanie przeprowadzono według schematu zaprezentowanego na rysunku 5.3, czyli dla każdej z powłok wykonano po dwie analizy punktowe (1, 2) i jedną analizę linową obejmującą część powłoki i podłoża (granicę powłoka/podłoże).



Rys. 5.3. Sekwencja pomiarowa liniowych i punktowych analiz EDS na powłokach

Wyniki z analiz punktowych są zbliżone do tych uzyskanych z analiz z powierzchni powłok. Widma EDX (Rys. 5.4) wskazały na obecność w powłokach pierwiastków wchodzących w skład targetów, czyli Al i Si, a także potwierdziły większe stężenie tlenu w powłokach osadzonych przy jego udziale. Obecność tlenu w przypadku powłok w standardowej konfiguracji (wytworzone bez gazu reaktywnego) tłumaczyć można utlenieniem powierzchni zgładów metalograficznych z przekrojów poprzecznych powłok.



Rys. 5.4. Widma EDS z przekrojów poprzecznych powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

Składy chemiczne powłok określone na ich przekroju poprzecznym (Tab. 5.2) były bardzo zbliżone do tych uzyskanych z powierzchni, czyli % zawartość Si w powłoce była mniejsza od zawartości Si w targecie oraz w przypadku powłok wytworzonych przy udziale O jako gazu reaktywnego jego zawartość była znacząco większa.

Dowilatio		% wag.		% at.				
Powioka	Al	Si	0	Al	Si	0		
AlSi7	91,7	4,6	3,7	89,6	4,3	6,1		
AlSi7/O	78,3	3,6	18,1	68,7	3,1	27,2		
AlSi11	88,2	9,1	2,7	86,9	8,6	4,5		
AlSi11/O	76,9	7,6	15,5	69,6	6,6	23,8		

Tabela 5.2. Skład chemiczny powłok – EDS z przekroju poprzecznego

Analogicznie jak w przypadku pomiarów z powierzchni, stężenia uzyskane na przekrojach poprzecznych przeliczono z pominięciem O. Wizualizację graficzną wyników analiz EDS z powierzchni powłok, bez uwzględnienia tlenu w powłokach, przedstawiono na rysunku 4.5. Wyniki wykonanych obliczeń były podobne do wyników takich obliczeń dla analiz z powierzchni powłok. W obrębie tych samych powłok - z i bez udziału gazu reaktywnego podczas wytwarzania, stężenia Si były porównywalne. Dla przykładu, stężenie Si w powłoce AlSi7 wyniosło 4,8 % wag, a w powłoce AlSi7/O 4,4 % wag. Podobnie było również w przypadku powłoki AlSi11, gdzie obliczone stężenie Si w powłoce AlSi11 wynosiło 9,4 % wag, a w powłoce AlSi11/O 9 % wag. Można więc stwierdzić, że dodatek tlenu jako gazu reaktywnego w procesie PVD nieznacznie wpłynął na rozpylanie się materiału powłokowego (targetu). Z rysunku 5.5 wynika, że obecność tlenu w komorze rozpylania spowodowała zmniejszenie stężenia Si w powłokach o 0.4 % wag. Na końcowy skład powłok wpłynęła jednak szybkość rozpylania składników mikrostruktury materiału targetu, potwierdzając, że Si rozpyla się wolniej niż Al.



Rys. 5.5. Skład chemiczny z przekroju powłok bez uwzględniania zawartości tlenu

Dodatkowo wykonane liniowe analizy EDS i mapy rozkładu pierwiastków w obszarze powłok i stalowych podłoży przedstawiono na rysunkach 5.6 - 5.9. W każdym sposobie analiz identyfikowano pierwiastki: Al, Si, Fe, Cr i O, czyli wchodzące w skład powłoki i podłoża. Liniowa analiza składu chemicznego w poprzek połączenia powłoka - podłoże potwierdziła brak obecności warstw międzymetalicznych, o czym świadczy "ostra" zmiana biegu linii stężeń Al i Fe w obszarze granicy. Zakres tej zmiany linii stężeń wygenerowanych w analizie wynosił dla wszystkich powłok około 1,2 µm. Na podstawie uzyskanych linii stężeń i map rozkładów pierwiastków uwidoczniło się zwiększone stężenie tlenu w powłokach, które osadzone zostały w obecności tego gazu. Należy zwrócić uwagę na zmiany stężenia tlenu na grubości tych powłok. Po pierwsze, jego obecność zaznaczała się w powłoce w pewnej odległości od granicy powłoka/podłoże wzrostu przesunięty jest względem granicy przejścia linii stężeń Al i Fe o ułamek µm. Po drugie, stężenie tlenu zwiększało się sukcesywnie w miarę odległości od podłoża osiągając swoje maksymalne stężenie w odległości ok. 2 µm. Przesunięcie to związane jest z tym, że tlen dostarczany był do komory roboczej urządzenia PVD dopiero po ustabilizowaniu procesu osadzania, czyli po okresie około 5 minut nastąpiło dostarczenie tlenu do komory osadzania z prędkością przepływu gazu wynoszącą 15 sccm.

Podobnych informacji dostarczyły mapy rozłożenia pierwiastków. Obszary reprezentujące pierwiastki Al (powłoka) i Fe (podłoże) były wyraźnie oddzielone, bez rozmycia, co świadczy o braku obecności warstw międzymetalicznych (faz przejściowych) i występowaniu adhezyjnego połączenia powłok z podłożem.

Widma EDS uzyskane podczas mappingu wykazały dodatkowo obecność C. Węgiel w analizach pochodził z kontaminacji, a także jako pierwiastek zawarty w stali oraz inkludzie. Ze względu na wyeliminowanie problemu zaokrąglania krawędzi próbek podczas polerowania zgładów metalograficznych, zastosowano twardy, mocno przylegający do powierzchni próbek inklud na bazie SiC.

Mimo, że zweryfikowany analizami EDS skład chemiczny powłok różnił się od składu chemicznego rozpylanych targetów, w dalszej części pracy Autor posługiwał się pierwotnym oznaczeniem próbek badawczych (AlSi7, AlSi7/O, AlSi11 i AlSi11/O).



Rys. 5.6. Rozkład pierwiastków wzdłuż połączenia powłoka – podłoże w powłoce AlSi7





Rys. 5.8. Rozkład pierwiastków wzdłuż połączenia powłoka – podłoże w powłoce AlSi11



5.2. Skład fazowy, parametry sieciowe i tekstura powłok

5.2.1. Skład fazowy powłok

XRD/GXRD

Bazując na wynikach składu chemicznego powłok przeprowadzono analizę ich składu fazowego. Dyfraktogramy powłok w badaniach XRD (θ - θ) oraz GXRD (przy stałym kącie padania 1°) przedstawiono na rysunkach 5.10 - 5.13. Położenia głównych refleksów dyfrakcyjnych były zgodne z wzorcami od Al w całym zakresie kątów dyfrakcji. Ponadto, występowały bardzo słabe refleksy skojarzone z Si. W przypadku powłok wytworzonych przy udziale tlenu nie stwierdzono dodatkowych refleksów, przykładowo skojarzonych z tlenkami. Można przypuszczać, że w trakcie procesu PVD mogły utworzyć się tlenki (reakcja rozpylonych Al i Si z powłok z tlenem). Brak od nich refleksów świadczy o ich dużej dyspersji w objętości powłok.

Na podstawie dyfraktogramów określono liczbowe wartości refleksów które przedstawiono w tabelach 5.3-5.10. Jednoznacznie wynika z nich zgodność z danymi dla Al. Kryształy Si w powłokach występują w minimalnych ilościach (trudnych do oszacowania). W przypadku pomiarów w geometrii GXRD dla każdej z powłok główny refleks (101) od Si $(2\theta = 48,2^{\circ})$ zarysował się nieco silniej. W metodyce badawczej wyliczono, że promieniowanie rentgenowskie w zastosowanej konfiguracji GXRD wnika w materiał na głębokość około 4 µm. W przypadku pomiarów XRD oprócz głównego refleksu pochodzącego od Si zarejestrowane zostały inne, słabsze refleksy (100) i (002) ($2\theta = 42,5^{\circ}$ i 43,5°), a także można było z tła wyróżnić refleksy, które mogłyby być skojarzone z Fe (podłoże). Zatem pomiar XRD obejmował całą objętość powłoki. Takie różnice w ujawnianiu się refleksów świadczą o teksturze tej fazy (Si), ale nie można wykluczyć, że wynikają one również z niejednorodnego rozpylania się obszarów Si w targecie.

Wnioski z uzyskanych rentgenogramów liczbowych, są takie, że pod względem fazowym wszystkie powłoki zbudowane są w ten sam sposób, czyli składają się z fazy α-Al (Al(Si)) i niewielkich frakcji kryształów Si.



60 70 80 90 100 110 120 130 140

Θ [°]



Rys. 5.11. Dyfraktogramy powłoki AlSi7/O

	Dyfrakcja		Zidentyfikowana		Wzorz	zec	
2θ [°]	d [Å]	I [%]	faza	2θ [°]	d [Å]	I [%]	hkl
38,4927	2,33685	100,00	Al	38,469	2,33827	100,0	111
42,8131	2,11050	< 0,5	Si	42,684	2,11657	24,3	100
43,6890	2,07020	< 0,5	Si	43,561	2,07600	30,5	002
44,7188	2,02489	47,80	Al	44,716	2,02500	47,7	020
45,3834	1,99677	0,08	Fe	45,145	2,00677	100,0	011
48,3471	1,88106	< 0,5	Si	48,221	1,88569	100,0	101
62,7475	1,47958	< 0,5	Si	62,630	1,48209	14,5	102
65,0119	1,43341	28,99	Al	65,090	1,43189	28,8	022
66,0439	1,41350	< 0,5	Fe	65,755	1,41900	13,6	020
78,0802	1,22296	32,28	Al	78,220	1,22112	32,1	131
78,2605	1,22059	< 0,5	Si	78,153	1,22200	14,7	110
82,2640	1,17103	9,23	Al	82,426	1,16913	9,2	222
83,4679	1,15717	< 0,5	Si	83,365	1,15834	18,6	103
83,6824	1,15475	< 0,5	Fe	83,341	1,15861	24,3	121
98,8012	1,01451	4,55	Al	99,081	1,01240	2,0	400
111,6301	0,93118	16,10	Al	112,046	0,92890	8,0	331
116,1336	0,90766	16,00	Al	116,574	0,90550	8,0	420
136,7017	0,82876	19,01	Al	137,463	0,82660	8,0	422

Tabela 5.3. Rentgenogram liczbowy w badaniach XRD powłoki AlSi7

Tabela 5.4. Rentgenogram liczbowy w badaniach GXRD powłoki AlSi7

	Dyfrakcja		Zidentyfikowana		Wzorzec		
2θ [°]	d [Å]	I [%]	faza	2θ [°]	d [Å]	I [%]	hkl
38,5526	2,31776	100,00	Al	38,469	2,33827	100,0	111
44,8113	2,00811	71,41	Al	44,716	2,02500	47,7	020
48,2833	1,88340	7,18	Si	48,221	1,88569	100,0	101
65,1775	1,42242	39,05	Al	65,090	1,43189	28,8	022
78,2197	1,21462	41,58	Al	78,220	1,22112	32,1	131
82,4236	1,16342	6,79	Al	82,426	1,16913	9,2	222
99,0064	1,00930	9,86	Al	99,081	1,01240	2,0	400
111,8201	0,92740	17,74	Al	112,046	0,92890	8,0	331
116,3771	0,90646	2,20	Fe	116,390	0,90640	12,0	310
116,3968	0,90431	24,52	Al	116,574	0,90550	8,0	420
137,0335	0,82696	18,74	Al	137,463	0,82660	8,0	422

Tabela 5.5. Rentgenogram liczbowy w badaniach XRD powłoki AlSi7/O

	Dyfrakcja		Zidentyfikowana		Wzc	orzec	
2θ [°]	d [Å]	I [%]	faza	2θ [°]	d [Å]	I [%]	hkl
38,5124	2,33570	100,00	Al	38,469	2,33827	100,0	111
42,8395	2,10927	< 0,5	Si	42,684	2,11657	24,3	100
43,7152	2,06902	< 0,5	Si	43,561	2,07600	30,5	002
44,7367	2,02412	71,82	Al	44,716	2,02500	47,7	020
48,3729	1,88012	< 0,5	Si	48,221	1,88569	100,0	101
62,7717	1,47907	< 0,5	Si	62,630	1,48209	14,5	102
65,0230	1,43320	38,58	Al	65,090	1,43189	28,8	022

78,0859	1,22289	40,76	Al	78,220	1,22112	32,1	131
78,2824	1,22031	< 0,5	Si	78,153	1,22200	14,7	110
82,2678	1,17099	6,64	Al	82,426	1,16913	9,2	222
83,4890	1,15693	< 0,5	Si	83,365	1,15834	18,6	103
98,7962	1,01455	9,53	Al	99,081	1,01240	2,0	400
111,6165	0,93126	17,05	Al	112,046	0,92890	8,0	331
116,1163	0,90774	23,55	Al	116,574	0,90550	8,0	420
136,6616	0,82887	18,05	Al	137,463	0,82660	8,0	422

Tabela 5.6. Rentgenogram liczbowy w badaniach GXRD powłoki AlSi7/O

Dyfrakcja			Zidentyfikowana	Wzorzec			
2θ [°]	d [Å]	I [%]	faza	2θ [°]	d [Å]	I [%]	hkl
38,5331	2,33450	100,00	Al	38,469	2,33827	100,0	111
44,7850	2,02205	48,09	Al	44,716	2,02500	47,7	020
47,9518	1,89564	< 0,5	Si	48,221	1,88569	100,0	101
65,1510	1,43069	29,47	Al	65,090	1,43189	22,0	022
78,2551	1,22066	32,93	Al	78,220	1,22112	24,0	131
82,4484	1,16888	9,43	Al	82,426	1,16913	7,0	222
99,0139	1,01291	4,66	Al	99,081	1,01240	2,0	400
111,8559	0,92994	16,51	Al	112,046	0,92890	8,0	331
116,3627	0,90653	16,40	Al	116,574	0,90550	8,0	420
136,9465	0,82806	19,34	Al	137,463	0,82660	8,0	422

Tabela 5.7. Rentgenogram liczbowy w badaniach XRD powłoki AlSi11

Dyfrakcja			Zidentyfikowana	Wzorzec			
2θ [°]	d [Å]	I [%]	faza	2θ [°]	d [Å]	I [%]	hkl
38,4911	2,33695	100,00	Al	38,469	2,33827	100,0	111
42,8211	2,11013	< 0,5	Si	42,684	2,11657	24,3	100
43,6969	2,06985	< 0,5	Si	43,561	2,07600	30,5	002
44,7153	2,02504	71,83	Al	44,716	2,02500	47,7	020
48,3548	1,88078	< 0,5	Si	48,221	1,88569	100,0	101
62,7548	1,47943	< 0,5	Si	62,630	1,48209	14,5	102
65,0015	1,43362	38,57	Al	65,090	1,43189	28,8	022
78,0644	1,22317	40,73	Al	78,220	1,22112	32,1	131
78,2671	1,22051	< 0,5	Si	78,153	1,22200	14,7	110
82,2463	1,17124	6,63	Al	82,426	1,16913	9,2	222
83,4743	1,15710	< 0,5	Si	83,365	1,15834	18,6	103
98,7745	1,01472	9,52	Al	99,081	1,01240	2,0	400
111,5942	0,93138	17,03	Al	112,046	0,92890	8,0	331
116,0936	0,90786	23,52	Al	116,574	0,90550	8,0	420
136,6352	0,82895	18,02	Al	137,463	0,82660	8,0	422

Tabela 5.8. Rentgenogram	liczbowy w badaniach	GXRD powłoki AlSi11
--------------------------	----------------------	---------------------

Dyfrakcja			Zidentyfikowana	Wzorzec			
2θ [°]	d [Å]	I [%]	faza	2θ [°]	d [Å]	I [%]	hkl
38,6099	2,33003	100,00	Al	38,469	2,33827	100,0	111
44,8709	2,01838	71,41	Al	44,716	2,02500	47,7	020

48,0695	1,89128	< 0,5	Si	48,221	1,88569	100,0	101
65,2551	1,42866	39,01	Al	65,090	1,43189	28,8	022
78,3599	1,21929	41,41	Al	78,220	1,22112	32,1	131
82,5513	1,16768	6,75	Al	82,426	1,16913	9,2	222
99,0982	1,01227	9,75	Al	99,081	1,01240	2,0	400
111,9119	0,92963	17,47	Al	112,046	0,92890	8,0	331
116,1170	0,90774	1,81	Al	116,574	0,90550	8,0	420
136,6985	0,82820	18,33	Al	137,463	0,82660	8,0	422

Tabela 5.9. Rentgenogram liczbowy w badaniach XRD powłoki AlSi11/O

Dyfrakcja			Zidentyfikowana	Wzorzec			
2θ [°]	d [Å]	I [%]	faza	2θ [°]	d [Å]	I [%]	hkl
38,5072	2,33598	100,00	Al	38,469	2,33827	100,0	111
42,6938	2,11613	< 0,5	Si	42,684	2,11657	24,3	100
43,5700	2,07558	< 0,5	Si	43,561	2,07600	30,5	002
44,6895	2,02676	76,93	Al	44,716	2,02500	47,7	020
44,9441	2,01526	18,30	Fe	45,145	2,00677	100,0	011
48,2301	1,88535	< 0,5	Si	48,221	1,88569	100,0	101
62,6380	1,48191	< 0,5	Si	62,630	1,48209	14,5	102
64,8407	1,43679	39,14	Al	65,090	1,43189	28,8	022
65,0157	1,42512	2,49	Fe	65,755	1,41900	13,6	020
78,0603	1,22533	42,05	Al	78,220	1,22112	32,1	131
78,1610	1,22190	< 0,5	Si	78,153	1,22200	14,7	110
82,2382	1,17318	7,07	Al	82,426	1,16913	9,2	222
83,3722	1,15826	< 0,5	Si	83,365	1,15834	18,6	103
98,6022	1,01603	9,46	Al	99,081	1,01240	2,0	400
111,6822	0,93239	17,54	Al	112,046	0,92890	8,0	331
116,1268	0,90878	23,70	Al	116,574	0,90550	8,0	420
136,7053	0,82961	18,75	Al	137,463	0,82660	8,0	422

Tabela 5.10. Rentgenogram liczbowy w badaniach GXRD powłoki AlSi11/O

Dyfrakcja			Zidentyfikowana	Wzorzec			
2θ [°]	d [Å]	I [%]	faza	2θ [°]	d [Å]	I [%]	hkl
38,5985	2,33070	100,00	Al	38,469	2,33827	100,0	111
44,8371	2,02012	71,22	Al	44,716	2,02500	47,7	020
48,7928	1,86492	< 0,2	Si	48,221	1,88569	100,0	101
65,2227	1,43320	39,48	Al	65,090	1,43189	28,8	022
78,3533	1,22530	42,24	Al	78,220	1,22112	32,1	131
82,4502	1,16411	6,90	Al	82,426	1,16913	9,2	222
99,0595	1,01920	9,94	Al	99,081	1,01240	2,0	400
111,919	0,93054	17,58	Al	112,046	0,92890	8,0	331
116,2096	0,90853	24,11	Al	116,574	0,90550	8,0	420
136.4474	0.82855	17.36	Al	137,463	0.82660	8.0	422
AFM

Mikroskop sił atomowych użyto do badań w trybie tappingu w celu uzyskania kontrastu fazowego z powierzchni powłok. Obrazy AFM powierzchni przedstawiono na rysunku 5.14. Wynika z nich, że powłoki zbudowane są z krystalitów o eliptycznym, lekko wydłużonym kształcie – większych w powłokach AlSi7 i AlSi7/O i mniejszych w powłokach AlSi11 i AlSi11/O. Wpływ tlenu, podobnie jak wpływ Si, ujawniał się w zmniejszeniu rozmiarów krystalitów, z tym, że wpływ ten był bardzo silny w przypadku powłoki AlSi7/O, w której największe z krystalitów były nawet ponad 5 krotnie mniejsze w porównaniu do tych w powłoce AlSi7. W powłoce AlSi11/O krystality miały niewiele mniejsze, często porównywalne wielkości jak w powłoce AlSi11.



Rys. 5.14. Stan powierzchni powłok pod względem zróżnicowania fazowego (AFM – phase channel): a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

Na podstawie morfologii powierzchni powłok AlSi11 i AlSi11/O można wnioskować, że krystality są zbudowane z mniejszych sub-krystalitów, które ułożone w regularny sposób, ściśle jeden obok drugiego, zatracają wzajemną granicę, dając wrażenie wydłużonego kształtu. Można je określić jako podłużne pakiety kryształów. Takiego efektu można się

również dopatrzyć w przypadku dużych krystalitów w powłokach AlSi7. Przyjmując, że szerokość pakietu odpowiada pojedynczemu sub-kryształowi można oszacować, że w powłoce AlSi7 osiągały one wielkość ok. 150 nm, w powłoce AlSi7/O ok. 100 nm, a w pozostałych powłokach były mniejsze - około 60-70 nm.

Mimo zastosowania badania w trybie kontrastu fazowego na żadnej powierzchni badanych powłok nie stwierdzono obecności frakcji/kryształów o odmiennej morfologii i kontraście. Stąd wnioskować należało o jednorodnej budowie fazowej powłok. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej (rozdz. 5.2.1.) przyjęto, że zwizualizowane w badaniach AFM kryształy pochodziły od roztworu α-Al (Al(Si)). Brak kryształów, które mogłyby być skojarzone z kryształami Si świadczyło, że ich rozmiary były mniejsze niż możliwości detekcji metody AFM, bądź ich morfologia była zbliżona do kryształów aluminium. Badania cech powierzchni powłok zarejestrowanych w AFM zostały zamieszczone w kolejnych rozdziałach dotyczących budowy powłok

5.2.2. Parametry sieciowe faz w powłokach

W oparciu o dyfraktogramy XRD i GXRD dokonano wyznaczenia parametrów sieciowych faz. Z powodu bardzo małego natężenia i pojedynczego występowania refleksów od Si obliczenia ograniczono do refleksów od fazy α -Al. W obliczeniach wykorzystano odległości płaszczyznowe d_{hkl} skojarzone z refleksami (Tab. 5.11).

	XRD				GXRD			
hkl	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
111	2,33685	2,33570	2,33695	2,33598	2,31776	2,33450	2,33003	2,33070
200	2,02489	2,02412	2,02504	2,02676	2,00811	2,02205	2,01838	2,02012
220	1,43341	1,43320	1,43362	1,43679	1,42242	1,43069	1,42866	1,43320
311	1,22296	1,22289	1,22317	1,22533	1,22462	1,22066	1,21929	1,21530
222	1,17103	1,17099	1,17124	1,17318	1,16342	1,16888	1,16768	1,16411
400	1,01451	1,01455	1,01472	1,01603	1,00930	1,01291	1,01227	1,01920
331	0,93118	0,93126	0,93138	0,93239	0,92740	0,92994	0,92963	0,93054
420	0,90766	0,90774	0,90786	0,90878	0,90431	0,90653	0,90774	0,90853
422	0,82876	0,82887	0,82895	0,82961	0,82696	0,82806	0,82820	0,82855

Tabela 5.11. Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} [Å] aluminium w powłokach PVD

Analiza wartości d_{hkl} z tabeli 5.11. wskazała, dla powłoki AlSi11 były minimalnie większe niż dla powłoki AlSi7. Również większe były ich wartości dla powłok z tlenem w porównaniu do powłok bez tlenu. Taka zależność wystąpiła zarówno przy badaniu w geometrii XRD, ale w szczególności widoczne to jest w geometrii GIXRD. Fakt ten przemawia za roztworowym charakterem analizowanej fazy bowiem odległości zwiększyły się wraz z udziałem domieszek, zarówno Si jak i tlenu.

Obliczone na podstawie odległości międzypłaszczyznowych parametry sieciowe zestawiono w tabeli 5.12. W celu porównawczym wykorzystano wyznaczony według wzorca dyfraktometrycznego parametr sieciowy czystej fazy Al wynoszący 4,0494 Å [PDF4+ 00-004-0787]. Z wyznaczonych parametrów sieciowych wynika, że jest on większy od wzorca w przypadku pomiarów XRD. Zależność ta ma swoje podstawy w dwóch czynnikach. Pierwszym z nich jest to, że w pomiarach XRD uwzględniona została znacznie grubsza warstwa powłoki niż w przypadku GXRD i na podstawie refleksów pochodzących od α-Fe przyjąć można, że badanie XRD było na wskroś powłok. Drugi czynnik jest ściśle powiązany z metodą wytwarzana powłok, gdyż warstwy powłok znajdujące się tuż przy podłożu były intensywniej zagęszczane przez docierające atomy. Efektem czego jest to, że w dolnych warstwach powłok znajduje się warstwa powłoki o dużym upakowaniu i zagęszczeniu atomów. Zupełnie inną wartość parametrów sieciowych dla powłok uzyskano w przypadku pomiarów GXRD, gdyż ta technika pomiarowa uwzględniła jedynie zewnętrzną warstwę powłoki, mniej zagęszczoną. W tabeli 5.12 przedstawiono parametry sieciowe wyznaczone w oparciu o nadrzędne refleksy fazy α -Al oraz z parametrami a₀ dla poszczególnych powłok. Wielkość a0, wyznaczono poprzez ekstrapolację liniową rozkładów parametrów sieciowych przedstawionych na rysunku 5.15.

		X	RD		GXRD			
hkl	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
111	4,05066	4,04867	4,05082	4,04919	4,0446	4,04657	4,03883	4,03998
200	4,05289	4,05135	4,05319	4,05541	4,04495	4,04720	4,03986	4,04274
220	4,05742	4,05680	4,05800	4,05721	4,04824	4,04971	4,04396	4,04575
311	4,05921	4,05896	4,05990	4,06008	4,05313	4,05159	4,04704	4,04733
222	4,05968	4,05953	4,06040	4,06073	4,05322	4,05222	4,04807	4,05215
400	4,06117	4,06133	4,06198	4,06092	4,05496	4,05473	4,05219	4,05335
331	4,06204	4,06236	4,06290	4,06078	4,05747	4,05662	4,05528	4,05511
420	4,06229	4,06267	4,06317	4,06244	4,05649	4,05724	4,06266	4,06061
422	4,06319	4,06375	4,06413	4,06314	4,05854	4,05976	4,06324	4,06678
\mathbf{a}_0	4.06351	4.06413	4.06447	4.06334	4.05922	4,06061	4,06344	4.06906

Tabela 5.12. Parametr sieciowy[Å] aluminium w powłokach PVD



Rys. 5.15. *Parametr sieciowy aluminium w powłokach PVD wyznaczony w oparciu o badania: a) XRD, b) GIXRD*

5.2.3. Tekstura wytworzonych powłok

Badania tekstury przeprowadza się w celu uwidocznienia uprzywilejowanego kierunku wzrostu. Teksturę powłok wyznaczono techniką GXRD (dyfrakcja rentgenowska przy stałym kącie padania 30°) dla płaszczyzn (111), (020) i (022), efektem czego było uzyskanie figur biegunowych przedstawionych na rysunku 5.16. Pomiary wykazały, że na obecność tekstury wpływa zawartość Si w powłoce. Przy mniejszym udziale Si bieguny (na figurach biegunowych) były symetrycznie rozłożone. Przy większym udziale Si efektu tekstury nie stwierdzono - brak symetrii i rozproszenie biegunów po całej powierzchni figury biegunowej. Podobny był wpływ tlenu. W powłoce AlSi7/O bieguny były słabiej wyróżnione i z odbiegające od symetrycznego rozłożenia względem środka. W powłoce AlSi11/O, podobnie jak w powłoce AlSi11 tekstura nie występowała. Wyraźną teksturą analizowanych płaszczyzn charakteryzowała się powłoka AlSi7.









Rys. 5.16. Pola figurowe powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O 77

5.3.Budowa wytworzonych powłok

5.3.1. Morfologia powierzchni - SEM

Obserwacja powierzchni powłok przy wykorzystaniu mikroskopu SEM wykazała, że powierzchnia powłok zbudowana jest z nanometrycznych kryształów o globularnopłytkowym kształcie. Niezależnie od wariantu powłoki, powierzchnie były podobne, z pewnym ukierunkowaniem ułożenia kryształów. Ukierunkowanie wynikało ze specyfiki metody nanoszenia – podczas osadzania próbki były zawieszone na obracającym się bębnie. Powierzchnie wytworzonych powłok przy wykorzystaniu SEM przedstawiono na rysunku 5.17.



Rys. 5.17. Powierzchnia powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

5.3.2. Morfologia powierzchni - AFM

Obrazowanie powierzchni wytworzonych powłok przy wykorzystaniu AFM wykonano dla obszarów skanowania 20x20 i 5x5 µm. Skan powierzchni w trybie tappingu uwidocznił morfologię powłok, składającą się z zróżnicowanych pod względem wielkości i formy kryształów, o globularnym i płytkowym kształcie. Niezależnie od warunków wytwarzania, charakterystyczna konfiguracja kryształów na powierzchni była wynikiem wzrostu warstwy w procesie PVD prostopadle do podłoża.

Przykładowe obszary morfologii powierzchni uzyskane w badaniach AFM przedstawiono na rysunkach 5.18 - 5.21. Dla każdego skanu oprócz rejestracji pod względem wysokości (height) i wizualizacji 3D dodano również deflection error ułatwiający interpretacje. Skan powierzchni wytworzonych powłok w obszarze 20x20 µm, wskazywał, że wierzchołki powstałych wskutek napylania kryształów kształtem przypominały stożki/ostrosłupy. Powierzchnia powłok była powtarzalna, niezależnie od rodzaju powłoki i jej modyfikacji. Rejestracja powierzchni powłok przy relatywnie małej powierzchni skanowania, wynoszącej 5x5 µm, wykazała, że wytworzone kryształy układają się w specyficzny ukierunkowany sposób, co zauważalne było już przy obserwacji powierzchni przy użyciu mikroskopu SEM. Obecność pewnego ukierunkowania była widoczna dla każdej z rejestrowanych powierzchni, niezależnie od składu powłoki. Specyficzne ukierunkowanie, a przez to również, zbliżone do eliptycznego obserwowane formy, wynikają z obrotu próbki na bębnie podczas osadzania.

Na podstawie samego kolorowego skalowania powierzchni wynika, że najbardziej rozwiniętą powierzchnią (największa chropowatość) cechowała się powłoka AlSi7, a najmniej - powierzchnia powłoki AlSi11/O. Powłoka AlSi7/O i AlSi11 na podstawie samej skali kolorów były mniej więcej pod względem rozwinięcia powierzchni takie same. Wynika z tego, że zwiększenie udziału Si w powłoce powoduje uzyskanie powierzchni o znacznie mniejszej amplitudzie wysokości (minimalnej a maksymalnej). Podobnie na powierzchnię powłok wpłynął O, gdyż powłoki wytworzone przy jego obecności cechowały się mniejszym zróżnicowaniem topograficznym.

Wykonana ocena na podstawie samych różnic w kolorowych skalach zarejestrowanych obrazów nie oddawała w pełni różnic w topograficznym rozwinięciu powierzchni powłok, dlatego w kolejnym podrozdziale przeprowadzono dodatkowo pomiary AFM na mniejszych obszarach skanowania. Niemniej jednak, dokonana dokumentacja pozwala na stwierdzenie, że powierzchnia powłok charakteryzuje się bardzo drobnokrystaliczną budową, w której małe drobne sub-krystality tworzą większe pakiety kryształów.



Rys. 5.18. Topografia powierzchni powłoki AlSi7, obszar skanowania: a) 20x20µm, b) 5x5 µm





Rys. 5.20. Topografia powierzchni powłoki AlSi11, obszar skanowania: a) 20x20µm, b) 5x5 µm



5x5 μm

5.3.3. Chropowatość powierzchni - AFM

Analizą powierzchni powłok pod kątem parametru chropowatości R_a, wyraźnie wykazano różnice między powłokami. Zakres chropowatości wytworzonych powłok mieścił się w zakresie od 10 do 22 nm (Rys. 5.22). Przeprowadzone szacowanie rozwinięcia powierzchni na podstawie uzyskanych skali w obrazach skanowania były trafne, gdyż pomiary chropowatości potwierdziły, że największą chropowatość ma powłoka AlSi7 (22 nm). Chropowatości powłok AlSi7/O i AlSi11 były zbliżone i wynosiły około 17-18 nm. Najmniej chropowatą była powierzchnia powłoki AlSi11/O, gdyż wartość R_a tej powłoki plasowała się na około 11 nm. Z przeprowadzonych pomiarów wynika zatem, że na stan chropowatości wpływał dodatek Si, a wraz z jego większym udziałem chropowatość powierzchni powłok. W przypadku powłok o tej samej zawartości Si, dodatek tlenu w procesie powodował zmniejszenie chropowatości o około 35%.



Rys. 5.22. Chropowatość powierzchni powłok PVD w zależności od obszaru skanowania

Chropowatości powłok określone na większym obszarze (20x20 µm) były większe, niż te określone na mniejszym obszarze (5x5 µm). Wynika to z faktu, że wraz z zastosowaniem większego obszaru skanowania zwiększa się prawdopodobieństwo objęcia w badaniu ewentualnych artefaktów. Wzrost chropowatości, względem wypolerowanego na "lustro" podłoża, świadczy o kształtowaniu powierzchni powłok PVD podczas wytwarzania. Wzrastająca (nabudowująca) się w ten sposób powłoka tworzy zupełnie odmienny stan powierzchni wynikający z budowy kolumnowej powłoki. Przykładowe linie chropowatości z powierzchni powłok zamieszczono na rysunkach 5.23 - 5.26.



Rys. 5.23. Przykładowe linie profilu chropowatości AlSi7, obszar skanowania: a) 20x20µm, b) 5x5 μm



Rys. 5.24. Topografia powierzchni powłoki AlSi7/O, obszar skanowania: a) 20x20µm, b) 5x5 µm



a) 20x20µm, b) 5x5 µm



Rys. 5.26. Topografia powierzchni powłoki AlSi11/O, obszar skanowania: a) 20x20µm, b) 5x5 μm

5.3.4. Grubość powłok

Grubość powłok określono na przekrojach poprzecznych powłok. Pomiary wykonano w kilkunastu losowych miejscach powłoki. Uzyskane wyniki wskazują, że grubość wytworzonych powłok jest równomierna na całej długości. Na rysunku 5.27 przedstawiono przykładowe przekroje poprzeczne na podstawie których dokonano pomiarów grubości.



Rys. 5.27. Przekroje poprzeczne powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

Średnia zmierzona grubość powłoki AlSi7 wynosiła 7,4 µm, natomiast średnia grubość powłoki AlSi11 7,2 µm. Zatem, większy udział Si spowodował uzyskanie powłoki o grubości mniejszej o 0,2 µm. Fakt ten można powiązać z różną szybkością rozpylania składników targetu (Al rozpyla się dwa razy szybciej niż Si) oraz z większą zawartościa w powłoce pierwiastka o mniejszej średnicy atomowej. Średnica atomu Si wynosi około 0,23 nm, natomiast atomu Al 0,32 nm. Średnia grubość powłok wytworzonych przy obecności tlenu wynosiła 7,7 µm dla powłoki AlSi7/O oraz 7,5 µm dla powłoki AlSi11/O. W przypadku powłok wytworzonych przy obecności O, różnica pomiędzy grubościami jest równa 0,2 µm, zatem tak jak w przypadku powłok wytworzonych tylko przy obecności argonu, wraz ze wzrostem dodatku Si w powłoce jej grubość maleje. Ze względu na powtarzalność wyniku i wiadomą różnicę pomiędzy zawartościami Si w powłoce, można stwierdzić, że każdy 1% wag. Si w powłoce powoduje spadek jej grubości o 0,04 µm. Analogia pojawia się również w przypadku porównywania powłok z i bez tlenu, obecność tlenu podczas wytwarzania powłok spowodowała uzyskanie powłok o 0,3 µm grubszych, można przypuszczać, że są to nanometryczne związki tlenu i rozpylanych pierwiastków, uwięzione w objętości powłoki. Graficzne przedstawienie wyników pomiarów grubości powłok przedstawia rysunek 5.28.



Rys. 5.28. Grubość powłok PVD określona na podstawie przekrojów poprzecznych

Na podstawie pomiarów grubości powłok i czasu procesu PVD określono szybkość osadzania powłok. W obliczeniach skupiono się na średnim przyroście warstwy w czasie 1 minuty procesu, co przedstawiono na rysunek 5.29. Uzyskane szybkości narastania powłok wskazują, że powłoki wytwarzane w obecności O narastają o 5% szybciej.



Rys. 5.29. Szybkość osadzania powłok PVD

5.3.5. Kolumnowa budowa powłok

Zgłady metalograficzne z przekrojów poprzecznych powłok poddano trawieniu w celu uwidocznienie ewentualnej struktury/budowy. Trawienie odczynnikiem Kellera przez 2 sekundy uwidoczniło charakterystyczną budowę powłok, narastającą prostopadle od powierzchni podłoża (rys. 5.30 - 5.31). Trawienie uwidoczniło również charakterystyczna dla powłok PVD budowe strefowa. Powłoki zbudowane sa z ściśle ułożonych względem siebie krystalitów włóknistych oraz strefy zagęszczonej tuż przy podłożu. Powstanie miejscowego zagęszczenia powłok wynika z bombardowania powierzchni narastającej powłoki rozpylanymi atomami, które uderzając z dużą prędkością w osadzoną już warstwę dodatkowo ją zagęszczają. Na podstawie dokumentacji przekrojów poprzecznych powłok określono grubości stref zagęszczonych dla każdej z powłok. Pomiary wskazują, że najcieńsza strefę zagęszczoną uzyskano dla powłoki AlSi11 (1,6 µm), następnie dla powłoki AlSi7 (1,7 µm). Najgrubsze strefy znajdowały się w powłokach wytworzonych przy obecności O, dla powłoki AlSi11/O grubość ta wynosiła 2 µm, dla powłoki AlSi7/O 2,1 µm. Wprowadzenie zatem tlenu podczas wytwarzania procesu spowodowało uzyskanie grubszej zageszczonej strefy, wynika to z obecności dodatkowych dużych atomów bombardujących narastającą podczas procesu osadzania powłokę. W formie graficznej grubość zmierzonych warstw stref zagęszczonych przedstawia rysunek 5.32.



Rys. 5.30. Kolumnowa budowa powłok, pow. 2000x i 6000x: a) AlSi7, b) AlSi7/O



Rys. 5.31. Kolumnowa budowa powłok, pow. 2000x i 6000x: a) AlSi11, b) AlSi11/O



Rys. 5.32. Średnia grubość strefy zagęszczonej

Morfologia powierzchni jak i trawienie przekrojów poprzecznych powłok wskazuje, że powłoki zbudowane były z krystalitów o budowie kolumnowej/włóknistej. Każda z kolumn zbudowana była z mniejszych sub-krystalitów co zaobserwowano przy badaniach morfologii powierzchni.

5.3.6. Średni rozmiar cech morfologicznych powierzchni powłok

Na podstawie skanów powierzchni powłok uzyskanych z badań mikroskopem AFM, oszacowano średni rozmiar zarejestrowanych elementów powierzchni. Wiedza uzyskana na podstawie obserwacji powierzchni oraz przekrojów poprzecznych powłok z wykorzystaniem SEM wskazuje, że zarejestrowane elementy powierzchni rozmiarowo odpowiadały szerokości kolumn/włókien (nad warstwa zageszczoną). Wykorzystując liniowe pomiary na siecznych w losowych kierunkach oraz podstawowe wzory metalografii ilościowej oszacowano, że największe szerokości kolumn odnotowano w powłoce AlSi7, a ich średni przekrój wynosił 0,044 µm². Średni rozmiar zarejestrowanych elementów w powłoce AlSi7/O wynosił 0,041 µm². Wzrost zawartości Si w powłoce powoduje rozdrobnienie przekroju kolumn, gdyż dla powłok AlSi11 ich średni rozmiar wyniósł 0,031 µm², a dla powłoki AlSi11/O - 0,029 µm². W formie graficznej rozkład średnich rozmiarów morfologicznych elementów powierzchni zawarto na rysunku 5.33. Różnica w średnim rozmiarze zarejestrowanych elementów powierzchni pomiędzy powłokami z ta samą zawartością Si, a obecnością tlenu bądź jego brakiem podczas wytwarzania wynosiła $0.02-0.03 \ \mu m^2$.



Rys. 5.33. Średni rozmiar zarejestrowanych elementów powierzchni

5.3.7. Rozmiar krystalitów w powłokach – zależność Scherrera

Obrazowanie powierzchni powłok przy wykorzystaniu AFM, wskazywało na to, że krystality zbudowane są z mniejszych sub-krystalitów, których pomiar przez metody stereologiczne był utrudniony, ze względu na ich rozmiar jak i jakość uzyskanego skanu. Odpowiedzią na wyżej wymieniony problem, było określenie wielkości krystalitów przy wykorzystaniu pomiarów rentgenowskich i zależności Scherrera (D_{hkl}). Przy wyliczeniach oparto się o pomiary GXRD. Tak jak podano w opisie badań, wąski zakres średnich wartości D_{hkl} dla poszczególnych powłok 9,7-10,5 nm wskazuje, że rozmiary najmniejszych, uporządkowanych obszarów w powłokach były podobne.

		AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
n]	111	10,4	12,1	12,1	8,5
	200	8,7	10,6	10,6	8,7
[II]	222	7,1	9,6	8,1	7,1
Ohkl	311	7,7	8,9	7,7	7,7
	222	7,8	7,9	7,9	7,9
leks	400	7,3	9,2	9,2	9,1
Ref	331	10,7	10,7	10,7	9,5
	420	11,4	11,2	11,4	9,1
	422	16,4	13,1	16,5	11,0
Średnia D _{hkl} [nm]		9,7	10,3	10,5	9,7

Tabela 5.13. Rentgenowski rozmiar krystalitów D_{hkl} w powłokach (GXRD)

Mimo przybliżonych średnich wartości D_{hkl}, należy odnotować, że hierarchia pod względem uzyskanych rozmiarów krystalitów pokrywała się z próżnią resztkową komorze osadzania. Dla powłok AlSi7 i AlSi11/O ciśnienie resztkowe wynosiło $3,07 \times 10^{-3}$ Pa, dla powłoki AlSi7/O $3,6 \times 10^{-3}$ Pa, a dla powłoki AlSi11 $3,05 \times 10^{-3}$ Pa.

Oszacowane rentgenowsko rozmiary krystalitów w powłokach, przedstawione w tabeli 5.13, cechowały się bardzo zbliżonymi wielkościami i mieściły się w zakresie 7-16 nm, zależnie od analizowanego refleksu. Analiza oparta o poszczególne refleksy dyfrakcyjne (Rys. 5.34) wykazała, że dla refleksów dużego kąta: 110,31° (331), 114,56° (420) i 133,44° (422), następowało pewne zwiększenie wartości rozmiaru krystalitów. Przypuszcza się, że może to wynikać z obecności w powłokach mikronaprężeń w głębszych strefach powłok.



Rys. 5.34. Rozkład wielkości krystalitów w zależności od powłoki i refleksu

5.3.8. Naprężenia własne w wytworzonych powłokach

Z powodu przypuszczenia występowania w wytworzonych powłokach naprężeń, w związku z czym w oparciu o metodę dyfrakcji rentgenowskiej $\sin^2 \psi$ oszacowano ich skalę. Dla każdej z powłok wykorzystano refleks (422) o kącie dyfrakcji 20 = 137±0,5°. Szacowanie naprężeń wykonano dla kątów ψ w zakresie 0÷72° (0,00°, 18,43°, 26,57°, 33,21°, 39,23°, 45,00°, 50,77°, 56,79°, 63,43°, 71,57°). Kąt φ był równy 90°, 135° i 180°. Przykładowy pomiar refleksów zawarto na rysunku 5.35. Refleksów o bardzo małym natężeniu i bardzo dużych szerokościach połówkowych nie uwzględniono, jako wprowadzających bardzo duży błąd.



Rys. 5.35. Powłoka AlSi7: zarejestrowane refleksy (222) wykorzystane do pomiarów naprężeń własnych

Kolejnym etapem było wyznaczenie dla każdej z powłok zależności d₄₂₂-sin²w (Rys. 5.36 - 5.39). Z wykorzystaniem regresji liniowej określono naprężenia w kierunkach laboratoryjnych (o, które posłużyły do określenia tensora naprężeń, a w konsekwencji wyznaczenia wartości naprężeń głównych w kierunku prostopadłym do powierzchni powłoki (Rys. 5.40). Dla wszystkich powłok uzyskane wartości wskazywały na obecność napreżeń ściskających, przy czym najmniejszą ich wartość odnotowano dla powłoki AlSi7 (-40,2±16,4 MPa). Dodatek Si w powłoce powodował wzrost napreżeń własnych – dla powłoki AlSi11 wartość napreżeń wynosiła $-62,2 \pm 16,5$ MPa. Uzyskane wartości napreżeń wskazują, że duży wpływ na ich wartość miała obecność O podczas wytwarzania powłok, gdyż dla powłok wytworzonych przy jego udziale naprężenia wyniosły odpowiednio 93,2 ±7,4 MPa (AlSi7/O), oraz -107±13,4 MPa (AlSi11/O).



Rys. 5.36. *Przykłady zależności* d_{422} -sin² ψ dla powłoki AlSi7



Rys. 5.37. Przykłady zależności d_{422} -sin² ψ dla powłoki AlSi7/O



Rys. 5.38. Przykłady zależności d_{422} -sin² ψ dla powłoki AlSi11



Rys. 5.39. Przykłady zależności d_{422} -sin² ψ dla powłoki AlSi11/O



Rys. 5.40. Wyznaczone naprężenia własne w wytworzonych powłokach

5.3.9. Gęstość wytworzonych powłok

Gęstość wytworzonych powłok oszacowano na podstawie składu chemicznego. Z obliczeń wynika, że powłoki wytworzone przy udziale O mają znacznie mniejszą gęstość niż te wytworzone tylko przy udziale argonu. Według obliczeń, powłoka AlSi7/O charakteryzowała się gęstością na poziomie 2,46 $\frac{g}{cm^3}$, a gęstość powłoki AlSi11/O wynosiła 2,47 $\frac{g}{cm^3}$. Natomiast, gęstość powłok AlSi7 oraz AlSi11 plasowała się na poziomie 2,63 $\frac{g}{cm^3}$. Wyniki gęstości w postaci graficznej przedstawia rysunku 5.41. Z obliczeń wynika zatem, że dodatek O w procesie spowodował zmniejszenie gęstości.



Rys. 5.41. Gęstość wytworzonych powłok

Mając na uwadze, że wykonane przeliczenia gęstości mogły być obarczone dużym błędem, wykonano weryfikację w postaci pomiarów reflektometrycznych. Krzywe reflektometryczne były takie jak dla materiałów litych z niewielką chropowatością. Nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy kształtem krzywych reflektometrycznych powłok, natomiast charakteryzowały się one zupełnie różnymi wartościami kąta granicznego. Dla czystego podłoża kąt graniczny wynosił 0,35°. Kąt graniczny dla powłok wytworzonych przy obecności tlenu wynosił 0,19°, natomiast dla powłok AlSi7 i AlSi11, był równy 0,22°. Wartości te wskazują, że gęstość powłok wytworzonych przy obecności O była mniejsza od gęstości powłok wytworzonych jedynie przy udziale argonu i pokrywa się to z oszacowanymi na podstawie składu chemicznego gęstościami wytworzonych powłok. Rysunek 5.42 przedstawia uzyskane krzywe reflektometryczne, a w tabeli 5.14 zamieszczono wyznaczone kąty graniczne.



Rys. 5.42. Krzywe reflektometryczne z powierzchni powłok i podłoża

Tabela 5.14. Kat graniczny w badaniach reflektometrycznych powłok

	Podłoże	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
ω [°]	0,35	0,22	0,19	0,22	0,19

5.4. Właściwości mechaniczne wytworzonych powłok

5.4.1. Twardość instrumentalna powłok

Wyniki badania właściwości mechanicznych powłok w postaci krzywych wgłębnikowania przedstawiono na rysunku 5.43. Jednoznacznie z nich wynika, że powłoka AlSi7 cechowała się najmniejszą twardością ze względu na największą głębokość penetracji w nią wgłębnika. Przy sile nominalnej F_N – 50mN głębokość odcisku wynosiła około 970 nm, a po jej ustąpieniu 840 nm. Zdecydowanie mniejsze głębokości odcisków uzyskano w badaniach powłoki AlSi11 (600 nm). Dla powłoki AlSi7 głębokość wgłębnikowania wyniosła 750 nm. Z kolei w powłokach AlSi7/O i AlSi11/O głębokości penetracji były mniejsze, a krzywe wgłębnikowania niemal identyczne. W oparciu o krzywe dokonano określenia twardości H_{IT} i H_{VIT}, które przedstawiono na rysunku 5.44.



Rys. 5.43. Przykładowe krzywe wgłębnikowania uzyskane podczas badania nanoindentacji powłok



Rys. 5.44. Twardości instrumentalne powłok: a) H_{IT}, b) H_{VIT}

Nachylenia krzywych w zakresie odciążania penetratora miały niemal identyczne nachylenie dla wszystkich powłok, stąd zbliżone wartości wyznaczonych z nich modułów Younga (Rys. 5.45a). Najmniejszy moduł Younga cechował powłokę AlSi7 E=127 GPa, a następnie powłokę AlSi7/O E=132 GPa. Powłoki AlSi11 i AlSi11/O wykazały nieco większe wartości modułu E=135-136 GPa. Wynika stąd, że na właściwości sprężyste powłok wpłynęło zarówno stężenie Si w powłokach, jak i obecność gazu reaktywnego podczas ich wytwarzania. Większe stężenie Si powodowało większą wartość modułu E. Wpływ tlenu na właściwości sprężyste powłok wyraził się głównie w większej pracy koniecznej na spowodowanie odkształceń sprężystych w ogóle odkształceń spowodowanych penetracją. Analizę procesu odkształcania powłok przez penetrator z podziałem na

odkształcenia plastyczne i sprężyste przedstawiono na rysunku 5.45b. Zwiększenie ilości Si w powłokach o 4%wag. spowodowało zwiększenie pracy na odkształcenie sprężyste o 0,5 nJ. Praca sprężysta w powłokach wytworzonych w obecności tlenu była porównywalna i mieściła się w zakresie 3,3-3,4 nJ niezależnie od stężenia Si w powłoce.



Rys. 5.45. Nanoindentacja powłok: a) moduł Younga, b) praca plastyczna i sprężysta penetratora

5.4.2. Odporność na zarysowanie – adhezja powłok

Wyniki testu zarysowania powłok PVD przedstawiono na rysunkach 5.46 i 5.47 w postaci wykresów głębokości penetracji wgłębnika (P_d) oraz siły tarcia (F_t) w funkcji przyłożenia siły normalnej F_n. Przebieg testu zarysowania na powłokach AlSi7 i AlSi11 był identyczny, mianowicie głębokość penetracji rosła liniowo wraz z siłą normalną, według zależności P_d [mm] \equiv F_n [N]. Siła tarcia zwiększała się parabolicznie P_d = 4F_n² i w badanym zakresie do F_n = 5N była dla tych powłok identyczna, Współczynnika tarcia przy F_N = 5 N był równy około µ = 0,2. W powłokach AlSi7/O i AlSi11/O, głębokość rysy zwiększała się w szybszym tempie niż w powłokach bez tlenu. Gdy siła normalna osiągnęła wartość ok. 3,3 N, na rejestrowanych zależnościach P_d i F_n pojawiły się silne zaburzenia świadczące o powstałych w powłokach wykruszeniach (zwiększenie głębokości penetracji i jednocześnie spadek wzrostu siły tarcia).



Rys. 5.46. Test rysy powłok - korelacja głębokości penetracji z siłą normalną



Rys. 5.47. Test rysy powłok - korelacja siły tarcia z siłą normalną

Wizualizację wykonanych na powłokach rys ze wskazaniem miejsc szczególnych, w których wystąpiły pęknięcia przedstawiono na rysunkach 5.48 - 5.51, natomiast wykaz krytycznych wielkości w tabeli 5.15. Z tabeli 5.15 wynika, że najwcześniej, czyli przy nominalnej sile 1,1-1,8 N pojawiły się pęknięcia równoległe w powłokach wytworzonych przy udziale O. W powłokach tych wystąpiły wszystkie sklasyfikowane defekty, a więc pęknięcia kątowe (2,1-2,3 N), pęknięcia poprzeczne półkoliste (2,7-2,9 N) i ostatecznie odpryski powłoki od podłoża (3,4-3,6 N). Mniejsze wartości siły były charakterystyczne dla powłoki AlSi11/O i tę powłokę należy uznać za mniej odporną na zarysowanie od powłoki

AlSi7/O. Podobna zależność występowała w przypadku powłok wytworzonych bez udziału gazu reaktywnego, mianowicie, w powłoce AlSi11 zaobserwowano pęknięcia poprzeczne półkoliste już przy nominalnej sile wynoszącej 3 N, podczas gdy dla powłoki AlSi7 pierwsze pęknięcia pojawiły się przy sile nominalnej wynoszącej około 3,9 N. Ponadto, w powłoce AlSi11 przy sile 4,7 N powstały pęknięcia kątowe, których nie zaobserwowano w powłoce AlSi7. W przypadku powłoki z większą zawartością Si pęknięcia miały większe rozmiary i było ich więcej. Wynika stąd, że zarówno gaz reaktywny jak i wyższa zawartość Si zmniejszyły odporność na zarysowanie, przy czym wpływ tlenu był zdecydowanie silniejszy.

	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
pęknięcia kątowe	brak	<u>tak</u> – 2,3 N	<u>tak</u> – 4,7 N	tak – 2,1 N
pęknięcia równoległe	brak	<u>tak</u> – 1,8 N	brak	<u>tak</u> – 1,1 N
pęknięcia poprzeczne półkoliste	tak – 3,9 N	tak – 2,9 N	tak – 3 N	tak – 2,7 N
przerwanie powłoki i odprysk od podłoża	brak	tak – 3,6 N	brak	tak – 3,4 N

Tabela 5.15. Obciążenia krytyczne w teście rysy powłok

Zestawienie obrazów mikroskopowych rys na powłokach, zaprezentowanych na rysunkach 5.48-5.51, opatrzono dodatkowo ich wizualizacją 3D wykonaną z użyciem oprogramowania mikroskopu cyfrowego Keyence VHX-7000. Dla każdego z obrazów 3D zastosowano korekcję powierzchni w celu zniwelowania efektów ewentualnych nachyleń próbek.

Na uwagę zasługują zakończenia rys, przy największym zastosowanym obciążeniu. W przypadku powłok wytworzonych z udziałem tlenu obszar wokół końca rysy, w kolorze niebieskim, świadczy o wykruszonej powłoce. W przypadku powłok AlSi7 oraz AlSi11 w wizualizacji 3D zarysowań widoczne były czerwone obszary wokół końca rysy, świadczące o napiętrzeniu materiału powłokowego spowodowane przez ruch wgłębnika. Świadczy to o ich lepszych właściwościach plastycznych, potwierdzające wnioski wynikające z rysunku 5.47.



Rys. 5.48. Test rysy dla powłoki AlSi7



Rys. 5.49. Test rysy dla powłoki AlSi7/O



Rys. 5.50. Test rysy dla powłoki AlSi11



Rys. 5.51. Test rysy dla powłoki AlSi11/O

5.4.3. Odporność ścierna powłok – testy powłok na tribotesterze T-01M

Badania powłok z użyciem tribotestera T-01M prowadzono do wytarcia próbek na głębokość około 10 µm, a więc obejmując całą grubość powłok oraz fragmentu podłoża. Zależności głębokości wytarcia w funkcji czasu przedstawione na rysunku 5.52 wskazały, że najlepszą odpornością ścierną cechowała się powłoka AlSi11/O, a jej całkowite starcie nastąpiło po 110 sekundach testu. Głębokość ścierania wszystkich powłok zwiększała się parabolicznie w czasie. W szybszym tempie ścierała się powłoka AlSi11, dla której czas potrzebny do całkowitego starcia wyniósł 100 s. Znacznie słabszą odpornością na ścieranie charakteryzowały się powłoki AlSi7 i AlSi7/O. Czas potrzebny do wytarcia powłoki AlSi7/O wynosił 97 s, a dla powłoki AlSi7 84 s. Wynika stąd, że na odporność ścierną powłok wpływa zarówno gaz reaktywny jak i Si. Przy większych zawartościach Si odporność ścierna powłok jest lepsza. W przypadku powłoki AlSi11 obecność tlenu podczas wytwarzania spowodowała wzrost czasu potrzebnego na starcie aż o 10 %, natomiast dla powłoki AlSi7 różnica wynosiła już 14 %.





Na podstawie grubości powłok oraz czasu potrzebnego na starcie powłoki wyznaczonego przez krzywe ścierania określono szybkość ścierania powłok (tabela 5.16). Szybkość powłoki AlSi11 wynosiła 4,32 µm/min, a dla powłoki AlSi7/O szybkość ścierania wynosiła 5,28 µm/min, zatem dodatek 4% Si spowodował wzrost odporności na ścieranie o 19%. Obecność gazu reaktywnego podczas procesu spowodowała wzrost odporności na ścieranie wytworzonych powłok o około 10 %.

	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
Grubość [µm]	7,4	7,7	7,2	7,5
Czas do starcia [s]	84	97	100	110
Szybkość ścierania [µm/min]	5,28	4,76	4,32	4,09

Tabela 5.16. Szybkość ścierania powłok z wykorzystaniem tribotestera T-01M

Badanie przeprowadzono przy znajomości relacji twardości powłok oraz użytej w teście przeciw próbki. Twardość przeciw-próbki wynosiła około 760HV, czyli była większa niż największa twardość wśród badanych powłok o blisko 300HV.

Po badaniu ścinania dokonano oględzin powierzchni wytarć w celu potwierdzenia, że faktycznie powłoki uległy całkowitemu starciu. Weryfikacji dokonano przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej oraz obszarowego pomiaru EDS (SEM). Uzyskane wyniki analizy wskazujące na bardzo niewielkie ilości pierwiastków takich jak Al i Si potwierdziły całkowite starcie powłoki z powierzchni stalowej próbki. Dokumentacja startych powierzchni, widm oraz opracowanych na ich postawie składów chemicznych przedstawiono na rysunku 5.53.



Rys. 5.53. Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % wag., c) skład chemiczny % at.

5.4.4. Odporność ścierna powłok – testy powłok na kulotesterze

Test ścierania na kulotesterze wykonano odmiennie w porównaniu do testu na tribotesterze T-01M. Mianowicie, ścieranie przeprowadzono tylko w zakresie grubości powłoki, nie przekraczając linii granicznej powłoki i podłoża. Osiągnięto to przyjmując krótkie czasy ścierania: 1, 2 i 4 minuty. Obszary wykonanych na powłokach wytarć przedstawiono na rysunku 5.54. Wszystkie wytarcia posiadały kształt eliptyczny z wyróżnionym układem rys wskazujących kierunek obrotu kulki w kulotesterze względem powierzchni powłoki. Na podstawie samej tylko obserwacji wytarć zauważyć można korelację wyników badań z testami ściernymi przeprowadzonymi na tribotesterze T-01M, mianowicie, najmniejszemu wytarciu uległy powłoki AlSi11 i AlSi11/O, z niewielką korzyścią na poczet powłoki AlSi11/O. Powłoki AlSi7 i AlSi7/O ścierały się znacznie szybciej potwierdzając w ten sposób znaczący wpływ dodatku Si na odporność ścierną powłok



Rys. 5.54. Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, c) AlSi7/O, d) AlSi11/O

Obserwacja powierzchni wytarć nie wykazała między nimi znaczących różnic. Nie zaobserwowano na krawędziach pęknięć ani odprysków powłoki w obszarze samego wytarcia jak i w jego pobliżu. Poprzez analizę obszarów wytarć i ich skojarzenie z kulą określono głębokość na jaką powłoka została starta przez kulkę. Maksymalna osiągnięta głębokość starcia w powłoce AlSi7 wynosiła 5,4 µm, co stanowiło ponad 75% całkowitej grubości powłoki. Na podstawie uzyskanych głębokości starć powierzchni powłoki kulką potwierdziło się, że najbardziej odporną na ścieranie była powłoka AlSi11/O, a drugą w kolejności byłą powłoka AlSi11. Przyjąć można zatem, że znaczący wpływ na odporność na ścieranie wytworzonych powłok miał dodatek Si w powłoce – tam, gdzie było go więcej odporność na ścieranie była również większa. Powłoki wytworzone przy obecności O,

ścierały się minimalnie wolniej niż powłoki wytworzone bez jego udziału, zatem jego obecność wpłynęła również na wzrost odporności na ścieranie. Na podstawie wyznaczonych głębokości starć powierzchni powłok kulką wynika, że powłoka AlSi7/O charakteryzowała się mniejszą odpornością ścierną niż powłoka AlSi11/O. Głębokości wytarć w powłokach spowodowanych przez kulkę podczas kulotestu przedstawiono na rysunku 5.55. Z wyznaczonych krzywych głębokości starcia w funkcji czasu ścierania wynika, że powłoki ścierały się w dość podobny sposób. Najszybciej w początkowym etapie ścierania, a następnie tempo ścierania ulegało sukcesywnie zmniejszaniu. Wyznaczone krzywe potwierdziły wnioski, które nasuwały się przy obserwacji powierzchni wytarć, a mianowicie powłoki wytworzone przy mniejszym udziale Si charakteryzowały się znacznie mniejszą odpornością na ścierania (do 2 min) tempo zwiększania się głębokości wytarcia powłok było niemal identyczne, a rozbieżność pojawiła się w dłuższych czasach (2-4 min). W przypadku powłok AlSi7 i AlSi7/O rozbieżność w tempie ścierania ujawniła się szybciej, po około 1 min testu.



Rys. 5.55. Wyznaczone głębokości starć powierzchni powłok przez kulkę kulotestera

Dane zawarte na rysunku 5.55 wykorzystano do określenia szybkości ścierania każdej z powłok w każdym z wyznaczonych czasów. Z wyznaczonych szybkości ścierania wynika, że szybkość ścierania maleje w czasie (Tab. 5.17). Zjawisko to związane jest ze wzrostem powierzchni styku pomiędzy kulką a ścieraną powierzchnią powłoki. Różnica pomiędzy wyznaczonymi szybkościami ścierania w czasie pomiędzy 1 min a 4 min dla powłoki AlSi11 oraz AlSi11/O była taka sama i wynosiła 1,2 $\frac{\mu m}{min}$. Podobna zależność wystąpiła dla powłok AlSi7 oraz AlSi7/O, gdzie ta różnica była równa 1,5 $\frac{\mu m}{min}$.

Tabela 5.17. Szybkości ścierania powłok z wykorzystaniem kulotestera w danym etapie ścierania

	Czas ścierania	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
Szybkość	1 min	2,9	2,8	2,4	2,3
ścierania	2 min	2,1	1,8	1,7	1,6
[µm/min]	4 min	1,4	1,3	1,2	1,2

Zastosowanie dłuższych czasów w celu starcia całkowitego powłoki było niemożliwe, ponieważ po czasie około 4,5 min przyczepność gumek na rolkach napędzających kulkę ścierającą spadała. Spadek przyczepności powodował zmianę obrotu lub całkowity zanik obrotu kulki i wynikał najprawdopodobniej z zabrudzenia powierzchni gumek i kulki ścierającej materiałem powłokowym. Po zastosowaniu czyszczenia powierzchni gumek oraz kulki ich przyczepność wracała do stanu początkowego.

W wyniku tego niekorzystnego zjawiska, czas potrzebny do starcia całkowitego powłok oszacowano na podstawie odniesienia powierzchni wytarcia (czaszy kulistej) po ścieraniu przez 4 min do teoretycznej powierzchni czaszy kulistej odpowiadającej starciu całej grubości powłoki. Na podstawie oszacowanych czasów i zastosowania ekstrapolacji stwierdzono, że największą odporność ścierną posiadałaby powłoka AlSi11/O, gdyż do całkowitego jej starcia potrzebne byłoby około 12 min i 30 sekund. Drugą co do kolejności byłaby powłoka AlSi11, gdyż całkowite wytarcie powłoki wystąpiłoby po czasie około 8 min i 20 sekund. Czas ścierania powłok AlSi7 i AlSi7/O byłby bardzo zbliżony, z nieznaczną przewagą na korzyść powłoki AlSi7/O. Szacowany czas całkowitego starcia powłoki AlSi7 wynosi około 7 min i 5 s, a powłoki AlSi7/O 7 min i 51 sekund, fakt ten związany jest z różnicą w grubości między powłokami (0,3 µm). W tabeli 5.18 przedstawiono szacunkowe czasy potrzebne do całkowitego wytarcia powłok.

Tabela 5.18. Szacunkowy czas do całkowitego starcia powłoki w badaniu kulotesterem

	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
Grubość [µm]	7,4	7,7	7,2	7,5
Czas ścierania [s]	425	471	500	750
5.5.Odporność termiczna powłok

5.5.1. Odporność powłok na szoki termiczne

Obserwacja powierzchni powłok (Rys. 5.56) po szok testach, nie wykazała znaczących różnic pomiędzy powłokami. Wszystkie powierzchnie powłok uległy zmatowieniu oraz na ich powierzchni wytworzył się osad/nalot z wody wodociągowej, użytej jako medium chłodzące. Ilość osadu na powierzchni powłok związana jest z temperaturą testu, gdyż w przypadku badań przeprowadzonych w temperaturze 600 °C nalotu było znacznie więcej niż w przypadku testu w 480 °C.



Rys. 5.56. Powierzchnia próbek badawczych w badaniach odporności na szok test: AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

Analiza EDS (Rys. 5.57) składu chemicznego z powierzchni powłok potwierdziła obecność osadu powstałego w wyniku stosowania jako medium chłodzącego twardej wody wodociągowej (Tab. 5.19). W osadzie stwierdzono głównie węglany wapnia i inne związki mineralne zawierające: Na, Mg, Cl, Zn i Si, typowe dla twardej wody wodociągowej. W analizie wykazano również obecność Al i Si, co świadczy o tym, że pod osadem znajduje się powłoka.



Rys. 5.57. Skład chemiczny powierzchni powłoki poddanej szok testowi (480 °C): a) przykładowy obszar analizy, b) widmo EDS

Tabela 5.19. Przykładowy skład chemiczny uzyskany z powierzchni powłoki po szok teście (480 °C)

Pierwiastek	С	0	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Ni	Zn
% wag.	46	28,8	0,6	0,2	3,7	0,4	0,5	0,3	17,1	0,7	0,7	1
% at.	60,7	28,5	0,4	0,2	2,2	0,2	0,3	0,2	6,8	0,2	0,1	0,1

W celu weryfikacji założenia, że powłoka znajdowała się pod warstwa osadu na co wskazywała zawartość Al i Si, wykonano zgłady metalograficzne z przekrojów poprzecznych próbek. Wykonane zgłady potwierdziły obecność powłok i wykazały, że nastąpiło ich pocienienie względem grubości wyjściowej. Istotny wpływ na uzyskaną grubość miała temperatura badania. W przypadku testu przeprowadzonego w temperaturze 480°C powłoki były grubsze od tych dla których temperatura testu wynosiła 600°C. Przekroje poprzeczne powłok po szok testach przedstawiono na rysunku 5.58. Na podstawie dokumentacji wyznaczono grubość powłok po szok testach i zestawiono je z ich grubością wyjściową. Z zestawienia grubości powłok po szok testach z grubością początkową powłok wynika, że najodporniejszą powłoką na szok test była powłoka AlSi7. Powłoka ta w temperaturze 480 °C została zredukowana o 39 % swojej pierwotnej grubości oraz o 70 % dla testu przeprowadzonego w 600°C. Redukcja powłoki AlSi11 w temperaturze 480 °C wyniosła 43 % i 71% w temperaturze 600°C. Odporność powłok AlSi7/O i AlSi11/O była bardzo zbliżona gdyż dla testu przeprowadzonego w niższej temperaturze zredukowano

grubość o 48 % i 73-74 % dla badania w temperaturze 600°C. Tabela 5.20 przedstawia zestawienie grubości powłok przed i po szok teście.



Rys. 5.58. *Przekroje poprzeczne powłok w stanie wyjściowym i po szok testach: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O*

	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
Wyjściowa [µm]	7,4	7,7	7,2	7,5
480°C [µm]	4,5	4,0	4,1	3,9
Redukcja grubości [%]	39	48	43	48
600°C [µm]	2,2	2,0	2,1	2,0
Redukcja grubości [%]	70	74	71	73

Tabela 5.20. Zestawienie grubości powłok przed i po szok teście

Na podstawie uzyskanych grubości po szok testach i znanej ilości cykli (250 powtórzeń) określono szacowany ilość cykli potrzebnych do całkowitego zniszczenia powłoki. Teoretycznie w temperaturze 480°C najdłużej wytrzyma powłoka AlSi7, do jej całkowitej redukcji wymagane byłoby około 638 powtórzeń. Natomiast w przypadku powłoki AlSi11 liczba ta wynosiłaby około 580. Powłoki wytworzone przy udziale O w temperaturze 480°C szacunkowo wytrzymują mniej i do całkowitego ich zniszczenia potrzeba około 520 powtórzeń. Wytrzymałość powłok w badaniach w wyżej temperaturze (600°C) była bardziej wyrównana, gdyż szacunkowa ilość potrzebna do całkowitej degradacji powłoki mieści się w zakresie 341-356 powtórzeń. W szok teście w 600 °C najdłużej wytrzymałaby powłoka AlSi7/O, która miała największą grubość. Rezultat ten wskazuje, że w wyższych temperaturach na końcowy rezultat ma wpływ grubość uzyskanej powłoki. Rysunek 5.59 przedstawia szacunkowe ilości cykli wymaganych do całkowitej degradacji powłoki stowi w badaniach odporności powłok na szoki termiczne.



Rys. 5.59. Szacunkowa ilość cykli potrzebna do całkowitej degradacji powłoki w próbach szoków termicznych

Na przekrojach poprzecznych powłok po szok testach, zaprezentowanych na rysunku 5.60, zwrócono uwagę na regularny kształt linii granicznej powłoka/podłoże. Efekt ten świadczy o tym, że powłoki nie uległy żadnym procesom dyfuzyjnym, w których nastąpiłaby wymiana atomów podłoża i powłoki. Niemniej jednak wykorzystując rozkład liniowy EDS wykonano weryfikację na granicy powłoka/podłoże. Przedstawiony na rysunku 4.62 rozkład liniowy pierwiastków potwierdza brak obecności formowania faz międzymetalicznych. Nie zarejestrowano również zmiany w zakresie linii stężeń, była ona nadal równa 1,2 μm. Przypuszczać można zatem, że czas potrzebny do zajścia efektywnej dyfuzji pomiędzy składnikami podłoża a powłoki był niewystarczający.



Rys. 5.60. Przykładowy rozkład liniowy wraz z widmem EDS powłoki po szok teście w temperaturze 600°C

Mikrostruktury podobnych, ale grubszych powłok, prezentowane w artykule B.Kucharska, A.Wróbel: *"Mechaniczne właściwości powłok AlSi wykonanych technologią PVD"* [132], wykazały występowanie kryształów Si na tle osnowy z $\alpha_{Al.}$ Zatem, również na własnych powłokach, na przygotowanych zgładach metalograficznych dokonano trawienia 1% HF, efektem czego efektem było uzyskanie przykładowej mikrostruktury przedstawionej na rysunkach 5.61 i 5.62.



Rys. 5.61. Przykładowa mikrostruktura powłoki AlSi7 poddanej szok testowi w temperaturze 480°C



Rys. 5.62. Przykładowa mikrostruktura powłoki AlSi11/O poddanej szok testowi w temperaturze 480°C

Na przedstawionych dokumentacjach SEM, w powłoce zauważono cząstki o nanometrycznych wymiarach, które w badaniu EDS wykazywały zwiększoną zawartość Si (Rys. 5.63 i Tab. 5.21).



Rys. 5.63. Obszar pomiaru wraz z widmem EDS cząstki w powłoce po szok teście

Tabela 5.21. Skład chemiczny z pomiaru EDS

	0	Al	Si	Fe
% wag.	5,22	74,86	18,18	1,74
% at.	8,63	73,41	17,13	0,83

W wyniku cyklicznego działania podwyższonej temperatury na powłokę nastąpiło wydzielenie i koagulowanie Si znajdującego się w powłoce, efektem tego jest uzyskanie słabo związanych z osnową (α_{Al}), kryształów Si. Efekt ten zaobserwowano również dla pozostałych powłok. Wzrost temperatury szok testu do temperatury 600°C spowodował intensyfikację procesów dyfuzyjnych w powłoce, co objawiło się znacznie większymi kryształami Si. Przykładową dokumentację mikrostruktury powłoki po szok teście w temperaturze 600°C przedstawiono na rysunku 5.64.



Rys. 5.64. Przykładowa mikrostruktura powłoki AlSi11/O poddanej szok testowi w temperaturze 600°C

Uzyskane wydzielenia Si w powłoce spowodowane działaniem temperatury były bardzo słabo związane z osnową powłoki. Wniosek ten oparto na podstawie dokumentacji SEM przy powiększeniu 25000x, gdzie uwidoczniono pozostałości po wydzieleniach, które w procesie trawienia i następnego suszenia wykruszyły się z powierzchni powłoki (Rys. 5.65).



Rys. 5.65. Przykładowa mikrostruktura powłoki AlSi7/O poddanej szok testowi w temperaturze 600°C

W centralnym punkcie próbek badawczych wykonano skany powierzchni powłok z użyciem mikroskopu sił atomowych. Skany powierzchni wykazały, że nastąpiło rozwinięcie powierzchni powłok. Największą zmianę względem powierzchni powłok przed testem dla temperatur 480°C. Powierzchnia powłok w przypadku testu odnotowano przeprowadzonego w temperaturze 600°C była znacznie bardziej wygładzona. Jako parametr opisu ewolucji powierzchni wykorzystano chropowatość powierzchni. Pomiary R_a wykazały, że najbardziej chropowatą powierzchnię po szok teście w temperaturze 480°C miała powłoka AlSi7 (79 nm). Natomiast chropowatość powierzchni powłoki AlSi11 w badaniu przeprowadzonym w tych samym warunkach wyniosła 70 nm. Obecność tlenu podczas wytwarzania powłok pozwoliła na uzyskanie powłok o mniejszym rozwinięciu powierzchni, ale jak wynika z pomiarów chropowatości po szok testach, również mniej podatną na zmiany na powierzchni. Pomiary wykazały, że Ra powłok AlSi7/O i AlSi11/O wynosiły odpowiednio 62 i 59 nm. Porównywalne wyniki uzyskano również dla testu przeprowadzonego w temperaturze 600°C, gdzie największą chropowatość powierzchni wyznaczono dla powłoki AlSi7 (59 nm), następnie dla powłoki AlSi11 (42 nm). W badaniach odporności na szok testy temperaturze 600°C najmniej ewoluowała powierzchnia powłok wytworzonych przy obecności O, gdyż dla powłoki AlSi7/O, parametr R_a = 39 nm, a dla powłoki AlSi11/O wynosił on 36 nm. Przypuszczalnie, pewne spłaszczenie w wyższej temperaturze testu było wynikiem przekroczenia temperatury 577,37°C, powyżej której w stopach aluminium serii 4xxx zaczyna pojawiać się faza ciekła (Rys. 4.32). Rysunek 5.66. przedstawia zestawienie uzyskanych chropowatości powierzchni przed i po szok testach. Rysunki 5.67 - 5.70 przedstawiają przykładowe skany powierzchni (Height, Deflection Error i 3D) powłok w centralnym obszarze próbki poddanych testowi odporności na szoki termiczne.



Rys. 5.66. Zestawienie chropowatości powierzchni powłok w stanie wyjściowym i po szok testach



Rys. 5.67. Topografia powierzchni powłoki AlSi7 po szok teście: a) 480°C, b) 600°



Rys. 5.68. Topografia powierzchni powłoki AlSi7/O po szok teście: a) 480°C, b) 600°



Rys. 5.69. Topografia powierzchni powłoki AlSi11 po szok teście: a) 480°C, b) 600°



Rys. 5.70. Topografia powierzchni powłoki AlSi11/O po szok teście: a) 480°C, b) 600°



1.2 V

-1.3 V

5.5.2. Trwałość powłok w warunkach podwyższonej temperatury

Powłoki poddano statycznemu wygrzewaniu przez 1h w dwóch różnych temperaturach: 480°C i 600°C. Ocenę wykonano na podstawie zgładów metalograficznych z przekrojów poprzecznych na których wykonano rozkład EDS na granicy połączenia powłoka - podłoże.

Powłoki poddane wygrzaniu w temperaturze 480°C uległy pocienieniu, nie zaobserwowano przerwania materiału powłokowego. Grubość powłok po teście mieściła się w zakresie 2,6-3,2 µm. Przykładowe przekroje poprzeczne powłok po wygrzaniu przedstawiono na rysunku 5.71.



Rys. 5.71. *Przekroje poprzeczne powłok po wygrzewaniu w temperaturze 480°C: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O*

Zestawiając grubość powłok po teście z grubością początkową (Rys. 5.72) wynika, że powłoki wytworzone przy obecności tlenu wykazały lepszą twałość w temperaturze 480°C. Powłoka AlSi7/O oraz powłoka AlSi11/O zostały pocienione o 59-60 %. Zestawiając grubość początkową powłok wytworzonych bez obecności O podczas procesu osadzania, z ich grubościami po teście, wynika, że powłoki te pocienione zostały aż o 64 %.

Rozkłady liniowe EDS na przekrojach poprzecznych powłok po wygrzewaniu w temperaturze 480°C wykazały, że nastąpiła wzajemna dyfuzja Al pochodzącego z powłoki i Fe pochodzącego z stalowego podłoża. O wzajemnej dyfuzji świadczy przesunięcie przecięcia linii profilu stężenia względem widzialnej granicy pomiędzy powłoką a podłożem. Dla każdej z powłok i linii profilu stężeń zaobserwowane przesunięcie Al odbyło w stronę podłoża. Na rysunkach 5.73 – 5.76 przedstawiono przykładowe liniowe rozkłady stężeń na połączeniu powłoka – podłoże po teście w 480°C. Przesunięcie przecięcia linii stężenia powłok w stronę podłoża powłok wytworzonych przy udziale O było znacznie mniejsze niż powłok AlSi7 i AlSi11. Największa odnotowana różnica wynosiła 0,7 μm

i odnotowaną ją dla powłoki AlSi7 i AlSi7/O. Zmierzone przesunięcie przecięcia linii dla testu przeprowadzonego w temperaturze 480°C mieściło się w zakresie od 0,3 do 1µm.



Rys. 5.72. Zestawienie grubości powłok przed i po teście wygrzewania w 480°C



Rys. 5.73. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi7 po wygrzaniu w 480°C



Rys. 5.74. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi7/O po wygrzaniu w 480°C



Rys. 5.75. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi11 po wygrzaniu w 480°C



Rys. 5.76. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi11/O po wygrzaniu w 480°C

Test wygrzewania powłok przeprowadzony w temperaturze 600°C spowodował przerwanie materiału powłokowego w przypadku powłok osadzonych bez obecności O podczas wytwarzania. W powłokach AlSi7 i AlSi11 zaobserwowano tylko miejscowe obszary, w których powłoka została zachowana (Rys. 5.77a i 5.77c). Powłoki wytworzone z udziałem O podczas procesu wytwarzania zachowały ciągłość (Rys. 5.77b i 5.77d), ale ich grubość uległa redukcji, aż o 80 % względem grubości początkowej. Zestawienie grubości początkowej z grubością po wygrzewaniu w 600°C przedstawia rysunek 5.78.



Rys. 5.77. *Przekroje poprzeczne powłok po wygrzaniu w temperaturze 600°C: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O*



Rys. 5.78. Zestawienie grubości powłok przed i po teście wygrzewania w 600°C

Liniowa analiza EDS na przekrojach poprzecznych na przejściu pomiędzy powłoką a podłożem wykazała, że tak jak w przypadku testu w 480°C, wygrzewanie w 600°C powodowało zajście procesów dyfuzyjnych. O obecności dyfuzji świadczy przesunięcie środka linii stężeń na stronę podłoża, względem widzialnej granicy (Rys. 5.79–5.82). W przypadku powłok AlSi7 i AlSi11, dla których nastąpiło przerwanie materiału powłokowego, badanie przeprowadzono w obszarach, w których powłoka została zachowana. Odnotowane przesunięcie przecięcia linii stężeń było znacznie mniejsze niż w przypadku testu przeprowadzonego w 480°C i mieściło się w zakresie od 0,1 do 0,5 µm.



Rys. 5.79. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi7 po wygrzaniu w 600°C



Rys. 5.80. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi7/O po wygrzaniu w 600°C



Rys. 5.81. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi11 po wygrzaniu w 600°C



Rys. 5.82. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi11/O po wygrzaniu w 600°C

Powłoki wygrzewano w temperaturze i środowisku, w którym nastąpiło ich utlenienie. Przyjąć można zatem, że dodatek O podczas wytwarzania wydłużył "żywotność" powłok w zadanych w eksperymencie temperaturach.

5.6.Odporność powłok na udary mechaniczne – próba piaskowania

Powłoki poddane próbie piaskowania mającego na celu zweryfikowanie ich odporności na bardzo silne udary mechaniczne testowano przez 10 i 20 sekund. Dla każdej z testowanej powierzchni zlokalizować można było obszar największej degradacji. Nie odnotowano żadnych odprysków powłoki. Dokumentację próbek po piaskowaniu przedstawiono na rysunku 5.83.



Rys. 5.83. Próbki badawcze po testach piaskowania: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

Wykorzystanie przystawki makroskopowej bądź mikroskopu optycznego nie dawały jednoznacznej odpowiedzi czy powłoki w obszarze najsilniejszej degradacji (Rys. 5.84)

zdołały wytrzymać test, dlatego wykonano zgłady metalograficzne z przekrojów poprzecznych, które obejmowały wspomnianą strefę.



Rys. 5.84. Przykładowe miejsce najsilniejszej degradacji powłoki w teście piaskowania

Test piaskowania powierzchni powłok przez 10 sekund spowodował ubytek grubości powłok do około 3-4 µm (Tab. 5.21). Wszystkie powłoki zostały pocienione w podobny sposób, na bardzo podobną grubość, a linia profilu (powierzchni) powłok była zaburzona przez wgłębienia, wynikające z uderzenia dynamicznego ziarna pasku w zewnętrzną warstwę powłoki. Z kolei eksperyment piaskowania powierzchni powłok przez 20 sekund spowodował całkowite przerwanie i zniszczenie powłok. Wzdłuż całego najsilniej zdegradowanego obszaru badania – nie zarejestrowano na żadnej z próbek badawczych obecności powłok. Nieregularność linii profilu podłoża po 20 sekundach była większa niż ta uzyskana dla powłok po czasie 10 sekund. Wynika to z faktu, że powłoki charakteryzowały się znacznie większą twardością niż podłoże. Rysunek 5.85 przedstawia przekroje poprzeczne próbek w obszarze największej degradacji piaskowaniem.

Tabela 5.22. Zestawienie grubości powłok przed i po próbie piaskowania w czasie 10 s

	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
Grubość wyjściowa [µm]	7,4	7,7	7,2	7,5
Grubość po teście piaskowania [µm]	3,1	3,5	3,8	3,9
Redukcja grubości [%]	68	65	47	48



Rys. 5.85. Przekroje poprzeczne próbek w obszarze największej degradacji po piaskowaniu: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

6. Analiza wyników badań

6.1. Wpływ procesu wytwarzania na morfologie powierzchni powłok PVD

W badaniach powierzchni powłok PVD i podłoża z wykorzystaniem profilometru stykowego, AFM, SEM i XRR wykazano, że osadzenie powłok Al-Si powoduje zmianę geometrycznego profilu powierzchni względem pokrywanych podłoży. Chropowatość powierzchni powłok opisana parametrem R_a mieściła się w zakresie 10-22 nm (Rys. 5.22), co w maksimum wartości stanowiło aż 10-krotny wzrost w porównaniu do wypolerowanego podłoża, którego chropowatość wynosiła 2nm. Wykazano, że istotnym czynnikiem wpływającym na chropowatość jest stężenie Si oraz obecność O podczas wytwarzania powłoki. Wraz ze wzrostem stężenia Si w powłoce uzyskiwano coraz mniejsze wartości parametru R_a i reguła ta miała miejsce także w powłokach wytworzonych przy obecności gazu reaktywnego – O. Pod względem rozwinięcia profilu powierzchni, najmniejszymi wartościami cechowała się powłoka AlSi11 wytworzona w procesie reaktywnym (z O) dla której parametr R_a był na poziomie 10 nm.

Powierzchnie powłok w obserwacjach SEM posiadały globularną morfologię, odzwierciedlającą kolumnowy wzrost krystalitów podczas osadzania z fazy gazowej. Dokonując szczegółowej analizy skanów powierzchni przy wykorzystaniu AFM, zauważono, że wzrost stężenia Si w powłoce wpływał także na rozmiary morfologicznych cech powierzchni – wraz z większą zawartością Si uzyskano ich większe rozdrobnienie. Wykazano, że podobnie wpływa także zastosowanie O₂ podczas wytwarzania powłok. Zastosowanie gazu reaktywnego spowodowało rozdrobnienie, o czym świadczy mniejsza średnia wielkość zarejestrowanych elementów powierzchni (Rys. 5.33).

Potwierdzenie badań SEM i AFM uzyskano w badaniach XRR. Kąty graniczne dla wszystkich powłok były ponad dwukrotnie mniejsze od kąta uzyskanego dla wypolerowanego podłoża, co potwierdza wzrost chropowatości i rozwinięcie morfologiczne powierzchni powłok. W powłoki AlSi wytworzone przy udziale gazu reaktywnego O₂ monochromatyczna wiązka promieniowania wnikała szybciej.

6.2. Wpływ procesu wytwarzania na skład chemiczny i fazowy powłok

Przeprowadzone pomiary składu chemicznego powłok wykazały, że średnie stężenie Si w powłokach jest niższe niż stężenie materiału rozpylanego (target). Powodem różnicy w stężeniach jest mniej intensywne rozpylanie Si w porównaniu do Al. Analiza wykazała, że w powłokach wykonanych bez udziału tlenu podczas wytwarzania występuje tylko Al i Si. Obecność w powłokach AlSi7 i AlSi11 tlenu (mimo, że wartości % należy traktować tylko poglądowo) wynika najprawdopodobniej z utleniania powierzchni powłoki i samych zgładów metalograficznych. Procesy, w których wykorzystano podczas wytwarzania powłok gaz reaktywny – O_2 , spowodowały większe stężenie tlenu w powłokach, które w badaniach EDS przekraczało zawartość Si. Analizy liniowe EDS i mapy rozkładów pierwiastków w obszarze powłoka-podłoże, potwierdziły, że nie występowały żadne fazy międzymetaliczne. Zarejestrowane przebiegi profili stężeń miały prosty i powtarzalny dla wszystkich powłok przebieg. Szerokość strefy przejściowej pomiędzy powłoką (Al) a stalą (Fe) dla wszystkich powłok była identyczna (1,2 μ m), i była najprawdopodobniej efektem tzw. rozpylania wtórnego podłoża w początkowym etapie osadzania powłok. Potwierdza to więc, że połączenie pomiędzy powłoką a podłożem ma charakter adhezyjny a nie dyfuzyjny. Skład fazowy określony rentgenowską analizą strukturalną wskazał, że powłoki mają jednofazową budowę i składają się z α -Al(Si). Zarejestrowane na dyfraktogramach refleksy pochodzące od Si, mogły pochodzić od drobin Si, które powstały w skutek nierównomiernego jego rozpylania. Ponieważ ich nie stwierdzono w lokalnych badaniach (SEM i AFM) oznacza, że występowały sporadycznie.

Z kolei, w przypadku powłok wytworzonych przy obecności gazu reaktywnego – O nie zarejestrowano refleksów skojarzonych z tlenkami Al, Si czy Fe. Jednak, można przypuszczać, że w procesie reaktywnym nanometryczne tlenki się utworzyły i mogą być rozproszone w całej objętości powłoki, lub że atomy tlenu zostały uwięzione w powłoce. Taki wniosek można oprzeć na podstawie wyznaczonych parametrów sieciowych (Tab. 5.12), gdzie w powłokach z tlenem minimalnie wzrasta wartość parametru względem powłoki wytworzonej bez udziału gazu reaktywnego. W bardzo podobny sposób na parametr sieciowy wpływała zawartość Si, gdyż wraz z jego zwiększeniem parametr także minimalnie zwiększał wartość. Zależność należy interpretować jako większe upakowanie fazy α-Al(Si) atomami Si i O.

6.3. Wpływ procesu wytwarzania na budowę i grubość powłok

Wytworzone powłoki Al-Si połączone były z podłożem mechanizmem adhezyjnym – nie zaobserwowano warstw faz międzymetalicznych powstałych na skutek dyfuzji. Z pomiarów mikroskopowych grubości powłok wynika, że wytworzone powłoki cechowały się równomierną grubością mieszczącą się w zakresie 7,2-7,7 µm (Rys. 5.27 i Rys. 5.28). Można zatem stwierdzić, że zastosowane parametry osadzania oraz jonowa aktywacja powierzchni były odpowiednie dobrane do równomiernego pokrycia stalowych powierzchni. Nie zaobserwowano odprysków bądź nieciągłości pokrycia. Z pomiarów grubości wynika, że wpłynęła na nią zawartość Si oraz obecność O podczas wytwarzania powłoki. Wraz

ze wzrostem stężenia Si w powłokach grubość powłok malała. Można to powiązać z mniejszą podatnością Si w targecie na rozpylanie. Dodatek O w komorze podczas wytwarzania powłok, spowodował wzrost grubości powłoki – dla powłok AlSi7/O grubość wynosiła: 7,7µm a dla AlSi11/O: 7,5µm. Powłoki pod względem budowy wyglądają identycznie – niezależnie od obecności O w procesie, czy wzrostu stężenia Si zbudowane są z kolumn narastających prostopadle od powierzchni, co zostało uwidocznione przez trawienie zgładów odczynnikiem Kellera (Rys. 5.31).

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej (metodą Scherrera) wykazano, że powłoki zbudowane są z nanometrycznych krystalitów. Średnie rozmiary krystalitów we wszystkich powłokach mieściły się w zakresie 9,7-10,5 nm, a ich niewielkie zróżnicowanie (max. 0,8 nm) upoważnia do przyjęcia, że były porównywalne. Podobnie, nie wykazano znaczącego związku rentgenowskiego rozmiaru krystalitów z podażą O.

Z uzyskanych obrazów dyfrakcyjnych wynika, że w wytworzonych powłokach występuje tekstura. Określenia tekstury dokonano poprzez analizę porównawczą natężeń linii dyfrakcyjnych na dyfraktogramach i figurach biegunowych dla rodziny płaszczyzn sieciowych: (111), (020), (022). Potwierdzeniem obecności tekstury w powłokach było występowanie anomalii natężeń refleksów od powłok AlSi7/O, AlSi11 i AlSi11/O, mianowicie bardzo silnego refleksu (020), wskazującego, że płaszczyzny z rodziny (010) usytuowane były preferencyjnie równolegle do podłoża. Dla powłoki AlSi7 nie zauważono powyższej anomalii, zatem można przypuszczać, że wprowadzenie gazu reaktywnego do procesu wywarzania, bądź zwiększenie zawartości Si, powoduje zmianę preferowanej orientacji płaszczyzn sieciowych. Powyższe stwierdzenie znajduje odniesienie również w wykonanych figurach biegunowych (Rys. 5.16). W przypadku powłoki AlSi7 zauważyć można pewne schematyczne rozłożenie i skupienie biegunów. Dla pozostałych powłok na figurach biegunowych z rodzin płaszczyzn (111), (020), (022) widoczne jest rozproszenie na całym jej obszarze, bez oznak symetrii ich rozłożenia.

6.4. Wpływ procesu wytwarzania na właściwości powłok

Pomiar twardości jest jednym z najczęstszych sposobów określających właściwości mechaniczne materiałów, w tym powłok. Metodą Olivera & Pharra, wyznaczono twardość instrumentalną powłok. Twardość ta mieściła się w zakresie: 252-452H_{VIT} [Vickers] i ściśle zależała od procesu wytarzania (Rys. 5.44b). Na twardość w znaczący sposób wpływało stężenie Si w powłoce, jak i również wytworzenie w obecności tlenu. Najniższą twardością cechowała się powłoka AlSi7: 252H_{VIT}, następnie AlSi11: 411H_{VIT}. Obecność tlenu spowodowała zwiększenie twardości AlSi7/O: 420 H_{VIT} i AlSi11/: 452 H_{VIT}. Z zestawienia

twardości wynika, że zastosowanie tlenu podczas wytwarzania powłok spowodowało znaczący wzrost twardości, szczególnie dla powłoki o większym udziale Al.

Pomiary nanoindentacyjne umożliwiają określenie wielu właściwości mechanicznych materiałów, m.in. ich właściwości plastycznych. Na podstawie uzyskanych krzywych wgłębnikowania (Rys. 5.43) stwierdzić można, że pod względem plastyczności najlepiej zachowuje się powłoka AlSi7. Hierarchia powłok pod względem plastyczności jest odwrotna do hierarchii pod względem twardości, czyli powłoki wytworzone przy obecności tlenu cechowały się gorszymi właściwościami plastycznymi.

Badania odporności powłok na zarysowanie ściśle korelowały z wynikami uzyskanymi w badaniach nanoindentacji, gdzie pod względem plastyczności najlepsze właściwości wykazała powłoka AlSi7 (Tab. 5.15). Powłoki wykonane w obecności O charakteryzowały się kruchością, o czym świadczy obecność pęknięć kątowych, równoległych, poprzecznych i odprysku od podłoża. Adhezja powłok zachowana została jedynie w przypadku powłok wykonanych bez obecności gazu reaktywnego, przy czym na powłoce AlSi11 zarejestrowano po teście pęknięcia poprzeczne półkoliste. Obecność pęknięć wynikała najprawdopodobniej z kolumnowej budowy powłok. Struktura kolumnowa posiada siatkę defektów (szczelin) występujących między kolumnami, po których następuje propagacja pęknięć przez całą grubość powłoki.

Jedną z przyczyn stosowania na gotowych wyrobach powłok jest zwiększenie ich trwałości eksploatacyjnych poprzez zastosowanie trudnościeralnej warstwy powłokowej. Z testów ściernych powłok na tribotesterze T-01M i kulotesterze wynika, że wraz ze wzrostem stężenia Si w powłoce, odporność na ścieranie wzrastała. Powłoki wytworzone w obecności O, ze względu na wyższe twardości, ścierały się znacznie wolniej niż ich odpowiedniki w podstawowej wersji (Tab. 5.16 i 5.17). Z przeprowadzonych badań wynika, że wzrost zawartości Si w powłoce jak i wytworzenie powłok przy obecności gazu reaktywnego sprzyja wzrostowi odporności powłoki na zużycie przy tarciu suchym.

Wykonane testy odporności powłok na szoki termiczne w temperaturach 480°C i 600°C wykazały, że większe stężenie Si zmniejsza odporność powłoki na szoki termiczne w temperaturze 480°C. Powłoki wytworzone przy udziale gazu reaktywnego O w szok teście ulegały degradacji znacznie szybciej niż ich odpowiedniki bez tlenu. Degradacja powłok w temperaturze 600°C była na tyle silna, że nie umożliwiła wyróżnienia lepszej bądź gorszej powłoki. Fakt ten sugeruje, że takie powłoki, w stanie po wytworzeniu, nie powinny być stosowane do pracy w wysokotemperaturowym środowisku. Zauważono, że podczas trwania testu nastąpiły pewnego rodzaju odkruszenia materiału powłokowego. Efekt ten,

powstał najprawdopodobniej na skutek utlenienia Al na powierzchni powłoki. Powstały w ten sposób Al₂O₃ doznawał szybkiego skurczu i ulegał wykruszeniu w większych partiach materiału powłoki.

W wyniku degradacji powłok w szok testach nastąpiło silne zwiększenie chropowatości ich powierzchni. Maksymalna wartość chropowatości R_a po szok teście wynosiła 79 nm. Ciekawym efektem testu jest uzyskanie wyższych wartości chropowatości powierzchni powłok dla testu przeprowadzonego w 480°C niż dla 600°C (Rys. 5.66). Niższa chropowatość po teście w 600°C wynikała z powierzchniowego nadtapiania/zmiękczenia materiału. Bardzo szybkie cykle nagrzewania do 480°C lub 600°C, a następnie chłodzenie do temperatury otoczenia nie sprzyjały wystąpieniu procesów dyfuzyjnych pomiędzy powłoką a podłożem. Badania mikroskopowe wykazały brak zmian w linii granicznej pomiędzy powłoką a podłożem, zatem czas do wystąpienia dyfuzji był niewystarczający. Mimo krótkotrwałych wzrostów temperatury wykazano zmiany kryształów Si. Kryształy można było wyróżnić na tle osnowy poprzez chemiczne trawienie, a ich rozmiary po szokach w 600°C zwiększyły się w stosunku do tychże po szokach w 480°C.

Poddanie powłok statycznemu działaniu podwyższonej temperatury (480°C i 600°C) przez 1h, spowodowało uzyskanie odmiennych wyników względem badania przeprowadzonego w warunkach szoków. W każdej z temperatur powłoki wytworzone przy udziale O (AlSi7/O i AlSi11/O) uległy mniejszej degradacji niż powłoki bez tlenu. Świadczy to o tym, że zastosowana modyfikacja atmosfery osadzania sprzyjała zwiększeniu trwałości na działanie podwyższonej temperatury, prawdopodobnie na skutek szybszego utworzenia się ochronnej warstwy tlenkowej. Powłoki AlSi7 i AlSi11 w temperaturze 600°C uległy całkowitej degradacji – nastąpiło przerwanie materiału powłokowego i zaobserwowano tylko miejscowe występowanie powłok.

Proces statycznego wygrzewania w temperaturach 480°C i 600°C spowodował wystąpienie zjawisk dyfuzyjnych pomiędzy powłoką a podłożem. Świadczyło o tym przesunięcie linii stężeń w głąb podłoża względem pierwotnej linii podziału. W wyniku dyfuzji, głównie Al, wytworzyły się fazy międzymetaliczne Al-Fe. Przypuszczać można, że były nimi fazy wynikające z diagramu fazowego Fe-Al, spotykane w powłokach zanurzeniowych na bazie Al, czyli FeAl₃ i Fe₂Al₅. W ramach pracy dodatkowej wykonano również trawienie powłok po wygrzewaniu. Tak jak w przypadku szok testu, zaobserwowano skoagulowane wydzielenia kryształów Si w powłoce (Rys. 5.65).

Przykładowo, w podzespołach podwozi pojazdów, czy w systemach wentylacyjnych, naturalnym zjawiskiem są oddziaływania z powierzchnią stałych cząstek, np. drobiny piasku, zanieczyszczenia. Z badania odporności powłok na udary mechaniczne, wygenerowane intensywnym piaskowaniem ich powierzchni, wynika, że wzrost zawartości Si w powłoce spowodował wzrost odporności (Tab. 5.22). Niemniej jednak powierzchnie powłok niezależnie od procesu wytworzenia uległy bardzo podobnej degradacji. Zastosowane piaskowanie było na tyle silne, że już po 10 s, powłoki wykazywały silne uszkodzenia, a na przekrojach poprzecznych obserwowano również lokalne pęknięcia na wskroś powłoki, aż do podłoża. Piaskowanie w czasie 20 s powodowało całkowite zniszczenie powłok. Z badań mikrostrukturalnych wynika również, że po czasie 10 s rozwinięcie linii profilu powierzchni powłoki było znacznie mniejsze niż podłoża (po 20 s testu). Sugeruje to, że zadziałał efekt większej twardości powłok na ich odporność na uderzenia w stosunku do podłoża ze stali.

6.5. Tabela zestawiająca

Mając na względzie wielość badań i uzyskanych parametrów powłok oraz dalsze prace nad udoskonalaniem powłok ze stopów Al-Si wykonano zbiorcze zestawienie zastosowanych metod badawczych i otrzymanych wyników (Tab. 6.1). Wśród wyników wskazano te, które uznano za cechy korzystne z punktu widzenia wytwarzania i trwałości powłok, natomiast na czerwono wskazano te uznane za mniej korzystne. Z zestawienia wynika jednoznacznie, że zastosowanie tlenu w atmosferze osadzania zwiększyło twardość i odporność na udary mechaniczne powłok, a dalsze prace powinny być związane z modyfikacją budowy strukturalnej zmniejszającej kruchość powłok.

Powłoka		AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
AFM: Chropowatość	Skan 5x5 µm	20	13	14,1	10
powierzchni Ra [nm]	Skan 20x20 μm	22	17,2	18,1	11,5
XRR: Kąt graniczny ω [°]		0,22	0,19	0,22	0,19
SEM: Grubość p	7,4	7,7	7,2	7,5	

Tabela 6.1. Zestawienie wyników badań powłok

Powłoka			AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
Szybkość osad:	zania [nr	n/min]	61,7	64,2	60,0	62,5
Naprężenia własne [MPa]			-40,2	-93,2	-62,2	-107
EDS: Skład chen	Al	94,1	86,5	89,1	85,7	
powłok z powier	zchni	Si	4,7	4	9	8,3
[%wag.]		0	1,2	9,5	1,2	6
GIXRD: Rozmiar	itów [nm]	9,7	10,3	10,5	9,7	
EDS: Sklad abamiamy		Al	91,7	78,3	88,2	76,9
powłok z przek	roju	Si	4,6	3,6	9,1	7,6
[%wag.]		0	3,7	18,1	2,7	15,5
	Twardość H _{VIT} [Vickers] Plastyczna praca nanoidentacji [nJ]		252	420	411	452
Nanoindentacja			13,4	9,9	10,6	9,6
	Pęknięcia kątowe [N]		Brak	2,3	4,7	2,1
	Pęk równo	tnięcia ległe [N]	Brak	1,8	Brak	1,1
Obciążenie krytyczne w teście rysy	Pęknięcia poprzeczne półkoliste [N]		3,9	2,9	3	2,7
	Prze pov odpi podł	erwanie vłoki i cysk od oża [N]	Brak	3,6	Brak	3,4

Pow	łoka	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O
GIXRD i XRD: Rodzaje faz w powłokach		<u> </u>	α-Al (Al	(Si)) i Si	<u> </u>
	Głębokość wytarcia po 1 min [µm]	2,9	2,8	2,4	2,3
Tribologia: kulotester	Głębokość wytarcia po 2 min [µm]	3,6	4,2	3,4	3,3
	Głębokość wytarcia po 4 min [µm]	5,4	5	4,6	4,1
	Szacowany czas do wytarcia powłoki [s]	425	471	500	750
Tribologia: tribotester T-	Czas potrzebny do całkowitego starcia powłoki [s]	84	97	100	110
01M	Szybkość ścierania [<u>µm</u> min]	5,28	4,76	4,32	4,09
	Grubość powłok [µm]	4,5	4,0	4,1	3,9
Szok test w 480°C	Chropowatość powierzchni R _a [nm]	79	62	70	59
w 480°C	Szacowana ilość cykli do zniszczenia powłoki	638	520	580	520

Pow	AlSi7	AlSi7/O	AlSi11	AlSi11/O		
	Grubość powłok [µm]	2,2	2,0	2,1	2,0	
Szok test w	Chropowatość powierzchni R _a [nm]	59	39	42	36	
000 C	Szacowana ilość cykli do zniszczenia powłoki	356	378	353	341	
AFM: Parametry stereologiczne elementów powierzchni	[um ²]	0,044	0,041	0,031	0,029	
	Grubość powłok [µm]	2,7	3,2	2,6	2,8	
Wygrzewanie w 480°C	Dyfuzja składników powłoki i podłoża	Tak				
Wygrzewanie w	Grubość powłok [µm]	Przerwanie ciągłości powłoki	1,6	Przerwanie ciągłości powłoki	1,5	
600°C	Dyfuzja składników powłoki i podłoża	Tak				
Piaskowanie:	10 s	Tak – powłoka przetrwała test				
odporność powłok na udary mechaniczne 20 s powłoki				materiału		

*czerwony – wynik negatywny, zielony – wynik pozytywny

7. Stwierdzenia i wnioski

Wykonane badania i wyniki przedstawione w niniejszej pracy pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Możliwe jest wytworzenie powłok Al-Si poprzez bezpośrednie rozpylanie dwufazowych Al(Si)+Si stopów odlewniczych w procesie PVD magnetronowego rozpylania zarówno w atmosferze argonu, jaki argonu z tlenem. Stężenie Si w powłokach wytworzonych w atmosferze Ar jest mniejsze o maksymalnie 2% wag. w stosunku do rozpylanych stopów. Reaktywne rozpylanie w atmosferze z O powoduje zbliżone zmniejszenie stężenia Si w powłokach o około 0,4% wag. na rzecz tlenu oraz szybszy przyrost grubości powłoki o 5%.
- 2. Skład fazowy powłok Al-Si, niezależnie od atmosfery rozpylania (Ar lub Ar+O) jest podobny, jak i rozmiary krystalitów 9,7-10,5 nm (XRD). Powłoki zbudowane są z fazy α-Al(Si), której parametr sieciowy *a* zwiększa się wraz z zawartością Si. Powłoki wytworzone przy obecności O cechują się minimalnie większym parametrem sieciowym (o około 0,001 Å), wynikającym z odkształcenia sieci przez atomy tlenu. Naprężenia własne powłok są ściskające i zwiększają się z zawartością Si i obecnością O w powłoce, a tekstura zanika.
- 3. Tlen w atmosferze osadzania powłok powoduje silniejsze rozdrobnienie elementów powierzchni (AFM), co przekłada się na zmniejszenie chropowatości względem powłok wykonanych bez obecności O (o około 5-7nm). Fakt ten znajduje potwierdzenie w wartościach kąta granicznego (XRR), który dla powłok wytworzonych z udziałem O zmniejszył się o 0,03°.
- 4. Wzbogacenie atmosfery magnetronowego rozpylania w tlen zwiększa twardość powłok Al-Si (w przypadku powłoki AlSi7 z 252 H_{VIT} na 420 H_{VIT}, a w przypadku powłok AlS11 z 411 H_{VIT} na 452 H_{VIT}), a tym samym ich odporność za zużycie ścierne. Powłoki AlSi7/O i AlSi11/O były odporniejsze na testy ścierania niż powłoki AlSi7 i AlSi11. Problematycznym jest zwiększenie kruchości, powodujące pęknięcia powłok przy ich zarysowaniu.
- 5. Modyfikacja atmosfery osadzania tlenem sprzyja zwiększeniu trwałości powłok na działanie podwyższonej temperatury 480°C i 600°C w porównaniu do trwałości

powłoki wytworzonych w argonie (bez tlenu), prawdopodobnie na skutek szybszego utworzenia się ochronnej warstwy tlenkowej. Efektem wygrzewania powłok Al-Si w czasie 1h były procesy dyfuzyjne składników powłoki i podłoża (fazy Fe-Al). Procesy dyfuzyjne nie wystąpiły w szokowym oddziaływaniu temperatury 480°C i 600°C, ale były wystarczające do wydzielania się i wzrostu kryształów Si w powłokach.

Podsumowując całokształt przeprowadzonych badań, obliczeń i analiz stwierdzić można, że dodatek O podczas wytwarzania magnetronowych powłok AlSi, wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne powłok. Powłoki wytworzone przy obecności O są znacznie twardsze i cechują się większą odpornością na ścieranie niż ich odpowiedniki wytworzone bez udziału gazu reaktywnego. Powłoki wytworzone przy udziale O wykazują większą trwałość w warunkach wysokotemperaturowego utleniania. Kontynuacja ewentualnych badań skupiłaby się na właściwościach powłok po procesie wygrzewania wraz z bardziej dogłębną analizą procesów dyfuzyjnych składników powłoki i podłoża.

Spis Rysunków

Rys.	1.1. Schemat warstwy wierzchniej metali [1]	5
Rvs.	1.2. Rodzaje warstw powierzchniowych (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowej [13])6
Rvs.	1.3. Uproszczona wizualizacja powłoki (rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowych [2,	<i>,</i>
11,00	16])	7
Rvs	1.4. Schemat hudowy nowłok: a) jednowarstwowa b) jednowarstwowa – z wyraźna adbezia dyfuzyjna	., я
куз.	c) wielowarstwowe [7]	", 7
D	Chambridge structure in the second structure in the second structure structure in the second structure in the second structure in the second structure in the second structure is the second structure in the second structure is the second struct	./ 11
Rys.	1.5. Charakterystyczne zarzenie plazmy podczas procesu magnetronowego rozpyłania [4/]	11
Kys.	1.6. Schemat procesu wytwarzania powłoki 11N w procesie rozpylania reaktywnego (rysunek	10
-	opracowany na podstawie [1, 16])	12
Rys.	1.7. Podstawowa klasyfikacja metod PVD [7]	13
Rys.	1.8. Schemat nanoszenia powłoki PVD techniką naparowania (rysunek opracowany na podstawie	
	pozycji literaturowej [22])	14
Rys.	1.9. Schemat nanoszenia powłoki PVD techniką rozpylania (rysunek opracowany na podstawie pozyc	ji
	literaturowej [22])	15
Rys.	1.10. Schemat nanoszenia powłoki PVD technika napylania jonowego (rysunek opracowany na	
•	podstawie pozycji literaturowej [22])	16
Rvs.	1.11. Schemat procesu jonizacij atomów argonu (rysunek opracowany na podstawie [16])	18
Rvs	1 12 Schemat procesu wybijania atomów targetu i osadzania ich na podłożu (rysunek opracowany na	
11,90.	nodetawie [16])	10
D _{VC}	1 13 Schemat oddziaływania jonów argonu z atomami targetu (rysunek opracowany na podstawie	1)
Kys.	normal literature [16])	10
D		. 19
Kys.	1.14. Schemat magnetronow: a) zbalansowany, b) niezbalansowany (rysunek opracowany na podstawi	le 20
Ð	pozycji literaturowej [1]).	20
Rys.	1.15. Schemat zastosowania zamkniętego pola magnetycznego w procesie magnetronowego rozpylani	a
	(rysunek opracowany na podstawie pozycji literaturowej [1])	21
Rys.	1.16. Wydajność rozpylania w funkcji kąta bombardującego jonu [58]	22
Rys.	1.17. Modele struktury strefowej warstw (SZM) osadzonych w procesach PVD: a) wg B. A. Mowczan	a
	i A. Demcziszina, b) wg A. P. Messiera c) wg J. A. Thorthona [7, 16]	23
Rys.	1.18. Model struktury strefowej powłok wg Andersa [7]	24
Rys.	1.19. Aluminiowa powłoka PVD wykonana metodą: a) odparowania, b) magnetronowego rozpylania	
•	[110]	26
Rys.	1.20. Powierzchnia aluminiowej powłoka PVD, wykonanej metodą: a) odparowania, b)	
5	magnetronowego rozpylania [110]	26
Rvs	1.21 Mikrostruktura ogniowej powłoki AlSi7 osadzonej na podłożu ze stali C45[badania własne we	
11,90.	współnracy z A Zinchuk i B Kucharska]	28
Rvs	1 22 Dyfraktogram zanurzeniowej nowłoki A1Si7	20
Dyc	1.22. Dynaktograni zahurzeniowej powioki Albi /	20 20
Dyc	1.22. W pryw dodatku Si na sirukturę i grubose powioki AISi [125]	29 20
D.	1.25 Miltrastrulture neurola (SEM) ne herie AlSi untuerzenuch neuroza megnetreneuro rezrulerie	50
Kys.	1.23. Mikrostruktura powłok (SEM) na bazie Alsi wytworzonych poprzez magnetronowe rozpyłanie	21
Ð	[132]	31
Rys.	1.26. Mikrostruktura powłoki AISi11 wytworzonej metodą Arc-PVD: a) przed homogenizacją b) po	
	homogenizacji [134]	31
Rys.	1.27. Dyfraktogram magnetronowej powłoki AlSi14 [135]	32
Rys.	1.28. Mikrostruktura magnetronowej powłoki PVD: a) Al, b) AlSi14 [135]	33
Rys.	4.1. Mikrostruktura stali X2CrTi12: a) 700x, b) 1000x, Traw, Nital [137] – 20s	37
Rys.	4.2. Widok ogólny podłoża z stali X2CrTi12: a) stan technologiczny, b) stan po zastosowaniu obróbki	
•	powierzchniowej	38
Rvs.	4.3. Pomiar chropowatości metoda stykowa: a) zasada pomiaru [139, 140], b) profilometr Hommel	
11,00	Tester T -1000 [141]	38
Rvs	4 4 Przykładowy profil powierzchni stali X2CrTi12 w stanie technologicznym uzyskany w pomiarach	ນ 1
куз.	1.1. They kinds wy profil powreizenin such 722011112 w such e connoisgiezhyth uzyskury w pomuruer	30
D _{VC}	4.5. Topografia powierzchni stali X2CrTi12 po obróbce mechanicznej: a) skan 2D b) wizualizacia 3D	5) 1
Kys.	4.5. Topograna powietzenini stan Azer 1112 po obrobec meenameziej. a) skan 2D, b) wizuanizacja 5D	, 20
D	6. Zostawionia abronowata/ai nawiarzahii na dlaża nrząd i na słućk se stawionia abronowata/ai nawiarzahi na dlaża nrząd i na słućk se stawiona twi	57 10
куs. D	4.0. Zestawienie chropowalości powierzchni podłoża przed i po obrobce powierzchni	40 40
Kys.	4. /. Largety uzyte do napylenia powłok PVD: a) AlS1/, b) AlS111	40
Kys.	4.8. Mikrostruktury targetow po obrobce ciepinej: a) AISi/, b) AISi/1, traw. odczynnik Kellera [137]	_
-	15s	41
Rys.	4.9. Ustabilizowane wartości ciśnienia dla procesów napylania powłok PVD	43
Rys.	4.10. Urządzenie wraz z oprzyrządowaniem zastosowane do wytworzenia powłok: a) wygląd	
	stanowiska, b) beben wraz z zamontowanymi próbkami, c) wnetrze komory	44

Rys. 4.11. Próbki badawcze ze stali X2CrTi12 z naniesionymi powłokami: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlS	i11, 44
u) AISIII/O	44
Rys. 4.12. Zobiazowanie Kizywej sna-odregiose atomowa wykorzystywanej w teennikaen AFM [147] Rys. 4.13. Uproszczona zasada działania mikroskonu AFM [147]	45 //6
Rys. 4.14 AFM: a) wspornik sondy RTESPA-300 wraz z końcówka nomiarowa [148] b) mikroskon V	
Multimode VIII	
Rvs. 4.15. Metoda siecznych: a) układ poziomy, b) układ ukośny [150], c) przykładowa sieczna pomiarc	owa
	47
Rys. 4.16. Dyfraktometr rentgenowski EMPYREAN firmy Panalytical [152]	48
Rys. 4.17. Graficzna prezentacja prawa Bragga [153]	48
Rys. 4.18. Dyfraktogram stali X2CrTi12	49
Rys. 4.19. Schemat pomiarów rentgenowskich w geometrii: a) XRD, b) GIXRD [16]	50
Rys. 4.20. Analiza tekstury: a) przykład odstępstwa uzyskanego refleksu dyfrakcyjnego od wzorca w sta	ıli
X2CrTi12 w stanie technologicznym, b) zasada projekcji stereograficznej [155], c) figury bieguno	we
w stali X2CrTi12 w stanie technologicznym	50
Rys. 4.21. Przykładowe widomo XRR [157]	52
Rys. 4.22. Mikroskop: a) optyczny GX41, b) skaningowy mikroskop elektronowy JSM-6610 LV,	
c) cyfrowy VHX-7000	52
Kys. 4.23. Przekroj poprzeczny przykładowej powłoki uzyskanej w procesach probnych, SEM	
kys. 4.24. Przykład rozkładu pierwiastkow dla jednej z prodnych powłok: a) obszar analizy, b) Al, c) Fe	, 52
u) CI, e) SI, I) wiuliio EDS Rys. 4.25. Próba odporności na zarwsowanie: a) schemat próby [160] b) przykładowy wynik pomiarowa	
uzyskany na dedykowanym urządzeniu [161]	· 54
Rys. 4.26 Klasyfikacia peknieć uzyskanych podczas próby scratch: a) pekniecia katowe h) pekniecia	
równoległe, c) pekniecia poprzeczne półkoliste, d) odprysk powłoki, e) łuszczenie powłoki, f) prze	ebicie
powłoki [162]	54
Rys. 4.27. Nanoindentacja: a) krzywa wgłebnikowania w podłoże X2CrTi12, b) charakterystyczne odcis	ski
metody Olivera & Pharra uzyskane na podłożu X2CrTi12	55
Rys. 4.28. Energia deformacji powierzchni podczas nanoindentacji [161]	55
Rys. 4.29. Tribotester T-01M: a) wygląd stanowiska, b) układ z zamontowaną próbką	56
Rys. 4.30. Kulotester: a) stanowisko badawcze, b) schemat przebiegu próby [168], c) przykładowe wyta	rcie,
d) wizualizacja sposobu wyznaczenia głębokości wytarcia	57
Rys. 4.31. Schemat rejestru temperatury w eksperymencie odporności powłok na szoki termiczne	58
Rys. 4.32. Wykres równowagi stopu Al-Si [7]	58
Kys. 4.33. Kinetyka pojedynczego cyklu grzania probek uzyskana na podstawie pomiarow pirometrem:	50
a) 480°C, b) 600°C	39
kys. 4.54. Stanowisko badawcze wykorzystane do okrestenia odporności powiók na wygrzewanie w podwuższonej temperaturze	50
w pouwyzszonej temperaturze Rys 4 35. Piaskarka Sandhlast RI 7EV [170]	59 60
Rys. 5.1. Widma EDS powierzchni powłak: a) $\Delta 1Si7/O$ c) $\Delta 1Si11/O$	00
Rys. 5.2. Skład chemiczny z powierzchni powłok bez uwzgledniania zawartości tlenu	62
Rys. 5.3. Sekwencia pomiarowa liniowych i punktowych analiz EDS na powłokach	63
Rvs. 5.4. Widma EDS z przekroiów poprzecznych powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O) 63
Rys. 5.5. Skład chemiczny z przekroju powłok bez uwzględniania zawartości tlenu	64
Rys. 5.6. Rozkład pierwiastków wzdłuż połączenia powłoka – podłoże w powłoce AlSi7	66
Rys. 5.7. Rozkład pierwiastków wzdłuż połączenia powłoka – podłoże w powłoce AlSi7/O	66
Rys. 5.8. Rozkład pierwiastków wzdłuż połączenia powłoka – podłoże w powłoce AlSi11	67
Rys. 5.9. Rozkład pierwiastków wzdłuż połączenia powłoka – podłoże w powłoce AlSi11/O	67
Rys. 5.10. Dyfraktogramy powłoki AlSi7	69
Rys. 5.11. Dyfraktogramy powłoki AlSi7/O	69
Rys. 5.12. Dyfraktogramy powłoki AlSi11	69
Rys. 5.13. Dyfraktogramy powłoki AISi11/O	69
Rys. 5.14. Stan powierzchni powłok pod względem zrożnicowania fazowego (AFM – phase channel): a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O	73
Rys. 5.15. Parametr sieciowy aluminium w powłokach PVD wyznaczony w oparciu o badania: a) XRD,	
b) GIXRD	76
Rys. 5.16. Pola figurowe powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O	77
Kys. 5.1/. Powierzchnia powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O	78
Kys. 5.18. Lopografia powierzchni powioki AlSi/, obszar skanowania: a) $20x20\mu$ m, b) 5x5 μ m	80
Kys. 5.19. Topografia powierzenni powioki AISi //O, obszar skanowania: a) $20x20\mu$ m, b) 5x5 μ m	80
Rys. 5.20. τοροgrafia powierzchni powioki AISi11/O obszar skanowania: a) 20x20µm, b) 5x5 µm	01 Q1
rcys. 5.21. 10pograna powierzenin powieki Aisti 170, 00szar skallowalla. aj 20x20µ11, 0j 3x3 µ111	01

D	5 22	$C_1 = C_1 + C_2 $	00
Rys.	5.22.	Chropowatose powierzenni powiok PVD w zalezności od obszaru skanowania	82
Rys.	5.23.	Przykładowe linie profilu chropowatości AlSi7, obszar skanowania: a) 20x20µm, b) 5x5 µm	83
Rys.	5.24.	Topografia powierzchni powłoki AlSi7/O, obszar skanowania: a) 20x20µm, b) 5x5 µm	83
Rys.	5.25.	Przykładowe linie profilu chropowatości AlSi11, obszar skanowania: a) 20x20µm, b) 5x5 µm	83
Rvs	5 26	Topografia powierzchni powłoki AlSi11/O obszar skanowania: a) 20x20um b) 5x5 um	83
D _{vc}	5.20.	Projection powerszenie powietki a) $A1577$ b) $A1577(0, a) A15111 d) A15111/0$	05 مع
Rys.	5.27.	Γ i zektoje popizeczne powiok. <i>a)</i> Alsi', <i>b)</i> Alsi'/(b, c) Alsi'i', <i>b)</i> Alsi'', <i>b)</i> Alsi'', <i></i>	04
Rys.	5.28.	Grubosc powłok PVD okresiona na podstawie przekrojow poprzecznych	85
Rys.	5.29.	Szybkość osadzania powłok PVD	85
Rys.	5.30.	Kolumnowa budowa powłok, pow. 2000x i 6000x: a) AlSi7, b) AlSi7/O	86
Rvs.	5.31.	Kolumnowa budowa powłok, pow. 2000x i 6000x: a) AlSi11, b) AlSi11/O	87
R _V c	5 3 2	Średnia grubość strafy zaneszczonaj	87
Rys.	5.52.	Sicelina grubose suchy zagęszezonej	07
Rys.	5.33.	Sredni rozmiar zarejestrowanych elementow powierzchni	88
Rys.	5.34.	Rozkład wielkości krystalitów w zależności od powłoki i refleksu	90
Rys.	5.35.	Powłoka AlSi7: zarejestrowane refleksy (222) wykorzystane do pomiarów naprężeń własnych .	90
Rvs.	5.36.	Przykłady zależności d_{422} -sin ² w dla powłoki AlSi7	91
Rvs	5 37	Przykłady zależności d $\cos \sin^2 w$ dla powłoki AlSi7/O	92
D ₁	5 20	Przykłady zależności 4422 sił w dla powiaki AlSi 11	
Rys.	5.30.	Frzykłady zależności d_{422} -sin ² ψ dla powioki Alsini (92
Rys.	5.39.	Przykłady zależności d_{422} -sin ² ψ dla powłoki AlSi11/O	93
Rys.	5.40.	Wyznaczone naprężenia własne w wytworzonych powłokach	93
Rys.	5.41.	Gęstość wytworzonych powłok	94
Rvs.	5.42.	Krzywe reflektometryczne z powierzchni powłok i podłoża	95
Rvs	5 43	Przykładowe krzuwe wołebnikowania uzyskane podcze badania nanoindentacji powłok	96
Due	5 11	Trivindości instrumentalne neukalu o UL b U)0 06
Rys.	5.44.	Twardoset instrumentatine powiok: a) H_{IT} , b) H_{VIT}	90
Rys.	5.45.	Nanoindentacja powłok: a) moduł Younga, b) praca plastyczna i sprężysta penetratora	97
Rys.	5.46.	Test rysy powłok - korelacja głębokości penetracji z siłą normalną	98
Rys.	5.47.	Test rysy powłok - korelacja siły tarcia z siłą normalną	98
Rvs.	5.48.	Test rysy dla powłoki AlSi7	100
Rvs	5 4 9	Test rysy dla nowłoki AlSi7/O	101
D ₁	5.50	Test rysy dia powieki AlSi11	101
Rys.	5.50.		102
Rys.	5.51.	l est rysy dla powłoki AlSiII/O	103
Rys.	5.52.	Krzywe ścierania powłok PVD	104
-		y 1	
Rys.	5.53.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny %	
Rys.	5.53. wag	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105
Rys. Rys	5.53. wag 5.54	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % , c) skład chemiczny % at	105
Rys. Rys.	5.53. wag 5.54.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ,, c) skład chemiczny % at Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O d) AlSi11/O	105
Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O, d) AlSi11/O	105 106
Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O, d) AlSi11/O Wyznaczone głębokości starć powierzchni powłok przez kulkę kulotestera	105 106 107
Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O, d) AlSi11/O Wyznaczone głębokości starć powierzchni powłok przez kulkę kulotestera Powierzchnia próbek badawczych w badaniach odporności na szok test: AlSi7, b) AlSi7/O,	105 106 107
Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O, d) AlSi11/O Wyznaczone głębokości starć powierzchni powłok przez kulkę kulotestera Powierzchnia próbek badawczych w badaniach odporności na szok test: AlSi7, b) AlSi7/O, ISi11, d) AlSi11/O	105 106 107 109
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O, d) AlSi11/O Wyznaczone głębokości starć powierzchni powłok przez kulkę kulotestera Powierzchnia próbek badawczych w badaniach odporności na szok test: AlSi7, b) AlSi7/O, ISi11, d) AlSi11/O Skład chemiczny powierzchni powłoki poddanej szok testowi (480 °C): a) przykładowy obszar	105 106 107 109
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O, d) AlSi11/O Wyznaczone głębokości starć powierzchni powłok przez kulkę kulotestera Powierzchnia próbek badawczych w badaniach odporności na szok test: AlSi7, b) AlSi7/O, ISi11, d) AlSi11/O Skład chemiczny powierzchni powłoki poddanej szok testowi (480 °C): a) przykładowy obszar izy. b) widmo EDS	105 106 107 109
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O, d) AlSi11/O Wyznaczone głębokości starć powierzchni powłok przez kulkę kulotestera Powierzchnia próbek badawczych w badaniach odporności na szok test: AlSi7, b) AlSi7/O, ISi11, d) AlSi11/O Skład chemiczny powierzchni powłoki poddanej szok testowi (480 °C): a) przykładowy obszar izy, b) widmo EDS Przekroje poprzeczne powłok w stanie wyjściowym i po szok testach: a) AlSi7, b) AlSi7/O, ISi11, d) AlSi11/O	105 106 107 109 110 111
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 111
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 111 112 °C
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 112 1°C
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 112 0°C 113
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at. Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O, d) AlSi11/O. Wyznaczone głębokości starć powierzchni powłok przez kulkę kulotestera. Powierzchnia próbek badawczych w badaniach odporności na szok test: AlSi7, b) AlSi7/O, ISi11, d) AlSi11/O. Skład chemiczny powierzchni powłoki poddanej szok testowi (480 °C): a) przykładowy obszar izy, b) widmo EDS. Przekroje poprzeczne powłok w stanie wyjściowym i po szok testach: a) AlSi7, b) AlSi7/O, ISi11, d) AlSi11/O. Szacunkowa ilość cykli potrzebna do całkowitej degradacji powłoki w próbach szoków icznych. Przykładowy rozkład liniowy wraz z widmem EDS powłoki po szok teście w temperaturze 600 Przykładowa mikrostruktura powłoki AlSi7 poddanej szok testowi w temperaturze 480°C	105 106 107 109 110 111 112 112 113 114
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 112 0°C 113 114 114
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 114
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ., c) skład chemiczny % at. Powierzchnia powłok po teście odporności na ścieranie na kulotesterze: a) AlSi7, b) AlSi11, ISi7/O, d) AlSi11/O. Wyznaczone głębokości starć powierzchni powłok przez kulkę kulotestera. Powierzchnia próbek badawczych w badaniach odporności na szok test: AlSi7, b) AlSi7/O, ISi11, d) AlSi11/O. Skład chemiczny powierzchni powłoki poddanej szok testowi (480 °C): a) przykładowy obszar izy, b) widmo EDS. Przekroje poprzeczne powłok w stanie wyjściowym i po szok testach: a) AlSi7, b) AlSi7/O, ISi11, d) AlSi11/O. Szacunkowa ilość cykli potrzebna do całkowitej degradacji powłoki w próbach szoków icznych. Przykładowy rozkład liniowy wraz z widmem EDS powłoki po szok teście w temperaturze 480°C. Przykładowa mikrostruktura powłoki AlSi7 poddanej szok testowi w temperaturze 480°C. Przykładowa mikrostruktura powłoki AlSi11/O poddanej szok testowi w temperaturze 480°C. Przykładowa mikrostruktura powłoki AlSi11/O poddanej szok testowi w temperaturze 600°C.	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 114 114
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % , c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 114 114 115 115
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.65.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % ,, c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 112 0°C 113 114 114 114 114 115 115
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.66.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % , c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 114 115 115 116
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.66. 5.66.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % , c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 114 115 115 115 117
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.66. 5.66. 5.67. 5.68.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % , c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 114 115 115 116 117 117
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.64. 5.65. 5.64. 5.65. 5.66. 5.67. 5.68. 5.69.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % , c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 115 115 116 117 117
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.64. 5.65. 5.64. 5.65. 5.66. 5.67. 5.68. 5.69. 5.70.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % , c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 115 115 116 117 117 118
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.66. 5.67. 5.68. 5.69. 5.70.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % , c) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 115 115 116 117 117 118 118
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.66. 5.67. 5.68. 5.69. 5.70.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 114 115 115 116 117 117 118
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.66. 5.67. 5.66. 5.67. 5.68. 5.69. 5.70. 5.71. c) A	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 115 115 116 117 117 118 118 119
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.66. 5.67. 5.66. 5.67. 5.68. 5.69. 5.70. 5.71. c) A 5.72. c) A	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 114 115 115 116 117 117 118 118 119 120
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.64. 5.65. 5.66. 5.67. 5.66. 5.67. 5.68. 5.69. 5.70. 5.71. c) A 5.72. 5.73.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 0°C 113 114 114 115 115 116 117 117 118 118 119 120 120
Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys. Rys.	5.53. wag 5.54. c) A 5.55. 5.56. c) A 5.57. anal 5.58. c) A 5.59. term 5.60. 5.61. 5.62. 5.63. 5.64. 5.65. 5.64. 5.65. 5.66. 5.67. 5.66. 5.70. 5.71. c) A 5.72. 5.73. 5.74.	Weryfikacja próbki po badaniu powłok tribotesterem: a) widomo EDS, b) skład chemiczny % at	105 106 107 109 110 111 112 P°C 113 114 114 115 115 116 117 117 118 118 119 120 120

Rys. 5.76. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi11/O po wygrzewaniu w 480°C...... 121 Rys. 5.77. Przekroje poprzeczne powłok po wygrzewaniu w temperaturze 600°C: a) AlSi7, b) AlSi7/O, Rys. 5.78. Zestawienie grubości powłok przed i po teście wygrzewania w 600°C 122 Rys. 5.79. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi7 po wygrzewaniu w 600°C.....122 Rys. 5.80. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi7/O po wygrzewaniu w 600°C 123 Rys. 5.82. Rozkład liniowy na przekroju poprzecznym powłoki AlSi11/O po wygrzewaniu w 600°C...... 123 Rys. 5.85. Przekroje poprzeczne próbek w obszarze największej degradacji: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, Rys. 0.1. Grubość powłok próbnych: a) AlSi7, b) AlSi11......152 Rys. 0.2. Przekroje poprzeczne próbnych powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O153 Rys. 0.4. Analiza EDS powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar – 25 sccm 154 Rys. 0.8. Analiza EDS powłoki AlSi7 + O2 wytworzonej przy przepływie Ar – 30 sccm 155 Rys. 0.10. Analiza EDS powłoki AlSi11 wytworzonej przy przepływie Ar - 25 sccm 156 Rys. 0.16. Topografia powierzchni powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar - 20 sccm.......158 Rys. 0.17. Topografia powierzchni powłoki AlSi7/O wytworzonej przy przepływie Ar - 20 sccm 158 Rys. 0.18. Topografia powierzchni powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar - 25 sccm....... 159 Rys. 0.19. Topografia powierzchni powłoki AlSi7/O wytworzonej przy przepływie Ar - 25 sccm......159 Rys. 0.20. Topografia powierzchni powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar - 30 sccm.......159 Rys. 0.21. Topografia powierzchni powłoki AlSi7/O wytworzonej przy przepływie Ar -30 sccm 159 Rys. 0.22. Topografia powierzchni powłoki AlSi11 wytworzonej przy przepływie Ar - 20 sccm...... 160 Rys. 0.23. Topografia powierzchni powłoki AlSi11/ O wytworzonej przy przepływie Ar - 20 sccm....... 160 Rys. 0.24. Topografia powierzchni powłoki AlSi11 wytworzonej przy przepływie Ar - 25 sccm160 Rys. 0.28. Chropowatość powierzchni powłok próbnych: a) AlSi7, b) AlSi11......161 Rys. 0.29. Dyfraktogramy próbnych powłok AlSi7162 Rys. 0.30. Dyfraktogramy próbnych powłok AlSi11162

Spis Tabeli

Tabela 1.1. Przykładowe substraty i powłoki PVD uzyskane poprzez zastosowanie metody	reaktywnej [2]. 12
Tabela 1.2. Energia wzbudzenia gazów [58]	
Tabela 1.3. Wydajność rozpylania – jony gazu i skojarzone z nimi rozpylane atomy targetu	przy 500 eV [58]
Tabela 1.4. Powłoki na bazie AlSi wytworzone z wykorzystaniem metody magnetronowego	o rozpylania [132] 30
Tabela 4.1. Skład chemiczny stali X2CrTi12 [136]	
Tabela 4.2. Klasy chropowatości [140]	
Tabela 4.3. Główne parametry osadzania powłok PVD	
Tabela 4.4. Jednostka sccm na tle innych jednostek przepływu gazu	
Tabela 4.5. Parametry jonowego czyszczenia powierzchni	
Tabela 4.6 Efektywna głębokość penetracji promieniowania rentgenowskiego	
Tabela 5.1. Skład chemiczny powłok - EDX z powierzchni	
Tabela 5.2. Skład chemiczny powłok – EDS z przekroju poprzecznego	
Tabela 5.3. Rentgenogram liczbowy w badaniach XRD powłoki AlSi7	
Tabela 5.4. Rentgenogram liczbowy w badaniach GXRD powłoki AlSi7	

Tabela 5.5. Rentgenogram liczbowy w badaniach XRD powłoki AlSi7/O	70
Tabela 5.6. Rentgenogram liczbowy w badaniach GXRD powłoki AlSi7/O	71
Tabela 5.7. Rentgenogram liczbowy w badaniach XRD powłoki AlSi11	71
Tabela 5.8. Rentgenogram liczbowy w badaniach GXRD powłoki AlSi11	71
Tabela 5.9. Rentgenogram liczbowy w badaniach XRD powłoki AlSi11/O	72
Tabela 5.10. Rentgenogram liczbowy w badaniach GXRD powłoki AlSi11/O	72
Tabela 5.11. Odległości międzypłaszczyznowe d _{hkl} [Å] aluminium w powłokach PVD	74
Tabela 5.12. Parametr sieciowy[Å] aluminium w powłokach PVD	75
Tabela 5.13. Rentgenowski rozmiar krystalitów Dhkl w powłokach (GXRD)	89
Tabela 5.14. Kąt graniczny w badaniach reflektometrycznych powłok	95
Tabela 5.15. Obciążenia krytyczne w teście rysy powłok	99
Tabela 5.16. Szybkość ścierania powłok z wykorzystaniem tribotestera T-01M	105
Tabela 5.17. Szybkości ścierania powłok z wykorzystaniem kulotestera w danym etapie ścierania	108
Tabela 5.18. Szacunkowy czas do całkowitego starcia powłoki w badaniu kulotesterem	108
Tabela 5.19. Przykładowy skład chemiczny uzyskany z powierzchni powłoki po szok teście (480 °C)	110
Tabela 5.20. Zestawienie grubości powłok przed i po szok teście	112
Tabela 5.21. Skład chemiczny z pomiaru EDS	114
Tabela 5.22. Zestawienie grubości powłok przed i po próbie piaskowania przez 10 sekund	125
Tabela 6.1. Zestawienie wyników badań powłok	131
Tabela 0.1. Główne parametry osadzania próbnych powłok PVD	152

Bibliografia

- [1] M. Blicharski, Inżynieria powierzchni, Warszawa: WNT, 2021.
- [2] P. Kula, Inżynieria Warstwy Wierzchniej, Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2000.
- [3] G. Starzyński, Naturalna warstwa wierzchnia metali opis fizyczny i model fenomenologiczny, Warszawa: PAN, 1998.
- [4] P. Kowalczyk, K. Dybowski, B. Januszkiewicz, D. Batory i M. Makówka, "Wpływ chromowania Na morfologię warstwy wierzchniej stali 18CrNiMo 7-6 nawęglanej niskociśnieniowo," *XLV Szkoła Inżynierii Materiałowej*, 2017.
- [5] T. Moskalewicz, S. Zimowski, B. Wendler i P. Nolbrzak, "Microstructure and tribological properties of low-friction composite MoS2(Ti,W) coating on the oxygen hardened Ti-6Al-4V alloy," *Metals and Materials International*, pp. 269-276, 2014.
- [6] J. Tarnowski, W. Gawędzki i M. Kot, "Badanie mikrotwardości warstwy wierzchniej cylinda w aspekcie odporności na zacieranie," *Tribologia*, pp. 115-124, 2013.
- [7] L. A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznastwo, Gliwice: WNT, 2004, pp. 360-376.
- U. Donatus, G. E. Thompson, J. A. Omotoyinbo, K. K. Alaneme, S. Aribo i O.
 G. Agbabiaka, "Corrosion pathways in aluminium alloys," *Transactions of Nonferrous Metals*, pp. 55-62, 2017.
- [9] "Terminologia: Warstwa wierzchnia".Norma: PN-87/M-04250.
- [10] B. Antoszewski, Inżynieria Powierzchni, Kielce: Politechnika Świętokrzyska, 2011.
- [11] E. Carniero, J. Castro, S. Marques, A. Cavaleiro i S. Carvalho, "Reach tegulation challenge: Development of alternative coatings to hexavalent chromim for minting applications," *Surface & Coatings Technology*, 2021.
- [12] T. Moskalewicz, B. Wendler, F. Smeacetto, M. Salvo i A. Manescu, "Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of the TiAl (Si,

Ag) coating on near- α titanium alloy," *Surface and Coatings Technology*, pp. 5876-5881.

- [13] T. Burakowski i T. Wierzchoń, Inżynieria Powierzchni Metali, Warszawa: WNT, 1995.
- [14] D. Ulbrich , Badanie polaczenia adhezyjnego powloki z podlozem, Poznań: Politechnika Poznańska, 2015.
- [15] K. M. Czelej, Opracowanie metodyki pomiaru modułów sprężystości nanokrystalicznych stopów aluminium przy użyciu automatycznego twarościomierza, Warszawa: Politechnika Warszawska, 2012.
- [16] B. Kucharska, Powłoki PVD ze stali chromowo-niklowej, Częstochowa, śląskie: wyd. Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Politechniki Częstochowskiej, 2011.
- [17] F. G. Silva, M. A. Neto, A. J. Fernandes, F. M. Costa, F. J. Oliveira i R. F. Silva, "Adhesion and Wear Behaviour of NCD Coatings on Si3N4 by Micro-Abrasion Tests," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, pp. 3939-3943, 2009.
- [18] K. Chronowska-Przywara, M. Kot i S. Zimowski, "Techniki badawcze w analizie właściwości mechanicznych i tribologicznych cienkich warstw i powłok," Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, pp. 39-49, 2014.
- [19] M. Głowacka i J. Łabanowski, Inżynieria Powierzchni: Wybrane Zagadnienia, Elbląg: Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Elblągu, 2014.
- [20] S. H. Tomadi, J. A. Ghani, H. Mas Ayu i R. Daud, "Tool wear of uncoated carbide and PVDTiAlN coated carbide tools in end milling of AlSi/AlN metal matrix composite," *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, pp. 150-155, 2017.
- [21] B. Bouaoina, C. Mastail, A. Besnard, R. Mareus, F. Nita, A. Michel i G. Abadias, "Nanocolumnar TiN thin film growth by oblique angle sputterdeposition: Experiments vs. simulations," *Materials & Desing*, pp. 338-349, 2018.
- [22] M. Nicolaus i M. Schapers, Modern Surface Technology: Fundamentals of Thin-film Technology, Wiley-VCH, 2006.
- [23] M. Lemberger, S. Thiemann, A. Baunemann, H. Parala, R. A. Fischer, J. Hinz, A. J. Bauer i H. Ryssel, "MOCVD of tantalum nitride thin films from TBTEMT single source precursor as metal electrodes in CMOS application," *Surface & Coating Technology*, pp. 9154-9158, 2007.
- [24] B. Wendler, Functional coatings by PVD or CVD methods, Institute for Sustainable Technologies-National Research Institute, 2011.
- [25] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Miguez i G. Pinto, "Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Crtitical Review on Process Improvement and market Trend Demands," *Coatings*, 2018.
- [26] C.-L. Chang, J.-W. Lee i M.-D. Tseng, "Mictrostructure, corrosion and tribological behaviors of TiAlSiN coatings deposited by cathodic arc plasma deposition," *Thin Solid Films*, pp. 5231-5236, 2009.
- [27] K. Dobosz i A. Matysiak, Powłoki ochronne w pojazdach samochodowych, Warszawa: Wydawnictwo Kominikacji i Łączności, 1986.
- [28] J. Garbarczyk, D. Batory, W. Kaczorowski, B. Pązik, B. Januszkiewicz, M. Czerniak-Reczulska, M. Makówka i P. Niedzielski , "Comparison of Different Thermo-Chemical Treatments Methods of Ti-6Al-4V Alloy in Terms of Tribological and Corrosion Properties". *Materials*.

- [29] C. Wang, W. Li, Z. Li i B. Fang, "Solar thermal harvesting based on self-doped nanocermet: Structural merits, designs strategies and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020.
- [30] G. L. Hornyak, J. J. Moore, H. F. Tibbals i J. Dutta, Fundamentals of Nanotechnology, CRC Press, 2008.
- [31] F. Duminica, X. Vanden Eynde, M. Mandy, B. Nabi, C. Georges, T. Sturel, P. Drillet i R. Grigorieva, "Investigation of PVD thin films as hydrogen barriers in aluminized press hardened steels (PHS)," *Surface & Coatings Technology*, 2020.
- [32] D. Kotnarowska i A. Kotnarowski, "Wpływ czynników eksploatacyjnych na trwałość powłok ochronnych środków transportu," *Logistyka nauka*, pp. 233-241, 2016.
- [33] A. Kochmańska i K. Gawadźińska, "Żaroodporne powłoki Al-Si wytworzone metodą zawiesinową," *Archives of Foundary Engineering*, pp. 107-112, 2012.
- [34] B. Wendler, "Oxidation resistance of nanocrystalline microalloyed γ-TiAl coatings under isothermal conditions and thermal fatigue," *Journal of materials processing technology*, pp. 947-953, 15 5 2005.
- [35] B. Wendler i W. Pawlak, "Low friction and wear resistant coating systems on Ti6Al4V alloy," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, pp. 207-210, 2 2008.
- [36] D. Depla i W. P. Leroy, "Magnetron sputter deposition as visualized by Monte Carlo modeling," *Thin Solid Films*, pp. 6337-6354, 2012.
- [37] F. Sun, X.-L. Liu, S.-Q. Luo, D.-D. Xiang, D.-C. Ba, Z. Lin i G.-Q. Song, "Duplex treatment of arc plasma nitriding and PVD TiN coating applied to dental implant screws," *Surface & Coatings Technology*, 2022.
- [38] F. J. Silva, R. P. Marinho i A. P. Baptista, "Characterization of laboratory and industrial CrN/CrCN/diamond-like carbon coatings," *Thin Solid Films*, pp. 278-284, 2014.
- [39] M. Naka, T. Shibayanagi, M. Maeda, S. Zhao i H. Mori, "Formation and physical properties of Al base alloys by sputtering," *Vacuum*, pp. 252-259, 2000.
- [40] P. Miśkiewicz, M. Tokarska i M. Makówka, "Assessment of Coating Quality Obtained on Flame-Retardant Fabrics by a Magnetron Sputtering Method," *Materials*, pp. 1-11.
- [41] G. Hwaiyu, Semiconductor Manufacturing Handbook, Palo Alto: Mc Graw Hill Education, 2017.
- [42] R. Chattopadhyay, Advenced Thermally Assisted Surface Engineering Processes, Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [43] J. Thornton, "Plasma-assisted deposition process theory, mechanisms and applications," *Thin Solid Films*, pp. 3-19, 9 Wrzesień 1983.
- [44] W. Łasocha i K. Luberda-Durnaś, "Nowe metody w badaniach struktur polikrystalicznych," *Wiadomości chemiczne*, pp. 507-543, 2014.
- [45] B. Kucharska, "The effect of the T6 heat treatment on the surface structure and oxide layer of an Al-Si coat," *Optica Applicata*, pp. 799-896, 2009.
- [46] Q. Yanq i L. Zhao, "Microstructure, mechanical and tribological properties of novel multi-component nanolayered nitride coatings," *Surface & Coatings Technology*, pp. 1709-1713, 2005.
- [47] "Xin Kang Coating Materials," [Online]. Available: https://www.xk-sputteringtarget.com/en/news_76.html. [Data uzyskania dostępu: 23 02 2023].

- [48] J. Trieschmann, "Neutral gas simulation on the influence of rotating spokes on gas rarefaction in high-power impulse magnetron sputtering," *Contributions to Plasma Physics*, pp. 394-403, 2018.
- [49] W. Tillmann, K. Hagen, D. Stangier, N. F. L. Dias, J. Gortz i M. D. Kensy, "Lapping and polishing of additively manufactured 316L substrates and their effects on the microstructural evolution and adhesion of PVD CrAlN coatings," *Surface and Coatings Technology*, pp. 8-12, 2021.
- [50] J. Grabarczyk, D. Batory, W. Kaczorowski, B. Burnat, M. Czerniak-Reczulska, M. Makówka i P. Niedzielski, "Plasma oxidized Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications," *Engineering of Biomaterials*, pp. 8-12, 2016.
- [51] R. Bandorf, V. Sittinger i G. Brauer, "High Power Impulse Magnetron Sputtering – HIPIMS," *Material Science and Material Engineering*, pp. 75-99, 2014.
- [52] R. Ganesan, B. Akhavan, X. Dong, D. R. McKenzie i M. M. Bilek, "External magnetic field increases both plasma generation and deposition rate in HiPIMS," *Surface & Coatings Technology*, pp. 671-679, 2018.
- [53] F. J. Silva, A. P. Baptista, E. Pereira, V. Teixeira, Q. Fan, A. Fernandes i F. Costa, "Microwave plasma chemical vapour deposition diamond nucleation on ferrous substrates with Ti and Cr interlayers," *Diamond and Related Materials*, pp. 1617-1622, 2002.
- [54] W. Lauwerensa, A. De Boeckb, M. Thijsc, S. Claessensb, M. Van Stappena i P. Steenackersc, "PVD Al–Ti and Al–Mn coatings for high temperature corrosion protection of sheet steel," *Surface & Coatings technology*, pp. 27-32, 2001.
- [55] R. Rybiak, S. Fovury, T. Liskiewicz i B. Wendler, "Fretting wear of a TiN PVD coating under variable relative humidity conditions—development of a 'composite'wear law," *Surface and Coatings Technology*, pp. 1753-1763.
- [56] P. P. Bauer, N. Laska i R. Swadźba, "Increasing the oxidation resistance of γ-TiAl by applying a magnetron sputtered aluminum and silicon based coating," *Intermetallics*, 2021.
- [57] W. Pawlak, M. jakubowska, A. Sobczyk-Guzenda, M. Makówka, H. Szymanowski, B. Wendler i M. Gazicki-Lipman, "Photo activated performance of titanium oxide coatings deposited by reactive gas impulse magnetron sputtering," *Surface & Coatings Technology*, pp. 647-654, 2018.
- [58] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Oxford: Elsevier, 2010.
- [59] V. Tiron, J. L. Velicu, I. Mihaila i G. Popa, "Deposition rate enhancement in HiPIMS through the control of magnetic field and pulse configuration," *Surface & Coatings Technology*, pp. 484-491, 2018.
- [60] B. Wendler, D. Rylska, A. Rylski, M. Jachowicz, W. Pawlak i T. Liśkiewicz, "Powłoki ochronne na stopach metali osadzane metodami PVD," *Inżynieria Powierzchni*, pp. 14-18, 2005.
- [61] B. Wendler, D. Rylska, A. Rylski, M. Jachowicz, L. Kaczmarek i W. Pawlak, "PVD protective coatings on metallic substrates," *Inzynieria Powierzchni*, pp. 14-18, 2005.
- [62] Z. Shen, M. Xie, G. Liu, J. Dai, L. He i R. Mu, "The thermal propoerty and failure behaviors of SmErZrO thermal barrier coatings by EB-PVD," *Materialia*, 2022.
- [63] A. Śliwa, J. Mikuła, K. Gołombek, T. Tański, W. Kwaśny, M. Bonek i Z. Brytan, "Prediction of the properties of PVD/CVD coatings with the use of FEM analysis," *Applied Surface Science*, pp. 281-287, 2016.
- [64] Y. Qian, Z. Dong i F. Gao, "Microstructure development and metallurgical analysis of the Al-Si contac reaction," *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 305-308, 2002.
- [65] B. Wendler, "Vacuum annealing studies of the structure and of mechanical properties of thin titanium nitride films deposited by activated reactive evaporation," *Thin solid films*, pp. 223-228, 1986.
- [66] J. Maciel Jr., E. Floriano, L. Scalvi i L. Ravaro, "Growth of Al2O3 thin film by oxidation of resistively evaporated Al on top of SnO2, and electrical properties of the heterojunction SnO2/Al2O3," *Journal of Materials Science*, p. 6627–6632, 2011.
- [67] C. Li, X. Tian, C. Gong, J. Xu i S. Liu, "Synergistic enhancement effect between external electric and magnetic fields during high power impulse magnetron sputtering discharge," *Vacuum*, pp. 119-128, 2017.
- [68] G. Yumusak, A. Leyland i A. Matthews, "A microabrasion wear study of nitred α -Ti and β -TiNb PVD metallic thin films, pre-deposited onto titanium alloy substrates," *Surface & Coatings Technology*, 2022.
- [69] J. Shi, S.-H. Liu, L.-L. Wei, S. Li, D.-R. Liu, H. Peng i H.-B. Guo, "Effects of diffrend nano-agglomerated powders on the microstructures of PS-PVD YSZ coatings," *Caramics International*, 2023.
- [70] T.-W. Hsu, G. Greczynski, R. Boud, S. Kolozsvari, P. Polcik, S. Bolz, B. Bahhit i M. Oden, "Influence of Si content on phase stability and mechanical properties of TiAlSiN films grown by AlSi-HiPIMS/Ti-DCMS co-sputtering," *Surface & Coatings Technology*, 2021.
- [71] E. Lugscheider, K. Bobzin i A. Erdle, "Active sof solder deposition by magnetron-sputter-ion-plating (MSIP)-PVD-process," *Thin Solid Films*, pp. 327-331, 2004.
- [72] E. Puchi-Cabrera, M. Staia, E. Ochoa-Perez, D. Teer, Y. Santana-Mendez, J. La Barbera-Sosa, D. Chicot i J. Lesage, "Fatigue behavior of a 316L stainless steel coated with DLC film deposited by PVD magnetron sputter ion plating," *Materials Sciende and Engineering A*, pp. 498-508, 2010.
- [73] I. V. Blinkov, A. O. Volkhonsky, V. S. Sergevnin i N. Y. Tabachkova, "Structure and Phase Formation in the Ti–Al–Si–N System during the Growth of Nanostructured Arc PVD Coatings," *Inorganic Materials*, pp. 1111-1117, 2015.
- [74] J. Musil, "Flexible hard nanocomposite coatings," *RSC Advances*, pp. 60482-60495, 2015.
- [75] C. Li, X. Tian, C. Gong i J. Xu, "The improvement of high power impulse magnetron sputtering performance by an external unbalanced magnetic field," *Vacuum*, pp. 98-104, 2016.
- [76] T.-W. Hsu, G. Greczynski, B. H. Christensen, K. P. Almtoft, R. Boyd, S. Kolozsvari, P. Polcik, S. Bolz, W. Kolker, C. Schiffers, B. Mesic i M. Oden, "Effects os substrate rotation during AlSi-HiPIMS/Ti-DCMS co-sputtering growth of TiAlSiN coatings on phase content, microstructure, and mechanical properties," *Surface & Coatings Technology*, 2023.
- [77] J. Alami, Z. Maric, H. Busch, F. Klein, U. Grabowy i M. Kopnarski, "Enhanced ionization sputtering: A concept for superior industrial coatings," *Surface & Coatings Technology*, pp. 43-51, 2014.

- [78] A. Thamir, A. Haider, F. Mohammed i K. Chahrour, "Hybrid gas phase Ti-B-C-N coatings doped with Al," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 368-375, 2017.
- [79] J. C. Oliviera, F. Ferreira, A. Anders i A. Cavaleiro, "Reduced atomic shadowing in HiPIMS: Role of the thermalized metal ions," *Applied Surface Science*, pp. 934-944, 2018.
- [80] M. Zhang, R. Zhao, Y. Ling, R. Wang, Q. Zhou, J. Wang, Y. Li i Z. Zhang, "Preparation of Cr203/Al203 bipolar oxides as hydrogen permeation barriers by selective oxide removal on SS and atomic layer deposition," *International Journal* of hydrogen Energy, pp. 12277-12287, 2019.
- [81] R.-C. Sampedro, R. Hernandez-Hernandez i L. Garza, "Research on UV attenuating nanocoating on glass using PVD by sputtering," *Materials Today: Proceedings 13*, pp. 349-352, 2018.
- [82] Y. Xiong, Q. Chen, W. Lei, Q. Zhao, J. Sang, Z. Liu i L. Yang, "Characteristics and properties of metal aluminum thin films prepared by electron cyclotron resonance plasma-assisted atomic layer deposition technology," *Chinese Physics*, 2012.
- [83] B. Kucharska, A. Wróbel-Knysak i A. Bąkowski, "AlSi alloys for magnetron deposition of the coatings on car exhaust muffers - forecast of technological wear," *Tribologia*, pp. 23-27, 2017.
- [84] S. Suwas i R. Kumar Rey, "Texture Evolution in Thin Films," *Crystallographic Texture of Materials*, pp. 179-194, 2014.
- [85] C.-H. Ng, J. Rao i J. Njcholls, "The role of PVD sputtered PTFE and Al2O3 thin film in the development od damage tolerant coating systems," *Journal of Materials Research and Technology*, pp. 675-686, 2020.
- [86] L. Incerti, A. Rota, S. Valeri, A. Miguel, J. Garcia, R. Rodriguez i J. Oses, "Nanostructured self-lubricating CrN-Ag films deposited by PVD arc discharge and magnetron sputtering," *Vacuum*, pp. 1108-1113, 2011.
- [87] R. Shehryar Ali, S. Sajjad Hussain, S. Riaz i S. Naseem, "Structural, optical and electrical characterization of Fe3O4 thin film prepared usinf PVD magnetron sputerring (RF)," *Materials Today: Proceedings 2*, pp. 5543-5547, 2015.
- [88] B. Wendler, M. Jachowicz, Ł. Kaczmarek, A. Rylski, D. Bieliński i A. Wróbel, "Investigation of magnetron deposited Si-based protective coatings on Si and steel substrates," *Acta Metallurgica Slovakia*, pp. 615-619, 2004.
- [89] M. Makówka, W. Pawlak, P. Konarski, B. Wendler i H. Szymanowski, "Modification of magnetron sputter deposition of nc-WC/a-C(:H) coatings with an additional RF discharge.," *Diamond and Related Materials vol. 98*, 2019.
- [90] B. Wu, I. Haehnlein, I. Shchelkanov, J. McLain, D. Patel, J. Uhlig, B. Jurczyk, Y. Leng i D. N. Ruzic, "Cu films prepared by bipolar pulsed high power impulse magnetron sputtering," *Vacuum*, pp. 216-221, 2018.
- [91] M. Adamik, P. B. Barna i I. Tomov, "Columnar structures in polycrystalline thin films developed by competitive growth," *Thin Solid FIlm*, pp. 64-68, 1998.
- [92] L. Cunha, P. Pedrosa, C. Tavares, E. Alves, F. Vaz i C. Fonseca, "The role of composition, morphology and crystalline structure in the electrochemical behaviour of TiNx thin films for dry electrode sensor materials," *Electrochimica Acta*, pp. 59-67, 2009.

- [93] R. Messier, A. P. Giri i A. R. Roy, "Revised structure zone model for thin film physicalstructure," *Journal of Vacuum Science and Technology*, pp. 500-503, 1984.
- [94] P. Mayrhofer, H. Willmann i A. Reiter, "Structure and phase evolution of Cr– Al–N coatings during annealing," *Surface and Coatings Technology*, pp. 4935-4938, 2008.
- [95] C. Tritremmel, R. Daniel, M. Letchaler, P. Polcik i C. Mitterer, "Influence of Al and Si content on structure and mechanical properties of arc evaporated Al– Cr–Si–N thin films," *Thin Solid Films*, pp. 403-409, 2013.
- [96] J. Lin i R. Wei, "A comparative study of thick TiSiCN nanocomposite coatings deposited by dcMS and HiPIMS with and without PEMS assistance," *Syrface & Coating Technology*, pp. 84-95, 2018.
- [97] M. El Garah, P. Briois i F. Sanchette, "Recent Progress on High-Entropy Films Deposited by Magnetron Sputtering," *Crystals*, pp. 1-22, 2022.
- [98] M. Panjan, M. Cekada, P. Panjan, A. Zalar i T. Peterman, "Sputtering simulation of multilayer coatings in industrial PVD system with three-fold rotation," *Vacuum*, pp. 158-161, 2008.
- [99] J. Walkowicz, A. Zykov, S. Dudin, S. Yakovin i R. Brudnias, "ICP enhanced reactive magnetron sputtering system for synthezis of aluminia coatings," *Tribologia*, pp. 163-174, 2006.
- [100] S. Veprek, P. Karankova i J. Prochazka, "Different approaches to superhard coatings and nanocomposites," *Thin Solid Films*, pp. 1-29, 2005.
- [101] F. Xu i D. Gong, "Improved the elevated temperature mechanical properties of Al-Si alloy deposited with Al-Si coating by magnetron sputtering," *Vacuum*, pp. 1-7, 2018.
- [102] R. Modlinski, P. Ratchev, A. Witvrow, R. Puers i I. De Wolf, "Creep-resistant aluminum alloys for use in MEMS," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, pp. 165-170, 2005.
- [103] F. M. Mwema, O. P. Oladijo, S. A. Akinlabi i E. T. Akinlabi, "Properties of physically deposited thin aluminium film coatings: A review," *Journal of Alloys* and Compounds, pp. 306-323, 2018.
- [104] J. Venema, J. Hazrati, D. Matthews, R. A. Stegeman i A. H. van den Boogaard, "The effects of temperature on friction and wear mechanisms during direct press hardening of Al-Si coated ultra-high strength steel," *Wear*, pp. 406-407, 2018.
- [105] J. Lawal, P. Kiryukhantsev-Korneev, A. Matthews i A. Leyland, "Mechanical properties and abrasive wear behaviour of Al-based PVD amorphous/nanostructured coatings," *Surface & Coatings Technology*, pp. 59-69, 2016.
- [106] D. F. Zambrano, R. Hernandez-Bravo, A. Ruden, D. G. Espinosa-Arbelaez, J. M. Gonzalez-Carmona i V. Mujica, "Mechanical, tribological and electrochemical behavior of Zr-based ceramic thin films for dental implants," *Ceramics International*, pp. 1-12, 2023.
- [107] P. E. Hovsepian i A. P. Ehiasarian, "Six stretegies to produce application tailored nanoscale multilayer structured PVD coatings by conventional and High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS)," *Thin Solid Films*, 2019.
- [108] A. Kochmańskia i P. Kochmański, "Struktura wielowarstwowych powłok aluminiowo krzemowych," *Eksploatacja i Niezawodnośc,* pp. 37-40, 2003.

- [109] T. K. Lin, P. B. Madakson i P. M. Freyer, "Relationship beetwen substrate bias and microstructure in magnetron-sputtered Al-Cu films," *Thin Solid Films*, 154, pp. 81-89, 1974.
- [110] H. Garbacz, P. Wieciński, B. Adamczyk-Cieślak, J. Mizera i K. J. Kurzydłowski, "Studies of aluminium coatings deposited by vacuum evaporation and magnetron sputtering," *Journal of Microscopy*, pp. 475-480, 2009.
- [111] P. Quintana, A. I. Oliva, O. Ceh i J. E. Corona, "Thickness effects on aluminum thin films," *Superficies y Vacio 9*, pp. 280-282, 12 1999.
- [112] I. Gusev i A. Mohkniuk, "Influence of surface smoothing on normal grain growth in Al films deposited from ionized vapor," *Vacuum*, pp. 20-22, 2016.
- [113] T. Fu i Y. Shen, "Surface growth and anomalous scaling of sputter-deposited Al filmsPhysica B: Condensed Matter," *Physica B: Condensed Matter*, pp. 2306-2311, 2008.
- [114] S. Roberts i P. Dopson, "The microstructure of aluminium thin films on amorphous SiO2," *Thin Solid Films*, pp. 137-148, 1986.
- [115] T. Onishi, E. Iwamura i K. Takagi, "Morphology of sputter deposited Al alloy films," *Thin Solid Films*, pp. 306-316, 1999.
- [116] V. Fluery i L. Balazs, "Annealing of aluminum thin films deposited on silica," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, pp. 640-654, 1996.
- [117] S. Spinler, S. Schmidbauer i J. Klotzsche, "Surface roughness reduction for AlCu-based metallization: implications from an integrative point of view," *Microelectronic Engineering*, pp. 311-319, 2000.
- [118] L. Liu, Z. Wang i G. Song, "Study on corrosion resistance properties of hydrothermal sealed arc sprayed aluminium coating," *Surface engineering*, pp. 50-64, 2010.
- [119] A. Lita i J. Sanchez Jr., "Effect of the underlayer on the microstructure and surface evolution in Al-0.5wt.%Cu polycrystalline thin films," *Journal of Electronic Materials*, p. 55–65, 2002.
- [120] C.-N. Lin, K.-L. Hsieh, J. Roan i. C.-H. Kao, "The Application of Structural Holes Theory to Supply Chain Network Information Flow Analysis," *Information Technology Journal*, pp. 146-151, 2011.
- [121] Y. Eren Isildak, T. Oguzhan Erguder, Gurkan Kaya, Ilyas Hacisalinhoglu, Bora Yay i Faith Yildiz, "Wear behavior of Ni-B coated-hard anodized Al7Si alloy ond machining performance with ZrN ceramic film coated carbide tool," *Surface and Interfaces*, pp. 1-12, 2020.
- [122] P. Pratim Dey, P. Modak, P. S. Banerjee, D. Chakarabarti, A. Seikh, H. Abdo, M. Luqman i M. Ghosh, "Studies on the characterization and morphological features of the coating on interstital free steel dipped in molten Al-Si-Mg alloy at 800C," *Journal of Materials research and Technology*, pp. 4788-4805, 2020.
- [123] K. Żaba, Wpływ powłoki Al-Si na proces wytwarzania i jakość zgrzewanych aluminiowych rur stalowych, Kraków: AKAPIT, 2013.
- [124] A. Knysak i B. Kucharska, "Modyfikacja kryształów krzemu w powłoce Al-Si na drodze obróbki cieplnej," *Szkoła Inżynierii Materiałowej*, pp. 210-213.
- [125] M. Maślana i J. Waś, "Badania odporności na korozję wyrobów dla motoryzacji," *Ochrona przed korozją, vol. 54, nr 7,* pp. 437-439.
- [126] KAINER, "KAINER," KAINER Układ Wydechowy, 29 09 2024. [Online]. Available: http://kainer.pl/index-2.html. [Data uzyskania dostępu: 29 09 2024].

- [127] P. Liberski, "Fizykochemiczne podstawy racjonalnego kształtowania zanurzeniowych powłok aluminiowych na żelazie," *Zeszyty Naukowe: Hutnictwo*, nr 64, 2002.
- [128] A. Wróbel i B. Kucharska, "Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej," w *Materiały na elementy samochodowych układów* wydechowych - dawniej i dziś, Częstochowa, 2011.
- [129] A. Wróbel, B. Kucharska i Z. Nitkiewicz, "Stan technolgoiczny powłoki Al-Si na stali po procesie tłoczenia - przykłąd tłumika samochodowego," w Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Częstochowa, 2009.
- [130] T. Hryniewicz, Technologia powierzchni i powłok, Koszalin: Politechnika Koszalińska, 2004.
- [131] A. Wróbel-Knysak i B. Kucharska, "The Abrasion of Al-SI Coatings with Different Silicon Crystal Morphology Applied in Automotive Silencers," *Tribologia*, pp. 209-218, 2016.
- [132] B. Kucharska i A. Wróbel, "The mechanical properties of AlSi coatings made by PVD technology," *Mechanik*, pp. 66-67, 2017.
- [133] L. Swadzba, G. Moskal, M. Hetmanczyk, B. Mendala i G. Jarczyk, "Long-term cyclic oxidation of Al–Si diffusion coatings eposited by Arc-PVD on TiAlCrNb alloy," *Surface & Coatings Technology*, pp. 93-101, 2004.
- [134] L. Swadzba, A. Maciejny, B. Mendala, G. Moskal i G. Jarczyk, "Structure and resistance to oxidation of an Al–Si diffusion coating deposited by Arc-PVD on a TiAlCrNb alloy," *Surface & Coatings Technology*, pp. 273-280, 2003.
- [135] "Strain rate sensitivity behaviour of the thin films of Al, AleSi and nanocomposite Al-Si-N: A comparative study," *Materials Characterziation*, 2020.
- [136] Virgamet. [Online]. Available: https://virgamet.pl/x2crti12-1-4512-aisi-409uns-s40900-z3ct12-x7crti12-stal-nierdzewna. [Data uzyskania dostępu: 19 02 2022].
- [137] ASM International, Metallography and Microstructures, ASM International, 2004.
- [138] W. Grzesik, "Wpływ topografii powierzchni na właściwości eksploatacyjne części maszyn," *Mechanik*, pp. 587-590, 2015.
- [139] A. Posmyk i I. P. Chmielik, "Wpływ metody pomiarowej chropowatości materiałów kompozytowych na ocenę powierzchni," *Kompozyty*, pp. 229-234, 2010.
- [140] P.-E. I. 1302:2004, "Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS), Oznaczanie struktury geometrycznej powierzchni w dokumentacji technicznej wyrobu".
- [141] H. T. T-1000. [Online]. Available: http://www.koda.ua/eng/products/desc.html?id=140. [Data uzyskania dostępu: 20 02 2022].
- [142] P. Wasilewski, Siluminy Modyfikacja i jej wpływ na strukturę i właściwości, Katowice: PAN, 1993.
- [143] B. Kucharska i M. Spalik, "The effect of Al and Si additions on the resistance properties of magnetron-deposited FeCrNi coatings," *Solid State Phenomena*, pp. 137-145, 2014.
- [144] M. Spalik, "Ocena morfologii powłok PVD ze stali żaroodpornej metodą AFM," *Logistyka nauka*, pp. 526-534, 2013.

- [145] J. Gardi, Development of an unbaised stereological principle for quantification of tissue properties, based on optimized non-uniform, computerized sampling with probability proportional to size, Uniwersytet Aarhus, 2006.
- [146] M. Spalik, B. Kucharska i E. Maciak, "Ocena powierzchni i składu fazowego powłok PVD wykonnaych na różnych podłożach," XII Międzynarodowa Konferencja Naukowa - Nowe Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, pp. 517-520, 2011.
- [147] Y. Hua, Image Quality & PeakForce Tapping Advenced Applications Training, Bruker, 2014.
- [148] "Bruker," [Online]. Available: https://www.brukerafmprobes.com/p-3907rtespa-300.aspx. [Data uzyskania dostępu: 14 02 2022].
- [149] J. Ryś, Stereologia Materiałów, Kraków: Fotobit-Design, 1995.
- [150] I. a. m. Materiałoznastwo-laboratorium, "Docplayer," [Online]. Available: https://docplayer.pl/21127918-Cwiczenie-5-ilosciowa-analiza-mikrostrukturymaterialow-materialoznawstwo-laboratorium.html. [Data uzyskania dostępu: 31 03 2022].
- [151] T. Hejkowski, Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ścierne i erozyjne, Lublin: Politechnika Lubelska, 2013.
- [152] Empyran. [Online]. Available: https://www.dksh.com/globalen/products/ins/malvernpanalytical-empyrean. [Data uzyskania dostępu: 23 03 2022].
- [153] P. Bragga, "Wikipedia," [Online]. Available: https://pl.wikipedia.org/wiki/Prawo_Bragga. [Data uzyskania dostępu: 31 03 2022].
- [154] A. Wróbel, E. Kulej i B. Kucharska, "The effect of corrosion wear on the recorded texture of a clad Al-Si coating," *Archives of Metallurgy and Materials*, pp. 897-902, 2011.
- [155] "Docplayer," [Online]. Available: https://docplayer.pl/47746204-Projekcjerzuty-sferyczna-stereograficzna-cyklograficzna.html. [Data uzyskania dostępu: 2022 02 08].
- [156] P. Tomaszewski, "Wzór Scherrera Stulecie Błędnych Praktyk," *Wiadomości Chemiczne*, pp. 931-942, 2013.
- [157] I. Jacyna, Właściwości układów warstwowych Pt/Co/Pt oraz ich modyfikacja pod wpływem promieniowania z zakresu skrajnego nadfioletu i nadfioletu, Warszawa: PAN, 2019.
- [158] A. Wassilkowska, A. Czaplicka, M. Zielina i A. Bielski, "An Analysis Of The Elemental Composition Of Mico-Samples Using EDS Technique," *Czasopismo Techniczne*, pp. 133-148, 2014.
- [159] K. Chronowska-Przywara, M. Kot i S. Zimowski, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Transport, pp. 39-49, 2014.
- [160] D. Pieniak i A. Walczak, "Wstępne badania odporności na zarysowanie powierzchni osłon twarzy hełmów strażackich," *Autobusy*, pp. 322-326, 2019.
- [161] M. Hasiak, B. Sobieszczańska, A. Łaszcz, M. Biały, J. Chęcmanowski, T. Zatoński, E. Bożemska i M. Wawrzyńska, "Production, Mechanical Properties and Biomedical Characterization of ZrTi-Based Bulk Metallic Glasses in Comprasion with 316L Stainless Steel and Ti6Al4V Alloy," *Materials*, 2022.
- [162] K. Holmberg, A. Laukkanen, H. Ronkainen, K. Wallin, S. Varjus i J. Koskinen, "Tribological contact analysis of a rifid ball sliding on a hard coatedsurface Part I:

Modelling stresses and strains," *Surface & Coatings Technology*, pp. 3793-3809, 2006.

- [163] M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, O. Coddet, T. Cselle i M. Morstein, "Characterization of thermally treated TiAlSiN coatings by TEM and nanoindentation," *Surface & Coatings Technology*, pp. 344-350, 2004.
- [164] K. Chronowska-Przywara i M. Kot, "Wpływ parametrów badań na deformację i pękanie układu powłoka-podłoże w wyniku próby zarysowania," *Tribologia*, pp. 19-29, 2014.
- [165] S. Montazeri, M. Aramesh, A. F. Arif i S. C. Veldhius, "Tribological behavior of differently deposited Al-Si layer in the improvement of Inconel 718 machinability," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, pp. 1245-1258, 2019.
- [166] D. Ozima, M. Madej, J. Kowalczyk, J. Suchanek, F. Taticek i M. Kolariikova, "Zużycie powłok diamentopodobnych w zależności od rodzaju kompozycji powłokowej i materiałów pary trącej," *Tribologia*, pp. 127-137, 2012.
- [167] L. Fernandes, F. J. Silva, M. F. Andrade, R. Alexandre, A. P. Baptista i C. Rodrigues, "Improving the punch and die wear behavior in tin coated steel stamping process," *Surface & Coatings Technology*, pp. 174-189, 2017.
- [168] A. Wróbel-Knysak i B. Kucharska, "The abrasion of Al-Si coatings with diffrient silicon crystal morphology applied in automotive silencers," *Tribologia*, pp. 209-218, 2016.
- [169] M. Spalik, B. Kucharska, E. Kulej i J. Wilk, "Resistance properties of heatresisting steel-based PVD coatings," *Inżynieria Materiałowa*, pp. 203-206, 2014.
- [170] "Alco," [Online]. Available: https://alco.com.pl/piaskarka-sandblast-rl7fv,id830.html. [Data uzyskania dostępu: 23 2 2023].
- [171] G. Terwagne i F. Bodart, "Aluminium and silicon determination on two SiAl sputter targets used for magnetron sputtering," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, pp. 683-688, 1999.
- [172] B. Kucharska i A. Wróbel-Knysak, "The mechanical properties of AlSi coatings made by PVD technology," *Mechanik*, pp. 66-67, 2017.

Załącznik nr 1 – Procesy próbne

Próbne procesy wytwarzania powłok PVD przeprowadzono z wykorzystaniem zróżnicowanych parametrów osadzania. Wytwarzając powłoki AlSi7 i AlSi11 w procesach próbnych skupiono się na poznaniu urządzenia i procesu, w związku z tym wytworzono powłoki z odmiennym przepływem gazu jonizującego (Ar). Moc magnetronów, napięcie i zakres ciśnienia ustalono na podstawie pracy [172]. W przypadku procesu AlSi11, w którym przepływ Ar wynosił 20, 25 i 30 sccm, wykorzystano tylko jeden magnetron, resztę procesów przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch magnetronów. Parametry przy jakich naniesiono próbne powłoki PVD zawarto w Tabeli 0.3. W przypadku procesów próbnych z udziałem O, gaz reaktywny nieprzerwanie podawano od momentu ustabilizowania parametrów. Parametry stabilizowały się po około 5 minutach od rozpoczęcia osadzania.

	Próżnia resztkow a [Pa]	Parametry osadzania								
Materiał rozpylan y		Przepły w Ar [sccm]	Ciśnieni e Ar / Ar + O [Pa]	Przepły w O [sccm]	Polaryzacj a [V imp]	Prąd polaryzacj i [mA]	Moc magnetronó w	Czas [min]		
AlSi7		20	0,257	-						
AlSi7		25	0,306	-						
AlSi7		30	0,350	-				60		
AlSi7		20	0,271	15						
AlSi7		25	0,324	15						
AlSi7	3×10^{-3}	30	0,364	15	-40	200	1,5			
AlSi11		20	0,314	-						
AlSi11		25	0,419	-				120		
AlSi11		30	0,388	-						
AlSi11		20	0,254	15						
AlSi11		25	0,300	15				60		
AlSi11		30	0,368	15						

Tabela 0.1. Głów	ne parametry	v osadzania	próbnyc	ch powłok PVD

Powłoki wytworzone w procesach próbnych charakteryzowały się zróżnicowanymi grubościami (Rys. 0.1), wynikającymi nie tylko z odmiennych parametrów, ale także z przegrzewającego się magnetronu wynikającego z usterki układu chłodzenia (powłoka AlSi7 – przepływ Ar na poziomie 25 sccm).



Rys. 0.1. Grubość powłok próbnych: a) AlSi7, b) AlSi11

Powłoki wytworzone w procesach próbnych charakteryzowały się bardzo równomierną grubością na całej swojej długości. Przykładowe przekroje poprzeczne powłok uzyskanych w procesach próbnych przedstawiono na Rys. 0.2. a)



Rys. 0.2. Przekroje poprzeczne próbnych powłok: a) AlSi7, b) AlSi7/O, c) AlSi11, d) AlSi11/O

Z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej określono skład chemicznych powłok próbnych (Rys. 0.3 - 0.14). Badania wstępne wskazywały na różnice w intensywności rozpylania atomów Si i Al.



Rys. 0.3. Analiza EDS powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar - 20 sccm



Rys. 0.4. Analiza EDS powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar – 25 sccm



Rys. 0.5. Analiza EDS powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar - 30 sccm



Rys. 0.6. Analiza EDS powłoki AlSi7 + O₂ wytworzonej przy przepływie Ar – 20 sccm



Rys. 0.7. Analiza EDS powłoki AlSi7 + O2 wytworzonej przy przepływie Ar – 25 sccm



Rys. 0.8. Analiza EDS powłoki AlSi7 + O2 wytworzonej przy przepływie Ar - 30 sccm



Rys. 0.9. Analiza EDS powłoki AlSi11 wytworzonej przy przepływie Ar – 20 sccm



Rys. 0.10. Analiza EDS powłoki AlSi11 wytworzonej przy przepływie Ar – 25 sccm



Rys. 0.11. Analiza EDS powłoki AlSi11 wytworzonej przy przepływie Ar – 30 sccm



Rys. 0.12. Analiza EDS powłoki AlSi11/ O wytworzonej przy przepływie Ar – 20 sccm



Rys. 0.13. Analiza EDS powłoki AlSi11/ O wytworzonej przy przepływie Ar – 25 sccm



Rys 0.14. Analiza EDS powłoki AlSi11/O wytworzonej przy przepływie Ar – 30 sccm

Przeprowadzone pomiary składu chemicznego nie wykazały znaczących różnic w składzie powłok. Z analizy wpływu podaży Ar na uzyskamy skład chemiczny wynika, że najbardziej zbliżony skład chemiczny powłoki względem składu materiału rozpylanego uzyskano dla przepływu Ar wynoszącego 25 sccm (Rys. 0.15).



Rys. 0.15. Zestawienie składu chemicznego próbnych powłok PVD

Powierzchnię próbnych powłok osadzonych metodą magnetronowego rozpylania skanowano z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych w celu określenia ich chropowatości, Skany powierzchni powłok próbnych z obszarów 3x3 przedstawiono na Rys. 0.16 - 0.27.



Rys. 0.16. Topografia powierzchni powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar - 20 sccm



Rys. 0.17. Topografia powierzchni powłoki AlSi7/O wytworzonej przy przepływie Ar - 20 sccm



Rys. 0.18. Topografia powierzchni powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar - 25 sccm



Rys. 0.19. Topografia powierzchni powłoki AlSi7/O wytworzonej przy przepływie Ar - 25 sccm



Rys. 0.20. Topografia powierzchni powłoki AlSi7 wytworzonej przy przepływie Ar - 30 sccm



Rys. 0.21. Topografia powierzchni powłoki AlSi7/O wytworzonej przy przepływie Ar -30 sccm



Rys. 0.22. *Topografia powierzchni powłoki AlSi11 wytworzonej przy przepływie Ar - 20 sccm*



Rys. 0.23. Topografia powierzchni powłoki AlSi11/ O wytworzonej przy przepływie Ar - 20 sccm



Rys. 0.24. *Topografia powierzchni powłoki AlSi11 wytworzonej przy przepływie Ar – 25 sccm*



Rys. 0.25. *Topografia powierzchni powłoki AlSi11/O wytworzonej przy przepływie Ar - 25 sccm*



Rys. 0.26. *Topografia powierzchni powłoki AlSi11 wytworzonej przy przepływie Ar – 30 sccm*



Rys. 0.27. Topografia powierzchni powłoki AlSi11/O wytworzonej przy przepływie Ar - 30 sccm

Na podstawie skanów powierzchni z wykorzystaniem AFM określono parametr chropowatości – R_a . Z pozyskanych danych wynika, że zastosowanie przepływu gazu jonizującego na poziomie 25 sccm pozwoliło na uzyskanie najwęższego zakresu chropowatości w spośród wszystkich 3 wariantów przepływu (Rys. 0.28).



Rys. 0.28. Chropowatość powierzchni powłok próbnych: a) AlSi7, b) AlSi11

W ramach badań powłok próbnych wykonano również badania rentgenowskie. Rentgenowska analiza strukturalna nie wykazała znaczących różnic pomiędzy powłokami, a zidentyfikowane fazy pochodziły głównie od: Al i Fe_a (Rys. 0.29 i 0.30).



Rys. 0.29. Dyfraktogramy próbnych powłok AlSi7



Rys. 0.30. Dyfraktogramy próbnych powłok AlSi11

Załącznik nr 2 - Wzorcowe Bazy Dyfraktometryczne

•	00-004-	0787 – A	luminiu	m - 4	Al				
Crystallo	graphic pa	arameters							
Crystal sys	stem:	Cub	ic		(Calculated densi	ty (g/cm^3) :	2,70	
Space grou	ıp:	Fm-3	3m			Volume of cell (10^{6} pm^{3}):	66,40	
Space grou	p number:	225				Z:		4,00	
a(A), b(A)	,c (A):	4,04	94]	RIR:		3,62	
Α,β,γ (°):		90,0	0						
Referen	ces								
Primary re	ference:	Swa	nson, Tatge	, Natl	, Bur, Sta	and, (U, S,), Cir	<i>c</i> , <i>539</i> , I , 11	, (1953)	
Peak list									
Nr,	hkl	d [Å]	2θ [°]	I [%]				
1	111	2,33800	38,473	100	,0				
2	200	2,02400	44,740	47,0)				
3	220	1,43100	65,135	22,0)				
4	311	1,22100	78,230	24,0)				
5	222	1,16900	82,438	7,0					
6	400	1,01240	99,081	2,0					
7	331	0,92890	112,046	8,0					
8	420	0,90550	116,574	8,0					
9	422	0,82660	137,463	8,0					
Structure	2								
Nr	Name	Elem	Х		Y	Z	Biso	Sof	Wyck
1	Al1	Al	0,000	00	0,0000	0,00000	0,5000	1,0000	4a
Stick Pat	<u>tern</u>								



• 01-083-2080 – Korund – Al₂O₃

<u>Crysta</u>	allographic p	<u>arameters</u>								
Crystal system:			mbohedral		Calcula	ted density (g	$/cm^{3}$):	3,98		
Space g	group:	R-3	c		Volume	e of cell (10^6 p)	om ³):	255,06		
Space g	group number:	167			Z:			6,00		
a(A), b	(A):	4,76	507		RIR:			1,00		
c(A):			9950							
A, β(°)	A, β(°): 90,00									
γ(°)		120	,00							
Refer	ences									
Primar	y reference:	Cal	culated from	n ICSD usin	ng POWD-I	12++, (1997)				
Structu	re:	Fing	ger, L,W,, H	Iazen, R,M,	, Year Bool	k Carnegie In	st, Washir	ngton, 76, 525,	(1977)	
Peak l	list									
Nr,	hkl	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Nr,	hkl	d [Å]	2θ [°]	I [%]	
1	012	3,48120	25,568	68,4	14	125	1,3364	48 70,391	1,1	
2	104	2,55174	35,140	100,0	15	208	1,2758	37 74,277	1,3	
3	110	2,38035	37,763	46,0	16	10 10	1,2393	39 76,854	14,5	

4	006	2,16583	41,668	0,5	17	119	1,23452	77,213	8,5
5	113	2,08612	43,339	96,2	18	217	1,19355	80,389	0,8
6	202	1,96492	46,161	1,4	19	220	1,19018	80,664	5,7
7	024	1,74060	52,533	46,7	20	036	1,16040	83,184	0,6
8	116	1,60196	57,482	90,7	21	223	1,14764	84,320	4,5
9	211	1,54722	59,717	2,3	22	131	1,13908	85,102	0,3
10	122	1,51533	61,106	3,3	23	312	1,12618	86,313	3,3
11	018	1,51131	61,286	8,3	24	128	1,12452	86,472	2,7
12	214	1,40503	66,493	34,3	25	02 10	1,09931	88,968	6,2
13	300	1,37430	68,181	52,2					

Stick Pattern



• 00-006-0696 – Żelazo – Ferryt - Feα

Crystallographi	<u>e parameters</u>						
Crystal system:		Cubic			ty (g/cm^3) :	7,87	
Space group:	Fm-	3m		Volume of cell (10^{6} pm^{3}):	23,55	
Space group number	er: 229			Z:		2,00	
a(A), b(A),c (A):	2,86	64		RIR:		-	
A,β,γ (°):	90,0	0					
References							
Primary reference:	Swa	nson et al,, <i>l</i>	Vatl, Bur, Stan	d, (U, S,), Circ,	539, IV , 3, ((1955)	
Peak list							
Nr, hkl	d [Å]	20 [°]	I [%]				
1 110	2,02680	44,674	100,0				
2 200	1,43320	65,023	20,0				
3 211	1,17020	82,335	30,0				
4 220	1,01340	98,949	10,0				
5 310	0,90640	116,390	12,0				
6 222	0,82750	137,144	6,0				
<u>Structure</u>							
Nr Name	Elem	Х	Y	Ζ	Biso	Sof	Wyck
1 Fe1	Fe	0,0000	0,0000 0,0000	0 0,00000	0,5000	1,0000	2a
<u>Stick Pattern</u>							







• 96-152-6656 - Krzem - Si8.0

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic	Calculated density (g/cm ³):	2,39
Space group:	F d -3 m	Volume of cell (10^6 pm^3) :	155,81
Space group number:	227	Z:	4,92
a(A), b(A), c(A):	5,3810	RIR:	-
A,β, γ (°):	90,00		
Deferences			

References Primary reference:

Kitano, A., Shintani, A., Yonemura, M., Moriguchi, K., Yamanaka, S., Fukuoka, H., Munetoh, S., Takata, M., Nishibori, E., Sakata, M., *Physical Review, Serie 3, B - Condensed Matter (18,1978-)*, **64**, 452061 - 452069, (2001)

	Condensed Matter (10,1770-), 04, 452001 - 45200), (2001)								
Peak list									
Nr,	hkl	d [Å]	20 [°]	I [9	6]				
1	111	3,10672	28,712	100),0				
2	022	1,90247	47,769	67,	6				
3	131	1,62243	56,690	40,	4				
4	222	1,55336	59,457	0,0	0,0				
5	040	1,34525	69,864	10,	9				
6	133	1,23449	77,215	16,	5				
7	242	1,09839	89,062	23,	9				
Structur	·e								
Nr	Name	Elem	Х		Y	Z	Biso	Sof	Wyck
1	Si	Si	0,125	00	0,12500	0,12500	0,5000	1,0000	8a
Stick Pa	ttern								

