

POLSKA AKADEMIA NAUK
INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI

Praca doktorska

**Wpływ parametrów osadzania oraz dodatków stopowych na
właściwości powłok WB_2 wytwarzanych metodami
magnetronowymi oraz magnetronowo-laserowymi**

mgr inż. Rafał Psiuk

Promotor: dr hab. inż. Tomasz Mościcki

Warszawa, 2024

Część wyników prezentowanych w pracy doktorskiej została uzyskana przez autora w ramach realizacji dwóch projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, w których był wykonawcą:

„Osadzanie i badania nowych super-twardych pokryć z domieszkowanych borków wolframu”
UMO-2017/25/B/ST8/01789 NCN OPUS; czas realizacji 2018-03-05 - 2022-03-04

„Nowe powłoki zwiększające trwałość narzędzi w procesach kucia i wyciskania”
TECHMATSTRATEG-III/0017/2019-00 NCBiR TECHMATSTRATEG; czas realizacji
2021-01-01 - 2023-12-31

Spis treści

Streszczenie	3
Abstract	5
Wprowadzenie.....	7
1. Stan wiedzy na podstawie literatury.....	7
1.1. Borki wolframu WB_x oraz stopowane borki wolframu	7
1.2. Metody wytwarzania borków $(W,M)B_y$ (M = metale przejściowe).....	8
1.2.1. Spiekanie iskrowo-plazmowe (SPS)	9
1.2.2. Rozpylanie magnetronowe (MS)	9
1.2.3. Osadzanie impulsem lasera (PLD)	14
1.2.4. Metoda hybrydowa łącząca rozpylanie magnetronowe z osadzaniem impulsem laserowym (MSPLD)	17
1.2.5. Rozpylanie magnetronowe impulsami wysokiej mocy (HiPIMS).....	18
2. Cel pracy	26
3. Metodyka.....	28
3.1. Metodyka eksperymentalna	28
3.1.1. Osadzanie powłok $(W,Ti)B_2$ rozpylaniem magnetronowym o częstotliwości radiowej rfMS	28
3.1.2. Osadzanie powłok $(W,Zr)B_2$ rozpylaniem magnetronowym o częstotliwości radiowej rfMS	28
3.1.3. Osadzanie powłok $(W,Zr)B_2$ metodą hybrydową rfMS-PLD	29
3.1.4. Osadzanie powłok $(W,Ta)B_2$ metodą rfMS oraz rozpylaniem magnetronowym impulsami wysokiej mocy HiPIMS	30
3.1.5. Osadzanie powłok $(W,Ti)B_2$ metodą HiPIMS	33
3.2. Metodyka badawcza	34
3.2.1. Mikroskopia SEM	34
3.2.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD	35
3.2.3. Nanoindentacja.....	35
3.2.4. Mikroskopia TEM	36
3.2.5. Ściskanie mikro-kolumn	36
3.2.6. Odporność na kruche pękanie	37
3.2.7. Test zarysowania	38
3.2.8. Trybologia	38
3.2.9. Badania elektrochemiczne odporności na korozję	39
3.2.10. Stabilność termiczna – wygrzewanie	39
4. Wyniki badań i ich dyskusja	40
4.1. Powłoki $(W,Ti)B_2$ osadzone rozpylaniem magnetronowym rfMS	40
4.2. Powłoki $(W,Zr)B_2$ osadzone rozpylaniem magnetronowym rfMS	50

4.3. Powłoki (W,Zr)B ₂ osadzone metodą hybrydową MSPLD	56
4.4. Powłoki (W,Ta)B ₂ osadzone metodą rfMS oraz rozpylaniem magnetronowym impulsami wysokiej mocy HiPIMS	68
4.5. Powłoki (W,Ti)B ₂ osadzone metodą HiPIMS	90
5. Wnioski	99
Bibliografia.....	102

Streszczenie

Zachętą do podjęcia eksperymentów przedstawionych w niniejszej rozprawie było opracowywanie głównie przez przemysł narzędziowy nowych supertwardych oraz odpornych na ścieranie materiałów powłokowych, które mogłyby stanowić alternatywę dla azotków oraz tradycyjnych materiałów supertwardych.. Borki wolframu WB_2 stopowane metalami przejściowymi mogą potencjalnie spełniać powyższe wymagania. W tym przypadku należy zaproponować odpowiedni dodatek stopowy oraz metodę wytwarzania pozwalającą na osadzanie powłok w możliwie niskiej temperaturze. Ma to znaczenie zarówno ekonomiczne oraz pod względem możliwości zastosowania podłoży o niższej wytrzymałości temperaturowej. W pracy zaproponowano wykorzystanie tytanu, cyrkonu oraz tantalu jako dodatków stopowych, dzięki którym możliwe byłoby osiągnięcie wysokiej twardości (supertwardości) oraz innych istotnych właściwości, takich jak odporność na kruche pękanie, stabilność termiczna oraz odporność na korozję i utlenianie. Do osadzania wykorzystano rozpylanie magnetronowe rfMS, rozpylanie magnetronowe wraz z osadzaniem impulsem lasera rfMSPLD oraz rozpylanie magnetronowe impulsami wysokiej mocy HiPIMS. Opracowano skład tarcz $W_{1-x}M_xB_y$, gdzie $M = Ti, Ta, Zr$ oraz parametry poszczególnych procesów osadzania. Na podstawie przeglądu literaturowego oraz poprzednich badań ustalono temperaturę osadzania $T_s = 520^\circ C$, ciśnienie w obecności argonu $p = 0,9 \text{ Pa}$, moc rozpylania rfMS $P = 50 \text{ W}$ oraz wykorzystano tarcze $W_{1-x}Ti_xB_{2,5}$

Zbadano mikrostrukturę, skład chemiczny oraz fazowy za pomocą metod skaningowej mikroskopii elektronowej SEM, spektroskopii dyspersji energii EDS, transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM oraz dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Stwierdzono, że odpowiednia ilość dodatku stopowego, metody oraz parametrów osadzania pozwala na uzyskanie charakterystycznych ziaren V-kształtnych.

Przeprowadzone badania właściwości mechanicznych pokazują, że dodatki stopowe pozwalają na osiągnięcie wysokiej twardości (supertwardości). Warstwy osadzone z tarczy $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$ osadzone metodą HiPIMS osiągnęły twardość $43,8 \pm 2,1 \text{ GPa}$, z tarczy $W_{0,76}Zr_{0,24}B_{2,5}$ metodą rfMS $47,2 \pm 1,2 \text{ GPa}$ (najwyższa twardość w niniejszej pracy) oraz z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS $41,6 \pm 1,9 \text{ GPa}$. W przypadku powłok stopowanych tytanem oraz cyrkonem zmierzona wartość odporności na kruche pękanie K_{IC} wyniosła kolejno $4,9 \pm 0,2$ oraz $3,9 \pm 0,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Badania odporności korozyjnej powłok $(W,Ti)B_2$ wykazały 3-krotnie lepszą odporność niestopowanych powłok WB_2 w stosunku do stali nierdzewnej 304, dodatek tytanu powodował

dalszy wzrost odporności, gdzie dla powłoki osadzonej z tarczy $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{4,5}$ cechowały się 25-krotnie lepszą odpornością niż stal nierdzewna.

W przypadku odporności za zużycie ściernie najlepszy wskaźnik osiągnięto dla powłoki osadzonej z tarczy $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$ za pomocą metody HiPIMS wynoszący $0,21 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Powłoki osadzone przy pomocy metody rfMS charakteryzowały się zużyciem o rząd wielkości większym.

Wygrzewanie powłok $(W,Ta)B_2$ wykazało stabilność termiczną powyżej 1000°C oraz odporność na utlenianie powyżej 500°C . Badania SEM, EDS oraz XRD powłok utlenianych w 700°C wykazały obecność tlenków B_2O_3 w postaci niewielkich cząstek oraz WO_3 w postaci warstwy na powierzchni powłoki.

Abstract

The incentive to undertake the experiments presented in this thesis was the development of new superhard and abrasion-resistant coating materials, mainly by the tool industry, which could be an alternative to nitrides and traditional superhard materials. Tungsten borides WB_2 alloyed with transition metals can potentially meet the above requirements. In this case, it is necessary to propose an appropriate alloying additive and a manufacturing method allowing for the deposition of coatings at the lowest possible temperature. This is important both economically and in terms of the possibility of using substrates with lower temperature resistance. The paper proposes the use of titanium, zirconium and tantalum as alloying additives, thanks to which it would be possible to achieve high hardness (superhardness) and other important properties, such as fracture toughness, thermal stability and corrosion and oxidation resistance. Magnetron sputtering rfMS, magnetron sputtering with laser pulse deposition rfMSPLD and high-power pulse magnetron sputtering HiPIMS were used for deposition. The composition of the $W_{1-x}M_xB_y$ targets, where $M = Ti, Ta, Zr$, and the parameters of the individual deposition processes were developed. Based on the literature review and previous studies, the deposition temperature $T_s = 520^\circ C$, pressure in the presence of argon $p = 0.9 Pa$, rfMS sputtering power $P = 50 W$ were determined and the $W_{1-x}Ti_xB_{2.5}$ targets were used.

The microstructure, chemical and phase composition were examined using scanning electron microscopy SEM, energy dispersive spectroscopy EDS, transmission electron microscopy TEM and X-ray diffraction XRD. It was found that the appropriate amount of alloying additive, method and deposition parameters allow for obtaining characteristic V-shaped grains.

The mechanical properties tests carried out showed that the alloying additives allow for achieving high hardness (superhardness). The layers deposited from the $W_{0.84}Ti_{0.16}B_{2.5}$ target deposited by the HiPIMS method reached a hardness of $43.8 \pm 2.1 GPa$, from the $W_{0.76}Zr_{0.24}B_{2.5}$ target by the rfMS method $47.2 \pm 1.2 GPa$ (the highest hardness in this work) and from the $W_{0.76}Ta_{0.24}B_{2.5}$ target by the HiPIMS method $41.6 \pm 1.9 GPa$. In the case of titanium and zirconium alloyed coatings, the measured fracture toughness KIC value was 4.9 ± 0.2 and $3.9 \pm 0.2 MPa \cdot m^{1/2}$, respectively. Corrosion resistance tests of (W,Ti)B₂ coatings showed 3 times better resistance of unalloyed WB_2 coatings compared to 304 stainless steel, the addition of titanium caused a further increase in resistance, where for the coating deposited from the $W_{0.92}Ti_{0.08}B_{4.5}$ disc they were characterized by 25 times better resistance than stainless steel.

In the case of abrasive wear resistance, the best indicator was achieved for the coating deposited from the $W_{0.92}Ti_{0.08}B_{2.5}$ disc using the HiPIMS method, which was $0.21 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Coatings deposited using the rfMS method were characterized by wear an order of magnitude greater.

Heating of (W,Ta)B₂ coatings showed thermal stability above 1000°C and oxidation resistance above 500°C. SEM, EDS and XRD examinations of the coatings oxidized at 700°C showed the presence of B₂O₃ oxides in the form of small particles and WO₃ in the form of a layer on the coating surface.

Wprowadzenie

Powłoki odgrywają znaczącą rolę w wielu obszarach dzisiejszego przemysłu. W znaczącej większości warstwy prowadzą do zwiększonej żywotności narzędzi i większej różnorodności obrabianych materiałów. Najpopularniejsze cienkie powłoki oparte na azotkach prowadzą do wydłużenia czasu użytkowania narzędzi oraz jakości obrabianych części [1]. Istnieją jednak zastosowania, w których powłoki azotkowe nie są w pełni wystarczające, aby spełnić rosnące wymagania. Zastosowanie powłok supertwardych na bazie diamentu lub kubicznego azotku boru jest w wielu przypadkach uzasadnione ekonomicznie. Diament ma wyjątkową wydajność podczas obróbki materiałów na bazie drewna i stopów żelaznych, podczas gdy azotek boru jest w stanie obrabiać stale w stanie zahartowanym. Niestety diament nie może być używany do obróbki materiałów żelaznych, a powłoki azotku boru mogą delaminować w wilgotnej atmosferze.

Opracowywanie nowych materiałów supertwardych opartych na borkach wolframu może przynieść znaczące korzyści w wielu dziedzinach przemysłu, szczególnie w postaci powłok ochronnych. Jak już wcześniej wspomniano popularne powłoki azotkowe nie spełniają rosnących wymagań, zaś użycie diamentu oraz kubicznego azotku boru jest limitowane interakcją z materiałem lub otoczeniem. Borki metali przejściowych są z reguły twardsze niż ich odpowiedniki wśród azotków, węglików oraz tlenków. Cechują się również wysokimi temperaturami topnienia, gdzie wielu przypadkach $T_m > 3000^\circ\text{C}$. Dużą odpornością na utlenianie nawet powyżej 1000°C oraz dobrą odpornością na kruche pękanie [2]. W przypadku borków wolframu należy również wspomnieć o jego stosunkowo niskiej cenie [3].

1. Stan wiedzy na podstawie literatury

1.1. Borki wolframu WB_x oraz stopowane borki wolframu

Materiały bazujące na borkach wolframu poprzez swoje właściwości mogą potencjalnie stanowić alternatywę zarówno dla materiałów supertwardych oraz klasycznych materiałów stosowanych na powłoki na narzędzia [4]. Borki wolframu mogą osiągać supertwardość (>40 GPa), są w wielu przypadkach odporniejsze na kruche pękanie od materiałów opartych na azotku tytanu TiN [5], mają wysoką stabilność termiczną oraz znaczną odporność chemiczną. Dodatkowo materiały do ich syntezy są stosunkowo tanie oraz ich wytwarzanie nie wymaga wysokich ciśnień [3]. Wśród borków wolframu największym zainteresowaniem cieszą się fazy WB, WB_2 oraz WB_4 . Faza WB_4 charakteryzuje się samoistną supertwardością, jest jednak trudniejsza do uzyskania zarówno w postaci objętościowej, jak i w postaci powłok. W

przypadku fazy WB_2 możliwe jest osiągnięcie supertwardości poprzez, między innymi, umocnienie roztworowe lub/oraz rozdrobnienie ziaren. Ponadto WB_2 mają dobrą odporność na kruche pękanie w porównaniu z azotkami, takimi jak TiN, TiAlN [5] lub ZrN [6], które są zwykle używane jako materiały powłokowe na narzędziach.

W przypadku osadzania cienkich warstw borków wolframu, wysokie właściwości mechaniczne uzyskuje się zazwyczaj poprzez duże rozdrobnienie ziaren lub umocnienie defektami punktowi (wakansami). WB_2 osadzone przy pomocy rozpylania magnetronowego częstotliwością radiową osiągają twardości 35 GPa przy wielkościach ziaren 20-40 nm. Warto dodać, że niezależnie od użytych tarcz $WB_{2,5}$ oraz $WB_{4,5}$ powłoki składały się z fazy WB_2 [7]. Badania prowadzone w naszej pracowni pokazują znaczący, 25-krotny wzrost odporności na ścieranie w porównaniu do niepokrytych stalowych próbek [8].

Stopowanie metalami przejściowymi może znacznie poprawić właściwości wolframu borków. Obecnie prowadzone badania skupiają się domieszkowaniu różnymi metalami przejściowymi. Badania nad stopowaniem WB_2 w postaci objętościowej pokazują na znaczną poprawę właściwości mechanicznych i termicznych w wielu przypadkach. Niob powoduje wzrost twardości z 30 do >40 GPa, przy obciążeniu 0,49 N [9]. Należy jednak mieć na uwadze, że przy wyższych obciążeniach twardości te są znacznie niższe. Zależność twardości od obciążenia wskazuje na dużą porowatość lub/oraz dużą zawartość nieprzereagowanego boru w próbkach, co może znacząco obniżać potencjał aplikacyjny materiałów wyprodukowanych w sposób objętościowy. Dodatek tytanu prowadzi do poprawy właściwości tribologicznych powłoki, pomimo obniżenia jej twardości. Ponadto powłoki $(W,Ti)B_2$ wykazały wyższą odporność na korozję niż nie domieszkowane WB_2 . Dodatek cyrkonu prowadzi do zwiększenia stabilności termicznej bez wpływu na właściwości mechaniczne. Fuger i wsp. wykazali, że dodatek tantalu może zwiększyć twardość do 45 GPa, przy jednoczesnym nieznacznym spadku odporności na kruche pękanie do $3 \text{ MPa} \times \text{m}^{1/2}$, co nadal jest wartością wyższą niż dla powłok TiN [10].

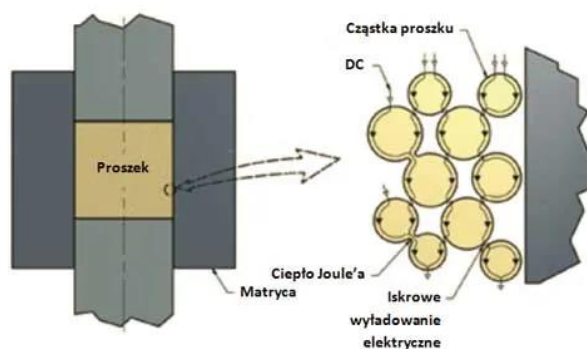
1.2. Metody wytwarzania borków $(W,M)B_y$ (M = metale przejściowe)

W przypadku trudnotopliwych materiałów opartych na borkach wolframu do ich wytwarzania wykorzystywane są specjalne techniki. Do produkcji wykorzystywane są głównie metody metalurgii proszków, topienia łukowego lub spiekania. W przypadku powłok są to w większości przypadków różne warianty rozpylania magnetronowego oraz osadzania przy pomocy impulsu lasera. Metody takie jak parowanie termiczne ze względu na wysoką

temperaturę topnienia borków wolframu nie jest brane pod uwagę jako optymalna metoda. Z kolei metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) wymagają stosowania toksycznych i niebezpiecznych substancji, w dodatku wymagają również nagrzewania podłoża do wysokich temperatur, dla borków wolframu WB są to temperatury $>1400^{\circ}\text{C}$ [11], co wyklucza stosowanie większości materiałów jako podłoża.

1.2.1. Spiekanie iskrowo-plazmowe (SPS)

Spiekanie iskrowo-plazmowe (*Spark Plasma Sintering – SPS*) jest to technologia spiekania, w której nagrzewanie proszku jest realizowane poprzez bezpośredni przepływ prądu (zazwyczaj impulsowego). Proces ten jest znacząco bardziej energooszczędny w porównaniu do klasycznych metod spiekania, gdzie występują duże straty ciepła na grzanie otoczenia. W wyniku wyładowań iskrowych w czasie spiekania następują znacznie intensywniejsze procesy dyfuzyjne oraz z powierzchni proszków odparowywane są także zaadsorbowane gazy. Prowadzi to do szybkiego procesu spiekania (do kilkudziesięciu minut) przy niższej temperaturze spiekania. Finalnie, przy pomocy metody SPS, można uzyskać spieki o wysokiej gęstości (zbliżonej do teoretycznej) zachowując przy tym mikrostrukturę materiału wyjściowego – możliwość spiekania proszków o strukturze nanokrystalicznej. Na Rysunek 1 przedstawiono schemat opisywanej metody.

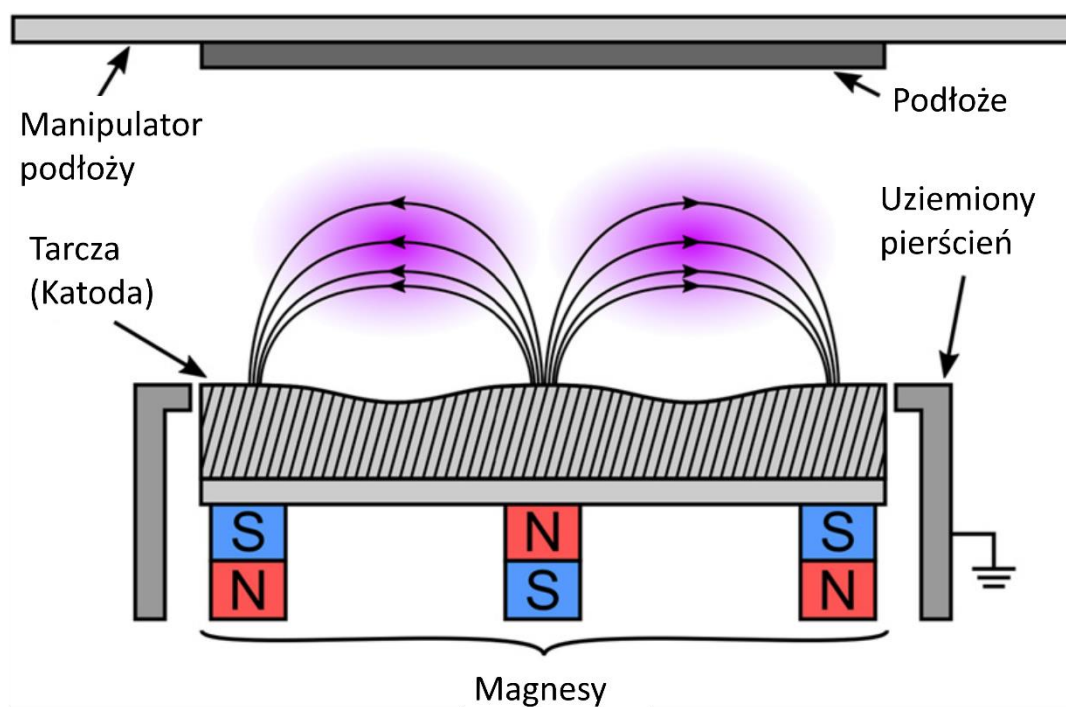


Rysunek 1 Schemat metody SPS. Rysunek reprodukcowany z publikacji [12] za zgodą wydawcy.

1.2.2. Rozpylanie magnetronowe (MS)

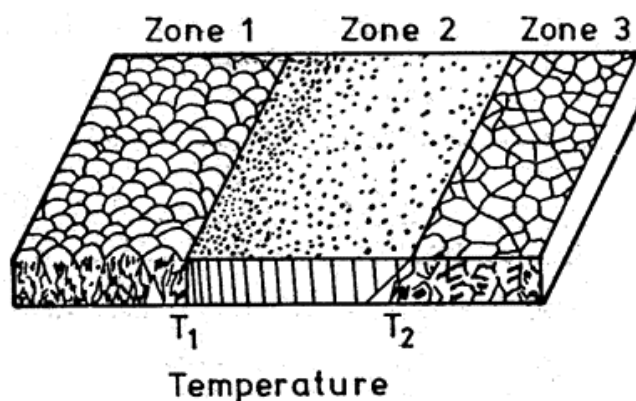
Rozpylanie magnetronowe (*Magnetron Sputtering – MS*) jest obecnie jedną z najpopularniejszych technik osadzania PVD (*Physical Vapor Deposition*) szeroko stosowaną w przemyśle narzędziowym, półprzewodnikowym oraz optycznym. Jest to proces polegający na rozpylaniu atomów tarczy w wyniku bombardowania jego powierzchni cząstkami zjonizowanego gazu – najczęściej argonu. Pole magnetyczne zastosowane w tej technice

powoduje wprowadzenie elektronów w ruch spiralny wzdłuż linii tego pola. Znacząco zwiększa to częstotliwość zderzeń w wyładowaniu jarzeniowym, a co za tym idzie, wzrost jonizacji oraz szybkości rozpylania. Proces ten jest prowadzony w obniżonym ciśnieniu (zazwyczaj $<1\text{Pa}$), tak aby droga swobodna wybitych atomów tarczy była odpowiednio długa. Na Rysunek 2 przedstawiono schemat typowego magnetronu. Na fioletowo zaznaczono obszary, gdzie skupia się większość zjonizowanych cząstek.



Rysunek 2 Schemat magnetronu. Rysunek reprodukowany z publikacji [13] za zgodą wydawcy

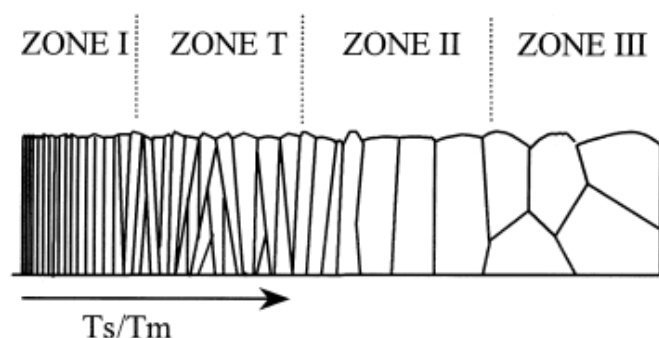
W przypadku powłok wykonywanych metodą PVD opracowano kilka modeli wzrostu warstw. Pierwszym modelem opisującym wzrost warstw była koncepcja Movchana oraz Demchishina [14]. Model ten uwzględniał tylko i wyłącznie temperaturę podłoża osadzanych warstw co widać na Rysunek 3.



Rysunek 3 Model wzrostu warstw Movchan-Demchishin. Rysunek reprodukowany z publikacji [14] za zgodą wydawcy.

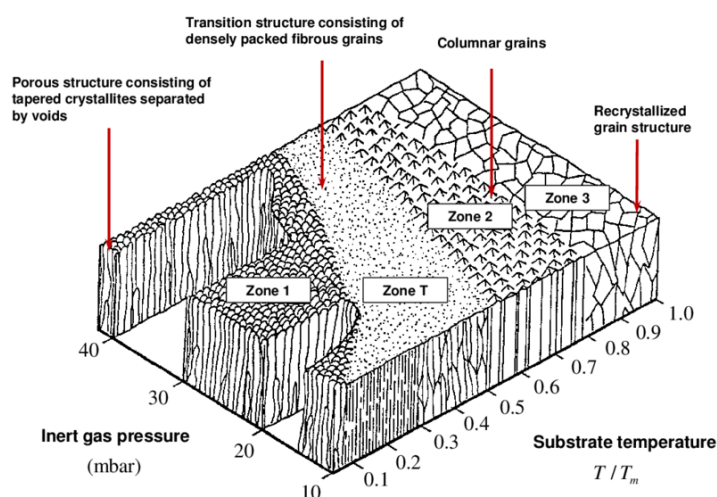
Wyróżniamy tutaj trzy strefy. Strefa 1, w której temperatura homologiczna $T_h < 0,3$. W tej strefie ad-atomy (atomy zaadsorbowane na powierzchni) mają niską mobilność, co prowadzi do ciągłego zarodkowania ziaren. Wynikiem tego jest powstawanie drobnych ziaren ukierunkowanych wzdłuż strumienia docierających atomów. Niestety występują również liczne niedoskonałości w postaci porów oraz wysokiej chropowatości powierzchni. W wyższej temperaturze $0,3 < T_h < 0,5$, w strefie 2 następuje zwiększona dyfuzja powierzchniowa. Prowadzi to do powstawania jednorodnej struktury ziaren kolumnowych. Szerokość ziaren powiększa się wraz z rosnącą temperaturą. Może to powodować obniżanie się właściwości mechanicznych otrzymywanych warstw. Należy jednak zaznaczyć, że otrzymywane w ten sposób warstwy, charakteryzują się również wysoką gładkością. W wyższych temperaturach dużą rolę zaczynają odgrywać procesy dyfuzji objętościowej. Dochodzi do procesów rekrytalizacji, w których zaczyna powstawać zagęszczona mikrostruktura ziaren równoosiowych. Wraz z czasem osadzania będzie następował również znaczny wzrost ziaren.

W kolejnym modelu zaproponowanym przez Barnę i Adamika [15] wprowadzona została strefa T, której temperatura osadzania znajduje się pomiędzy strefą 1 oraz 2. W tej strefie następuje konkurencyjny wzrost ziaren w różnych kierunkach, przez co występują ziarna w kształcie „V”, które dla większych grubości powłok zaczynają się formować w ziarna kolumnowe. Model przedstawiono na Rysunek 4



Rysunek 4 Model wzrostu warstwy Barna-Adamik. Rysunek reprodukowany z publikacji [15] za zgodą wydawcy.

Model Thorntona [16] wprowadzał dodatkowo zależność mikrostruktury powłok od ciśnienia w trakcie procesu. Niższe ciśnienie powoduje wzrost energii cząstek docierających do podłoża, co wynika z wydłużenia ich drogi swobodnej. Większa energia cząstek przekłada się na mobilność ad-atomów, dzięki czemu następują tworzenie się różnych mikrostruktur. Jak widać na Rysunek 5, zmiana ciśnienia daje większe możliwości kontroli powstających warstw.



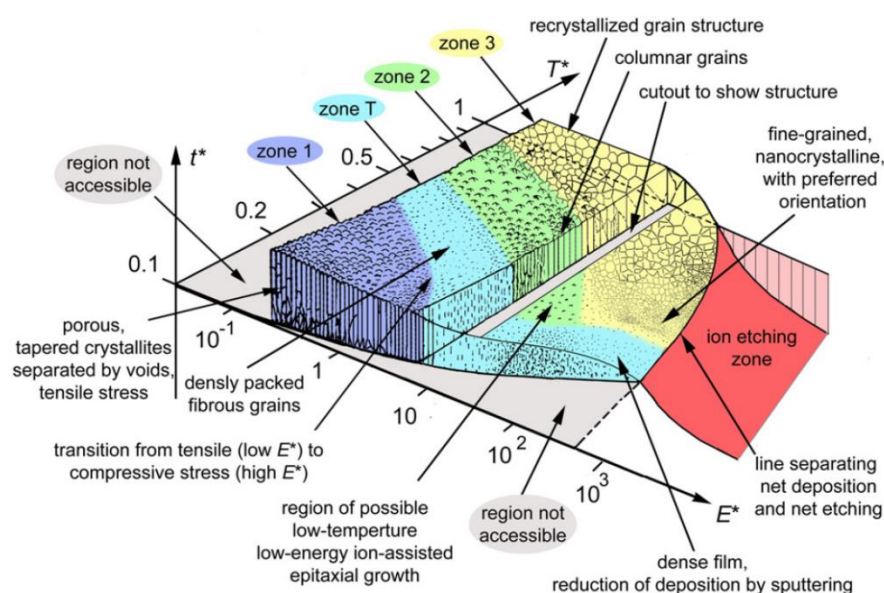
Rysunek 5 Model Thorntona wzrostu warstw. Rysunek reprodukowany z publikacji [16] za zgodą wydawcy.

Przykładowo przejście do mikrostruktury strefy T może być zrealizowane nie tylko poprzez wzrost temperatury, ale również poprzez zmniejszenie ciśnienia procesu. Zmiana ciśnienia w trakcie procesu w dużym stopniu wpływała na energie cząstek docierających do podłoża, dzięki czemu zaadsorbowane atomy posiadają większą mobilność. Wynika to ze zmniejszenia prawdopodobieństwa utraty energii w zderzeniach – zwiększenie drogi swobodnej poruszających się atomów.

Jednym z najczęściej obecnie stosowanych modeli do opisu wzrostu warstw jest model Andersa [17]. W tej koncepcji nastąpiło kilka istotnych rozszerzeń w stosunku do poprzednio opisywanych:

- zastąpienie temperatury homologicznej T_h temperaturą uogólnioną T^* , która zawiera w sobie temperaturę homologiczną wraz ze zmianą temperatury w wyniku strumienia cząstek docierających do podłoża
- zamiana ciśnienia na znormalizowaną energię E^* w skali logarytmicznej, która opisuje energię kinetyczną cząstek
- wprowadzenie trzeciej osi – grubości warstwy netto t^* , pozwalająca na jakościową ilustrację mikrostruktury oraz na ewentualną redukcję grubości (lub nawet trawienia jonowego) w wyniku zagęszczania oraz rozpylania powłoki

Na Rysunek 6 został przedstawiony opisywany model. Zostały dodane strefy nieosiągalne – cząsteczki o zbyt małej energii w ogóle nie będą docierały do podłoża, w związku czym warstwa nie będzie powstawała oraz dla wyższych energii cząsteczek E^* temperatura T^* będzie się podnosić w wyniku bombardowania. Zauważyć można również spadek grubości warstw wraz ze wzrostem energii, co jest wynikiem coraz znacniejszego rozpylania powłoki, co finalnie może prowadzić do trawienia jonowego.



Rysunek 6 Model wzrostu warstwy Andersa. Rysunek reprodukowany z publikacji [17] za zgodą wydawcy.

Podsumowując, zmiana parametrów osadzania ma ogromny wpływ na mikrostrukturę i właściwości powstających powłok. W przypadku materiałów twardych/supertwardych

najbardziej optymalną jest mikrostruktura ze strefy T, charakteryzująca się wysokimi właściwościami mechanicznymi. Warto zaznaczyć, że jednocześnie warstwy tego typu cechują się wysoką twardością oraz podwyższoną odpornością na kruche pękanie. Wzrost ten wynika z osiągnięcia gęstej, pozbawionej pustek mikrostruktury o ziarnach V-kształtnych [17]. Pozytywny wpływ na odporność na kruche pękanie mają również naprężenia ściskające występujące w powłokach osadzanych w strefie T [18] [19]. Należy jednak zaznaczyć, że strefę T powinno się osiągać poprzez zwiększanie energii cząstek, na przykład poprzez wykorzystanie metod impulsowych, zamiast zwiększać temperaturę podłoża.

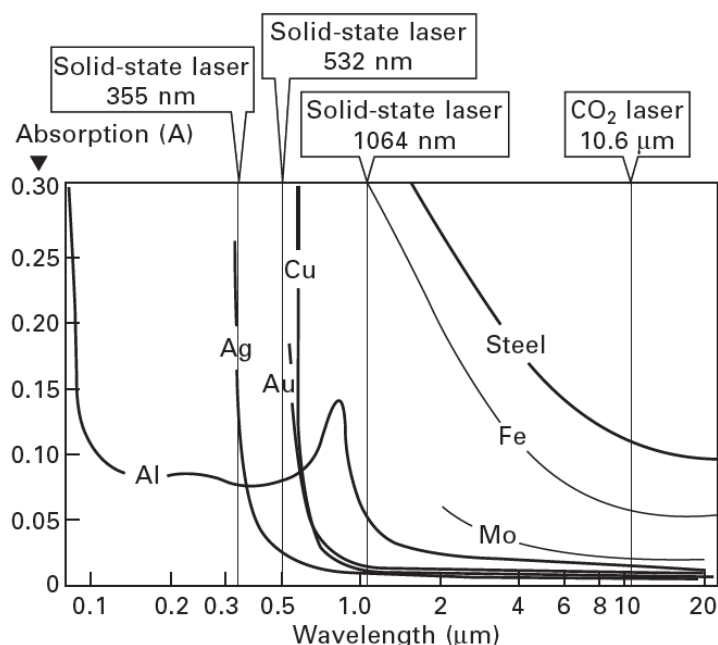
1.2.3. Osadzanie impulsem lasera (PLD)

Osadzanie impulsem lasera (*Pulsed Laser Deposition – PLD*) polega na odparowywaniu i osadzaniu materiału przy pomocy laserów impulsowych. Proces PLD można podzielić na kilka etapów:

- interakcja wiązki lasera z materiałem i powstanie obłoku plazmowego,
- przemieszczanie się obłoku plazmowego,
- osadzanie się cząsteczek na podłożu – wzrost warstwy.

Każdy z przedstawionych etapów ma istotne znaczenie na skład chemiczny, skład fazowy, krystaliczność oraz mikrostrukturę otrzymywanych powłok. W pierwszym etapie istotny jest materiał poddawany ablacji, długość fali oraz fluencja lasera (energia impulsu na jednostkę powierzchni). Długość fali lasera przede wszystkim wpływa na absorpcję promieniowania przez różne materiały. Zależność ta jest nieliniowa, co widać na Rysunek 7 dla przykładowych materiałów metalicznych [20]. Duże różnice w właściwościach fizycznych oraz w absorpcji promieniowania mogą powodować, że niektóre materiały niskotopliwe, np. stopy aluminium, będą się trudniej topiły niż stal. Wpływ fluencji jest niezwykle istotny w przypadku procesów zachodzących w czasie grzania powierzchni wiązką lasera. W przypadku ablacji impulsem lasera można wyróżnić podstawowe: nagrzewanie i parowanie, wrzenie, oraz tzw. wybuchowe wrzenie lub eksplozja fazy (*explosive boiling, phase explosion*) [21]. Dwa pierwsze zachodzą dla niskich fluencji lasera, można wtedy uzyskiwać warstwy o wysokiej gładkości, jednakże wydajność osadzania jest bardzo mała. Dopiero przekroczenie pewnego poziomu energii prowadzącego do eksplozji fazy powoduje znaczący wzrost szybkości osadzania. Efekt ten zachodzi w wyniku osiągnięcia wyższych temperatur pod powierzchnią niż na powierzchni. Szybka ekspansja par w dolnych warstwach będzie prowadziła do wyrzutu

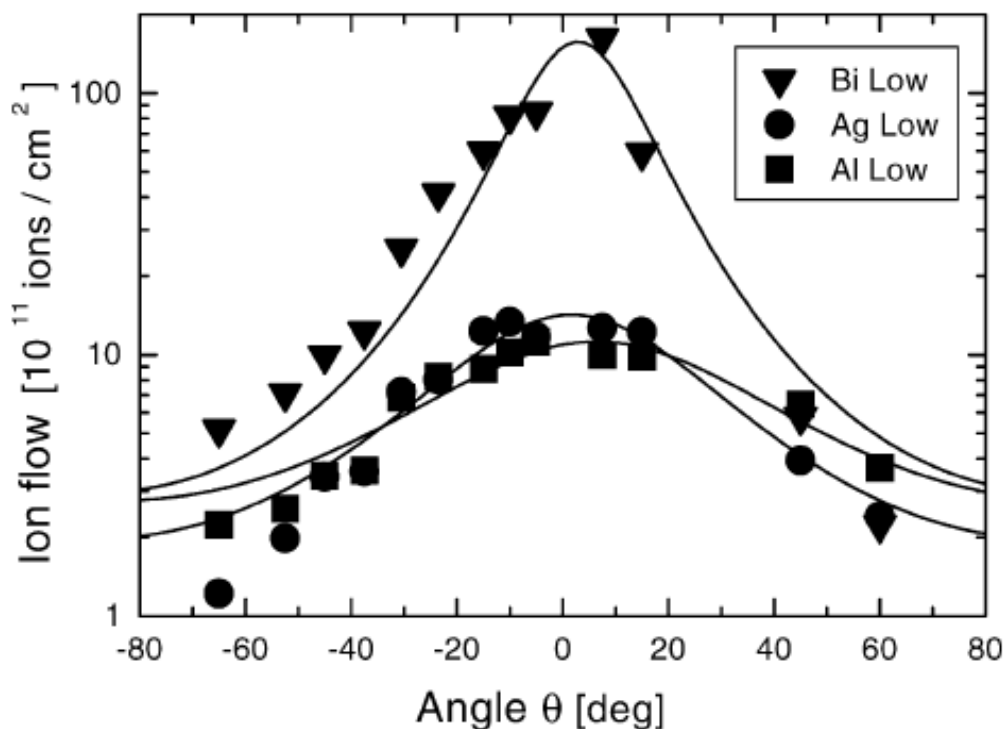
górnych warstw w postaci ciekłej (krople) lub stałej, co będzie prowadziło do znacznej chropowatości powstających warstw. Materiał powstający w wyniku powyższych efektów w różnej postaci (stałej, ciekłej, gazowej), nadal będzie oddziaływał z trwającym impulsem. Pary materiału są znacząco podgrzewane do temperatur rzędu 10^4 K [22], co prowadzi do ich jonizacji i powstania obłoku plazmowego, w którym składniki mają wysoką energię kinetyczną.



Rysunek 7 Absorpcja promieniowania laserowego dla różnych materiałów metalicznych. Wykres reprodukowany z publikacji [20] za zgodą wydawcy.

W początkowym stadium powstały obłok plazmowy ma wysoką gęstość elektronów osiągającą nawet 10^{26} m⁻³. W związku z tym, że proces PLD odbywa się zazwyczaj w próżni ($<10^{-3}$ Pa), powstała plazma znacząco się rozpręża i obniża swoją gęstość. Co ważne zastosowanie warunków próżniowych powoduje wydłużenie drogi swobodnej dla powstających wysokoenergetycznych cząstek, dzięki czemu będą tracić mniej energii na zderzeniach [23]. Pomimo istniejących warunków zderzenia pomiędzy cząstkami nadal będą występować prowadząc do utraty energii oraz rozpraszania cząstek w kierunkach innych od prostopadłego do tarczy. Rozkład kątowy cząstek będzie w największym stopniu zależny od ich masy [24, 25, 26]. Jak widać na Rysunek 8 ciężki bizmut ma największy rozkład strumienia. Dodatkowym aspektem jest ablacja laserowa tarcz wieloskładnikowych szczególnie, gdy różnica w masie atomów jest wyjątkowo duża. Pokazują to badania zarówno modelowe [27, 28] jak również eksperymentalne [29]. Lżejsze cząsteczki są dodatkowe rozpraszane w dużo

większym stopniu w wyniku zderzeń z cięższymi. Powyższe zachowania występujące w obłoku plazmowym będą znacząco wpływały na to, jakie i ile cząsteczek finalnie dotrze do podłoża.



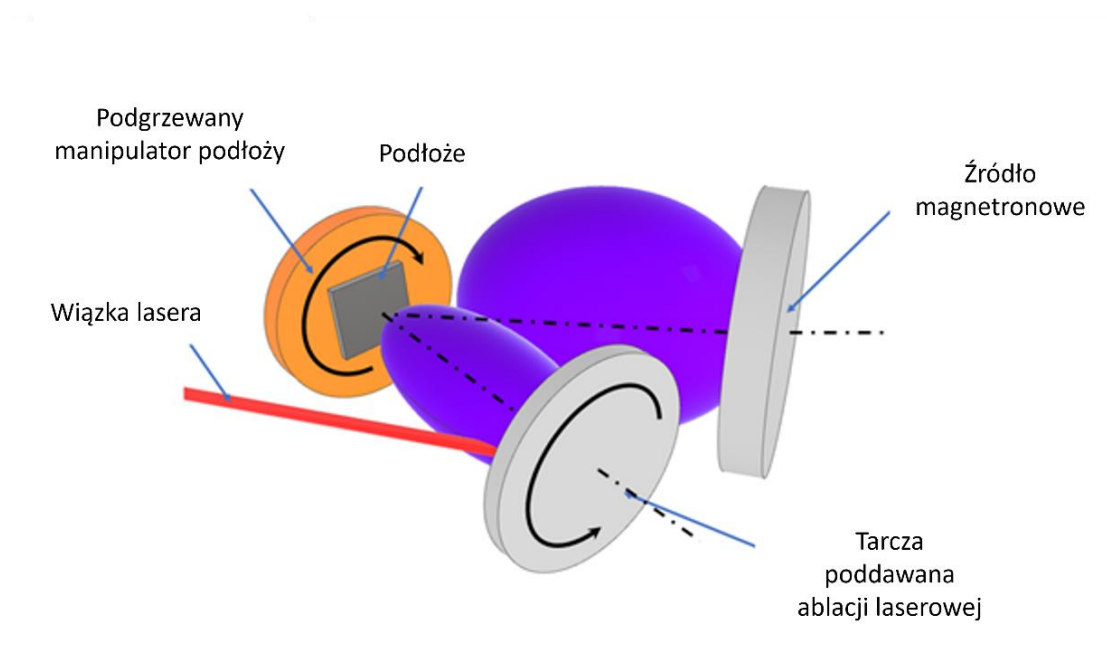
Rysunek 8 Rozkład kątowy strumienia jonów dla atomów bizmutu, srebra oraz aluminium. Wykres reprodukowany z publikacji [24] za zgodą wydawcy.

Finalnym etapem jest wzrost warstwy na podłożu. W tym przypadku, poza cząsteczkami docierającym na powierzchnię substratu, wpływ mają materiał podłoża, temperatura oraz jego chropowatość. W przypadku powłok osadzanych metodą PLD z powodu obecności kropeł w obłoku plazmowym oraz na podłożu stosowanie modeli wzrostu warstw przedstawionych w poprzednim podrozdziale jest utrudnione [21]. Niemniej jednak należy przede wszystkim skupić się na mikrostrukturach tworzonych przy większych energiach cząstek [17]. Docierający w postaci kropeł lub niewielkich grudek materiał, będzie miał zachowany w dużym stopniu skład stechiometryczny tarczy, jednakże będzie się tworzyła wysoka chropowatość rosnących warstw.

Wśród zalet metody PLD można wyróżnić przede wszystkim duże odwzorowanie składu fazowego powstających powłok, możliwość osadzania każdego materiału oraz wysoka jonizacja obłoku plazmowego. Wadami powłok osadzanych impulsem lasera jest ich wysoka chropowatość oraz niska wydajność osadzania [11] [30].

1.2.4. Metoda hybrydowa łącząca rozpylanie magnetronowe z osadzaniem impulsem laserowym (MSPLD)

Hybrydowa metoda rozpylania magnetronowego wraz z osadzaniem impulsem laserowym (MSPLD – *Magnetron Sputtering Pulsed Laser Deposition*) to rodzaj hybrydowej techniki osadzania, która ma na celu przezwyciężenie niektórych ograniczeń poszczególnych metod osadzania. Stwarza to nowe możliwości osadzania i umożliwia osadzanie powłok o nowych właściwościach, takich jak powłoki kompozytowe. Cechą charakterystyczną osadzania hybrydowego jest możliwość zastosowania odpowiedniej metody do każdego konkretnego zastosowania. Pozwala także na lepszą kontrolę składu chemicznego i energii osadzonych cząstek, ponieważ w tarczy wieloelementowej jej składniki często nie są równomiernie rozmieszczone i mają różne fazy. Ponadto oddziaływanie plazmy laserowej i magnetronowej powoduje wzrost stopnia jonizacji plazmy magnetronowej i może pomóc w kontrolowaniu struktury osadzonych zgodnie z ogólnie przyjętymi modelami wzrostu warstwy [14] [16] [17] [31]. Na Rysunek 9 przedstawiono schemat metody MSPLD stosowanej w tej pracy.



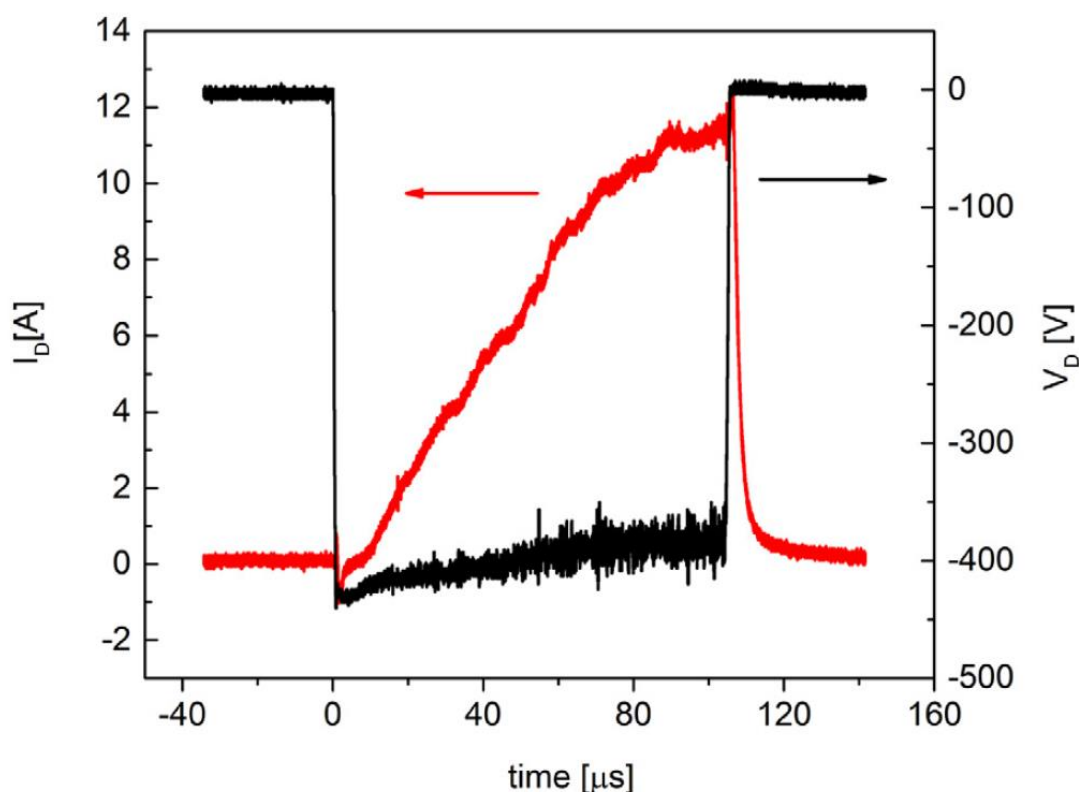
Rysunek 9 Schemat metody MSPLD

Połączoną metodę napyłania magnetronowego i impulsowego osadzania laserowego z powodzeniem zastosowano do wytworzenia wielu zaawansowanych powłok. Metodą MSPLD można wytworzyć odporne na zużycie powłoki gradientowe składające się z $\text{Ti/TiC}_x/\text{DLC}$ (węgla diamentopodobnego) w jednym procesie [32]. Gradientowa struktura powłoki poprawiła przyczepność w porównaniu do jednowarstwowej powłoki DLC. Krystaliczne

powłoki SiC_x wytworzono metodą hybrydową przy niższej temperaturze podłoża niż powłoki PLD, ponadto powłoka była również gładsza [33]. Wiele badań przedstawia pomysły zastosowanie MSPLD do wytwarzania powłok nanokompozytowych, zwłaszcza DLC lub warstw amorficznego węgla z osadzonymi nanocząsteczkami. Nanokrystaliczna/amorficzna struktura kompozytowa może prowadzić do wysokiej twardości, niskiego tarcia i wysokiej odporności na pękanie. Zalety te stwierdzono w układach TiC/a-C [34] i WC/a-C [35]. Niedawne badania wykazały, że technika MS-PLD umożliwia kontrolowanie składu chemicznego powłok WB_x i otrzymywanie trójskładnikowych borków W_yTi_{1-y}B_x [36].

1.2.5. Rozpylanie magnetronowe impulsami wysokiej mocy (HiPIMS)

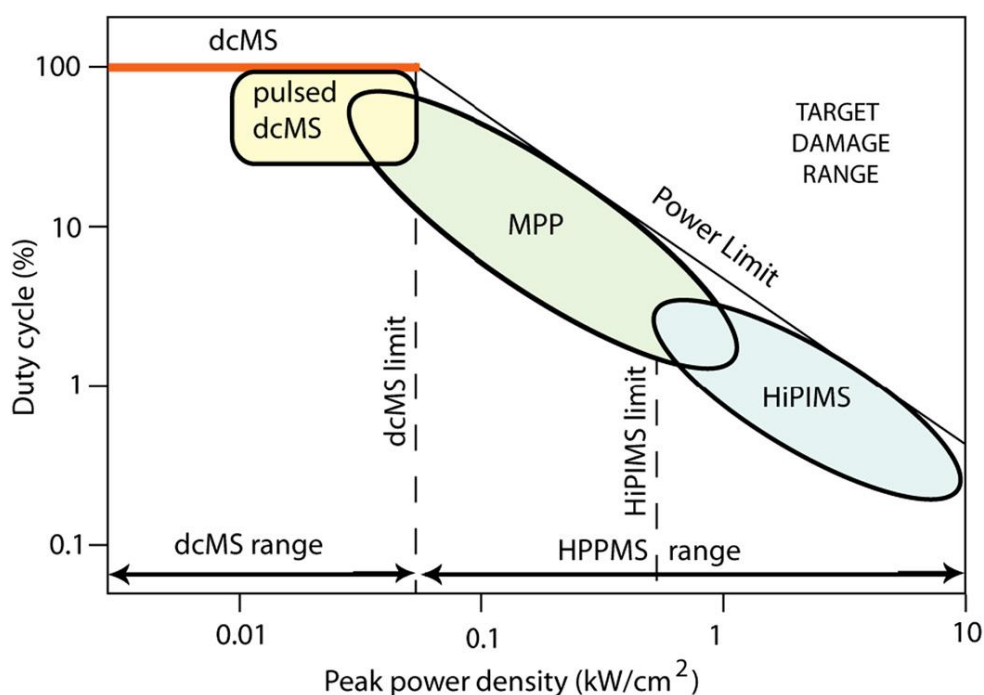
Rozpylanie magnetronowe impulsami wysokiej mocy (HiPIMS – *High Power Impulse Magnetron Sputtering*) to technika magnetronowa, w której wykorzystuje się ekstremalnie wysokie moce, rzędu kW/cm², dostarczane w krótkich impulsach, od kilku do paruset μs, co przedstawiono na Rysunek 10.



Rysunek 10 Charakterystyka prądowo-napięciowa w czasie typowego wyladowania HiPIMS. Wykres reprodukowany z publikacji [37] za zgodą wydawcy.

Mimo osiągnięcia tak wysokich mocy w czasie procesu średnie moce są na podobnym poziomie, co w technikach klasycznych [37]. W odróżnieniu od klasycznej metody rozpylania

(dcMS – *direct current Magnetron Sputtering*) występują tutaj wysokie gęstości plazmy sięgające 10^{20} m^{-3} , są to wartości 2-3 rzędy większe niż przy tradycyjnym rozpylaniu magnetronowym. Na Rysunek 11 przedstawiono przegląd poszczególnych technik rozpylania magnetronowego ze względu na szczytową gęstość mocy oraz współczynnik wypełnienia [38]. Podstawowymi zaletami metody HiPIMS są wysoka adhezja powłok do podłoża oraz gęsta mikrostruktura z praktycznie brakiem porowatości [37].



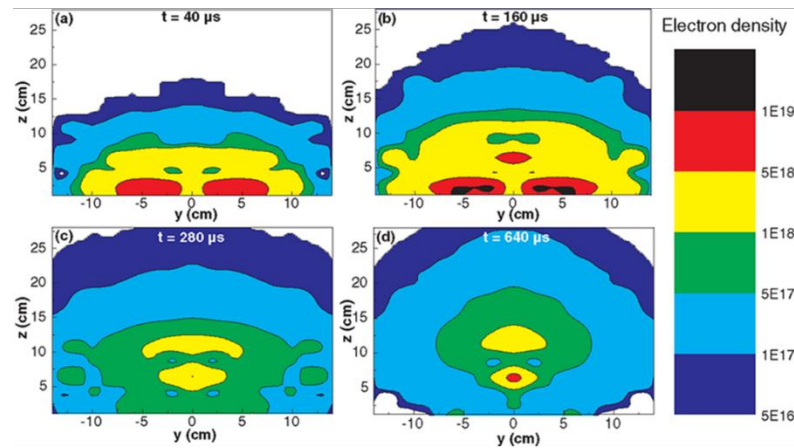
Rysunek 11 Przegląd technik magnetronowych ze względu na szczytową gęstość mocy oraz współczynnik wypełnienia. MPP – Modulated Pulse Power. Wykres reprodukowany z publikacji [38] za zgodą wydawcy.

Podstawowymi nośnikiem energii w czasie wyładowania HiPIMS są elektrony i to głównie one odpowiadają za charakter jonizacji. Podstawowymi parametrami opisującymi elektrony w czasie procesu są:

- gęstość elektronów, która jest często utożsamiana z gęstością plazmy, n_e ,
- efektywna temperatura elektronów, T_{eff} ,
- potencjał plazmy, V_{pl} ,
- pływający potencjał (Floating Potential), V_{fl} .

Elektrony są odpowiedzialne za szereg najistotniejszych zjawisk jak: jonizacja gazu roboczego oraz atomów wybitych z tarczy, wzbudzanie atomów do wyższych stanów energetycznych. Analiza gęstości elektronów n_e oraz temperatura elektronów T_{eff} pomaga w dużym stopniu określić intensywność zjawisk oraz ich wpływ na powstające powłoki.

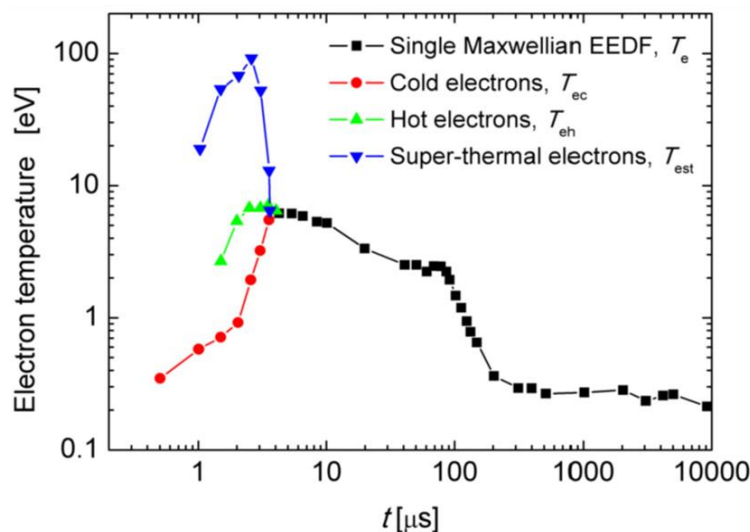
Jak już wcześniej wspomniano, gęstości elektronów obserwowane w przypadku metody HiPIMS są o 2-3 rzędy wielkości większe niż w stałoprądowym rozpylaniu magnetronowym dcMS. Bohlmark i inni przeprowadzili badania rozkładu gęstości elektronów przy pomocy sondy Langmuira [39]. Wyniki te przedstawiono na Rysunek 12, badania przeprowadzono wykorzystując tarczę tytanową przy długości impulsu 100 μ s. Można zauważyć, że obłok plazmowy rozrzedza się, jednocześnie należy zauważyć, że obszar o największej gęstości elektronów porusza się w kierunku prostopadłym do powierzchni tarczy. Co ważne duża gęstość plazmy jest także zachowana przez długi czas po zakończeniu impulsu. Inne badania pokazały także wzrost gęstości elektronów wraz ze wzrostem ciśnienia [40], wraz ze wzrostem mocy [41], oraz natężeniem prądu wyładowania [42] [43].



Rysunek 12 Rozkład gęstości elektronów w ujęciu czasowym. Wykres reprodukowany z publikacji [39] za zgodą wydawcy.

W przypadku temperatury elektronów wyróżnia się trzy grupy w wyładowaniu typu HiPIMS – zimne, gorące oraz supertermiczne, których T_{eff} zawiera się kolejno w przedziałach 0,8 – 1, 5 – 7 oraz 70 – 100 eV. Na Rysunek 13 przedstawiono zmianę temperatury w danych grupach dla wyładowania HiPIMS, gdzie wykorzystano tarczę tytanową oraz zastosowano impuls 100 μ s [44]. Jak można zaobserwować elektrony supertermiczne o T_{eff} sięgających 100 eV trwają do 3 μ s. Istnienie elektronów o tak wysokiej temperaturze jest wyjaśniane poprzez nagły rozszerzanie się z początku małej otoczki plazmowej. Elektrony resztkowe (z poprzedniego impulsu) są przyspieszane w powiększającym się polu powstającej otoczki. Prowadzi to do powstania dryftu pola elektromagnetycznego. W miarę przesuwania się krawędzi otoczki elektrony te mogą wielokrotnie odbijać się od poprzedniej krawędzi osłony podobnie jak w przypadku wyładowania rf (zazwyczaj 13,56 MHz) [45] [46]. W takich warunkach elektrony mogą osiągać przedstawione wysokie wartości T_{eff} . Elektrony

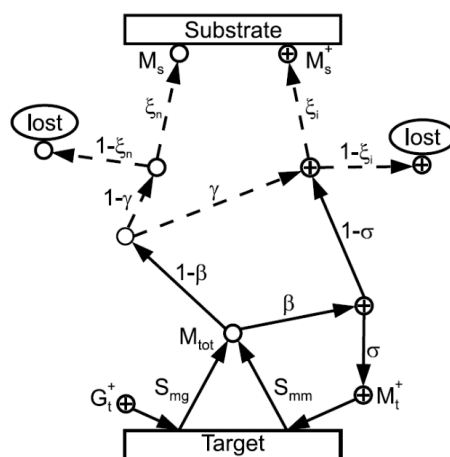
supertermiczne mają silny wpływ na potencjał pływający w wyładowaniu. Należy odnotować, że po około 5 μs nie można odróżnić różnych elektronów ze względu na ich temperaturę.



Rysunek 13 Ewolucja temperatury elektronów w czasie dla poszczególnych rodzajów elektronów. Wykres reprodukowany z publikacji [44] za zgodą wydawcy.

Niezwykle ważnym aspektem w procesie HiPIMS odróżniającym go od klasycznego rozpylania magnetronowego jest wysoka jonizacja atomów wybijanych z rozpylanej tarczy [38] [47]. Do określenia stopnia jonizacji używane są głównie trzy podejścia: zjonizowana frakcja strumienia F_{flux} [48], frakcja zjonizowanej gęstości F_{density} [48] oraz frakcja zjonizowanych atomów wybitych z tarczy α_t – często opisywana jako prawdopodobieństwo jonizacji [49]. Przedstawione trzy metody zostały porównane przez Butlera i innych [50] co więcej wykonano także porównanie stopnia jonizacji techniki HiPIMS do często używanych technik. Jednakże pierwsze próby oszacowania F_{flux} dla metody HiPIMS podjęto w 1999 przez Kouznetsova i innych [51]. Określenie stopnia jonizacji polegało na zmierzeniu różnicy w grubości rozpylanej metodą HiPIMS tarczy miedzianej przy dwóch różnych polaryzacjach podłoża (*bias*) – +140 V oraz -50 V. Zastosowanie dodatniego oraz ujemnego napięcia pozwoliło kolejno na odpychanie i przyciąganie jonów do podłoża. Powłoka osadzona przy dodatnim napięciu miała 30% grubości powłoki osadzonej przy ujemnym napięciu – dzięki temu można oszacować zjonizowaną frakcję strumienia F_{flux} na 70%. Oczywiście w tym przypadku należy założyć, że wytworzone powłoki mają tę samą gęstość oraz w czasie osadzania nie zachodzą żadne inne efekty – na przykład wybijanie atomów już osadzonych przez wysokoenergetyczne cząstki (*re-sputtering*) [52]. Przy okazji należy wspomnieć, że w przypadku metody HiPIMS zjawisko *re-sputtering* jest jednym z powodów niższych wydajności osadzania od klasycznych metod rozpylania magnetronowego [17] [37].

W przypadku rozpylaniu różnych materiałów również zauważane są różnice w zachowaniu obłoku plazmowego. Przykładowo tytan oraz chrom różniły się gęstością elektronów $n_{e,Ti} \approx 4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ oraz $n_{e,Cr} \approx 8 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ [53]. Co więcej gęstość plazmy zaczęła narastać w różnych momentach dla obu materiałów, dla tytanu obserwowano opóźnienie około 25 μs w stosunku natężenia wyładowania. Występowanie separacji czasowej dla strumienia różnych jonów w czasie wyładowania HiPIMS [54] może pozwolić na selektywne sterowanie i przyciągania danych jonów do podłoża przy pomocy jego polaryzacji [55]. Kolejnym aspektem związanym w występowaniem dużej jonizacji atomów tarczy w czasie wyładowania jest zjawisko samorozpylania (*self-sputtering*). Generalnie proces ten polega na tym, że dodatnie jony atomów są przyspieszane z powrotem (*back-attraction*) do ujemnie polaryzowanej tarczy – katody. Skutkiem jest uczestniczenie jonów w samorozpylaniu tarczy, zamiast w tworzeniu warstwy. Jony atomów tarczy generalnie są również mało wydajne w procesie rozpylania [49] [56] [57]. Schemat uwzględniający samorozpylanie przedstawiono na Rysunek 14. Jest to kolejny efekt, z którym związana jest niższa wydajność osadzania metodą HiPIMS w porównaniu do klasycznych metod rozpylania magnetronowego.



Rysunek 14 Schemat pokazujący drogę jonów między tarczą a podłożem w wyładowaniu HiPIMS. Rysunek reprodukowany z publikacji [57] za zgodą wydawcy.

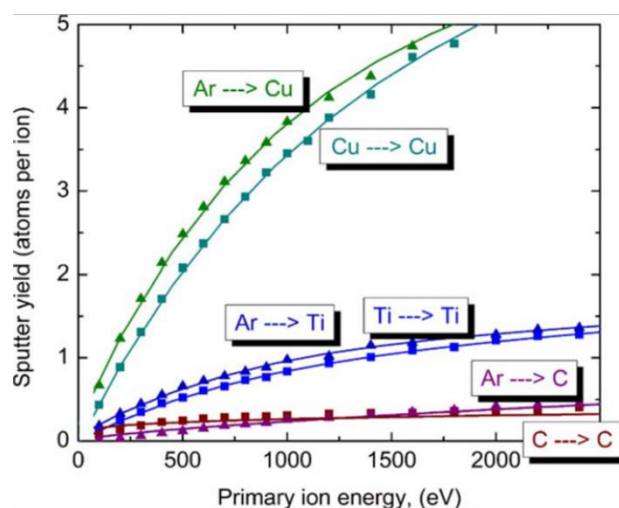
Charakterystyka obłoku plazmowego w metodzie HiPIMS odpowiada za mikrostrukturę powstających powłok. Wysokie energie jonów powodują, że polikrystaliczne powłoki mają gęstości zbliżone do teoretycznej, mają wysoką gładkość oraz mogą powstawać w niższych temperaturach [38] [47] [58] [59] [60]. Związane jest to przede wszystkim z wysoką mobilnością ad-atomów spowodowaną bombardowaniem wysokoenergetycznymi cząstkami. W przypadku technik o niskim stopniu jonizacji (dcMS) warstwy często charakteryzują się chropowatością oraz porowatością [61]. Co więcej metoda HiPIMS pozwala także na osadzanie

gęstych powłok amorficznych. Ważnym przykładem są warstwy amorficznego węgla o gęstości o 30% większej od powłok wytwarzanych dcMS o wysokiej zawartości wiązań sp^3 , co bezpośrednio przełożyło się na wysoką twardość [62]. Kolejnymi cechami powstających powłok są również ich morfologia oraz tekstura. Przystawione wcześniej mikrostruktury występujące w modelach Movchana-Demchishina [14], Barny-Adamika [15], Thorntona [16] oraz Andersa [17] jak najbardziej występują również w powłokach osadzanych metodą HiPIMS. Wysokoenergetyczne wyładowania znacząco wpływają na wzrastające warstwy, dzięki czemu można osiągać dane strefy w niższych temperaturach. Szczególną uwagę należy poświęcić strefie T, której mikrostruktura jest uważana za optymalną dla twardych oraz odpornych na kruche pękanie materiałów [63]. Charakterystyczne cechy powłok wytwarzanych techniką HiPIMS przedstawiono w szeregu publikacji. Przykładowo: krótko-kolumnowe, odporne na korozję powłoki TaN [64], twarde, gęste, pozbawione pustek powłoki bazujące na CrN [65], bezkolumnowe, pozbawione pustek i pęknięć powłoki tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ) osadzanego w sposób reaktywny [66]. Szeroki zakres kontroli w tej technice pozwala także wytwarzanie powłok o zwiększonej wielkości ziaren w porównaniu do dcMS. W przypadku warstw miedzianych pozwoliło to na zmniejszenie oporności elektrycznej [67] [68]. Co również istotne kontrola stopnia jonizacji pozwala także na kontrole tekstury krystalograficznej powstających powłok. Zależność tego typu obserwowano w powłokach CrN [69] [70], czy domieszkowanych aluminium tlenkach cynku ZnO [71]. Jest to efekt zwiększonej dyfuzji powierzchniowej w wyniku bombardowania wysokoenergetycznymi cząstkami. Zwiększona dyfuzja pozwala na umieszczanie ad-atomów w płaszczyznach (200), które mają niższą swobodną energię powierzchniową niż płaszczyzny (111) [72].

Istotnym aspektem techniki HiPIMS jest także kontrola składu fazowego powstających warstw. W przypadku tlenku tytanu TiO_2 , HiPIMS umożliwia otrzymanie fazy rutylu [73] oraz anatazu [74]. Anataz został otrzymany bez użycia dodatkowej polaryzacji podłoża. Oszacowano, że do powstania tej fazy wymagana jest energia jonów na poziomie około 20 eV. Metoda HiPIMS pozwala również na efektywne osadzanie twardej odmiany tlenku aluminium $\alpha-Al_2O_3$ w temperaturze 650°C [75] w odróżnieniu od metod CVD gdzie wymagane jest 1000°C [76]. Otrzymywanie korundu w metodach PVD w temperaturach $\approx 500^\circ C$ możliwe jest przy zastosowaniu wysokiej polaryzacji podłoża oraz zastosowania międzywarstwy Cr_2O_3 [77]. Metastabilne, twarde fazy azotków są możliwe do osadzania metodą HiPIMS. Wykorzystanie tej techniki w hybrydowym urządzeniu HiPIMS/dcMS pozwala na przekroczenie

równowagowego limitu rozpuszczalności aluminium w strukturze azotku wanadu VN do 75% atomowych [78]. Zastosowanie obu technik jednocześnie pozwoliło na osiągnięcie szybkości osadzania zbliżonych do klasycznych technik magnetronowych. Podobne efekty uzyskano dla materiałów opartych na azotku tytanu TiN, gdzie również wprowadzana Al w strukturę azotku, uzyskując twardości około 30 GPa [79]. Wynika to z osiągania w czasie wyładowania podwójnego stanu jonizacji Ti^{2+} a nawet Ti^{4+} . Wysoki stan jonizacji powstających cząstek pozwala na jeszcze skuteczniejsze ich przyciąganie do podłoża, gdzie mogą dostarczyć jeszcze więcej energii do powstającej powłoki. Tak wysoki stan zjonizowanych atomów jest możliwy tylko w technikach wysokoenergetycznych takich jak HiPIMS [80].

Największymi wadami metody HiPIMS jest niższa od metody dcMS prędkość osadzania powłok oraz występowanie łuków elektrycznych, które mogą wpływać na jakość powierzchni powstających warstw. Badania nad tempem osadzania warstw metalicznych wykazały spadek 15-70% prędkości w stosunku do dcMS [60]. Podstawowym zjawiskiem odpowiedzialnym za ten spadek jest przyciąganie z powrotem do tarczy powstałych jonów materiału (*back-attraction*), które co prawda mogą dalej powodować ponowne rozpylanie tarczy (*self-sputtering*), jednak jest to proces dużo mniej wydajny, co zostało przedstawione na Rysunek 15 [49] [81].

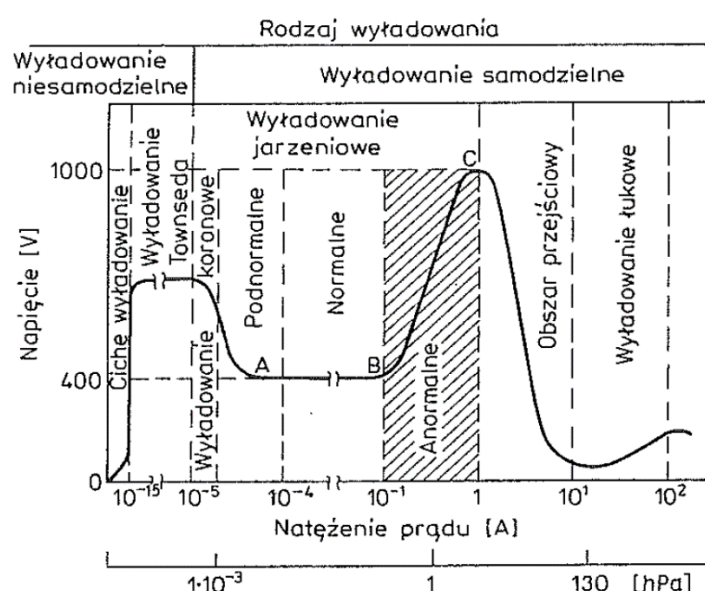


Rysunek 15 Wydajność rozpylania w zależności od energii bombardującego jonu dla różnych pierwiastków uwzględniający rozpylanie przy pomocy argonu oraz self-sputtering. Wykres reprodukowany z publikacji [81] za zgodą wydawcy.

Kolejnym z efektów odpowiadającym za mniejszą szybkość osadzania jest odmienny transport naładowanych cząstek w metodzie HiPIMS. Lundin i inni [82] wykazali, że duża część cząstek jest w stanie dotrzeć do podłoża umieszczonych z boku, przez co podłoża umieszczone naprzeciwko oraz równoległe do powierzchni tarczy mają mniejsze grubość

powłoki niż by to wynikało z ilości rozpylonego materiału. Może mieć to również pozytywny efekt dając możliwość osadzania na bardziej skomplikowanych kształtach. Pozwala to na osadzanie na między innym ściankach długich (o wysokim stosunku długości do szerokości), wąskich otworów [83] [84] oraz na narzędziach skrawających [85]. Zjawiskiem wpływającym na mniejszą szybkość osadzania w metodzie HiPIMS jest również wysoka gęstość oraz mała porowatość – cechy te są jednocześnie jednymi z największych zalet tej metody [37]. Efektem wpływającym na mniejsze grubości powłok może być również *re-sputtering* warstw w wyniku bombardowania naładowanymi cząsteczkami, co w ostateczności może prowadzić nawet do trawienia jonowego [17] [52] [86].

Istotną wadą metody HiPIMS jest możliwość występowania łuków w czasie wyładowania jarzeniowego. Łuki elektryczne mogą lokalnie podgrzewać tarczę i powodować wyrzut materiału w postaci kropel, które po zastygnięciu na powierzchni podłoża będą odpowiadały za chropowatość powłoki [37]. Na Rysunek 16 przedstawiono charakterystykę prądowo-napięciową wyładowania jarzeniowego [30]. Procesy rozpylania magnetronowego, w tym te z użyciem impulsów wysokiej mocy prowadzone są w reżimie anormalnego wyładowania jarzeniowego. Łuki elektryczne charakteryzują się nagłym wzrostem prądu wyładowania. W odróżnieniu od metody PLD, gdzie wyrzut materiału z tarczy występuje praktycznie w czasie każdego impulsu lasera, w przypadku metody HiPIMS jest to znacznie rzadsze zjawisko.



Rysunek 16 Charakterystyka prądowo-napięciowa wyładowania jarzeniowego. Wykres reprodukowany z publikacji [30] za zgodą wydawcy.

Prawdopodobieństwo wystąpienia łuków może być ograniczane na kilka sposobów [37] [87]. Pierwszym z nich to optymalizacja samego procesu. Wydłużenie czasu pomiędzy impulsami pomaga w rozładowaniu tarczy z ładunku elektrycznego. Jest to szczególnie istotne w przypadku procesów reaktywnych, gdzie powierzchnia tarczy jest „zatrutowana”, między innymi azotkami i tlenkami, oraz ma obniżoną przewodność elektryczną [88]. Krótszy czas impulsu również pozwala na ograniczenie powstawania łuków elektrycznych. Łuk do uformowania potrzebuje czasu – badania wykazały, że czas impulsu $<50\ \mu\text{s}$ ogranicza czas, w którym łuk może się uformować [89] [90]. Oczywiście należy pamiętać, że zmiana tych parametrów może wpływać na charakterystykę obłoku plazmowego a tym samym na właściwości powstających powłok. Kolejną metodą ograniczania łuków, stosowaną w większości nowoczesnych zasilaczy typu HiPIMS, jest elektroniczne tłumienie łuków [37]. Wykrycie łuku może następować poprzez kilka kryteriów. Podstawowymi kryteriami są: kryterium prądowe – przekroczenie ustawionego wcześniej limitu natężenia prądu, oraz kryterium szybkości narastania, w którym wykrycie łuku jest zależne od szybkości narastania natężenia w jednostce czasu. Po wykryciu łuku, w zależności od urządzenia łuk może być zatrzymany poprzez ograniczenie napięcia lub poprzez całkowite zatrzymanie impulsu. Duży wpływ na występowanie łuków ma również efekt krawędziowy. W przypadku używania tarcz porowatych o niskiej jakości powierzchni efekt ten ma dużo większe znaczenie [37] [38] [87]. Prawdopodobieństwo do uformowania się łuku w czasie procesu HiPIMS jest także zależne od właściwości materiałowych. Materiały o niskiej temperaturze topnienia oraz o niskiej przewodności elektrycznej mają wyższą tendencję do wyładowań łukowych [91].

2. Cel pracy

Tematyka pracy dotyczy osadzania i charakteryzowania twardych/supertwardych powłok dwuborku wolframu $\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$, gdzie $x = 0 - 0,24$ oraz $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ lub Ta , wytwarzanych metodami magnetronowym lub magnetronowo-laserowymi. Te metody to: rozpylanie magnetronowe o częstotliwości radiofalowej (rfMS), metoda hybrydowa łącząca rozpylanie magnetronowe oraz ablację impulsem lasera (MSPLD) i rozpylanie magnetronowe impulsami wysokiej mocy (HiPIMS).

Motywacją pracy nad dwuborkami wolframu $(\text{W},\text{M})\text{B}_2$ jest poszerzenie wiedzy na temat uzyskiwania supertwardości w przedstawionych materiałach. Dodatkową motywacją jest również przebadanie wpływu danego dodatku stopowego na inne właściwości – odporność na kruche pękanie, stabilność termiczna, odporność na korozję. W przypadku użycia różnych

technik osadzania motywacją jest analiza wpływu procesu oraz jego parametrów na właściwości powłok, gdzie szczególną uwagę poświęcono uzyskiwaniu wysokich właściwości warstw przy niższych temperaturach osadzania.

Celem pracy jest opracowanie składu chemicznego powłok $(W,M)B_2$ (gdzie $M = Ta, Ti, Zr$), dobór metody osadzania PVD, zbadanie kluczowych właściwości takich jak: twardość, odporność na kruche pękanie, stabilność termiczna oraz odporność na korozję. Przeanalizowana zostanie mikrostruktura, właściwości, wpływ dodatków stopowych oraz wpływ parametrów procesu.

Badania można podzielić na dwa etapy:

- 1) Określenie składu chemicznego i uzyskanie specyficznej mikrostruktury (strefa T) danych powłok $(W,M)B_2$, które umożliwi otrzymanie materiałów o wysokiej twardości (supertwardości) i stosunkowo niskim module Younga oraz innych właściwości, w szczególności:
 - Sprawdzenie czy wszystkie dodatki stopowe podniosą twardość dwuborków wolframu $(W,M)B_2$, dodatki stopowe pozwolą osiągnąć supertwardość wytwarzanych powłok,
 - Zbadanie czy dodatek tytanu poprawi własności trybologiczne oraz odporność na korozję, dodatek tantalu zwiększy stabilność termiczną, a dodatek cyrkonu zwiększy odporność na kruche pękanie.
- 2) Wykorzystanie metod pozwalających uzyskać jonizację materiału tarczy w obłoku plazmowym w celu uzyskania specyficznej mikrostruktury (strefa T) przy jednoczesnym obniżeniu temperatury osadzania.

W oparciu o analizę literaturową można stwierdzić, że zainteresowanie materiałami supertwardymi oraz metodami ich wytwarzania w postaci powłok jest wysokie. Nanoszenie powłok opartych na borku wolframu w możliwie niskiej temperaturze może znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w szczególności przemysłu narzędziowego. Można wyróżnić kilka przykładów w kwestii narzędzi skrawających, gdzie poza twardością istotne są pozostałe właściwości. Obróbka stali w stanie zahartowanym lub innych twardych metali wymaga używania wysokich prędkości obróbki, co prowadzi do osiągnięcia znacznych temperatur. W przypadku materiałów drewnopochodnych znacznym problemem jest korozja spowodowana kwasowością drewna oraz klejami używanymi w danych tworzywach.

Należy zaznaczyć, że w niniejszej pracy przedstawiono pionierskie badania na temat osadzania powłok $(W,Zr)B_2$. Dodatkowo badania warstw $(W,M)B_2$ osadzanych metodą

HiPIMS są jednymi z pierwszych w literaturze naukowej. Równie istotną kwestią jest wykorzystanie części z niniejszych badań w projekcie badawczo-rozwojowym, gdzie posłużyły do nanoszenia danych powłok na matryce kuźnicze.

3. Metodyka

3.1. Metodyka eksperymentalna

3.1.1. Osadzanie powłok $(W,Ti)B_2$ rozpylaniem magnetronowym o częstotliwości radiowej rfMS

Powłoki osadzano w komorze próżniowej wyposażonej w układ pompowy składający się z pompy próżni wstępnej typu scroll oraz pompy turbomolekularnej. W komorze zainstalowany jest również manipulator podłoży o średnicy 2,5 cm z funkcją grzania, obracania osadzanych substratów oraz zmiany odległości od rozpylanej tarczy. Do osadzania wykorzystano źródło magnetronowe (Lesker, Wielka Brytania) na tarczę o średnicy 1 cala. Tarcze o składzie $W_{1-x}Ti_xB_{4.5}$, gdzie $x = 0; 0,08; 0,16; 0,24$, wykonano metodą spiekania iskrowo-plazmowego SPS z proszków elementarnych. Podłoża kwadratowe (1x1 cm) z monokrystalicznego krzemu (100) oraz ze stali nierdzewnej 304 umieszczano w odległości 40 mm od magnetronu. Przed umieszczeniem substratów w komorze zostały one wyczyszczone w myjce ultradźwiękowej przy pomocy acetonu oraz alkoholu etylowego. Przed procesem komora została odpompowana do próżni poniżej 2×10^{-3} Pa. Podłoża zostały podgrzane do temperatury 520°C a następnie do komory wprowadzono argon i przy pomocy regulowanego zaworu bramowego ustalono ciśnienie na 0,9 Pa. Do zasilenia magnetronów wykorzystano zasilacz o częstotliwości radiowej wraz z układem dopasowującym (Lesker, Wielka Brytania), moc ustawiono na 50 W na podstawie badań optymalizacyjnych [7]. Przed samym procesem oczyszczono tarczę stosując tak zwany *pre-sputtering* (rozpylanie tarczy przy zasłoniętym podłożu) przez 5 minut. Proces osadzania trwał 45 minut. Podłoża stalowe z osadzoną powłoką zostały wykorzystane do testów trybologicznych oraz odporności korozyjnej.

3.1.2. Osadzanie powłok $(W,Zr)B_2$ rozpylaniem magnetronowym o częstotliwości radiowej rfMS

Do osadzania powłok $(W,Zr)B_2$ wykorzystaną tą samą komorę, co w podrozdziale 3.1.1.. W tym przypadku użyto tarcz o składzie $W_{1-x}Zr_xB_{2.5}$, gdzie $x = 0; 0,08; 0,16; 0,24$. Decyzje o zmianie tarcz o większej zawartości boru na mniejszą podjęto na podstawie wyników

przedstawionych w niniejszej pracy – niemożność uzyskania fazy WB₄, oraz na podstawie analizy literaturowej [92], według której powłoki WB₂ o zawartości boru poniżej stechiometrii powinny charakteryzować się większą twardością. Większość parametrów została zachowana poza temperaturą osadzania, którą ustawiono na 540°C oraz czasem osadzania, który zmieniono na 120 minut – tak, aby uzyskać możliwie grube powłoki.

3.1.3. Osadzanie powłok (W,Zr)B₂ metodą hybrydową rfMS-PLD

Do osadzania powłok metodą hybrydową zmieniono układ w komorze. Schemat metody przedstawiono na Rysunek 9 w podrozdziale 1.2.4.. Oś tarczy magnetronowej w tym przypadku była ustawiona na 45° w stosunku do osi podłoża w odległości 60 mm od podłoża, zaś powierzchnia tarczy poddawana ablacji laserowej była równoległa do podłoża w odległości 40 mm. Do rozpylania magnetronowego użyto tarczy WB_{2,5} o czystości 99,9% (TYR, Chiny), zaś ablacji laserowej została poddana tarcza ZrB₂ o czystości 99,7% (Lesker, Wielka Brytania). Do osadzania użyto lasera typu Nd:YAG (Quantel, Fracja), o długości fali $\lambda = 1064$ nm, długości impulsu 10 ns oraz częstotliwości powtarzania $f = 10$ Hz. Wiązka lasera była skupiana na obracającej się tarczy ZrB₂, pod kątem 60°. Parametry ciśnienia oraz gazu dozowanego do komory zostały ustawione jak w podrozdziale 3.1.1.. Pozostałe parametry lasera zostały przedstawione w Tabeli 1. Zmiany mocy lasera wykorzystano do zmiany zawartości Zr w powłokach (W,Zr)B₂. Czas osadzania danych powłok został ustalony na 90 minut.

Tabela 1 Parametry procesu MSPLD

Oznaczenie próbki	Moc lasera [W]	Wielkość plamki lasera [cm ²]	Fluencja lasera [J/cm ²]	Moc magnetronu [W]
0	0	0	0	50
1	1	0,12	0,69	
2	2	0,16	1,06	
3	3,5	0,20	1,43	
4	5	0,19	2,13	
5	7	0,23	2,55	

3.1.4. Osadzanie powłok $(W,Ta)B_2$ metodą rfMS oraz rozpylaniem magnetronowym impulsami wysokiej mocy HiPIMS

Do osadzania powłok stopowanych tantalem wykorzystano nową, większą komorę (Prevac, Polska), pozwalającą na wykorzystanie do 6 magnetronów jednocześnie o większym manipulatorze podłoży, mierzącym 3 cale. Poza powyższymi komora ta pozwala również na grzanie oraz na polaryzację podłoży. W przypadku tej komory układ pompowy – pompa próżni wstępnej typu scroll wraz z pompą turbomolekularną próżni właściwej pozwala na osiągnięcie próżni 1×10^{-7} Pa, do przeprowadzania procesów przedstawionych w niniejszej pracy, ze względu na oszczędność czasu, optymalne było uzyskiwanie próżni $<1 \times 10^{-4}$ Pa. Eksperyment przedstawiony w niniejszym podrozdziale można podzielić na dwa etapy – porównanie metod rfMS i HiPIMS oraz wpływ parametrów zasilania na właściwości powłok osadzanych metodą HiPIMS. Dla tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ przebadano wpływ temperatury podłoża.

W Tabeli 2 przedstawiono próbki wykorzystane w pierwszym etapie. W każdym przypadku ciśnienie procesowe wynosiło 0,9 Pa, odległość podłoże-magnetron ustawiono na 8 cm. Powłoki osadzone przy pomocy częstotliwości radiowej nanoszono używając mocy 150 W, natomiast w przypadku metody HiPIMS moc zasilacza ustawiono na 250 W mocy średniej. Parametry wykorzystane do osadzania tym zasilaczem to: czas impulsu $t = 20 \mu s$, częstotliwość impulsów $f = 700 \text{ Hz}$, podłoża zostały również uziemione. Przed procesem osadzania podłoża krzemowe Si (100) zostały również oczyszczone plazmowo przy pomocy jonów argonu przyspieszanych napięciem -800 V, natomiast tarcze zostały oczyszczone stosując *pre-sputtering*. Czyszczenie podłoży oraz tarcz trwało po 10 minut, a każdy proces osadzania trwał 90 minut. Tarcze 2-calowe $W_{1-x}Ta_xB_{2,5}$ zostały spieczone metodą SPS.

Tabela 2 Metoda, temperatura osadzania oraz skład tarcz dla poszczególnych próbek z etapu porównującego metody rfMS oraz HiPIMS

Próbka	Metoda	Temperatura °C	Skład tarczy
RF_500_0	RF	500	WB _{2,5}
RF_500_8			W _{0,92} Ta _{0,08} B _{2,5}
RF_500_16			W _{0,84} Ta _{0,16} B _{2,5}
RF_500_24			W _{0,76} Ta _{0,24} B _{2,5}
HiP_500_0	HiPIMS		WB _{2,5}
HiP_500_8			W _{0,92} Ta _{0,08} B _{2,5}
HiP_500_16			W _{0,84} Ta _{0,16} B _{2,5}
HiP_500_24			W _{0,76} Ta _{0,24} B _{2,5}
RF_200_24	RF	200	W _{0,76} Ta _{0,24} B _{2,5}
RF_300_24		300	
RF_400_24		400	
RF_500_24		500	
RF_600_24		600	
HiP_200_24	HiPIMS	200	
HiP_300_24		300	
HiP_400_24		400	
HiP_500_24		500	

W drugim etapie do osadzania wybrano tylko tarcze $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$, które osadzano metodą HiPIMS. Badanymi parametrami tej metody były długość impulsu oraz napięcie polaryzacji. Na podstawie badań w pierwszym etapie do dalszych badań wybrano metodę HiPIMS oraz temperaturę osadzania $400^{\circ}C$, ciśnienie w obecności argonu na 0,9 Pa, odległość podłoże-magnetron ustawiono na 8 cm. Parametry dotyczące zasilacza oraz polaryzacji podłoża przedstawiono w Tabeli 3

Tabela 3 Moc, częstotliwość impulsów, długość impulsów oraz polaryzacja podłoża z etapu, w którym badano wpływ parametrów HiPIMS na właściwości powłok

Seria „długość impulsu”	Moc	250 W
	Częstotliwość impulsów	700 Hz
	Długość impulsu	20 μs
		50 μs
		100 μs
		150 μs
		200 μs
	Polaryzacja podłoża	0V (uziemia)
Seria „polaryzacja podłoża”	Moc	250 W
	Częstotliwość impulsów	700 Hz
	Długość impulsu	20 μs
	Polaryzacja podłoża	0 V (uziemia)
		-50 V
		-100 V
		-150 V
		-200 V

3.1.5. Osadzanie powłok (W,Ti)B₂ metodą HiPIMS

W związku z tym, że w przypadku domieszkowania tantalem metoda HiPIMS pozwoliła na znaczne obniżenie temperatury osadzania rozwiązania tego typu użyto również dla stopowania tytanem. Do osadzenia danych powłok ponownie użyto nowej, większej komory przedstawionej w podrozdziale 3.1.5.. Wyniki z poprzedniego podrozdziału wykorzystano również do optymalizacji parametrów osadzania powłok (W,Ti)B₂. Dwucalowe tarcze o składzie W_{1-x}Ti_xB_{2,5}, gdzie $x = 0, 0,08, 0,16$ oraz $0,24$, użyte do rozpylania powłok spieczono przy pomocy techniki SPS. Parametry osadzania w tym przypadku to: ciśnienie $p = 0,9$ Pa, odległość podłoże-magnetron $l = 8$ cm, moc $P = 250$ W, częstotliwość impulsów $f = 700$ Hz, czas impulsu $t_p = 20$ i 200 μ s oraz polaryzację podłoża na -50 V. Próbki były osadzane w temperaturze 400°C . Przed procesem podłoża zostały oczyszczone plazmowo a tarcze poddane *pre-sputteringowi* przez 10 minut. Każdy proces osadzania trwał 90 minut. Powłoki osadzano na podłożach krzemowych Si (100) oraz na stali azotowanej plazmowo QRO 90.

3.2. Metodyka badawcza

W związku z szerokim zakresem eksperymentów, testów oraz czasem trwania badań nie wszystkie wytworzone powłoki zostały przebadane w ten sam sposób. W Tabeli 4 przedstawiono, które powłoki zostały poddane jakim testom.

Tabela 4 Powłoki wraz badaniami i testami

	(W,Ti)B ₂ rfMS	(W,Zr)B ₂ rfMS	(W,Zr)B ₂ MSPLD	(W,Ta)B ₂ rfMS+HiPIMS	(W,Ti)B ₂ HiPIMS
SEM	+	+	+	+	+
XRD	+	+	+	+	+
Nanoindentacja	+	+	+	+	+
TEM	+	+	+		
Mikro- kolumny			+		+
Odporność na kruche pękanie		+			+
Scratch-test					+
Trybologia	+				+
Badania korozyjne	+				
Stabilność termiczna				+	

3.2.1. Mikroskopia SEM

Do obserwacji powłok w niniejszej pracy w zależności od zakresu badań wykorzystano różne elektronowe mikroskopy skaningowe – JSM6010PLUS/LV (JEOL, Japonia), SU-70 (Hitachi, Japonia), Crossbeam 350 SEM (Zeiss, Niemcy). Przeprowadzono obserwacje zarówno powierzchni powłok oraz ich przekroje, w obu przypadkach wykorzystywano tryb elektronów wtórnych SE. Do wykonania przekrojów wykorzystywano zogniskowaną wiązkę jonów (FIB – *Focused Ion Beam*), łamanie próbek lub szlifanie oraz polerowanie dla powłok osadzonych na podłożach stalowych. Analizy składu chemicznego EDS (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*) przeprowadzono przy różnych napięciach przyspieszających biorąc pod

uwagę niską dokładność w ocenie ilości boru powłokach, szczególnie w obecności ciężkich pierwiastków takich jak wolfram. W celu poprawy dokładności detektory EDS były kalibrowane przy pomocy komercyjnej tarczy WB_{2,5} (TYR, Chiny) o czystości 99,9%. Zmierzono również parametr R_a, określający chropowatość powierzchni, przy pomocy metod profilometrycznych.

3.2.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Skład fazowy oraz strukturę krystalograficzną oceniono przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej XRD (*X-ray diffraction*) przy użyciu urządzenia D8 Discover (Bruker, Niemcy) wyposażonego w miedzianą lampę rentgenowską o długości fali $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Powłoki skanowano w trybie 2Θ ze źródłem stale ustawionym w pozycji 8° . Dzięki temu można było w dużym stopniu uniknąć sygnału od stosowanych podłoży zachowując wysoki sygnał od badanych warstw. Wyznaczono: skład fazowy, wielkość ziarna oraz stałe sieciowe.

3.2.3. Nanoindentacja

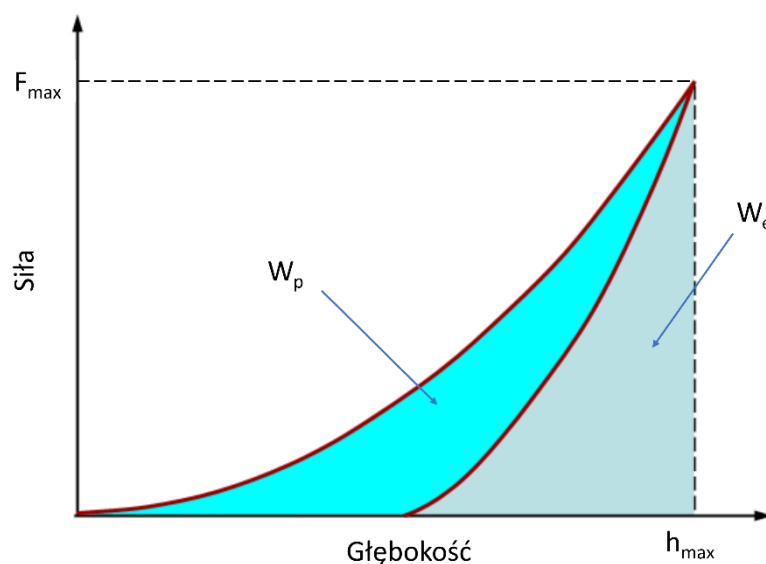
Testy nanoindentacji były przeprowadzane na urządzeniach UNHT (CSM Instruments, Stany Zjednoczone Ameryki), NanoTest Vantage (Micro Materials, Wielka Brytania) oraz testerze indentacji *in-situ* (Alemnis, Szwajcaria) umieszczonym w mikroskopie Crossbeam 350 SEM (Zeiss, Niemcy). W każdym przypadku wykorzystano wgłębniki Berkovicha. Wgłębnik ten tworzy praktycznie taką samą powierzchnię styku (1) jak wgłębnik Vickersa (2), gdzie A_c to powierzchnia styku a h_c to głębokość penetracji wgłębnika.

$$A_c = 24,56 \times h_c^2 \quad (1)$$

$$A_c = 24,504 \times h_c^2 \quad (2)$$

Wgłębnik Berkovicha jest trójsieczną piramidką, Vickersa czworościenną. Z tego powodu dużo łatwiej jest wykonać wgłębnik Berkovicha z niskim promieniem zaokrąglenia na jego czubku, co jest szczególnie istotne w przypadku testów indentacji w skali nanometrycznej. Dodatkowo, standardowym zabiegiem w przypadku testów jest wykonanie kalibracji wgłębnika polegającej na pomiarach indentacji materiału wzorcowego w celu określenia rzeczywistej powierzchni styku. Do kalkulacji twardości oraz modułu Younga wykorzystano ogólnie przyjętą metodę Olivera-Pharra [93]. Dodatkowo wyznaczono również stosunek pracy

elastycznej do całkowitej w czasie indentacji W_e , obie energie – elastyczną oraz plastyczną przedstawiono w sposób graficzny na Rysunek 17. Testy wykonywano przy maksymalnych obciążeniach 5 – 30 mN, wyniki były dobierane aby h_{max} nie przekroczyło 10% grubości badanej powłoki w celu uniknięcia wpływu podłoża oraz aby uniknąć wpływu wielkości wgłębnika (ISE – *indentation size effect*) przy niskich obciążeniach



Rysunek 17 Graficzne przedstawienie energii elastycznej W_e oraz plastycznej W_p

3.2.4. Mikroskopia TEM

Do szczegółowych obserwacji mikrostruktury wykorzystano także transmisyjną mikroskopię elektronową TEM przy pomocy urządzenia HD-2700 (Hitachi, Japonia). W obserwacji wykorzystano tryb jasnego pola (BF – *bright field*), do dodatkowej oceny mikrostruktury wykorzystano także selektywną dyfrakcję elektronów (SAED – *selected-area electron diffraction*).

3.2.5. Ściskanie mikro-kolumn

Właściwości mechaniczne powłok $(W,Zr)B_2$ MSPLD oraz $(W,Ti)B_2$ HiPIMS. zbadano przy pomocy ściskania mikro-kolumn, które wykonano przy pomocy techniki FIB. Każda kolumna miała 500 nm średnicy oraz 900 nm wysokości (lub równa grubości powłoki). Wycinanie było przeprowadzane w trzech krokach – szybkie, zgrubne (30 kV, 3 nA); pośrednie (30 kV, 700 pA) oraz powolne i precyzyjne (30 kV, 3 pA). Ściskania dokonano w mikroskopie

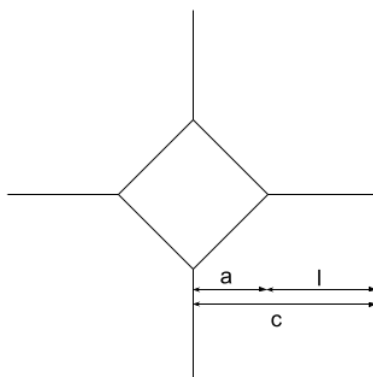
Crossbeam 350 SEM (Zeiss, Niemcy) z zainstalowanym testerem indentacji in-situ (Alemnis, Szwajcaria) wyposażonego w diamentowy wgłębnik typu *flat-punch*.

3.2.6. Odporność na kruche pękanie

Ewaluacji odporności na kruche pękanie K_{IC} dokonano przy pomocy testów indentacji mierząc pęknięcia wytworzone przez określony wgłębnik – Vickersa lub typu *cube corner*. W przypadku użycia wgłębnika Vickersa wykorzystano równanie Laugiera (3) [94],

$$K_{IC} = x_v \left(\frac{a}{l} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}, \quad (3)$$

gdzie K_{IC} to odporność na kruche pękanie ($\text{MPa} \times \text{m}^{0,5}$); x_v geometryczny współczynnik wgłębnika (dla wgłębnika Vickersa $x_v = 0,016$); E moduł Younga (GPa); H_v twardość Vickersa (GPa); P obciążenie indentacji (mN); a długość od środka do wierzchołka odcisku (m); l długość pęknięć, tak zwanych „wąsów” (m) oraz $c = a + l$. Na Rysunek 18 przedstawiono schematyczną ilustrację geometrii pęknięć.



Rysunek 18 Geometria pęknięć do ewaluacji odporności na kruche pękanie

Wgłębnik *cube corner* charakteryzuje się tym, że jest znacznie ostrzejszym wgłębnikiem od wgłębników Vickersa oraz Berkovicha. Trójsieczna piramida w przypadku tego wgłębnika tworzy prawie 10-krotnie mniejszą powierzchnię styku co przekłada się na możliwość wytworzenia się pęknięć pod wpływem znacznie mniejszej siły [95]. Do obliczenia K_{IC} w przypadku wgłębnika *cube corner* użyto równania Lawna-Evansa-Marshalla (4) [96], gdzie współczynnik geometryczny α dla danego wgłębnika wynosi 0,036. Długość c jest analogiczna jak dla wgłębnika Vickersa. W każdym przypadku używania tych metod lub podobnych należy pamiętać, że współczynniki geometryczne lub potęgowe często są wyliczane w sposób empiryczny przez co dla różnych materiałowych wyniki mogą być różne w zależności od wykorzystanego wzoru [97].

$$K_{IC} = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}$$

(4)

3.2.7. Test zarysowania

Powłoki (W,Ti)B₂ HiPIMS osadzone na stali zostały poddane testowi rysy (scratch-test). Testy zostały wykonane na urządzeniu typu scratch-test (CSM Instruments, Stany Zjednoczone Ameryki) wyposażonym w wgłębnik diamentowy typu HRC o średnicy zaokrąglenia równym 200 μ m. Badanie przeprowadzono przy sile narastającej od 1 do 20 N na dystansie 8 mm przy prędkości posuwu ostrza 8 mm/min. W czasie zarysowania zbierano również sygnał emisji akustycznej związanej z pękaniem lub delaminacją powłoki oraz mierzono siłę tarcia. Oba te parametry pozwalają często łatwiej określić miejsca występowania uszkodzeń oraz siły krytyczne L_{cx} . Używając mikroskopu świetlnego Eclipse LV150N (Nikon, Japonia) dokonano także obserwacji wykonanej rysy.

3.2.8. Trybologia

Testy trybologiczne wykonano używając dwóch metody *ball-on-disc* oraz oraz ścierania w ruchu posuwisto-zwrotnym. Pierwsza metoda polega na wycieraniu obracającego się dysku przez kulkę (przeciwpróbka) przy zadanym obciążeniu, w drugiej metodzie kulka porusza się po badanej próbce liniowo w ruchu posuwisto-zwrotnym. W niniejszej pracy przeciwpróbka była wykonana z Al₂O₃. Parametry ścierania dla testów wykonanych w ruchu posuwisto-zwrotnym to obciążenie $F = 0,39$ N, średnica kulki $\phi = 6$ mm oraz prędkość posuwu wynosząca $v = 0,08$ m/s. Parametry testu *ball-on-disc* to: $F = 5$ N, średnica kulki $\phi = 6,35$ mm, prędkość

linowa $v = 0,1$ m/s. Długość drogi wytarcia wynosiła, $L = 288$ m oraz 157 m, kolejno dla ruchu posuwisto-zwrotnego oraz obrotowego. Dla porównania wyników z dwóch różnych testów zastosowano wzór na szybkość zużycia K ($\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$), gdzie V to objętość wytartego materiału (mm^3), L droga wytarcia (m) oraz F obciążenie (N). Pomiaru objętości wytartego materiału dokonano za pomocą profilometru.

$$K = \frac{V}{L \times F}$$

(5)

3.2.9. Badania elektrochemiczne odporności na korozję

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS – *electrochemical impedance spectroscopy*) oraz polaryzacja liniowa zostały wykorzystane do określenia odporności korozyjnej otrzymanych powłok. Próbki zostały umieszczone w roztworze $0,5$ M NaCl. W ogniwie korozyjnym jako elektrodę odniesienia wykorzystano elektrodę kalomelową oraz platynowej elektrody pomocniczej. Powierzchnia kontaktu wynosiła 1 cm^2 , testy przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Stabilizacja potencjału korozyjnego trwała 1 godzinę. Po teście impedancyjnym potencjał obniżono o $0,2$ V w celu przeprowadzenia testu polaryzacji. Wynik spektroskopii EIS został przedstawiony na krzywych Nyquista oraz Bodego, które prezentują kolejno zależność impedancji urojonej od rzeczywistej oraz zależność kąta przesunięcia fazowego i modułu impedancji od częstotliwości. Polaryzacja liniowa została przeanalizowana na podstawie krzywych Tafela [98]. Dla porównania wykonano także testy dla stali nierdzewnej 304.

3.2.10. Stabilność termiczna – wygrzewanie

Wygrzewania powłok przeprowadzono w dwóch atmosferach – w powietrzu o ciśnieniu atmosferycznym oraz w próżni wysokiej 10^{-4} Pa. Temperatury wygrzewania ustalono na 300 , 500 oraz 700°C w przypadku powietrza oraz 700 oraz 1000°C w przypadku testów próżniowych. W każdym przypadku czas wygrzewania w danej temperaturze wynosił 1 godzinę. Wygrzewanie w atmosferze powietrza przeprowadzono w piecu PRC1800 (Czyłok, Polska) wygrzewanie w próżni przeprowadzono w tej samej komorze, w której próbki osadzano. Tak wygrzane warstwy oceniono przy pomocy badań XRD, mikroskopii SEM wraz z analizą EDS.

4. Wyniki badań i ich dyskusja

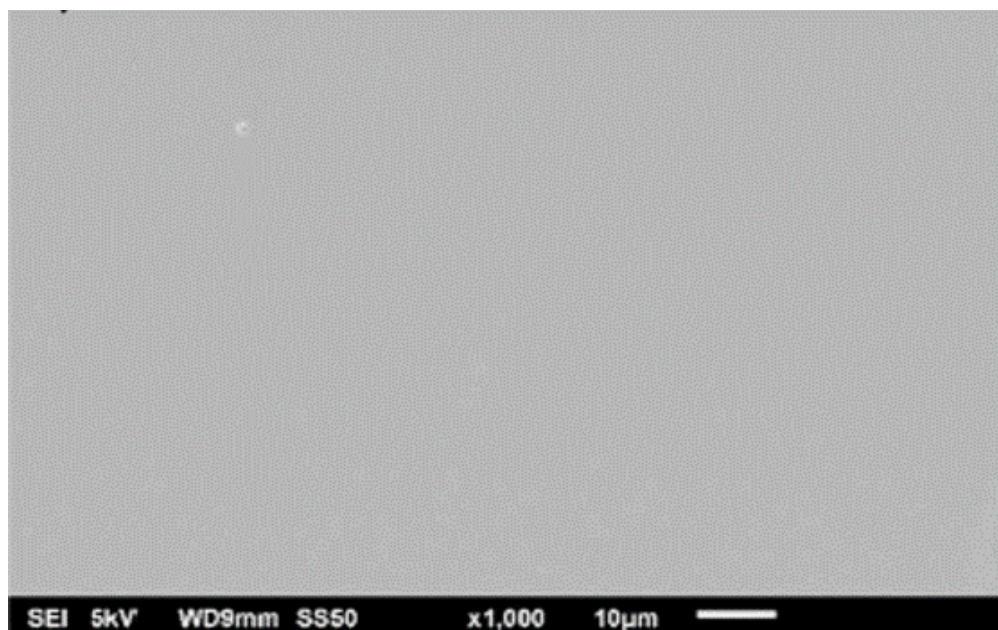
Początkowe przeprowadzono próby syntezy nowych materiałów, tj. WB_2 stopowanego tytanem oraz cyrkonem, przy pomocy rozpylania magnetronowego rfMS. Warto zwrócić uwagę, że były to próby pionierskie w wyborze dodatku stopowego oraz użycia danej metody osadzania. Następnie starano się zwiększyć energię obłoku przez dodanie ablacji laserowej w celu otrzymania pożądanej struktury i właściwości mechanicznych. Dalej wykorzystanie metody HiPIMS pozwoliło uprościć układ eksperymentalny a jednocześnie uzyskać strukturę ze strefy T. Przeprowadzono badania porównawcze $(W,Ta)B_2$ pomiędzy metodami rfMS i HiPIMS oraz naniesiono powłoki $(W,Ti)B_2$ za pomocą techniki HiPIMS. Na koniec wybrano materiał ze względu na właściwości, ale też czynnik ekonomiczny (wykluczenie drogiego cyrkonu) i przeprowadzono badania na stali azotowanej, co pozwoliło określić możliwości aplikacyjne uzyskanych warstw.

4.1. Powłoki $(W,Ti)B_2$ osadzone rozpylaniem magnetronowym rfMS

Analiza EDS, przedstawiona w Tabeli 5, wykonana dla powłok osadzanych z tarcz o składzie $W_{1-x}Ti_xB_{4,5}$ wykazuje, że mimo zastosowania znacznego nadaddatu boru, stosunek boru do pierwiastków metalicznych $B/(W+Ti)$ oscyluje w okolicach 2. Wynika to głównie, jak już wcześniej wspomniano, z rozpraszania się atomów boru w obłoku plazmowym [29]. Wraz z rosnącą zawartością tytanu możemy zaobserwować również wzrost zawartości boru w otrzymywanych powłokach do wartości $\approx 2,4$ dla największej zawartości tytanu. Według literatury, dla powłok TiB_x obserwuje się zazwyczaj wyższą zawartością boru w stosunku do użytej tarczy [99] [100] [101]. Badania wykazały, że atomy Ti są w dużym stopniu emitowane pod większym kątem w stosunku do osi tarczy [102]. Obserwujemy także mniejszy stosunek $Ti/(W+Ti)$ niż tego co jest obecne w tarczy. Jest to prawdopodobnie efekt rozpraszania atomów tytanu na atomach wolframu w obłoku plazmowym. Istotny jest również wzrost zawartości tlenu w osadzonych warstwach, co może być związane z wysokim powinowactwem tytanu do tlenu oraz tworzeniem się tlenków tytanu. Oczywiście należy pamiętać, że dokładność analizy EDS dla pierwiastków lekkich jest obciążona dużym błędem pomiarowym. Na Rysunek 19 przedstawiono zdjęcie powierzchni z mikroskopu SEM dla powłoki osadzonej z tarczy $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{4,5}$. Jak widać powierzchnia prezentuje wysoką gładkość osadzonej powłoki. Powierzchnie pozostałych warstw również wyglądały w praktycznie taki sam sposób w związku z czym nie zostały one przedstawione w niniejszej pracy. Średnia chropowatość powłok rfMS osadzonych z tarcz $W_{1-x}Ti_xB_{4,5}$ wyniosła $R_a < 5$ nm.

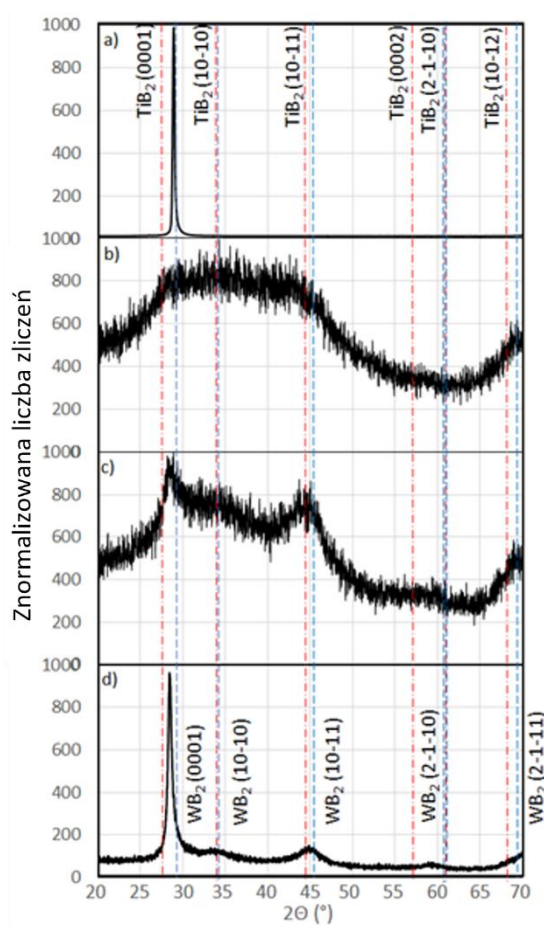
Tabela 5 Stosunek atomowy B/(W+Ti) i Ti/(W+Ti) oraz zawartość tlenu dla powłok osadzanych z danych tarcz

Skład tarczy	Powłoki		
	B/(W+Ti)	Ti(W+Ti)	O [%at.]
WB _{4,5}	1,92	0	2,3
W _{0,92} Ti _{0,08} B _{4,5}	2,12	0,07	4,8
W _{0,84} Ti _{0,16} B _{4,5}	2,20	0,12	5,2
W _{0,76} Ti _{0,24} B _{4,5}	2,36	0,20	5,6



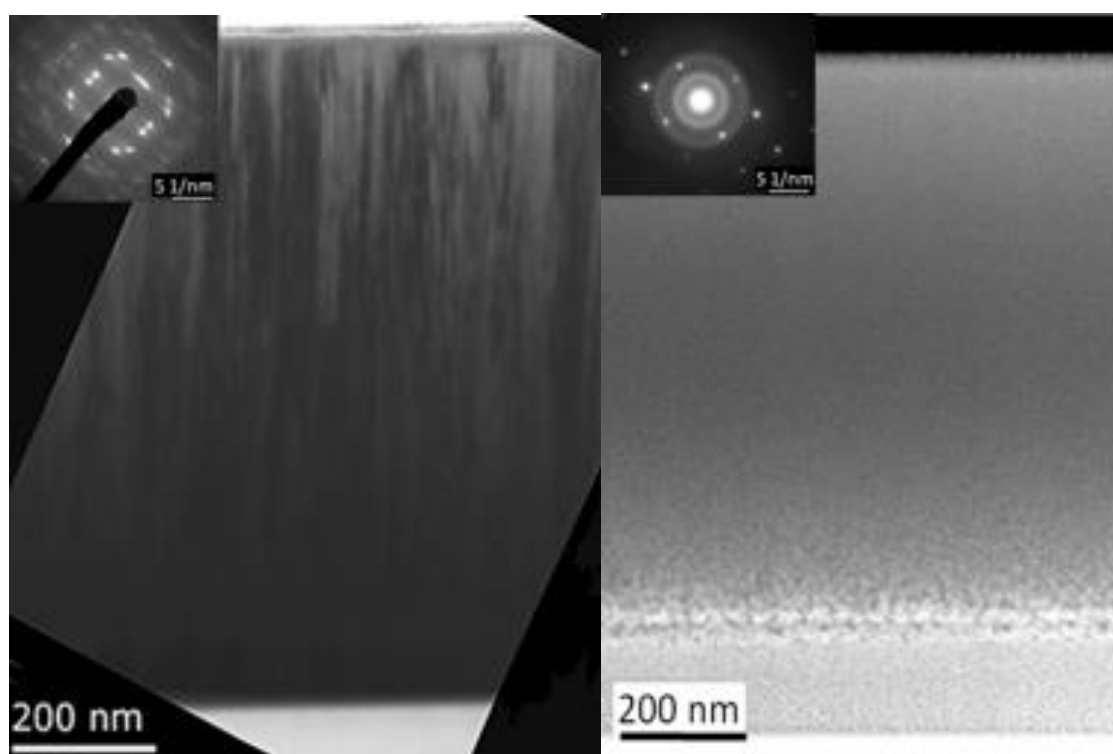
Rysunek 19 Zdjęcie powierzchni powłoki osadzonej z tarczy W_{0,76}Ti_{0,24}B_{4,5}

Według badań XRD struktura krystaliczna osadzonych powłok silnie zależy od dodatku tytanu. Niewielki dodatek tytanu spowodował amorfizację otrzymanych powłok, dalszy wzrost spowodował pojawianie się pików WB_2 w typie struktury AlB_2 (P6/mmm). Największy dodatek praktycznie w całości spowodował powrót do struktury krystalicznej. Obserwowano także przesunięcia w stronę niższych kątów wraz z rosnącą zawartością tytanu, co sugeruje rozpuszczanie się tytanu w strukturze krystalicznej WB_2 . Wyniki badania przedstawiono na Rysunek 20. W przypadku powłoki z największą zawartością tytanu można zaobserwować także znaczne poszerzenie piku, co sugeruje rozdrobnienie ziarna. Powłoki krystaliczne charakteryzują się także dużym stopniem tekstury krystalograficznej w kierunku (0001) WB_2 .



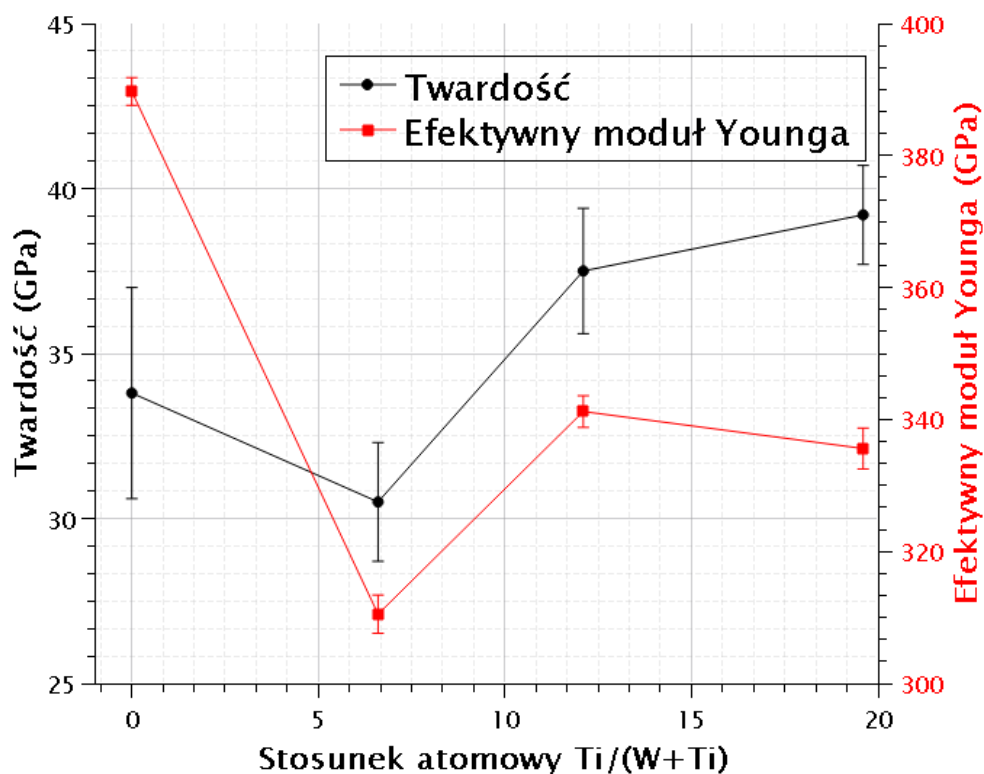
Rysunek 20 Wyniki analizy XRD dla powłok osadzonych z tarcz a) $WB_{4,5}$; b) $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{4,5}$; c) $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{4,5}$; d) $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{4,5}$

Przeprowadzone obserwacje przekrojów powłok za pomocą mikroskopii TEM, przedstawione na Rysunek 21. Badania TEM wraz z dyfrakcją elektronów SAED potwierdzają krystaliczną, kolumnową mikrostrukturę osadzonych powłok bez dodatku tytanu. W przypadku powłok z największą zawartością tytanu nie obserwujemy już struktury kolumnowej. Struktura ta wydaje się być bezpostaciowa, co potwierdza dyfrakcja elektronów SAED, gdzie obserwujemy halo materiałów amorficznych (widoczne plamki pochodzą od podłoża krzemowego). Jest to wynik odmienny od badań XRD, gdzie zaobserwowano występowanie sygnałów od struktury krystalicznej. Należy pamiętać, że ciężkie pierwiastki sprawiają duży problem w obserwacjach TEM, ponieważ blokują transmisję elektronów, co więcej materiały amorficzne również powodują dodatkowe problemy w czasie obserwacji [103]. Obserwacje TEM, SAED oraz XRD mogą sugerować występowanie struktury amorficzno-krystalicznej, gdzie może występować duże rozdrobnienie ziarna. Zmiany mikrostruktury są prawdopodobnie spowodowane zmniejszeniem temperatury topnienia w wyniku dodatku tytanu, przez co nastąpił wzrost temperatury homologicznej i przejście do innych mechanizmów wzrost warstw [17].



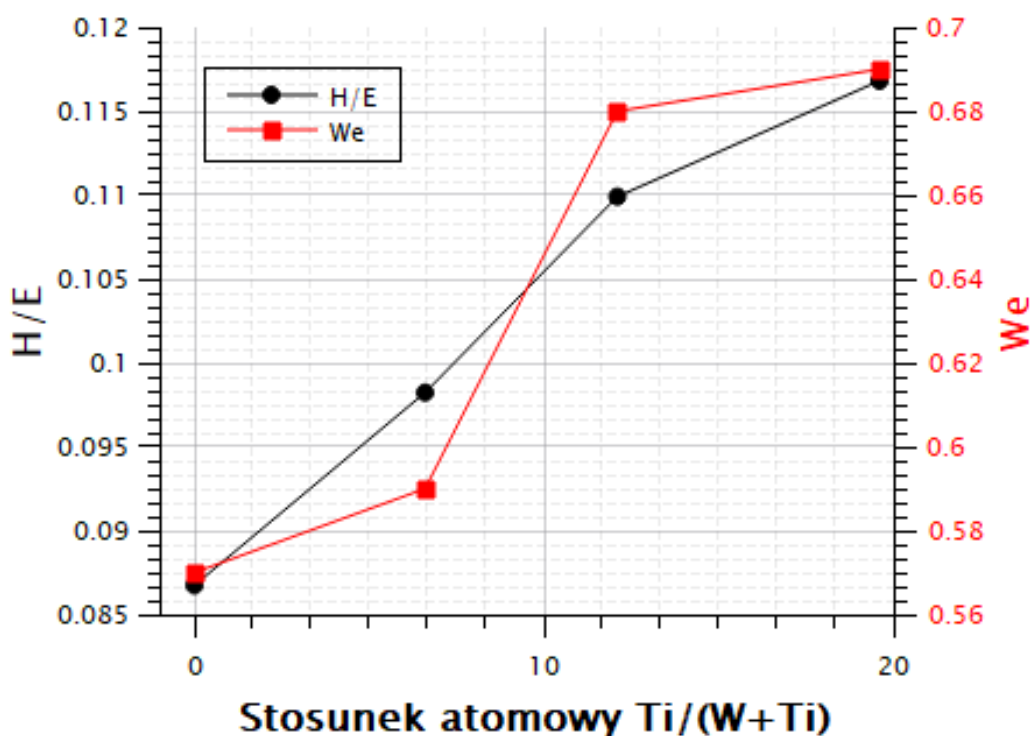
Rysunek 21 Zdjęcia przekrojów wykonane przy pomocy mikroskopii TEM oraz wzór dyfrakcyjny wykonany techniką SAED.
Powłoki osadzone z tarczy $WB_{4,5}$ (po lewej) oraz $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{4,5}$ (po prawej)

Wyniki twardości oraz modułu Younga wyliczone na podstawie krzywych nanoindentacji zostały przedstawione na Rysunek 22. Niewielki dodatek tytanu w badanych warstwach spowodował spadek twardości oraz modułu Younga. Jest to prawdopodobnie efekt wysokiej zawartości struktury amorficznej w osadzonych warstwach. W momencie gdy stosunek atomowy Ti/(W+Ti) osiągnął 12% nastąpił wzrost właściwości mechanicznych – możliwe, że jest to efekt umocnienia roztworowego tytanu oraz struktury krystaliczno-amorficznej.



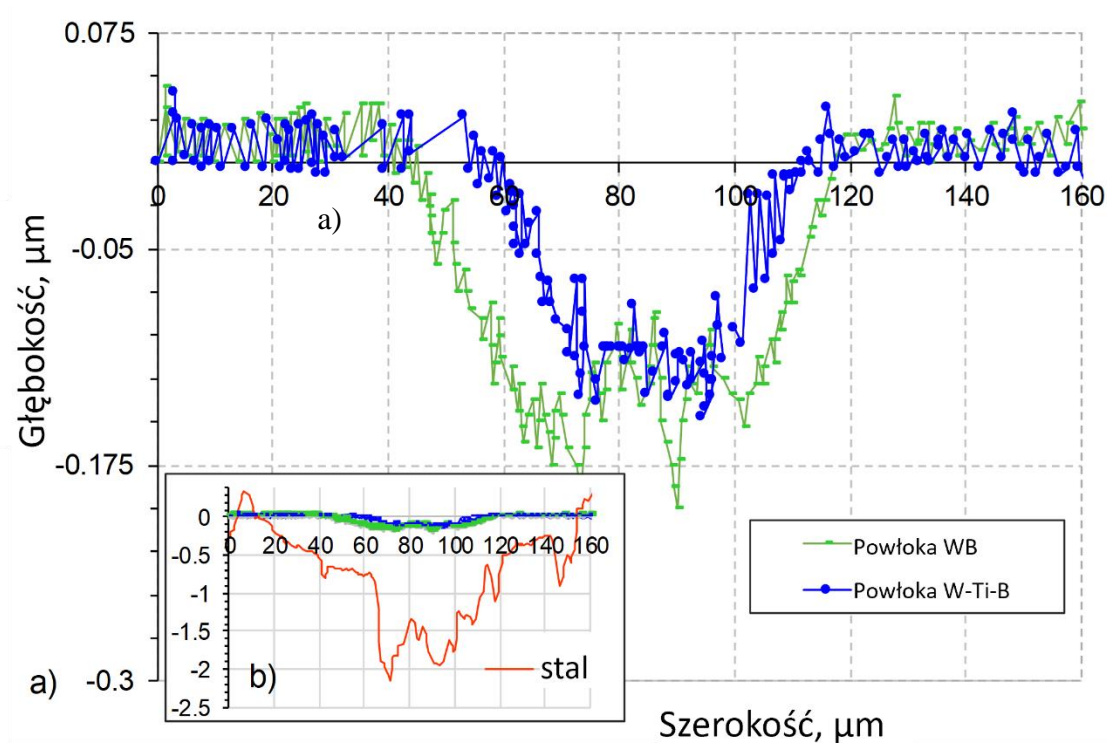
Rysunek 22 Twardość oraz moduł Younga dla powłok z różną zawartością tytanu

Powłoka z największą zawartością tytanu osiągnęła twardość $39,2 \pm 1,5$ GPa prawie osiągając supertwardość przy jednocześnie stosunkowo niskim module Younga. Na rysunku Rysunek 23 przedstawiono wartości H/E oraz W_e dla danych powłok. Według Musila [104] wartości $H/E > 0,1$ oraz $W_e > 0,6$ oznaczają, że powłoki są elastyczne oraz odporne na pękanie. Jest to efekt gęstej, pozbawionej pustek, wysoce rozdrobnionej struktury amorficzno-krystalicznej. Według badań brak aktywności dyslokacji w nanostrukturach oraz silne połączenie pomiędzy poszczególnymi elementami mikrostruktury znacząco może zredukować powstawanie i rozwijanie się pęknięć.



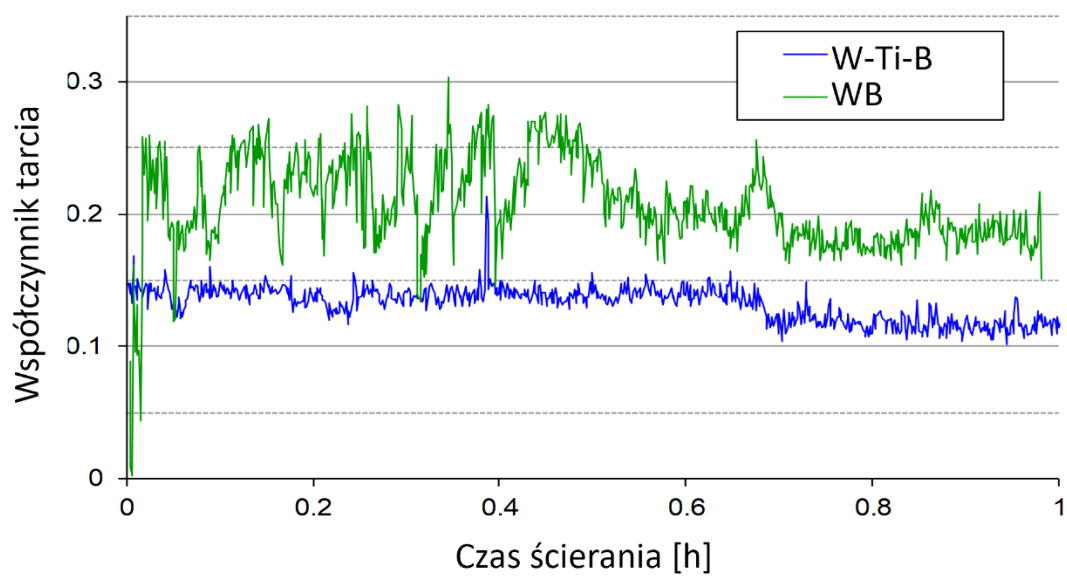
Rysunek 23 Wartości H/E oraz W_e (stosunek energii elastycznej do całkowitej)

Testy trybologiczne przeprowadzono używając kulki korundowej poruszającej się w ruchu posuwisto-zwrotnym. Testy przeprowadzono na powłokach bez dodatku tytanu oraz z największą zawartością tytanu. Dla porównania wykonano także testy na stali nierdzewnej 304. Głębokość oraz szerokość wytarcia przedstawiono na Rysunek 24. Pokrycie stali cienką warstwą dwuborku wolframu spowodowało blisko 25-krotne zmniejszenie szybkości zużycia do wartości $2,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Osadzenie powłoki stopowanej tytanem spowodowało dalszy wzrost odporności na ścieranie – szybkość zużycia spadła do wartości $1,9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Jest to efekt osiągnięcia wysokiej twardości przy jednocześnie wysokiej elastyczności powłoki z dodatkiem tytanu. Badania współczynnika ścierania danych powłok pokazały również, że tytan wpływa na zmniejszenie współczynnika tarcia danych powłok.



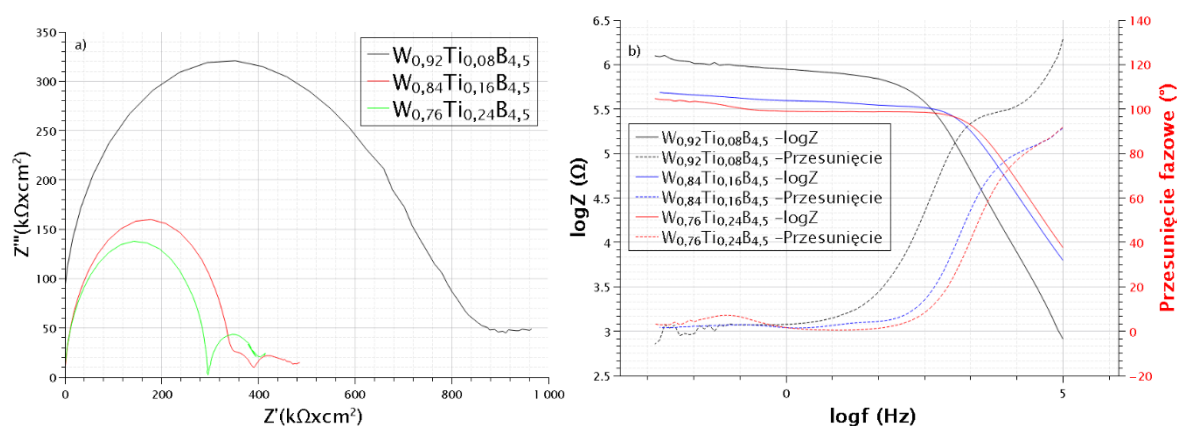
Rysunek 24 Głębokość oraz szerokość wytarcia dla wybranych powłok a) oraz dla powłok i dla stali b)

Zależność współczynnika tarcia w funkcji czasu ścierania przedstawiono na Rysunek 25. Oprócz zmniejszenia siły tarcia dodatek tytanu również zwiększył stabilność wycierania. W przypadku powłoki bez dodatku obserwowane oscylacje są prawdopodobnie występowaniem niewielkich fragmentów odrywających się od powłoki, większa odporność na pękanie znacząco zmniejszyła ten efekt w czasie ścierania powłoki z dodatkiem tytanu.



Rysunek 25 Współczynnik tarcia w czasie ścierania dla osadzonych powłok

Wyniki badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS przedstawiono na Rysunek 26. Wykres Nyquista przedstawia zależność pomiędzy impedancją rzeczywistą a urojoną, natomiast wykres Bodego związek pomiędzy kątem przesunięcia fazowego i modulem wielkości impedancji w zależności od częstotliwości. Na wykres Nyquista (Rysunek 26a) zaobserwowano części półkoli, które reprezentują kontakt powłok-roztwór. Większa średnica oznacza większą rezystancję elektryczną co przekłada się na lepszą odporność na korozję. Warstwa z niewielkim dodatkiem tytanu ($x = 0,08$) charakteryzują się większą odpornością niż próbki z większą zawartością Ti ($x = 0,16$ oraz $0,24$). Utworzenie drugich mniejszych półkoli dla powłok $x = 0,16$ oraz $0,24$ przedstawia dyfuzję w powierzchni aktywnej i elektrolicie (transport masy). Wykres Bodego (Rysunek 26b) potwierdza te obserwacje. Krzywe fazowe (przerwane linie) oraz wielkości impedancji (ciągłe linie) pokazują, że warstwa z najmniejszym dodatkiem tytanu ($x = 0,08$) ma lepszą odporność korozyjną, pozostałe próbki są na podobnym poziomie.



Rysunek 26 Wykres a) Nyquista oraz b) Bodego otrzymane dla powłok osadzanych z tarcz $W_{1-x}Ti_xB_{4.5}$ metodą rfMS

Parametry uzyskane na podstawie krzywych Tafela otrzymanych w wyniku polaryzacji liniowej przedstawiono w Tabeli 6. Zaobserwowano znaczny spadek prądu korozji I_{corr} próbek pokrytych w stosunku do niepokrytej stali nierdzewnej 304. Prąd korozji I_{corr} jest jednym z ważniejszych parametrów pomagających oszacować kinetykę reakcji korozyjnych. Odporność korozyjna jest odwrotnie proporcjonalna do prądu korozji [105]. Powłoki dwuborku wolframu charakteryzują się blisko 3-krotnie mniejszym I_{corr} w porównaniu do stali nierdzewnej 304. Podobnie jak w przypadku badań największą odpornością korozyjną posiadają powłoki z najmniejszym dodatkiem tytanu – zaobserwowany I_{corr} był ponad 25-krotnie niższy niż dla referencyjnej próbki stalowej. W przypadku powłok 16Ti oraz 24Ti nadal obserwowano znaczny spadek prądu korozji I_{corr} . Powłoki WB_2 charakteryzują się również lepszą odpornością korozyjną od węglików wolframu WC [106].

Tabela 6 Potencjał korozyjny (E_{corr}) oraz prąd korozji (I_{corr}) dla poszczególnych próbek

Próbka	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Stal nierdzewna 304	-325,8	2,008
0Ti	-478,6	0,673
8Ti	-156,0	0,078
16Ti	-543,2	0,187
24Ti	-485,4	0,210

Jak widać na powyżej przedstawionych badaniach dodatek tytanu pozytywnie wpływa na właściwości powłok dwuborku wolframu $(\text{W,Ti})\text{B}_2$. Zaobserwowano zwiększenie twardości oraz elastyczności w wyniku otrzymania mikrostruktury kompozytowej krystaliczno-amorficznej. Dodatek tytanu zmniejszył także szybkość zużycia ściernego oraz współczynnik tarcia osadzonych powłok. Co więcej, dodatek tytanu znacznie zwiększył odporność korozyjną już wysoce odpornych na korozję powłok WB_2 . Powyższe badania przedstawiono w publikacji [107].

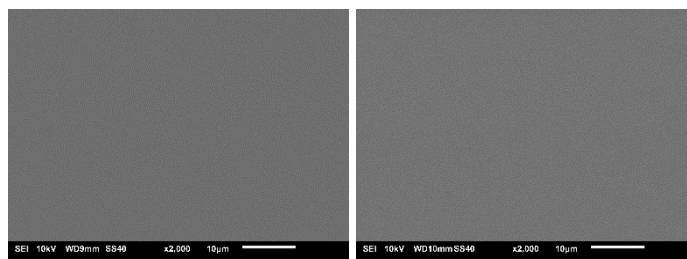
4.2. Powłoki (W,Zr)B₂ osadzone rozpylaniem magnetronowym rfMS

Analiza EDS powłok osadzonych z tarcz W_{1-x}Zr_xB_{2,5} została przedstawiona w Tabeli 7. Zastosowanie tarcz o mniejszej zawartości boru znacząco wpłynęło na ilość boru w powłokach w stosunku do poprzednio używanych tarcz WB_{4,5}. W przypadku wpływu cyrkonu na ilość boru zaobserwowano spadek zawartości boru po dodaniu cyrkonu. Należy zwrócić uwagę na to, że nie jest to zależność w pełni liniowa i może być wynikiem niedokładności metody EDS do ilościowej analizy lekkich pierwiastków, szczególnie w obecności dużo cięższych pierwiastków. Podobnie jak w przypadku stopowania tytanem zaobserwowano także mniejszą zawartość stopującego pierwiastka cyrkonu. Różnica pomiędzy tarczą a powłokami jest jednak zauważalnie mniejsza w porównaniu do tytanu. Większe rozpraszanie atomów cyrkonu na atomach wolframu może być także zależne od promienia atomowego. W związku z tym, że promień atomowy Zr (155 pm) jest większy od Ti (140 pm) prawdopodobieństwo zderzeń dla atomów Zr może być większe i powodować większe rozpraszanie i jego mniejszą ilość w uzyskiwanych powłokach.

Tabela 7 Stosunek atomowy B/(W+Zr) oraz Zr/(W+Zr) dla powłok osadzonych z tarcz W_{1-x}Zr_xB_{2,5} przy pomocy rozpylania magnetronowego

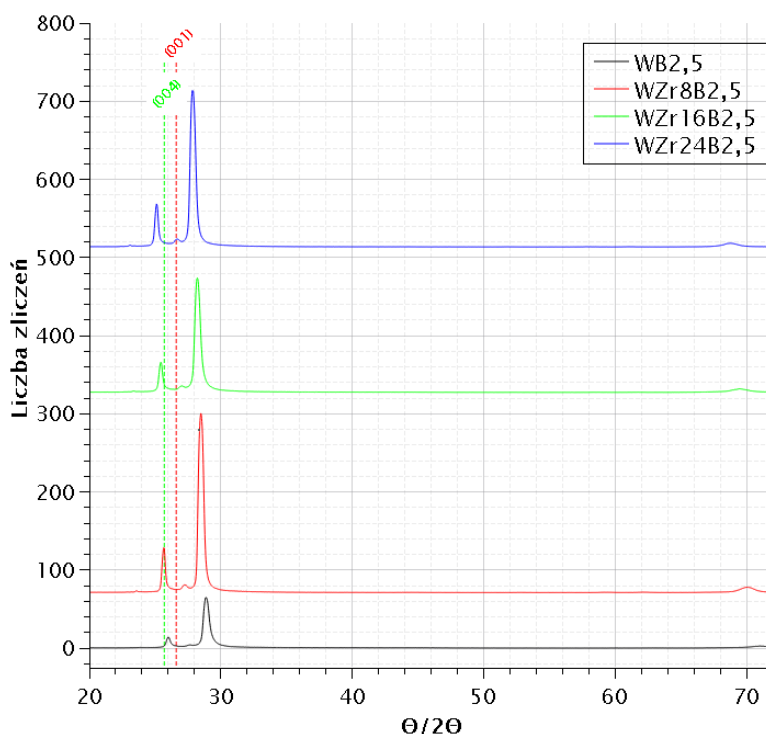
Skład tarczy	Powłoki	
	B/(W+Zr)	Zr/(W+Zr)
WB _{2,5}	1,59	0
W _{0,92} Zr _{0,08} B _{2,5}	1,35	0,07
W _{0,84} Zr _{0,16} B _{2,5}	1,43	0,12
W _{0,76} Zr _{0,24} B _{2,5}	1,21	0,15

Obserwowana powierzchnia powłok niezależnie od składu tarczy jest gładka i bez defektów, w związku z czym przedstawiono tylko wybrane powłoki na Rysunek 27. Zmierzona średnia chropowatość dla wszystkich powłok wyniosła $R_a \approx 10$ nm.



Rysunek 27 Zdjęcie powierzchni powłoki osadzonej z tarczy $WB_{2,5}$ (po lewej) oraz $W_{0,76}Zr_{0,24}B_{2,5}$ (po prawej)

Analiza XRD badanych powłok $(W,Zr)B_2$ osadzanych magnetronowo została przedstawiona na Rysunek 28. Obserwowane są piki od $\alpha-WB_2$ p6/mmm, $\omega-WB_2$ p63/mmc. Niewielkiego pikę znajdującego się w pobliżu kąta 27° nie udało się zidentyfikować. Należy zwrócić uwagę, że wraz z rosnącą zawartością cyrkonu następuje przesunięcie pików w stronę większych odległości międzypłaszczyznowych. Może to oznaczać rozpuszczanie się cyrkonu w strukturze obu zaobserwowanych faz WB_2 . Dalekie przesunięcie pików fazy $\alpha-WB_2$ jest związane ze stabilizacją fazy poprzez wakanse borowe.



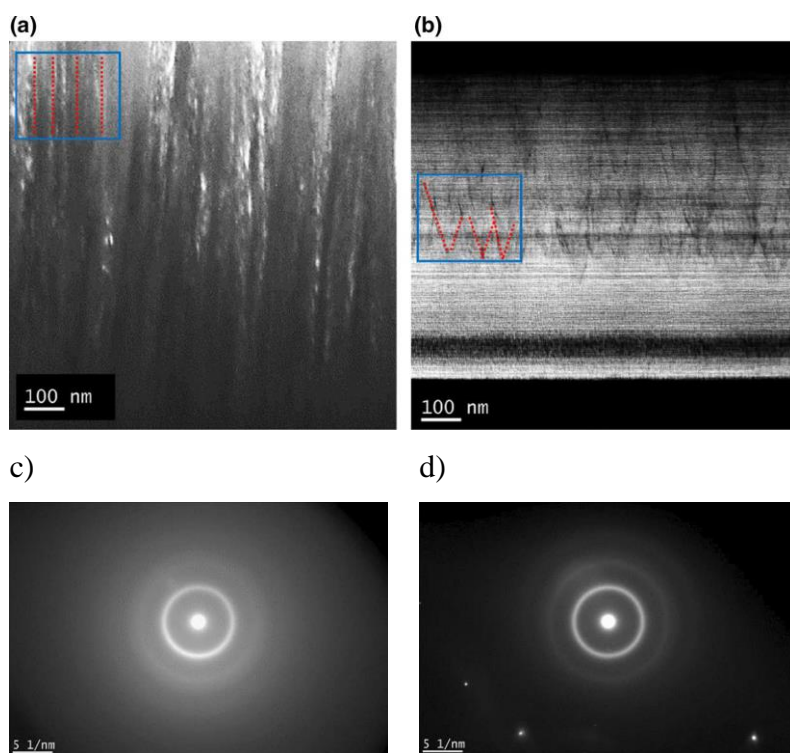
Rysunek 28 Wyniki analizy XRD powłok osadzonych magnetronowo z tarcz $W_{1-x}Zr_xB_{2,5}$. Przerywanymi liniami oznaczono piki od fazy WB_2 p6/mmm (czerwona) oraz WB_2 p63/mmc (zielona)

Według Fugera i innych [92] faza α -WB₂ może istnieć w dość szerokim zakresie zawartości boru, gdzie stała sieciowa c może się zmieniać w zakresie od 3,03 do 3,37 Å. Obliczenia stałej sieciowej c dla poszczególnych faz przedstawiono w Tabeli 8. W tym przypadku można założyć, że większy efekt na przesunięcie pików a tym samym na rozmiar komórki elementarnej ma zawartość cyrkonu w powłokach.

Tabela 8 Wartości stałej sieciowej c dla poszczególnych faz WB₂ w zależności od powłoki

Powłoka	Stała sieciowa c (Å)	
	Faza α -WB ₂	Faza ω -WB ₂
WB _{2,5}	3,09	13,70
W _{0,92} Zr _{0,08} B _{2,5}	3,13	13,80
W _{0,84} Zr _{0,16} B _{2,5}	3,16	14,01
W _{0,76} Zr _{0,24} B _{2,5}	3,20	14,18

Obserwacje TEM przedstawione na Rysunek 29 pokazują, że warstwy bez dodatku cyrkonu mają strukturę kolumnową charakterystyczną dla strefy 1 modeli wzrostu warstw [17]. Niewielki dodatek cyrkonu powoduje powstawanie ziaren V-kształtnych charakterystycznych dla strefy T. Może to mieć znaczący wpływ na właściwości mechaniczne badanych warstw. Obrazy z dyfrakcji elektronów SAED (Rysunek 29c,d) potwierdzają również obecności fazy amorficznej w danych powłokach.



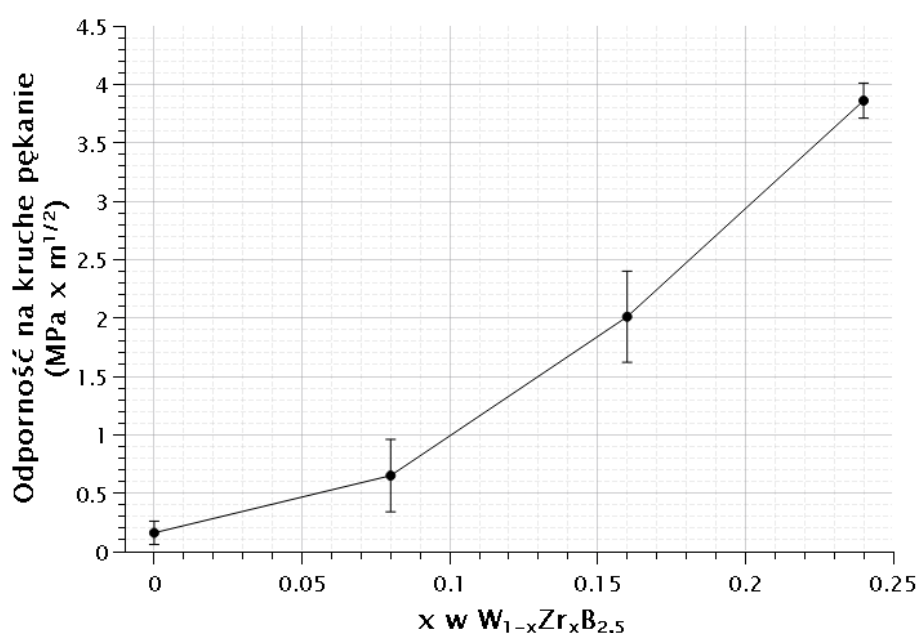
Rysunek 29 Przekrój powłoki osadzonej a) bez dodatku oraz b) najmniejszym dodatkiem cyrkonu metodą rfMS oraz wzór dyfrakcji elektronów dla powłoki c) bez dodatku oraz d) najmniejszym dodatkiem cyrkonu

Wyniki uzyskane przy pomocy nanoindentacji przedstawiono w Tabeli 9. Warstwa bez dodatku stopowego uzyskana z tarczy $WB_{2,5}$ w porównaniu do poprzednio użytej tarczy $WB_{4,5}$ posiada o około 10% wyższą twardość. Wakanse borowe obecne w fazie WB_2 prawdopodobnie są w stanie blokować ruch dyslokacji w materiale przez co obserwujemy wzrost twardości [108]. Wpływ umocnienia na wakansach obserwowano również w przypadku warstw TaB_2 [109]. Już niewielki dodatek cyrkonu powoduje, że powłoki osiągają twardość $H = 45,1 \pm 2,8$ GPa. Dalszy wzrost zawartości cyrkonu powoduje praktycznie nieznaczne zmiany twardości oraz modułu Younga osadzanych warstw. W przypadku współczynnika H/E wszystkie warstwy mają wartość odrobinę poniżej 0,1 oraz większość warstw charakteryzuje się stosunkowo wysoką elastycznością $W_e > 0,65$ – poza warstwą z największym dodatkiem cyrkonu, gdzie $W_e = 0,55$. Wysokie wartości twardości $H > 40$ GPa oznaczają, że osadzone warstwy są supertwarde. Pozostałe parametry (H/E oraz W_e) sugerują, że osadzone warstwy mogą być również odporne na kruche pękanie.

Tabela 9 Twardość, moduł Younga, H/E , stosunek energii elastycznej do całkowitej W_e dla powłok $W_{1-x}Zr_xB_{2,5}$ osadzanych przy pomocy metody rfMS

Powłoka	Twardość (GPa)	Moduł Younga (GPa)	H/E	W_e
$WB_{2,5}$	$37,1 \pm 2,8$	$411,2 \pm 11,7$	0,090	0,66
$W_{0,92}Zr_{0,08}B_{2,5}$	$45,1 \pm 1,9$	$492,4 \pm 10,6$	0,092	0,65
$W_{0,84}Zr_{0,16}B_{2,5}$	$44,3 \pm 1,6$	$469,5 \pm 20,6$	0,094	0,66
$W_{0,76}Zr_{0,24}B_{2,5}$	$47,2 \pm 1,6$	$482,7 \pm 13,0$	0,098	0,55

Wyniki oszacowania odporności na kruche pękanie danych powłok przy pomocy węgelnika Vickersa przedstawiono na Rysunek 30. Zaobserwowano pozytywny wpływ dodatku cyrkonu na odporność na kruche pękanie. Są to wyniki niepasujące do parametrów otrzymanych z testów nanoindentacji, które sugerowały, że wszystkie powłoki powinny mieć stosunkowo wysoką odporność na kruche pękanie K_{Ic} , powłoka z największą zawartością cyrkonu powinna się odznaczać najniższą wartością. Na wynik K_{Ic} mogły wpływać dwie rzeczy: niska adhezja powłok – powłoki o niższych zawartościach cyrkonu wyraźnie delaminowały w miejscu zrobienia odcisku oraz wpływ kruchego podłoża jakim jest krzem – najniższe obciążenie mikrotwardościomierza jakie zostało użyte (10 g) doprowadziło do osiągnięcia głębokości powyżej 0,5 μm . Jest to wartość znacząco przekraczająca 10 % grubości powłok (ok. 2 μm), co może wpływać na znaczący błąd pomiaru wartości K_{Ic} . Należy również zauważyć, że w przypadku odcisków wykonanych z mniejszym obciążeniem, wykonanym przy pomocy nanoindentacji, nie zaobserwowano pęknięć.

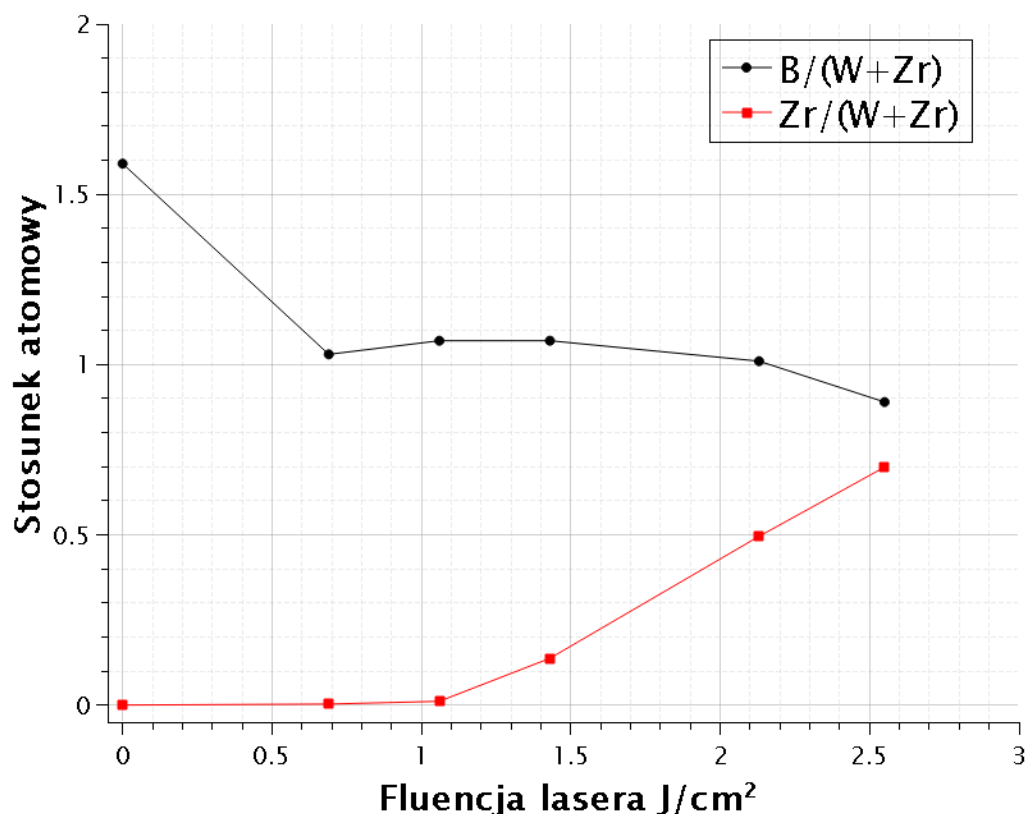


Rysunek 30 Odporność na kruche pękanie powłok osadzanych z tarcz $W_{1-x}Zr_xB_{2,5}$

Podsumowując, dodatek cyrkonu do powłok WB_2 pozytywnie wpłynął na twardość oraz odporność na kruche pękanie. Wyniki na temat osadzania powłok $(W,Zr)B_2$ zostały przedstawione w publikacji [110].

4.3. Powłoki (W,Zr)B₂ osadzone metodą hybrydową MSPLD

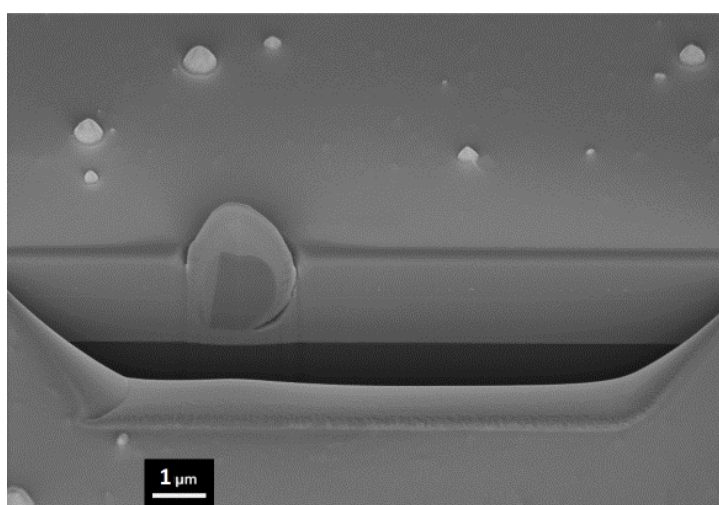
Rezultaty analizy EDS powłok stopowanych cyrkonem przy pomocy ablacji impulsem laserowym przedstawiono na Rysunek 31. Analizy EDS wykazały, że użycie lasera do ablacji tarczy ZrB₂ ma znaczący wpływ na zawartość boru w otrzymywanych powłokach. Niezależnie od fluencji lasera nastąpił spadek wartości B/(W+Zr) z 1,6 do ok. 1 dla wszystkich warstw z dodatkiem cyrkonu. Zawartość cyrkonu zaczęła dopiero wzrastać po przekroczeniu fluencji 1,06 J/cm². Prawdopodobnie oznacza to, że zawartość boru w dużo większym stopniu zależy od energii cząstek w obłoku plazmowym niż od samych atomów cyrkonu. Występuje możliwość, że wysokoenergetyczne cząstki są w stanie powodować *re-sputtering* lekkich pierwiastków [52], przez co bor może być wybijany z powstającej powłoki.



Rysunek 31 Stosunki atomowe B/(W+Zr) oraz Zr/(W+Zr) zależności od zastosowanej fluencji lasera dla powłok osadzonych metodą MSPLD

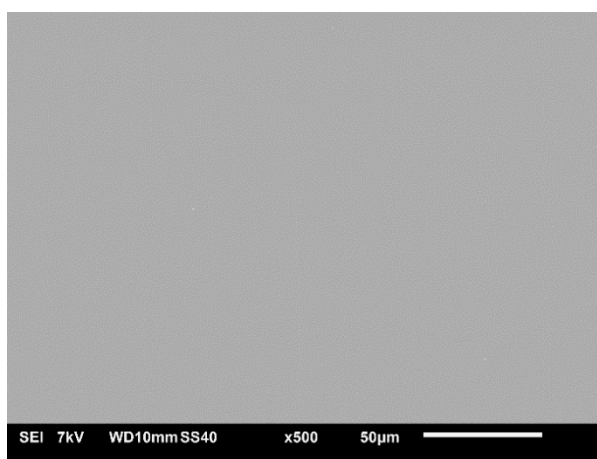
Zdjęcia powierzchni wykonane przy pomocy mikroskopii SEM, przedstawione na Rysunek 33, pokazują znaczny wpływ fluencji lasera na jakość powierzchni tworzonych powłok. Powłoka wytworzona tylko za pomocą magnetronu charakteryzuje się wysoką gładkością – podobnie jak w poprzednich przypadkach przedstawionych w niniejszej pracy. Wraz ze wzrostem fluencji chropowatość w sposób znaczący zwiększa się, co związane jest z obecnością tak zwanych kropeł na powierzchni tworzonej warstwy. Analiza punktowa EDS wykazała, że krople składają się wyłącznie z boru oraz cyrkonu w stosunku atomowym bliskim 2:1. Oznacza to, że odwzorowały one w dużym stopniu skład tarczy ZrB_2 użytej do ablacji laserowej. Powstawanie frakcji kropłowej jest związana z eksplozją fazy występującą zazwyczaj w procesach PLD [29].

Obserwacje warstw na przekrojach, przedstawione na Rysunek 32 pokazują, że krople są głęboko zatopione w powłoce, co jest w oczywisty sposób związane naturą procesu. Krople są wyrzucane z tarczy od samego początku procesu, przez co będą cały czas przykrywane przez powstającą powłokę. Można uznać, że uzyskane powłoki mają strukturę kompozytową, gdzie ZrB_2 stanowią fazę zbrojącą. W związku wysoką stabilnością termiczną ZrB_2 kompozyty tego typu mogą znaleźć zastosowanie w środowiskach o wysokiej temperaturze. Voevodin i inni [111] określają warstwy tego typu jako powłoki z adaptacją powierzchni „kameleona”. Należy również zwrócić uwagę, że połączenie pomiędzy kroplą a powłoką może być częściowo dyfuzyjne. Powłoki uzyskane przy fluencji 0 – $1,06 \text{ J/cm}^2$ charakteryzowały się stosunkową wysoką gładkością – $R_a < 40 \text{ nm}$. Dla najwyższej gęstości mocy zmierzona chropowatość osiągnęła $R_a = 100 \text{ nm}$.

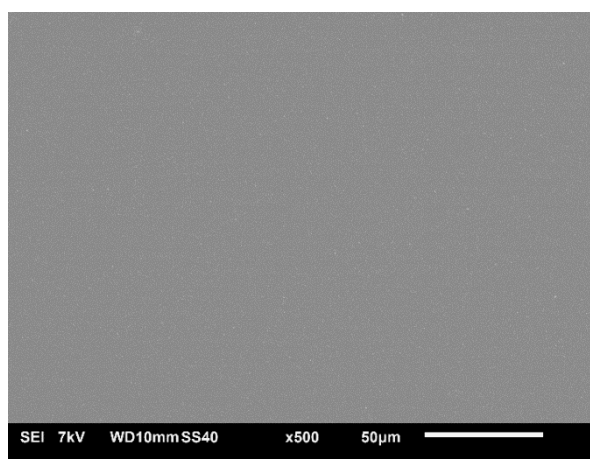


Rysunek 32 Przekrój przez powłokę wykonaną z fluencją $2,55 \text{ J/cm}^2$

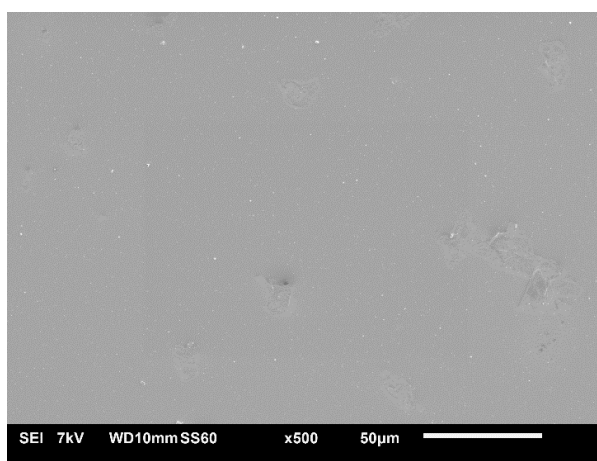
a)



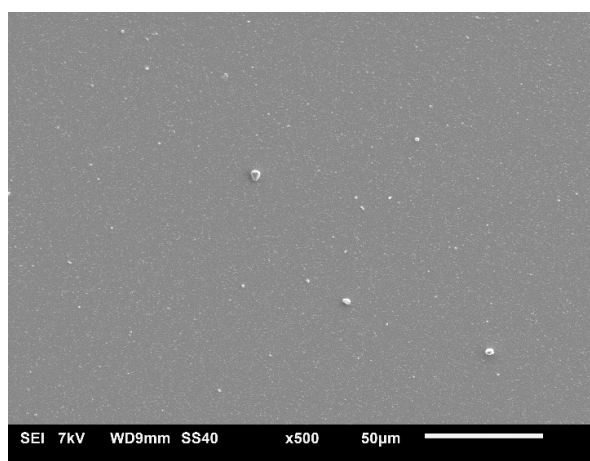
b)



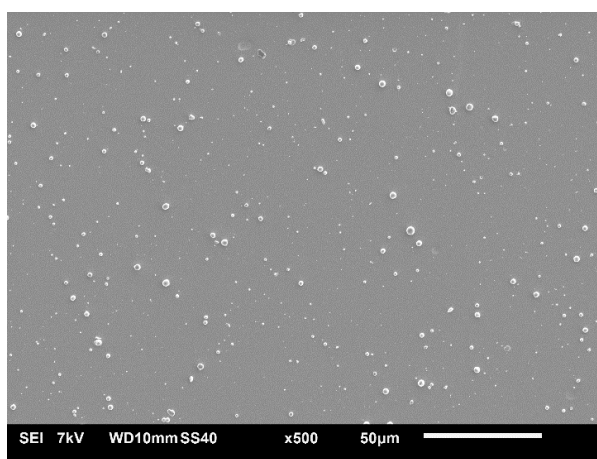
c)



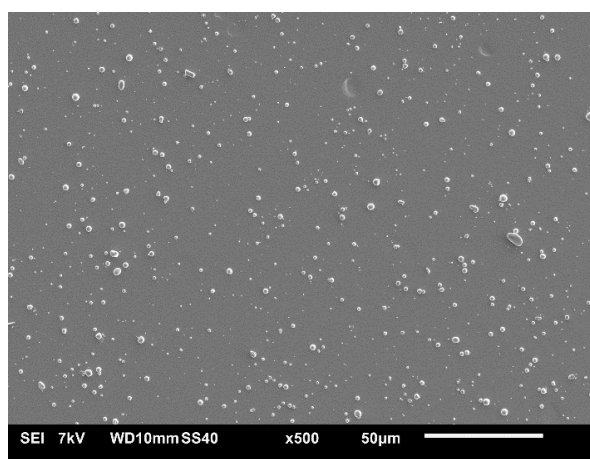
d)



e)

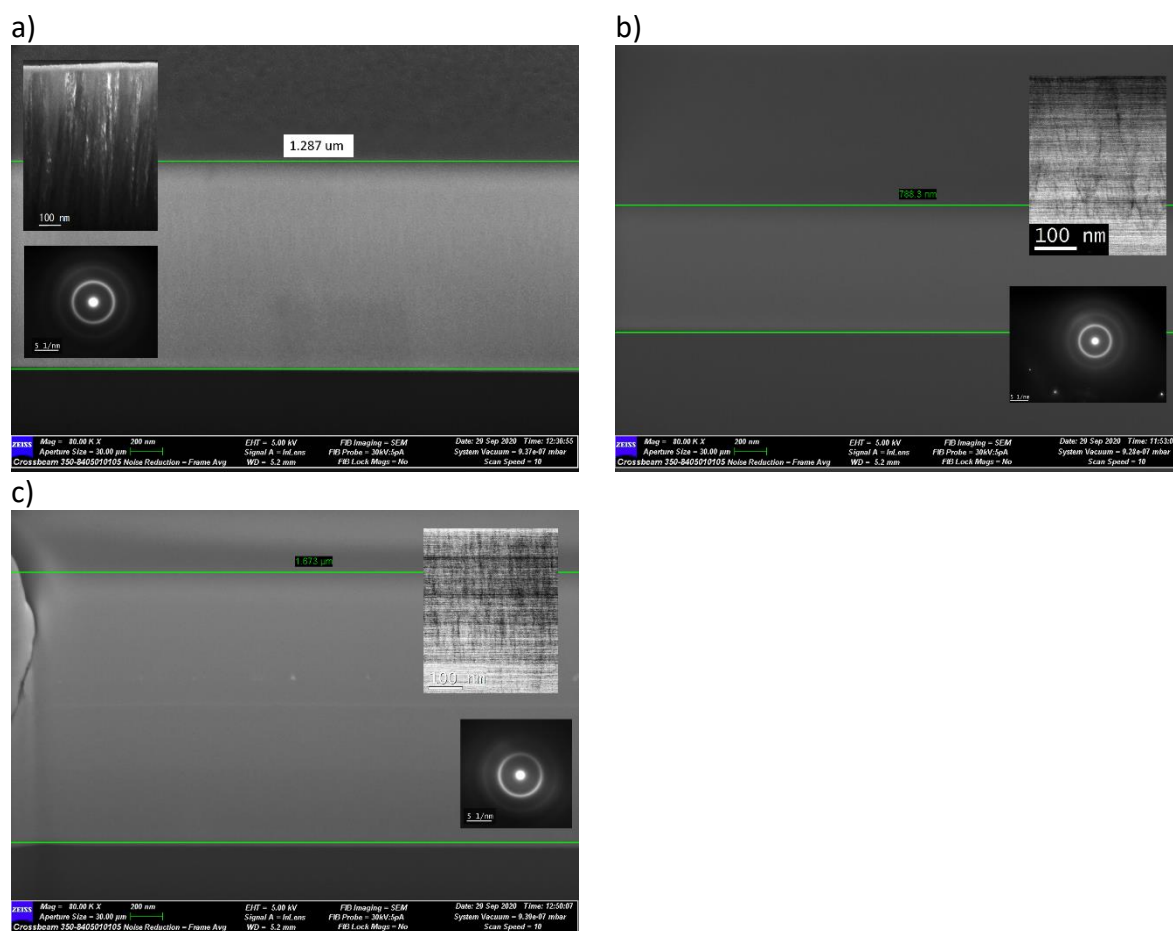


f)



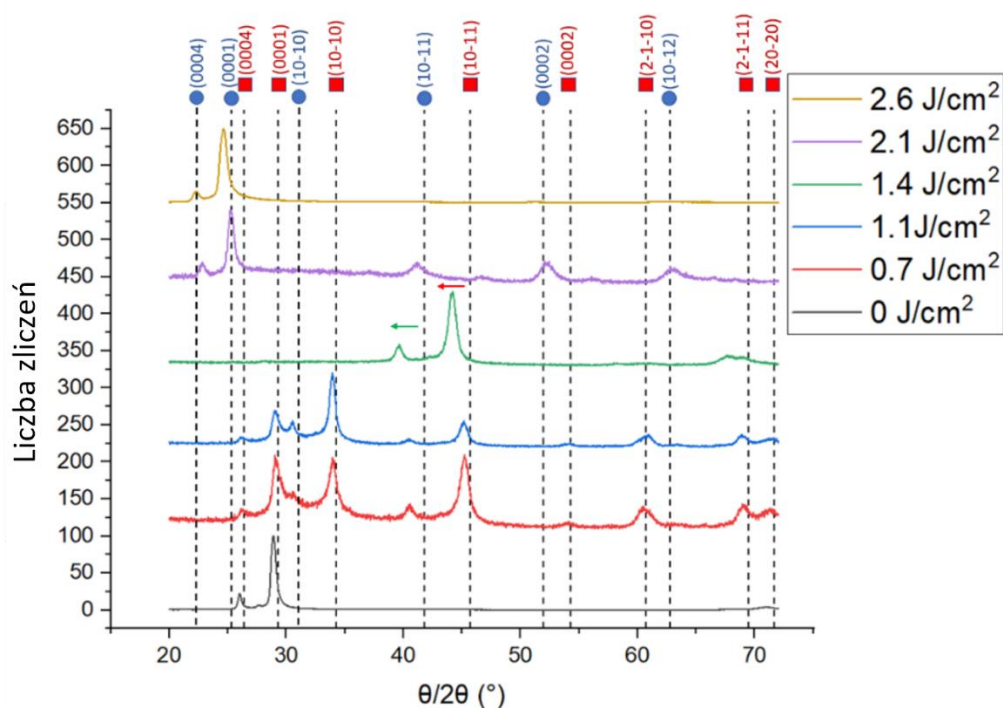
Rysunek 33 Zdjęcia powierzchni powłok $(W,Zr)B_2$ osadzonych metodą MSPLD wykonane z fluencją lasera a) 0; b) 0,69; c) 1,06; d) 1,43; e) 2,13; f) 2,55 J/cm²

W celu lepszego uwidocznienia mikrostruktury powłok wytworzonych metodą MSPLD wykorzystaną także mikroskopię TEM przedstawioną na Rysunek 34. Powłoka bez dodatku cyrkonu posiada strukturę kolumnową z ziarnami o szerokości od 10-30 nm (Rysunek 34a). Taką strukturę możemy skategoryzować do strefy 2 modelu wzrostu warstw Thorntona [16] oraz Andersa [17]. Niewielka zawartość cyrkonu powoduje wzrost ziaren V-kształtnych (Rysunek 34b). Taka mikrostruktura jest charakterystyczna strefy T z poprzednio wspomnianego modelu Andersa. Można to tłumaczyć poprzez zmniejszenie się temperatury homologicznej w wyniku podwyższenia temperatury topnienia wytworzonej powłoki – temperatury topnienia, kolejno dla WB_2 oraz ZrB_2 wynoszą $2833,8 \pm 18,4$ [112] oraz 3553 ± 35 K [113]. Dalszy wzrost energii lasera (fluencji) oraz zawartości cyrkonu powoduje przemianę do strefy 1 modelu wzrostu warstw. Szerokość kolumna spada poniżej 10 nm (Rysunek 34c). W przypadku dyfrakcji elektronów SAED w każdym przypadku możemy zaobserwować halo charakterystyczne dla materiałów amorficznych. Zmiana energii lasera (fluencji) oraz zawartości cyrkonu w powłokach pozwala w dużym stopniu na kontrolę mikrostruktury.



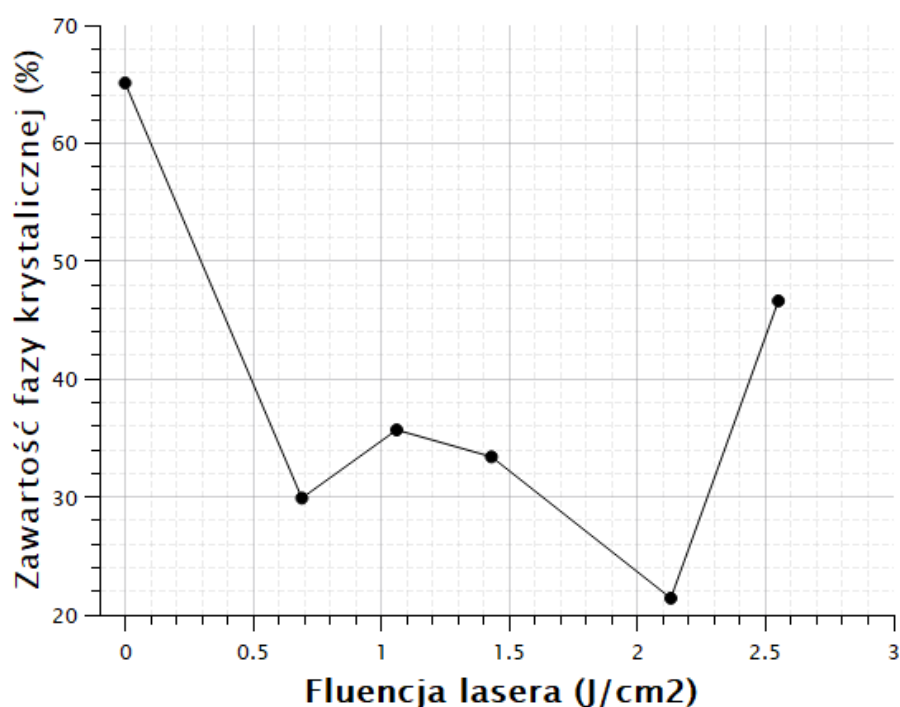
Rysunek 34 Zdjęcia SEM przekrojów wytworzonych z fluencją lasera równą a)0; b)1,06 oraz c)2,55 J/cm². Do każdego zdjęcia dołączono wstawki z mikroskopii TEM (BF oraz SAED)

W przypadku badań XRD przedstawionych na Rysunek 35 widzimy znaczne zmiany wraz ze wzrostem fluencji lasera. Najsilniejszą teksturą charakteryzuje się powłoka wytworzona przy fluencji równej 0 J/cm² (bez dodatku cyrkonu). Zidentyfikowana faza α -WB₂ (p6/mmm) jest fazą uzyskiwaną typowo w przypadku rozpylania magnetronego. Warstwy wytworzone przy niewielkiej fluencji posiadają strukturę dwu-fazową złożoną z fazy α -WB₂ oraz ZrB₂ – obie w strukturze P6mmm. Należy zwrócić uwagę, że obserwowane piki w są również poszerzone w stosunku do powłoki bez dodatku. Wraz z rosnącą fluencją obserwujemy również przesunięcie pików w stronę niższych kątów, zarówno w przypadku fazy WB₂ (czerwona strzałka) oraz ZrB₂ (zielona strzałka). Jest to związane z rozpuszczaniem się cyrkonu w WB₂ oraz wolframu w ZrB₂. Powłoki osadzone z wysoką fluencją charakteryzują się wykrywaniem wyłącznie fazy ZrB₂ – sygnał ten prawdopodobnie pochodzi wyłącznie od kropeł widocznych na powierzchni powłok (Rysunek 33).



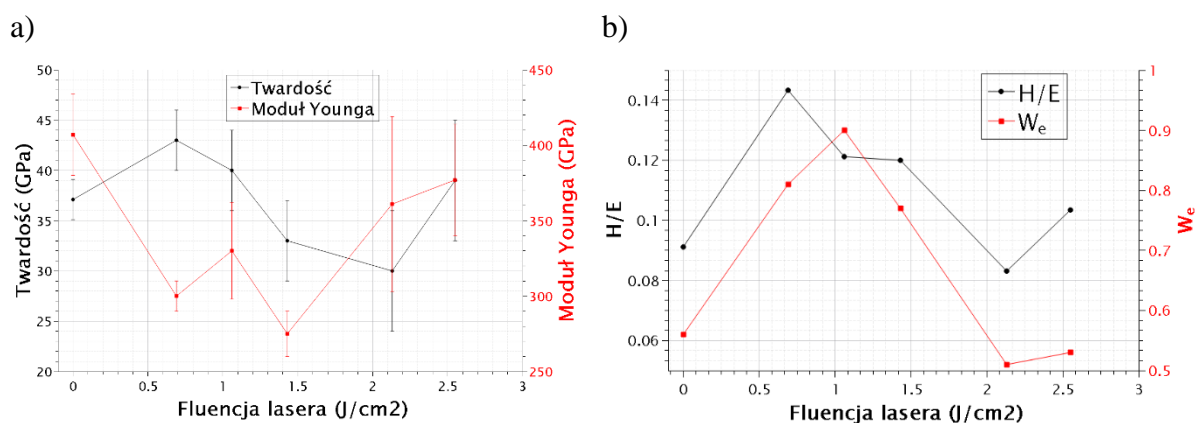
Rysunek 35 Dyfraktogramy XRD powłok wytworzonych z różną fluencją. Przerzywane linie piki poszczególnych faz: czerwony kwadrat – α -WB₂ oraz niebieskie kółko ZrB₂

W przypadku powłok osadzonych metodą MSPLD oszacowano również zawartość frakcji amorficznej wytworzonych powłok na podstawie analizy XRD przedstawionej na Rysunek 35. Wykorzystano w tym celu bez-wzorcową metodę DOC (Degree of crystallinity), której opis zaproponował P. Riello [114]. Wyniki przedstawiono na Rysunek 36. Jak widać powłoki wytworzone przy użyciu lasera charakteryzują się wysoką amorficznością w odróżnieniu od powłok wytworzonych samym magnetronem (fluencja 0 J/cm²). Dopiero wysoka fluencja lasera doprowadziła do uzyskania zawartości fazy krystalicznej w okolicach 50 %. Oczywiście należy wziąć pod uwagę, że sygnał może pochodzić głównie od frakcji kropłowej, powstałej w wyniku eksplozji fazy, widocznej na powierzchni, przez co jest on obarczony dużym błędem. Madsen i inni [115] zwracają również uwagę na niedokładność samej metody. Niestety jednak w przypadku tych powłok nie ma możliwości używania metod dokładniejszych z powodu braku dostępnych wzorców borku wolframu WB₂. Niemniej jednak można stwierdzić, że uzyskane powłoki posiadają strukturę amorficzno-krystaliczną.



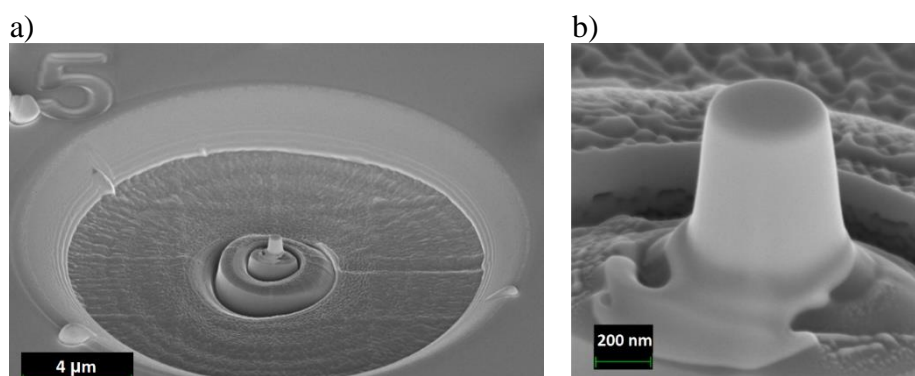
Rysunek 36 Zawartość fazy krystalicznej w zależności od fluencji lasera

Właściwości uzyskane przy pomocy nanoindentacji przedstawiono na Rysunek 37. Jak widać na Rysunek 37a przy fluencji 0,69 oraz 1,06 J/cm² nastąpił wzrost twardości do ponad 40 GPa przy jednoczesnym spadku modułu Younga do około 310 GPa w stosunku do warstwy osadzonej tylko w wyniku użycia magnetronu. Dalszy wzrost fluencji spowodował, że warstwy stały się bardziej miękkie w stosunku do powłoki niestopowanej – nastąpił spadek do nawet 30 GPa. Warstwa osadzona z najwyższą fluencją, a co za tym idzie zawartością cyrkonu charakteryzuje się podobną twardością jak w przypadku warstwy bez dodatku cyrkonu. Na Rysunek 37b przedstawiono wartość H/E oraz W_e dla osadzonych warstw. Najbardziej optymalne wartości tych parametrów uzyskano dla powłok 0,69 oraz 1,06 J/cm², kolejno H/E równe 0,14 i 0,12 oraz, kolejno W_e równe 0,81 i 0,90. Oznacza to, że obie te powłoki są wysoce elastyczne oraz jednocześnie supertwarde. Takie wyniki można tłumaczyć uzyskaniem mikrostruktury ze strefy T modelu Andersa. Pozbawiona pustek struktura amorficzno-krystaliczna, gdzie występują ziarna V-kształtne jest uważana za wysoce optymalną w kontekście warstw twardych, ale jednocześnie o podwyższonej odporności na kruche pękanie.



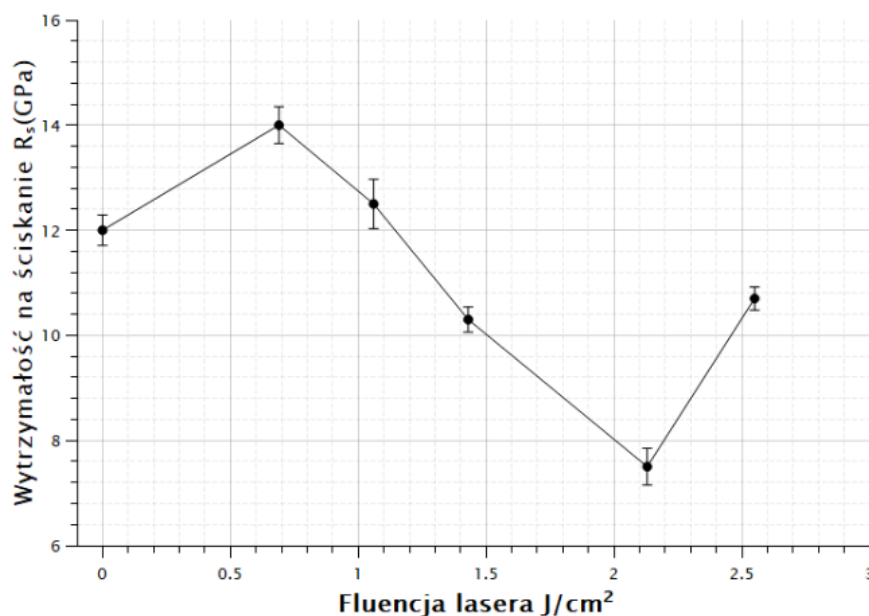
Rysunek 37 a) Twardość i moduł Younga oraz b) stosunek H/E oraz W_e dla powłok uzyskanych metodą MSPLD

Oceny wytrzymałości na ściskanie powłok osadzanych metodą MSPLD dokonano przy pomocy ściskania mikro-kolumniek. Na Rysunek 38 przedstawiono przykładową kolumnę wykonaną przy pomocy techniki FIB.



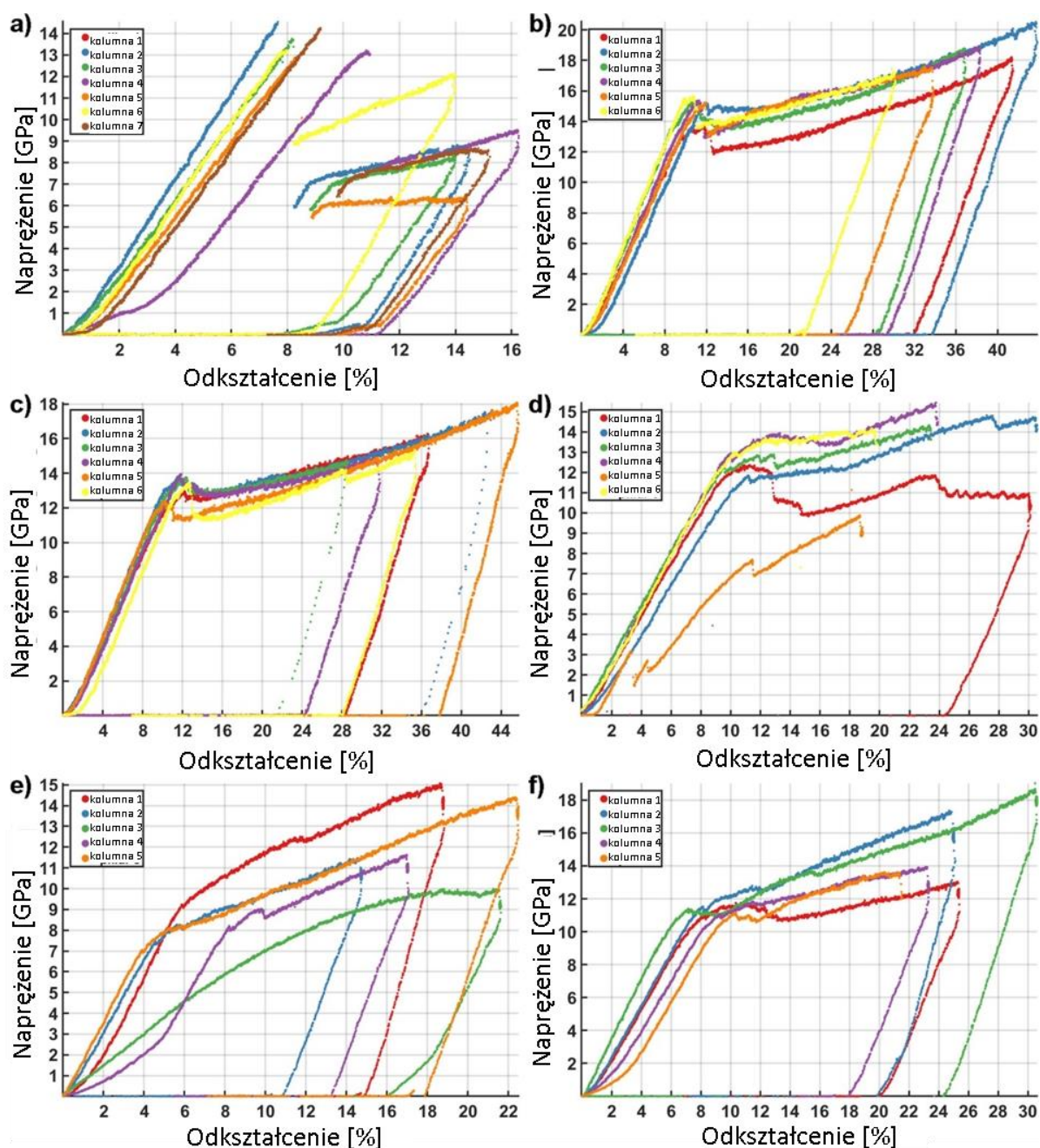
Rysunek 38 a) Zdjęcie SEM przedstawiające przykładową kolumnę wykonano techniką FIB oraz b) zbliżenie na kolumnę

Na podstawie ściskania mikro-kolumniek obliczono wytrzymałość na ściskanie R_s . Wyniki dla poszczególnych powłok przedstawiono na Rysunek 39. Po pierwsze można zauważyć, że charakter krzywej jest w dużym stopniu podobny do krzywej twardości (Rysunek 37a). Podobnie jak w przypadku twardości najwyższą wartość $R_s = 14,0 \pm 0,4$ GPa uzyskano dla powłoki osadzonej z fluencją lasera równą $0,69$ J/cm². Dalej następował spadek wytrzymałości na ściskanie, minimum wartości $R_s = 7,5 \pm 0,4$ GPa osiągnięto przy fluencji równej $2,13$ J/cm². Przy najwyższej zastosowanej fluencji wynoszącej $2,55$ J/cm² zaobserwowano wzrost R_s do $10,7 \pm 0,2$ GPa. Podobnie jak w przypadku twardości spadki wytrzymałości na ściskanie można tłumaczyć różną zawartością fazy amorficznej oraz mikrostrukturami charakterystycznymi dla poszczególnych stref z modeli wzrostu warstw. W tym przypadku najwyższe wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla warstw, gdzie dominowały cechy charakterystyczne dla strefy T.



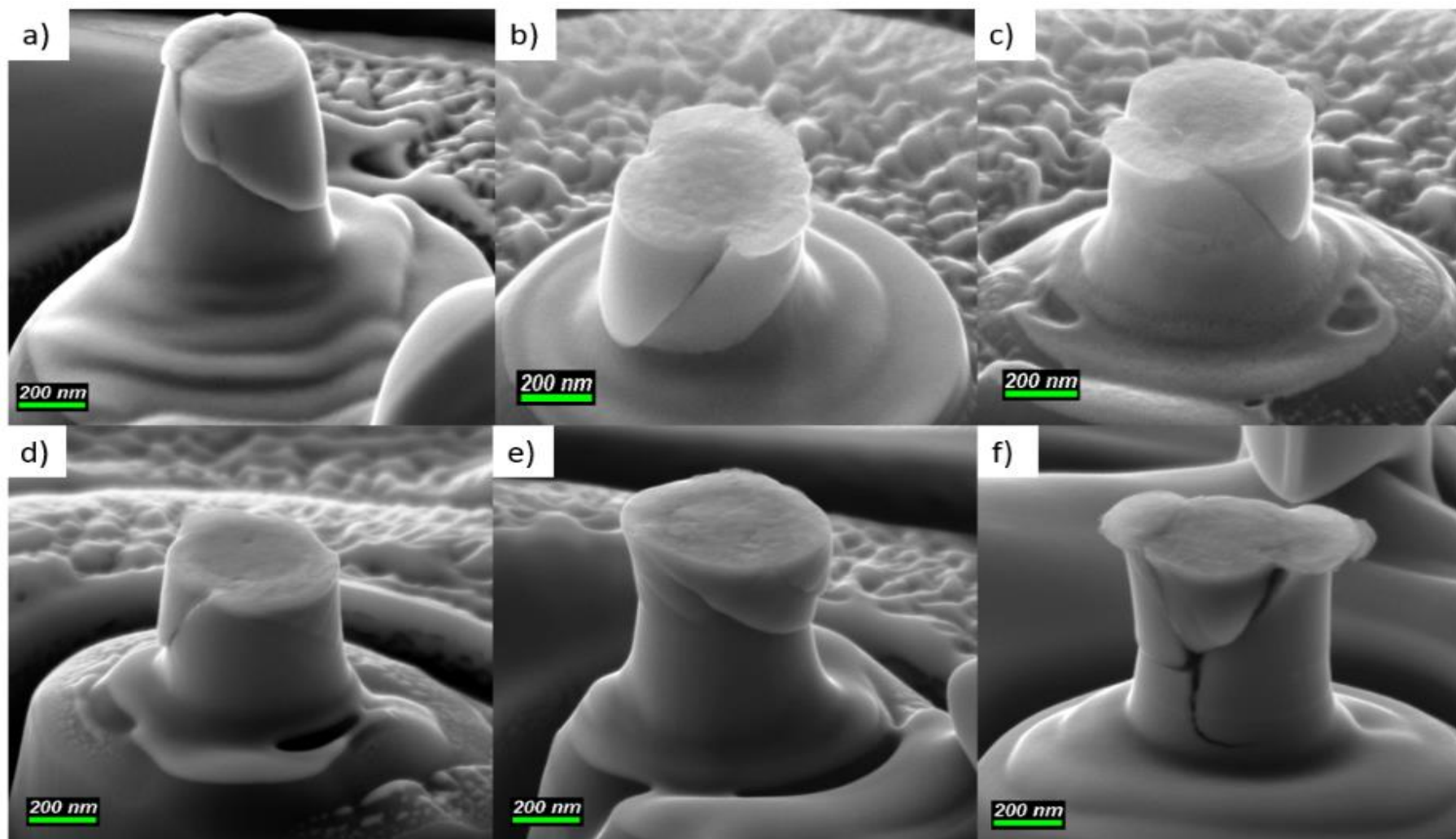
Rysunek 39 Wytrzymałość na ściskanie R_s dla powłok przy różnej fluencji lasera

W przypadku ściskania mikro-kolumnienek należy także zwrócić uwagę na przebieg poszczególnych krzywych ściskania, które przedstawiono na Rysunek 40. Można zauważyć, że najwyższe wydłużenie uzyskano dla powłok osadzonych z fluencją $0,69 - 1,43 J/cm^2$ (Rysunek 40b-d). Sugeruje to wysoką plastyczność i odporność na pękanie danych powłok co jest w zgodzie z wartościami H/E oraz W_e przedstawionych powłok (Rysunek 37b). Powłoka osadzona tylko przy użyciu samego magnetronu (fluencja równa $0 J/cm^2$) charakteryzuje się krzywą ściskania typową dla materiałów kruchych (Rysunek 40a), w których uszkodzenie następuje w zakresie elastycznym.



Rysunek 40 Krzywe ściskania dla powłok osadzonych metodą MSPLD przy fluencji a) 0; b) 0,69; c) 1,06; d) 1,43; e) 2,13; f) 2,55 J/cm²

Kolumnom po ściskaniu wykonano także zdjęcia SEM, które są przedstawione na Rysunek 41. Większość kolumn została zniszczona poprzez ścinanie – część kolumny przesuwała się w dół pod kątem około 40°. W przypadku powłok o obniżonej właściwościach elastycznych zaobserwowano także zniszczenie w kształcie litery „Y” znane jako osiowe rozłupywanie, które widoczne jest na Rysunek 41f. Według literatury rozłupywanie osiowe, charakteryzuje materiały kruche [116] [117]



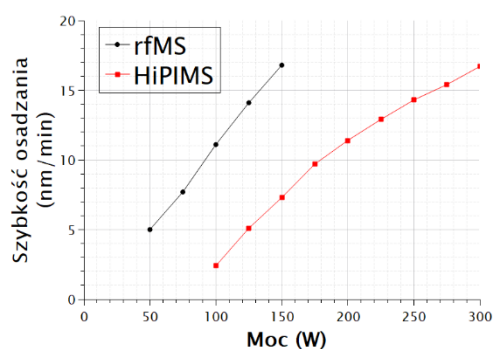
Rysunek 41 Kolumny z powłok o różnej fluencji po wykonaniu ściskania – a) 0; b) 0,69; c) 1,06; d) 1,43; e) 2,13; f) 2,55 J/cm²

Podsumowując powyższe badania dotyczące powłok (W,Zr)B₂ osadzonych metodą MSPLD można stwierdzić, że dzięki tej metodzie oraz dodatkowi cyrkonu można osadzać warstwy supertwarde o stosunkowo wysokiej elastyczności. Wynika to w dużej mierze ze struktury amorficzno-krystalicznej, gdzie obecne są „V-kształtne” ziarna. Ziarna o takim kształcie są charakterystyczne dla strefy T modeli wzrostu warstw i są często uważane za optymalne w przypadku powłok twardych i charakteryzujących się stosunkowo dużą odpornością na kruche pękanie. Należy jednak pamiętać, że powierzchnia warstw wytwarzanych metodą MSPLD jest bardziej chropowata w odróżnieniu od powłok osadzanych magnetronowo. Może to ograniczać potencjał aplikacyjny danych powłok w różnych zastosowaniach. Wyniki powyższych badań przedstawiono w publikacji [118]. Należy również zwrócić uwagę na to, że publikacje [110] oraz [118] były pionierskie w temacie powłok (W,Zr)B₂.

4.4. Powłoki (W,Ta)B₂ osadzone metodą rfMS oraz rozpylaniem magnetronowym impulsami wysokiej mocy HiPIMS

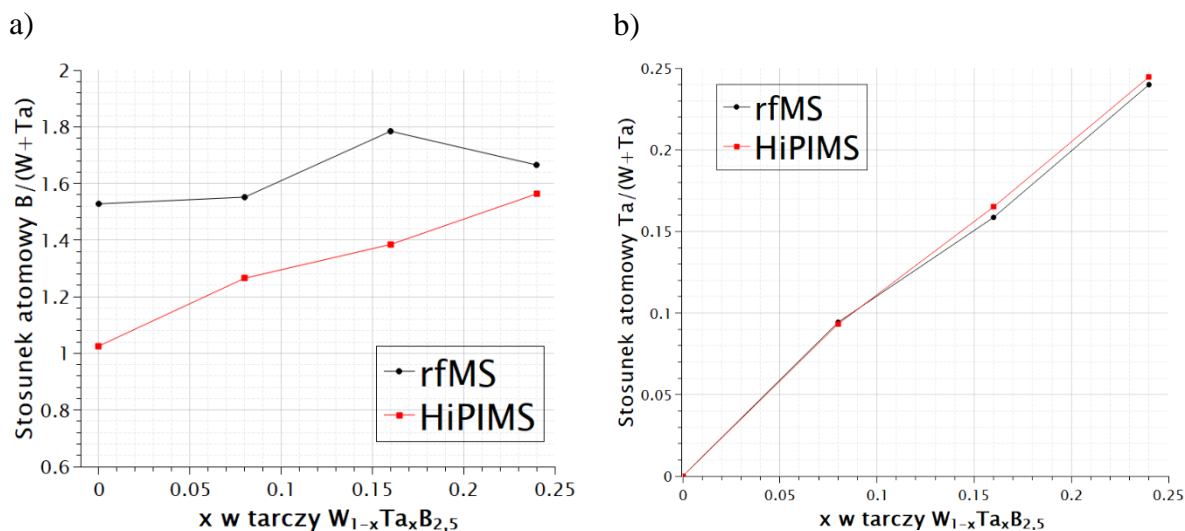
Kolejnymi powłokami opisywanymi w niniejszej pracy są powłoki (W,Ta)B₂. Pierwsze zostanie przedstawione porównanie powłok wytworzonych metodą rfMS i HiPIMS.

Przy pomocy mikrowagi kwarcowej dokonano oceny szybkości osadzania obu metod. Rezultaty te przedstawiono na Rysunek 42. W przypadku techniki rfMS zastosowano moc od 50 do 150 W uzyskując rosnącą szybkość osadzania od 5 do 16,8 nm/min. W przypadku metody HiPIMS zastosowano moc od 100 do 300 W uzyskując szybkość osadzania od 2,4 do 16,7 nm/min. Metoda rfMS cechuje się znacznie większą wydajnością osadzania od HiPIMS przy takiej samej mocy średniej użytej do rozpylania tarczy. Stosunkowo niska wydajność techniki HiPIMS jest często przywoływana w literaturze [37] [38] [81] [119]. Jak już wcześniej wspomniano mniejsza szybkość osadzania w przypadku HiPIMS jest w dużej mierze zależna od wysokiej jonizacji par materiału, w związku z czym zjonizowane cząstki mogą być z powrotem przyciągane przez tarczę-katodę (*back-attraction*) i nie uczestniczyć w tworzeniu powłoki [49]. Należy również zwrócić uwagę, że użyta w niniejszej pracy moc w przypadku metody rfMS nie przekraczała 150 W. Powyżej tej wartości była obserwowana wysoka niestabilność obłoku plazmowego, w tym nawet całkowite wygaszanie wyładowania. Jest to prawdopodobnie związane z dużym obciążeniem termicznym tarczy, w przypadku metody HiPIMS moc dostarczana w sposób impulsowy znacząco zmniejsza obciążenie termiczne przez co tarcza mniej się nagrzewa [59]. W przypadku małych magnetronów (podobnych jak zastosowanych w niniejszej pracy – 2-calowych) ma to duże znaczenie i pozwala osiągnąć podobne wydajności dla obu metod. Należy jednak zauważyć, że w skali przemysłowej, w przypadku używania dużo większych magnetronów, gdzie dużo łatwiej jest odprowadzać ciepło ten problem jest w praktyce niezauważalny [37].



Rysunek 42 Szybkość osadzania z tarczy W_{0,92}Ta_{0,08}B_{2,5} dla metod rfMS oraz HiPIMS. W przypadku osadzania HiPIMS zastosowano czas impulsu 20 μ s oraz częstotliwość 700 Hz

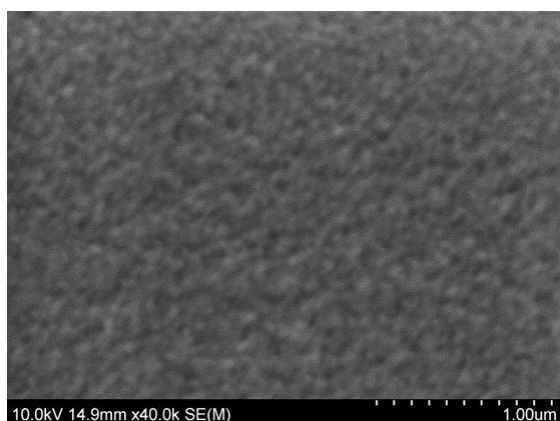
Analiza EDS powłok osadzonych z tarcz została przedstawiona na Rysunek 43. W przypadku zawartości boru (Rysunek 43a) możemy zaobserwować wyraźnie mniejszą jego ilość w powłokach wykonanych metodą HiPIMS. W obu metodach następuje rozpraszanie lekkiego boru na cięższych pierwiastkach. Dodatkowym mechanizmem zmniejszającym ilość boru w warstwach osadzanych metodą HiPIMS może być silniejsze bombardowanie podłoża przez większy strumień zjonizowanych cząstek. Może to prowadzić do *re-sputtering* i wybijanie już osadzonego materiału z warstwy – bor jest bardziej podatny na ten efekt, przez co jest go finalnie mniej [120]. Tantal oraz wolfram mają do siebie bardzo podobne masy atomowe, kolejno 180,9 oraz 183,8 u, przez co wzrost udziału tantalu prawdopodobnie nie powoduje wzrostu rozpraszania boru w obłoku plazmowym. Obserwowany stosunek $Ta/(W+Ta)$ (Rysunek 43b) jest w dużym stopniu zbliżony do zawartości tantalu w rozpylanej tarczy. W odróżnieniu od poprzednio badanych Ti oraz Zr tantal charakteryzuje się podobnymi właściwościami atomowymi, głównie wspomniana już wcześniej masa atomowa, do wolframu, przez co zachowuje się podobnie również w obłoku plazmowym. Podobnie dzieje się w przypadku rozpylania metodą HiPIMS, gdzie W i Ta mają zbliżone do siebie energie jonizacji, kolejno 7,98 oraz 7,89 eV. Dzięki temu ilość jonów tych pierwiastków jest proporcjonalna do ich zawartości w tarczach.



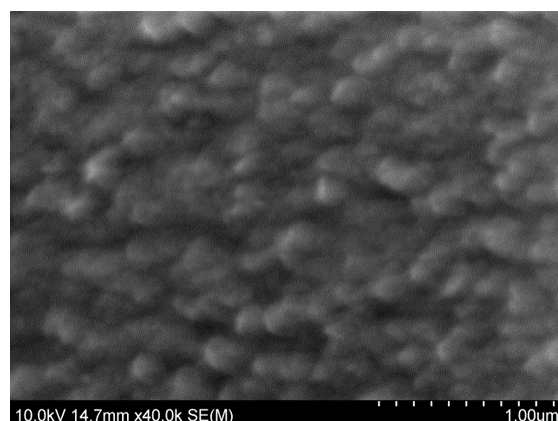
Rysunek 43 Stosunki atomowe a) $B/(W+Ta)$ oraz b) $Ta/(W+Ta)$ dla powłok osadzanych metodami rfMS oraz HiPIMS z tarcz $W_{1-x}Ta_xB_{2.5}$. W przypadku osadzania HiPIMS zastosowano moc 250 W, czas impulsu 20 μs oraz częstotliwość 700 Hz, w przypadku rfMS zastosowano moc 150 W. Powłoki osadzane w 500°C

Zdjęcia powierzchni oraz przekrojów warstw osadzonych metodą rfMS przedstawiono na Rysunek 44. Wykonane obserwacje pokazują, że warstwy bez dodatku tantalu charakteryzują się bardziej rozdrobnioną mikrostrukturą, co jest widoczne przede wszystkim na zdjęciach powierzchni przy dużym powiększeniu (Rysunek 44a,b). Zaobserwowane kolumny są relatywnie proste w przypadku powłoki bez dodatku tantalu (Rysunek 44c). Powłoki z tantalem mają zmienną mikrostrukturę i nie są tak jednorodne na całej grubości warstwy (Rysunek 44d).

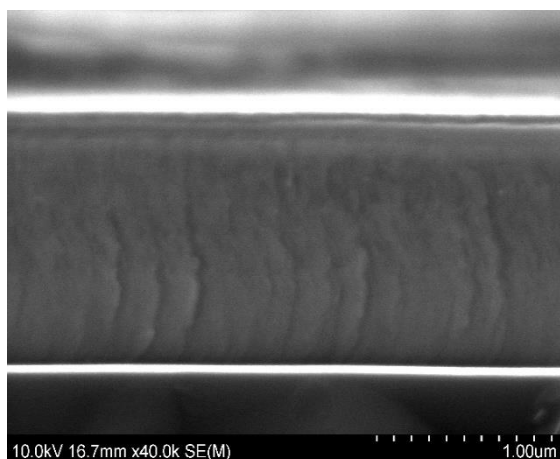
a)



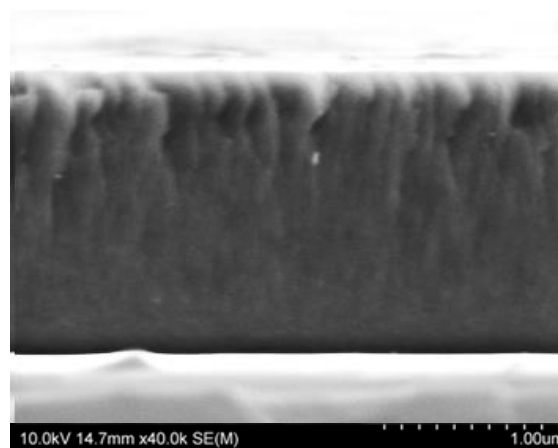
b)



c)

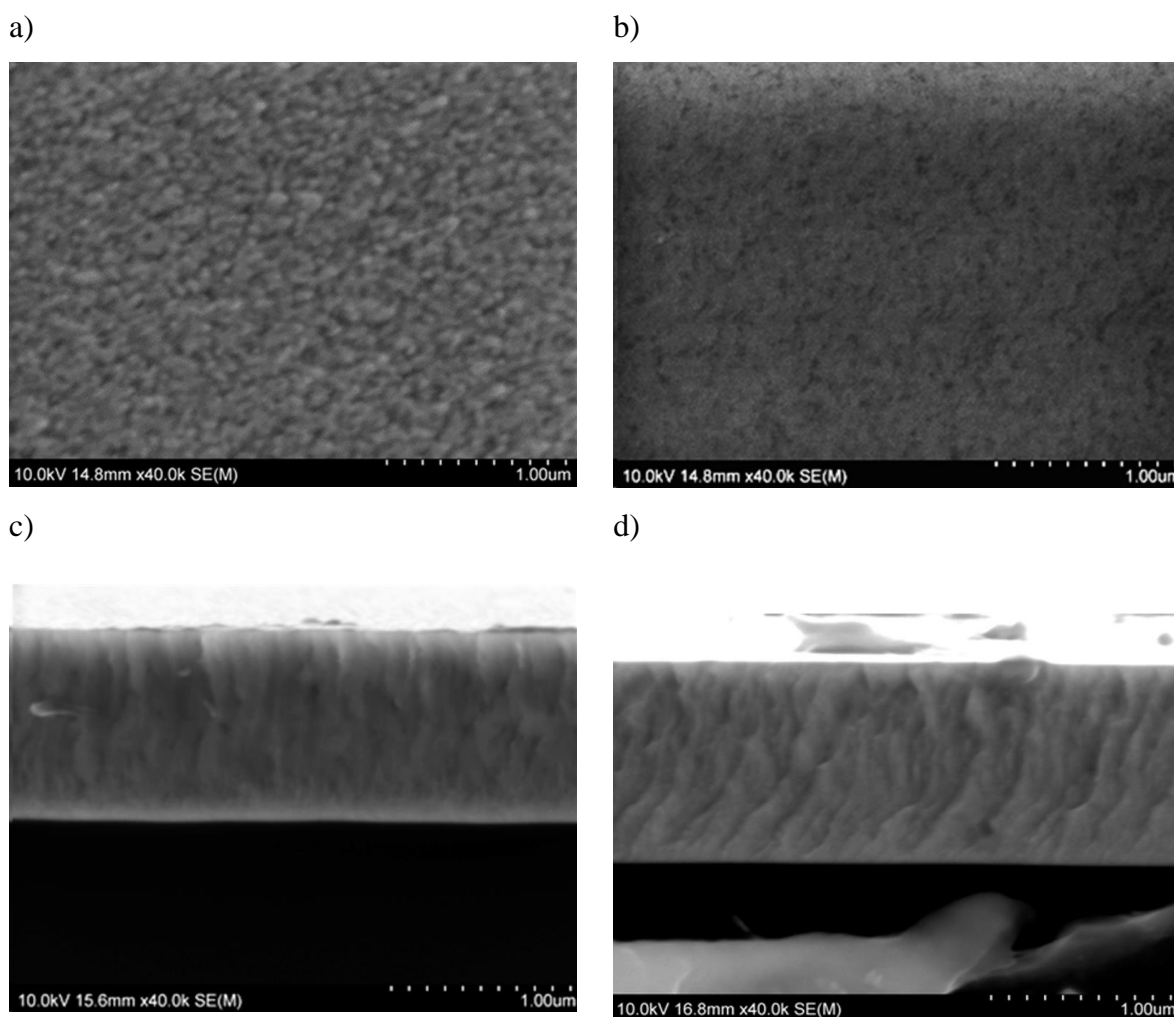


d)



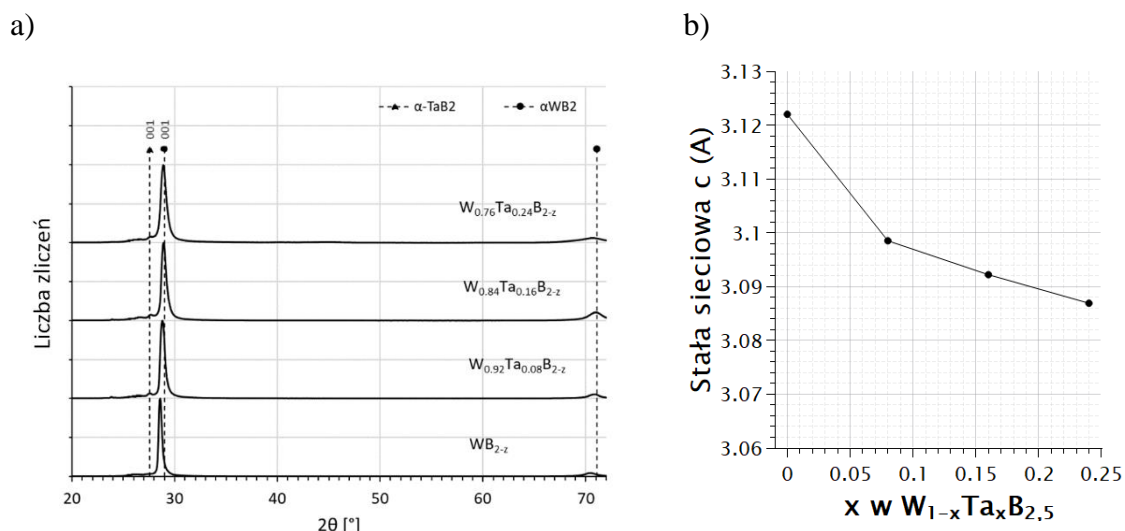
Rysunek 44 Zdjęcia SEM powierzchni oraz przekrojów powłok osadzonych bez dodatku tantalu (a,c) oraz z najwyższą zawartością tantalu przy pomocy metody rfMS, 150 W, 500°C

W odróżnieniu od warstw wykonanych metodą rfMS, dodatek tantalu w przypadku powłok HiPIMS powoduje, że powierzchnia jest mniej ziarnista (Rysunek 45ab). Dodatkowo, morfologia powierzchni może być także zależna od grubości powłok – powłoki HiPIMS (Rysunek 45c,d) są zauważalnie cieńsze od powłok rfMS (Rysunek 44c,d). W przypadku procesu HiPIMS zwiększona dyfuzja (powierzchniowa) powoduje, że defekty oraz pory są wypełniane przez osadzany materiał w większym stopniu niż w rfMS. Warstwy są gęstsze, ale również, częściowo w wyniku tego efektu, cieńsze. Oczywiście za główny powód niższej szybkości osadzania powłok HiPIMS jest uważane głównie efekt *back-attraction*, czyli przyciąganie jonów z powrotem do tarczy zamiast do podłoża. Zmierzona wartość chropowatości R_a powłok otrzymanych metodą rfMS oraz HiPIMS wyniosła w przybliżeniu 3 oraz 1 nm. Warstwy osadzone metodą HiPIMS cechują się wysoką gładkością, pomimo występowania kropel na powierzchni powstałych w wyniku wyładowań łukowych.



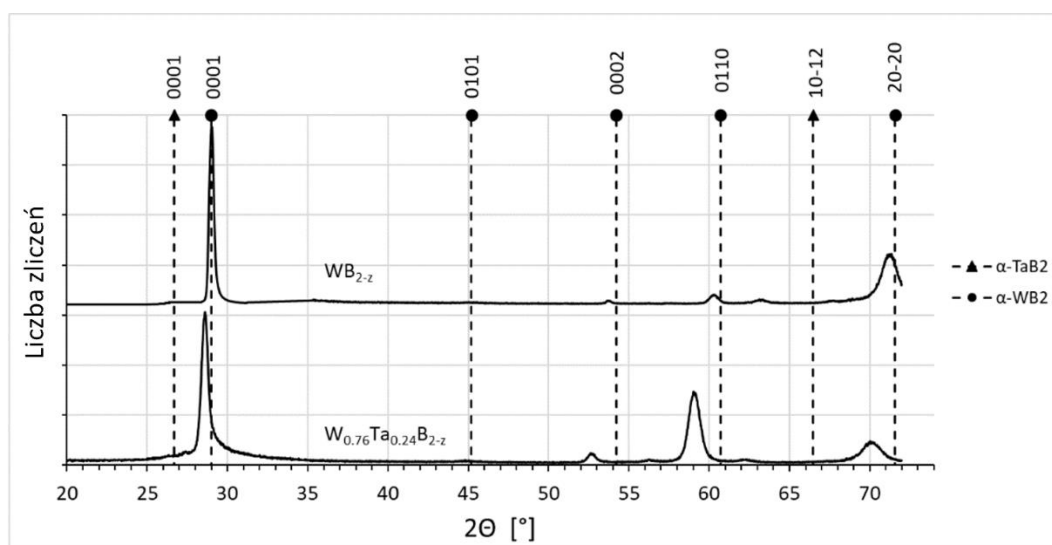
Rysunek 45 Zdjęcia SEM powierzchni oraz przekrojów powłok osadzonych bez dodatku tantalu (a,c) oraz z najwyższą zawartością tantalu przy pomocy metody HiPIMS, 250 W, 20 μ s, 700 Hz, 500°C

Przedstawiona na Rysunek 46 analiza XRD powłok osadzonych metodą rfMS, wykazała obecność fazy α -WB₂ (p6/mmm) oraz w przypadku warstw z dodatkiem tantalu także pików od fazy α -TaB₂ (p6/mmm). Należy zauważyć, że w odróżnieniu od powłok stopowanych tytanem (Rysunek 20) oraz cyrkonem (Rysunek 28), występuje tu przesunięcie pików w stronę wyższych kątów, a co za tym idzie zmniejszanie odległości międzypłaszczyznowych w danym materiale. Taki efekt jest w zgodzie z obliczeniami teoretycznymi przedstawionymi przez Moraesa i innych [121].



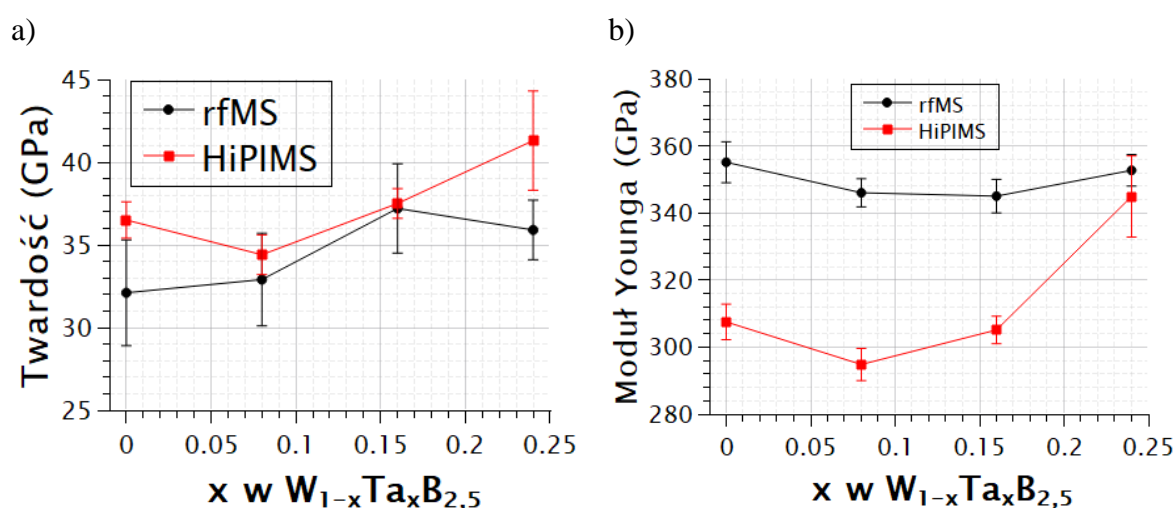
Rysunek 46 a) Dyfraktogramy powłok o różnych zawartościach Ta osadzone metodą rfMS stosując moc 150 W w temperaturze 500°C oraz b) stała sieciowa c dla fazy α -WB₂

Analiza XRD powłok (W,Ta)B₂, przedstawiona na Rysunek 47 pokazuje, że w tym przypadku obserwujemy dodatkowe linie dyfrakcyjne fazy α -WB₂. Oznacza to mniejszą teksturę krystaliczną badanych warstw w porównaniu do tych osadzanych metodą rfMS (Rysunek 46a). W tym przypadku obserwowane piki mają również mniejszą szerokość, co sugeruje większy rozmiar krystalitów. Średni rozmiar krystalitów, obliczony metodą Debye'a-Sherrera, wynosi średnio 77 oraz 62 nm, kolejno dla powłok HiPIMS oraz rfMS. Jest to związane z wyższą mobilnością ad-atomów (większą dyfuzją) w metodzie HiPIMS, przez co następuje rozrost ziaren [122].



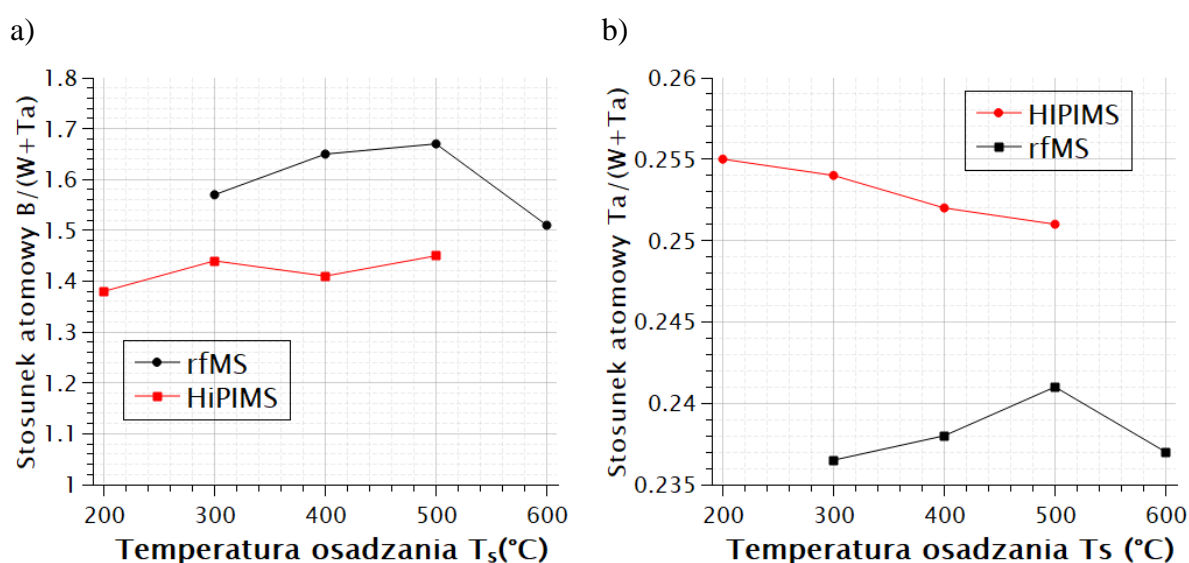
Rysunek 47 Dyfraktogramy powłok bez tantalum oraz z najwyższą zawartością tantalum osadzonych metodą HiPIMS, moc 250 W, czas impulsu 20 μ s, częstotliwość impulsów 700 Hz, temperatura 500°C

Rezultaty nanoindentacji dla powłok o składzie $W_{1-x}Ta_xB_{2,5}$ wykonanych metodą rfMS oraz HiPIMS przedstawiono na Rysunek 48. Powłoki osadzone metodą HiPIMS są twardsze od warstw rfMS. W przypadku metody rfMS dodatek tantalu powoduje wzrost twardości do momentu osiągnięcia 16% at. tantalu, gdzie twardość wynosi $37,2 \pm 2,7$ GPa. Natomiast, przy najwyższej zawartości obserwujemy spadek. Należy również zwrócić uwagę na stosunkowo duże błędy pomiarowe dla warstw wykonanych metodą rfMS. Może to wynikać z jakości powierzchni (Rysunek 44b) oraz występowania efektu „pop-in” w czasie indentacji i jest to zazwyczaj związane z kruchością materiału. W przypadku HiPIMS początkowy dodatek powoduje spadek twardości, następnie wraz z rosnącą zawartością tantalu zaobserwowano wzrost aż do uzyskania twardości $41,3 \pm 3$ GPa, co oznacza osiągnięcie supertwardości. W obu przypadkach generalnie rosnącą twardość wraz z zawartością tantalu należy wiązać z umocnieniem roztworowym. Powłoki HiPIMS są twardsze także z powodu mikrostruktury z występującymi ziarnami V-kształtnymi (Rysunek 45c,d) oraz z powodu mniejszej zawartości boru. W przypadku modułu Younga (Rysunek 48b) dla powłok osadzonych metodą rfMS obserwowane są dość niewielkie zmiany, a wartość tego parametru zawiera się w przedziale 345 do 355 GPa dla każdej z zawartości tantalu. Podobna zależność została przedstawiona przez Fugera i innych [10]. W przypadku powłok HiPIMS dla najwyższej zawartości Ta zaobserwowano nagły wzrost modułu Younga. Wartość H/E dla powłok rfMS zawiera się w zakresie 0,090-0,0107, zaś dla HiPIMS 0,117-0,123. Oznacza to, że powłoki osadzone metodą HiPIMS oprócz wyższej twardości charakteryzują się również prawdopodobnie wyższą odpornością na kruche pękanie.



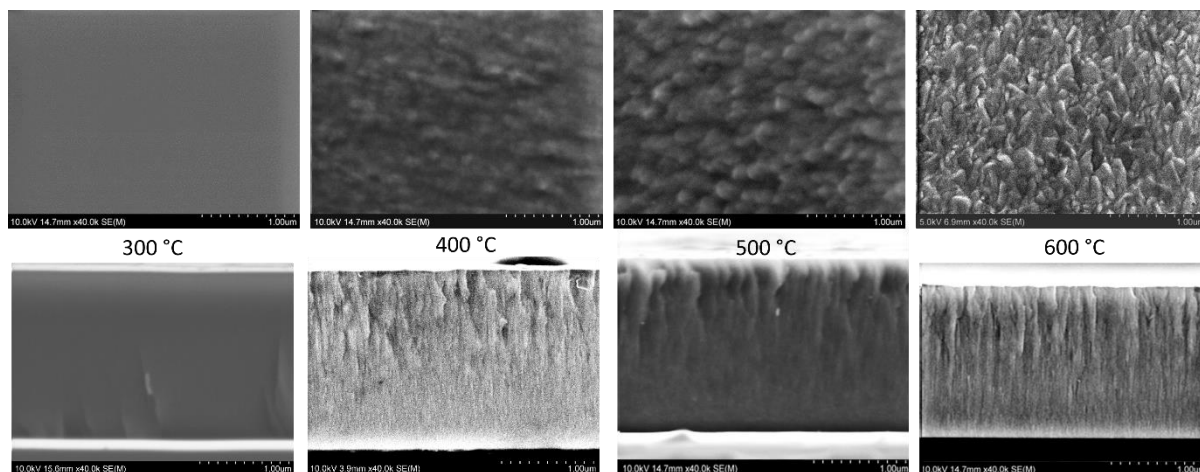
Rysunek 48 a) Twardość oraz b) moduł Younga dla powłok $(W,Ta)B_{2,5}$ osadzonych metodą rfMS (150 W) oraz HiPIMS (250 W, 700 Hz, 20 μ s) w temperaturze 500°C

W dalszym etapie porównano wpływ temperatury osadzania na mikrostrukturę oraz właściwości powłok osadzanych metodą rfMS oraz HiPIMS. Do tego porównania wykorzystano tarcze o składzie $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$. Analizy EDS powłok osadzonych przy różnych temperaturach przedstawiono na Rysunek 49. Podobnie jak dla powłok osadzonych z różną zawartością tantalu (Rysunek 43a), w przypadku zależności od temperatury stosunek $B/(W+Ta)$ dla metody HiPIMS (1,39-1,44) również jest mniejszy niż dla metody rfMS (1,51-1,66). Biorąc pod uwagę dokładność metody EDS w analizie liściowej pierwiastków lekkich można uznać, że stosunek $B/(W+Ta)$ nie zależy od temperatury. W przypadku pomiaru $Ta/(W+Ta)$ różnice dla poszczególnych temperatur również są zbyt małe, żeby uznać je za istotne.

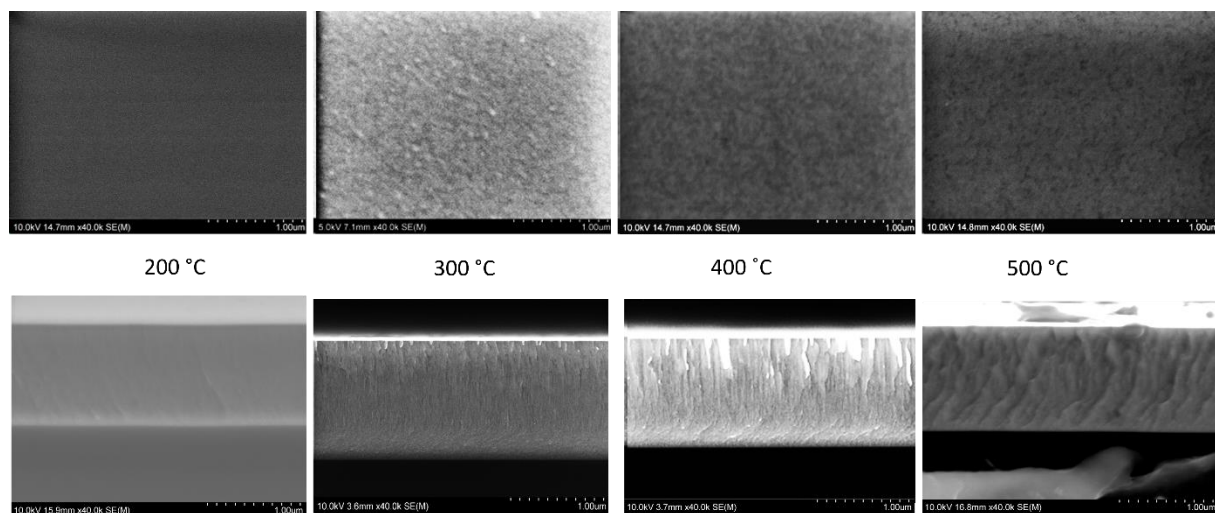


Rysunek 49 Stosunki atomowe a) $B/(W+Ta)$ oraz b) $Ta/(W+Ta)$ dla powłok osadzonych metodą rfMS (150 W) oraz HiPIMS (250 W, 700 Hz, 20 μ s) z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ przy różnych temperaturach osadzania

Powierzchnie oraz przekroje powłok wykonanych metodą rfMS lub HiPIMS osadzonych w różnych temperaturach przedstawiono kolejno na Rysunek 50 i Rysunek 51. Powierzchnia uzyskana wygląda na bardziej chropowatą w przypadku powłok osadzanych metodą rfMS. Obserwacje przekrojów pokazują, że struktura krystaliczna danych powłok jest osiągana w temperaturze 400 oraz 300°C, kolejno dla powłok rfMS oraz HiPIMS. Powłoki rfMS (Rysunek 50) osadzone w temperaturach $\geq 400^\circ\text{C}$ mają strukturę kolumnową o stosunkowo prostych ziarnach. Powłoki HiPIMS (Rysunek 51) osadzone w temperaturach $\geq 300^\circ\text{C}$ cechują się bardziej mikrostrukturą o mniejszej ilości porów oraz ziarnach o kształcie zbliżającym się do ziaren V-kształtnych. Oznacza to, że mikrostruktura powłok rfMS jest charakterystyczna dla strefy 1 modeli wzrostu warstw, zaś te osadzone metodą HiPIMS należą do strefy T, która jest uważana za optymalną dla materiałów mających się cechować wysoką twardością przy jednocześnie stosunkowo wysokiej odporności na kruche pękanie.

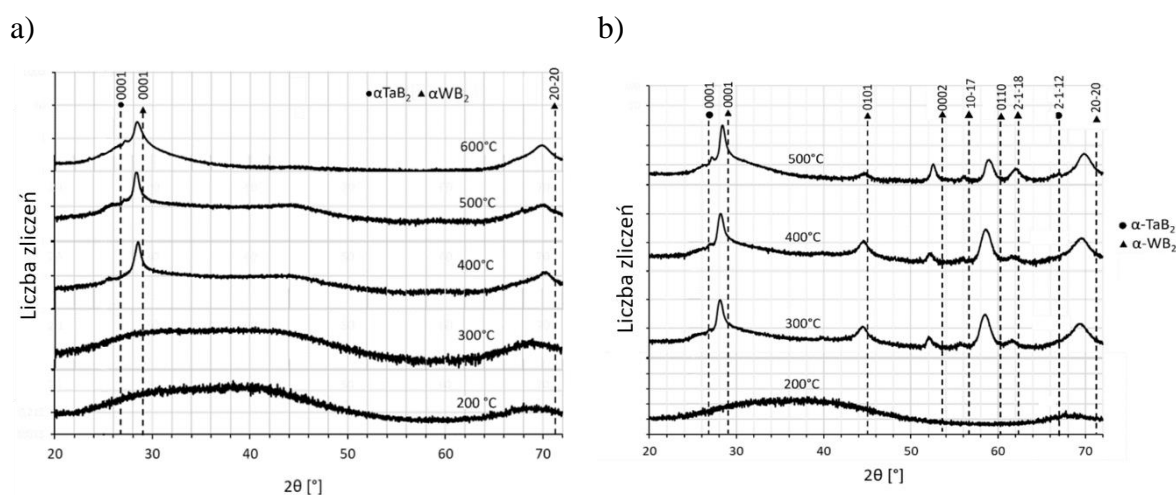


Rysunek 50 Powierzchnia (górny rząd) oraz przekroje (dolny rząd) powłok osadzonych z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą rfMS (150 W) z różnymi temperaturami



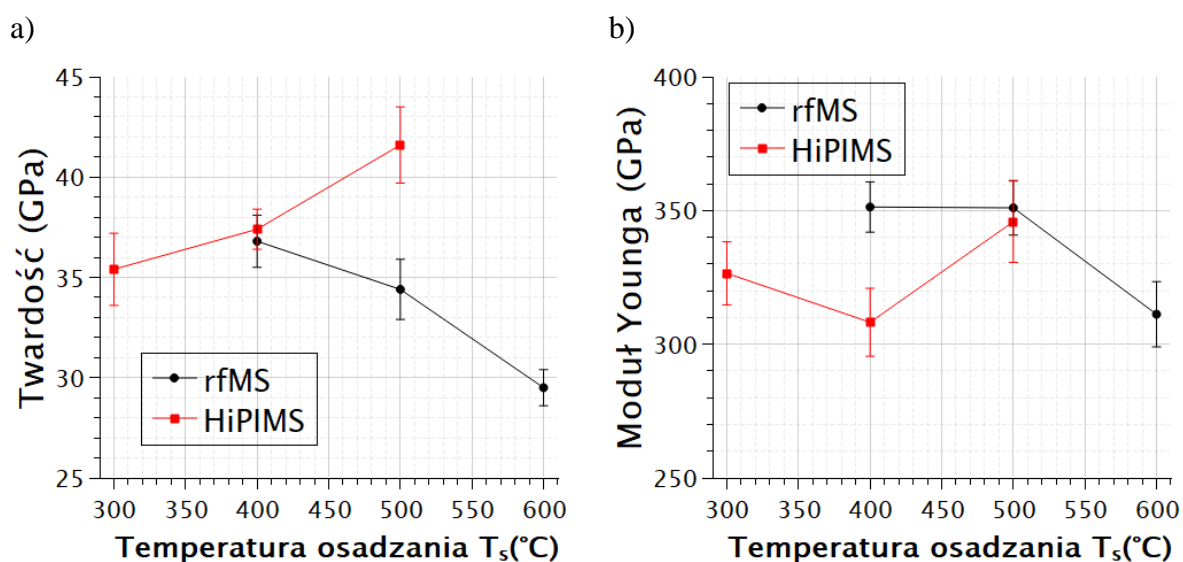
Rysunek 51 Powierzchnia (górny rząd) oraz przekroje (dolny rząd) powłok osadzonych z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS (250 W, 700 Hz, 20 μ s) z różnymi temperaturami

Wyniki badań XRD dla powłok osadzonych w różnych temperaturach metodami rfMS oraz HiPIMS przedstawiono na Rysunek 52. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze obserwacje na mikroskopie elektronowym. Powłoki rfMS osadzone w temperaturze $\leq 300^\circ\text{C}$ są amorficzne. Przy podniesieniu temperatury zaobserwowano pojedyncze linie dyfrakcyjne od faz $\alpha\text{-WB}_2$ (p6/mmm) oraz $\alpha\text{-TaB}_2$ (p6/mmm). Nadal jednak jest obserwowane halo fazy amorficznej ($25\text{--}50^\circ$). Powłoki HiPIMS są krystaliczne już od 300°C . Można również zaobserwować zwiększanie intensywności pików pochodzącego od fazy $\alpha\text{-TaB}_2$ wraz z temperaturą. Niższa temperatura powoduje niższą dyfuzję atomów w materiale, w związku z czym roztwór WB_2 jest przesycony tantalumem w niższych temperaturach. Wyższa temperatura aktywuje procesy dyfuzyjne i powoduje powstawanie bardziej równowagowych roztworów. Krystaliczne powłoki HiPIMS posiadają sygnały pochodzące od większej ilości płaszczyzn krystalograficznych. Oznacza to mniejszą teksturę krystalograficzną niż w przypadku powłok rfMS



Rysunek 52 Dyfraktogramy powłok osadzonych w różnych temperaturach metodą a)rfMS (150 W) oraz b)HiPIMS (250 W, 700 Hz, 20 μs), oś y w skali logarytmicznej

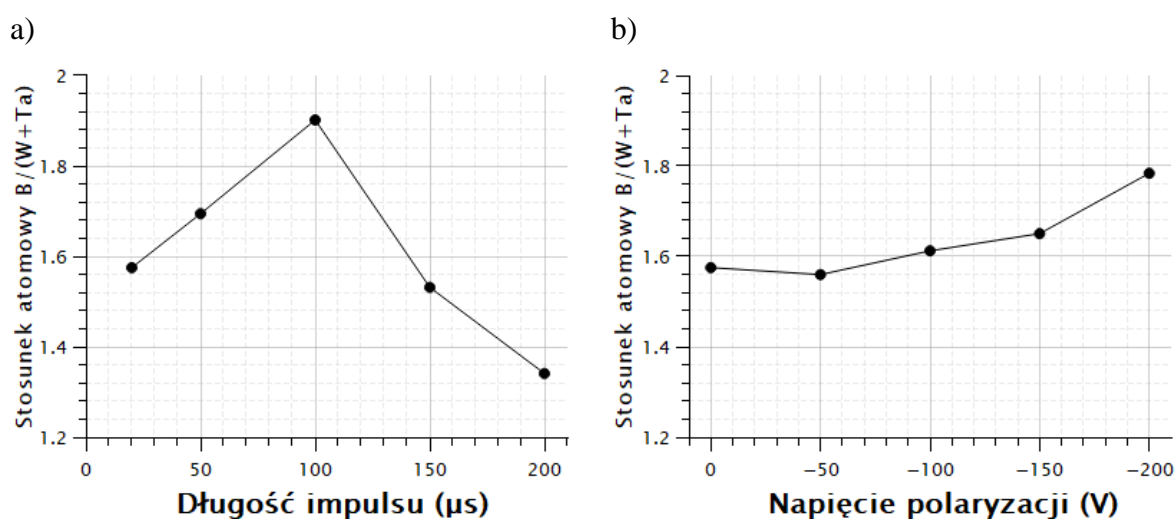
Wyniki uzyskane przy pomocy nanoindentacji przedstawiono na Rysunek 53. W przypadku powłok rfMS zwiększanie temperatury osadzania spowodowało spadek twardości uzyskiwanych warstw z $36,8 \pm 1,3$ do $29,5 \pm 0,9$ GPa. Spadek ten może być spowodowany wydzielaniem się fazy TaB_2 , która jest miększa niż WB_2 . W przypadku HiPIMS następuję wzrost twardości wraz z temperaturą osadzania z $35,4 \pm 1,8$ do $41,6 \pm 1,9$ GPa. Może to być efekt anihilacji defektów punktów obserwowany w przypadku materiałów $(Zr,Ta)B_2$ [123]. Powłoki HiPIMS charakteryzowały się również niższym modułem Younga dla danych temperatur. Współczynnik H/E zawierał się w przedziale od 0,095 do 0,104 oraz od 0,108 do 0,121, kolejno dla powłok rfMS oraz HiPIMS. Oznacza to, że powłoki HiPIMS są bardziej odporne na kruche pękanie oraz twardsze od powłok uzyskanych metodą rfMS.



Rysunek 53 a) Twardość oraz b) moduł Younga powłok rfMS (150 W) oraz HiPIMS (250 W, 700 Hz, 20 μ s) osadzanych z różnymi temperaturami

Kolejnym badanym aspektem był wpływ parametrów metody HiPIMS na mikrostrukturę oraz właściwości badanych powłok. Analizowano wpływ długości impulsu oraz wielkości napięcia polaryzacji podłoża. W tym przypadku do rozpylania ponownie użyto tarczy o składzie $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$.

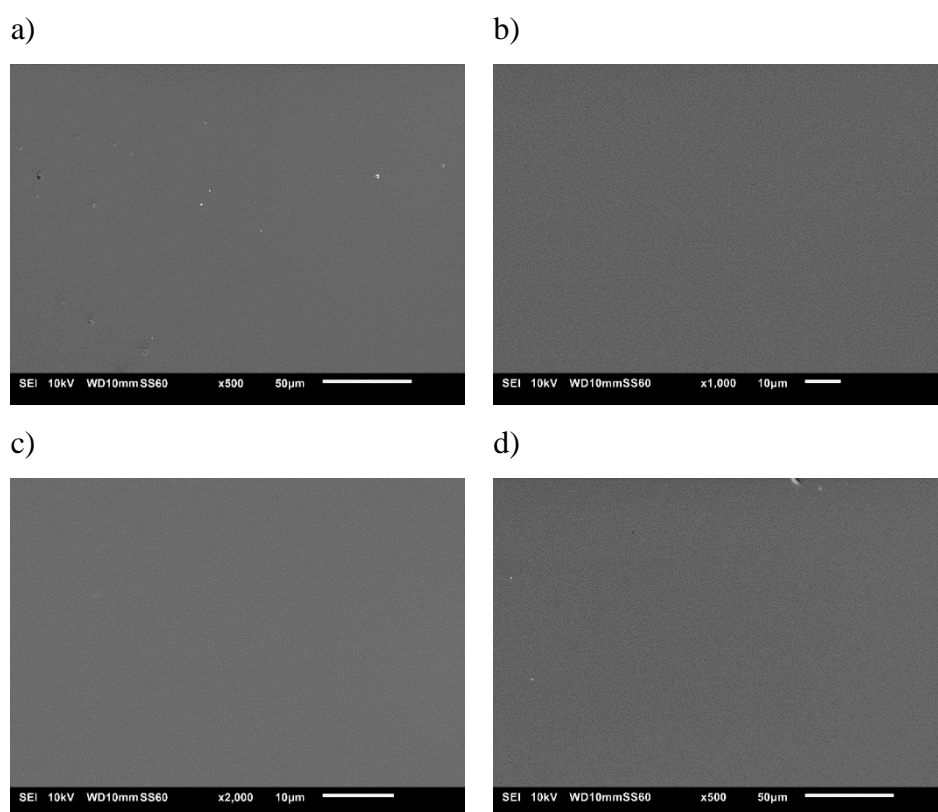
Pierwszym badaniem w tym przypadku była analiza EDS badanych powłok przedstawiona na Rysunek 54. Prezentowane rezultaty pokazują znaczny wpływ długości impulsu na zawartość boru w otrzymywanych warstwach. Pomiędzy 20 a 100 μs następuje wzrost stosunku atomowego $B/(W+Ta)$ od 1,57 do 1,90. Następnie następuje spadek, gdzie dla 200 μs stosunek ten osiąga wartość 1,34. W przypadku polaryzacji podłoża praktycznie cały czas następuje wzrost stosunku atomowego $B/(W+Ta)$, który ostatecznie osiąga wartość 1,78. Mimo znacznej niedokładności metody EDS do analizy zawartości lekkich pierwiastków, tak duże różnice powodują, że wyniki te można uznać za istotne. Podobne zależności zostały uzyskane w przypadku osadzania TiB_2 [124], gdzie wzrost czasu impulsu do 80 μs również powodował wzrost zawartości boru a następnie jego spadek powyżej danej wartości długości impulsu. Tłumaczone jest to tym, że wraz z rosnącym czasem impulsu spada intensywność jonizacji $B \rightarrow B^+$. W związku z tym, że neutralne atomy nie mogą być z powrotem cofnięte do rozpylanej tarczy (*back-attraction*), więcej boru dociera do podłoża. Z kolei spadek zawartości boru po przekroczeniu pewnej wartości długości impulsu wynika ze skokowego wzrostu strumienia jonów argonu. Wzrost ten jest obserwowany w szeregu publikacji [37] [53] [81] [122] [124], gdzie następuje zmiana charakteru plazmy z metalicznej (w tym przypadku borowej) na argonową.



Rysunek 54 Stosunek atomowy $B/(W+Ta)$ dla powłoki osadzonej z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ przy pomocy metody HiPIMS (250 W, 700 Hz, 400°C) z a) różnym czasem impulsu (bez polaryzacji podłoża) oraz b) różnym napięciem polaryzacji podłoża (czas impulsu 20 μs)

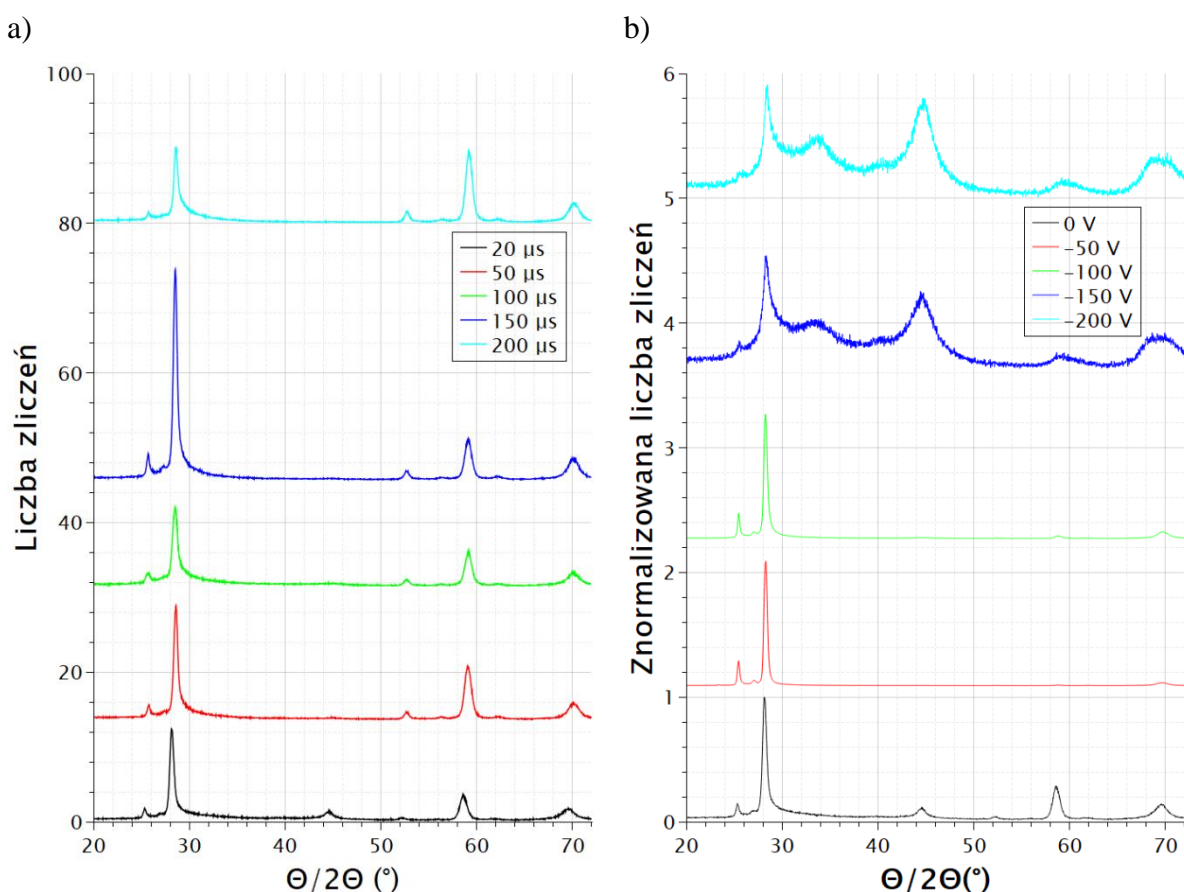
Duża ilość jonów Ar^+ może prowadzić przez to do *re-sputtering*u, na który bardziej podatne są lekkie pierwiastki, w związku z tym dochodzi do spadku zawartości boru. W przypadku zmiany napięcia polaryzacji podłoża generalnie rosnąca zawartość boru związana jest z przyciąganiem jonów boru do podłoża. Poprzednie prace prowadzone w naszym laboratorium wykazały rozpraszanie lekkiego boru na cięższym wolfranie [27] [125]. Można więc założyć, że rozproszone jony B^+ , powstające w metodzie HiPIMS, mogą być w dużym stopniu przyciągnięte do ujemnie spolaryzowanego podłoża. W przypadku stosunku atomowego $\text{Ta}/(\text{W}+\text{Ta})$ w każdym przypadku danych powłok był on w przybliżeniu równy 0,24. Jak już wcześniej wspomniano wynika to z podobieństw tantalu do wolframu pod względem między innymi promienia atomowego, energii jonizacji oraz masy atomowej. W związku z tym ich zachowanie w plazmie również jest podobne.

Wybrane zdjęcia powierzchni, wykonane przy pomocy mikroskopii SEM, osadzonych powłok zostały przedstawiono na Rysunek 55. Jak widać powierzchnię można uznać za gładką z losowo umiejscowionymi kroplami i małymi kawałkami materiału. Te elementy są efektem występowania łuków [87] i zlokalizowanego wyrzutu materiału z tarczy w czasie osadzania metodą HiPIMS. Należy jednak zaznaczyć, że jest to, mimo wszystko, stosunkowo rzadkie zjawisko i można je ograniczać poprzez optymalizację parametrów rozpylania [89] [90] lub poprzez elektroniczne wygaszanie łuków w nowoczesnych zasilaczach [37].



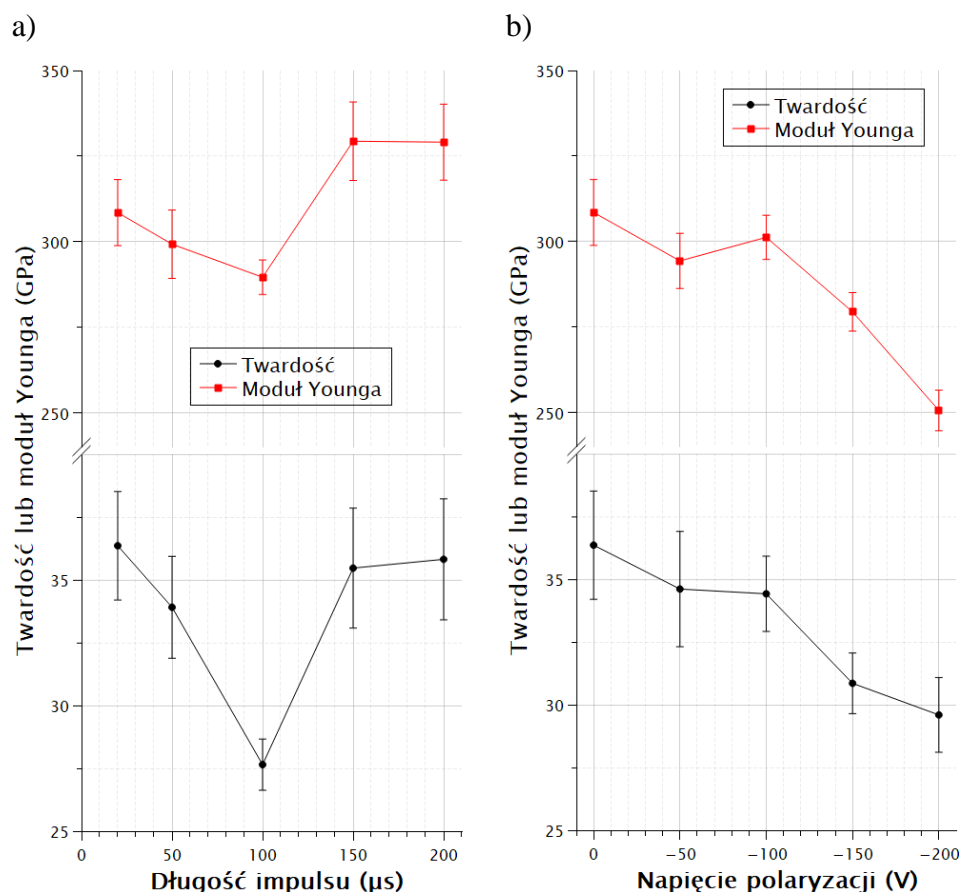
Rysunek 55 Zdjęcia powierzchni SEM wybranych powłok osadzonych z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS (250 W, 700Hz, 400°C) przy różnych parametrach a) 20 µs, b) 100 µs, c) -50 V, d) -200 V

Wyniki badania XRD powłok (W,Ta)B₂ osadzonych z różnym czasem impulsu oraz napięciem polaryzacją podłoża przedstawiono na Rysunek 56. Rezultaty pokazują, że długość impulsu nie ma wpływu na krystaliczność badanych powłok. Zidentyfikowane fazy to α -WB₂ (p6/mmm), ω -WB₂ (p63/mmc) oraz niewielki pojedynczy pik od fazy α -TaB₂ (p6/mmm). Znacznie większy wpływ na krystaliczność można zaobserwować w przypadku powłok osadzonych z różnym napięciem polaryzacji. W przypadku powłok osadzonych z napięciem polaryzacji -50 oraz -100 V zaobserwowano tylko piki dla płaszczyzn (001) dla faz typu α oraz (004) ω -WB₂. Następnie wraz z rosnącym napięciem można zaobserwować amorficzne halo dla osadzonych warstw. Jest to prawdopodobnie efekt silnego bombardowania jonami przyciąganymi coraz większym napięciem polaryzacji, co zostało również zauważone w innych publikacjach [126] [127]



Rysunek 56 Dyfraktogramy XRD powłok osadzonych z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS (250 W, 700 Hz, 400°C) z
a) różnym czasem impulsu (bez polaryzacji podłoża) oraz b) z różnym napięciem polaryzacji podłoża (20 μ s).

Wyniki nanoindentacji powłok osadzonych metodą HiPIMS z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ przy różnych czasach impulsu oraz napięciu polaryzacji zostały przedstawione na Rysunek 57. Twardość powłoki osadzonej z długością impulsu 20 μs wyniosła $36,4 \pm 2,1$ GPa, a następnie następował spadek do $27,7 \pm 1,0$ GPa dla długości impulsu równej 100 μs . Dalej obserwowano wzrost do wartości $35,8 \pm 2,4$ GPa dla 200 μs . W przypadku modułu Younga również obserwowano podobną charakterystykę $308,5 \pm 9,6 \rightarrow 289,6 \pm 5,0 \rightarrow 329,1 \pm 11,1$ GPa. Należy zaobserwować, że zależność twardości oraz modułu Younga są wysoce skorelowane ze stosunkiem atomowym B/(W+Ta) (Rysunek 54a) w analizowanych powłokach. Zaobserwowano tutaj odwrotną zależność twardości oraz modułu Younga do zawartości boru. Takie zachowanie jest w zgodzie z obliczeniami DFT przedstawionymi przez Fugera i innych [92]. Dla dwuborku wolframu WB_2 , który krystalizuje w strukturę $p6/mmm$ (typ α), zwiększanie zawartości boru powoduje spadek twardości oraz modułu Younga. Takie zachowanie jest prawdopodobnie spowodowane blokowaniem ruchu dyslokacji na defektach punktowych (umocnienie wakansami) [108]. W przypadku borków efekt ten został również zaobserwowany w dwuborku tantalu TaB_2 [109]. Powłoki osadzone z różnym napięciem polaryzacji charakteryzowały się stosunkowo niewielkimi zmianami twardości oraz modułu Younga do osiągnięcia -100 V. Następnie następował spadek twardości do $29,6 \pm 1,5$ GPa oraz modułu Younga $250,6 \pm 5,9$ GPa. W tym przypadku kluczową rolę prawdopodobnie pełni uzyskanie struktury amorficzno-krystalicznej, której sygnał zaobserwowano przy napięciach polaryzacji -150 oraz -200 V (Rysunek 56b).



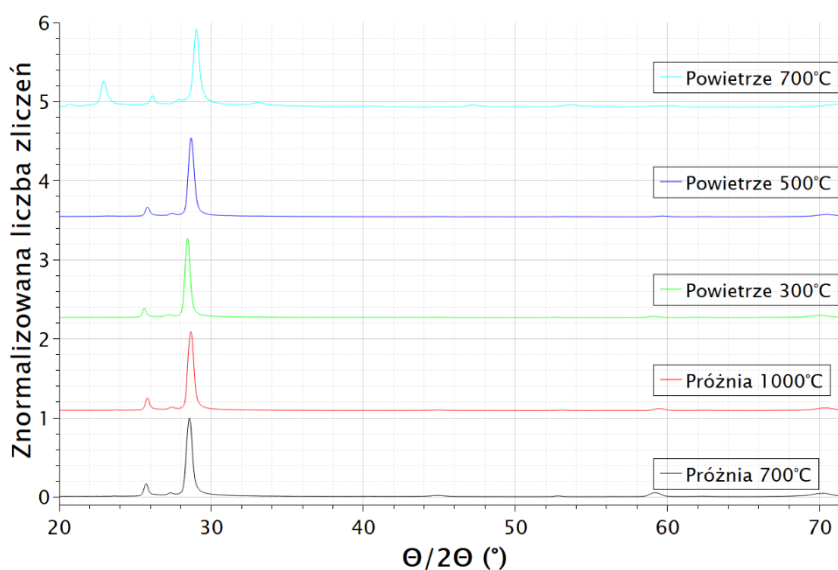
Rysunek 57 Twardość oraz moduł Younga powłok osadzonych z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS (700 Hz, 20 μs , 400°C) przy różnych a) długościach impulsu (bez polaryzacji) oraz b) napięciach polaryzacji podłoża (20 μs).

W Tabeli 10 przedstawiono parametry H/E oraz W_e danych powłok. Jak już wcześniej wspomniano, według Musila [104], parametr $H/E > 0,1$ oraz $W_e > 0,6$ zazwyczaj oznacza, że materiał charakteryzuje się wysoką odpornością na kruche pękanie. W przypadku prezentowanych powłok praktycznie wszystkie powłoki spełniały te kryteria. Najmniejszą wartością parametrów $H/E = 0,096$ oraz $W_e = 0,54$, przy jednocześnie najmniejszej twardości wynoszącej $27,7 \pm 1,0$ GPa, charakteryzowały się warstwy osadzone z czasem impulsu 100 μs . Należy też zwrócić uwagę, że wszystkie powłoki, które można ocenić jako odporne na kruche pękanie według przedstawionych kryteriów charakteryzowały się również wysoką twardością (co najmniej ≈ 30 GPa).

Tabela 10 Parametr H/E oraz W_e dla powłok osadzonych z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS (250 W, 700Hz, 400°C) przy różnych czasach impulsu oraz napięciach polaryzacji

Czas impulsu (μ s)	H/E	W_e	Napięcie polaryzacji (V)	H/E	W_e
20	0,118	0,62	0	0,118	0,62
50	0,113	0,62	-50	0,118	0,63
100	0,096	0,54	-100	0,114	0,63
150	0,108	0,59	-150	0,110	0,63
200	0,109	0,59	-200	0,118	0,61

Badania stabilności termicznej oraz odporności na utlenianie przeprowadzono na powłoce osadzonej z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS (250 W, 700 Hz, 20 μ s, 400°C, bez polaryzacji). Próbki wygrzewane na powietrzu w 700°C oraz w próżni w 1000°C cechowały zmiany widoczne gołym okiem. Próbka poddana wygrzewaniu w atmosferze utleniającej miała inną barwę oraz miała spękaną powierzchnię, natomiast próbka poddana wygrzewaniu w próżni miała tylko spękaną powierzchnię. Pomimo widocznych zmian nadal udało się uzyskać sygnał XRD od tych próbek. Dyfraktogramy XRD przedstawiono na Rysunek 58. W przypadku powłok wygrzewanych w próżni nie zaobserwowano wpływu na skład fazowy lub strukturę krystaliczną w porównaniu do powłok niewygrzewanych (Rysunek 56a).



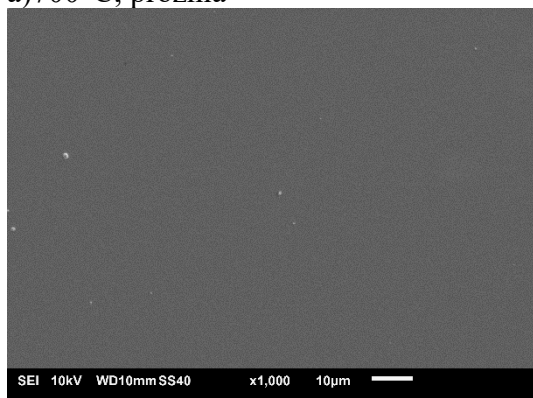
Rysunek 58 Dyfraktogramy powłok osadzonych z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS (700 Hz, 20 μ s, 400°C, bez polaryzacji) poddanych różnemu rodzajowi wygrzewania

W przypadku wygrzewania na powietrzu, bez atmosfery ochronnej zmiany zaczęły być widoczne dopiero po wygrzewaniu w temperaturze 700°C. Zauważono przesunięcia w stronę mniejszych odległości międzypłaszczyznowych. Co może być prawdopodobnie wyjaśnione dyfuzją boru poza strukturę WB₂. Dodatkowe piki obecne w widmie analizowanej próbki wygrzewanej na powietrzu w 700°C zostały zidentyfikowane jako tlenek wolframu WO₃ oraz tlenek boru B₂O₃. Dane wyniki pokazują stabilność termiczną w próżni do temperatury co najmniej 1000°C (ograniczenie wykorzystanego sprzętu). Badania przedstawione przez Moraesa i innych [121] pokazują, że powłoki (W,Ta)B₂ mogą być stabilne w jeszcze wyższych temperaturach. W przypadku wygrzewania w powietrzu, przedstawione powłoki cechują się odpornością na utlenianie w temperaturze co najmniej 500°C. Dodatkowo, obserwowana w temperaturze 700°C faza tlenku boru również może mieć pozytywny wpływ na właściwości funkcjonalne danych powłok. Według literatury, w temperaturze 650°C, współczynnik tarcia B₂O₃ jest bliski wartości 0,1 [128]. W związku z tym można sądzić, że przedstawione powłoki mogą potencjalnie się charakteryzować niskim stopniem zużycia, nawet w podwyższonych temperaturach.

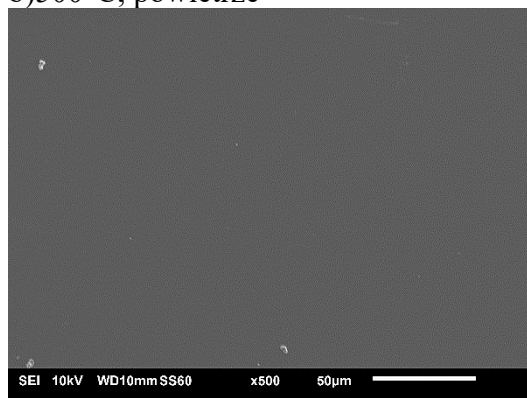
Wybrane zdjęcia SEM powłok po wygrzewaniu przedstawiono na Rysunek 59. Powłoki poddane wygrzewaniu na powietrzu w 300, 500°C oraz w próżni w 700°C pokazują brak znaczących zmian topografii powierzchni w porównaniu do powłok niepoddanych wygrzewaniu (Rysunek 55). Powłoka wygrzewana próżniowo w 1000°C (Rysunek 59c) częściowo delaminowała. Przybliżenie miejsca, w którym powłoka nie odpadła (Rysunek 59e) pokazuje brak zmian pomiędzy powłoką niewygrzewaną a wygrzewaną w próżni w 1000°C. Badania EDS w tych miejscach również nie pokazały zmian składu chemicznego. Biorąc pod uwagę powyższe analizy oraz badania XRD (Rysunek 58) można stwierdzić, że dwuborek wolframu stopowany tantalum jest termicznie stabilny w 1000°C. Delaminacja powłoki nastąpiła prawdopodobnie w wyniku niedopasowania współczynnika rozszerzalności termicznej krzemu ($2,6-3,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) oraz dwuborku wolframu ($6,0-9,4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Zdjęcie przedstawione na Rysunek 59d pokazuje istotne zmiany po utlenianiu w 700°C. Powierzchnia jest mocno spękana, a niektóre fragmenty powłoki odpadły i uległy wygięciu (Rysunek 59f) w wyniku naprężeń wywołanych niedopasowaniem współczynnika rozszerzalności termicznej. Widoczna jest także duża ilość zabrudzeń powierzchni, które prawdopodobnie są tlenkami. Analiza składu chemicznego punktów przedstawionych na Rysunek 59g pokazuje, że punkty 001 oraz 004 składają się z boru oraz tlenu i zawierają kolejno 34,32 oraz 65,68 % atomowych. Analiza przeprowadzona w punktach 002, 003 oraz 005 pokazuje skład zawierający tlen oraz

wolfram, kolejno 77,05 oraz 22,95 % atomowych. Biorąc pod uwagę wyniki XRD dla powłoki wygrzewanej na powietrzu w 700°C (Rysunek 58) oraz rezultaty analizy EDS możemy potwierdzić obecność tlenków B_2O_3 oraz WO_3 . Tlenek boru uformował się w charakterystyczny kształt piramidy schodkowej na powierzchni, zaś tlenek wolframu uformował warstwę odpowiadającą powierzchni powłoki. Dane wyniki w połączeniu z badaniami XRD (Rysunek 58) pokazują, że $(W,Ta)B_2$ jest wysoce odporny na utlenianie w temperaturze co najmniej 500°C. Podobne wyniki uzyskano przez Fugera i innych [129] dla powłok osadzonych metodą dcMS, gdzie wykazano pozytywny wpływ tantalu na odporność na utlenianie dwuborku wolframu.

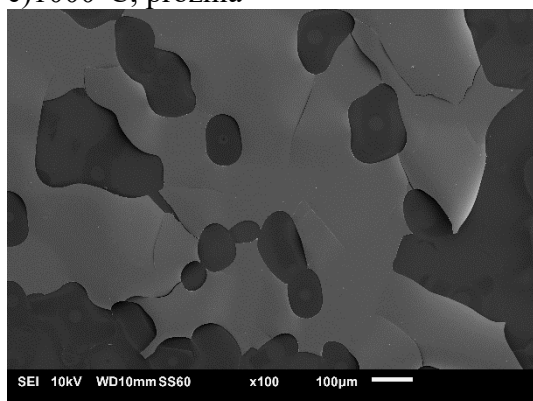
a) 700°C, próżnia



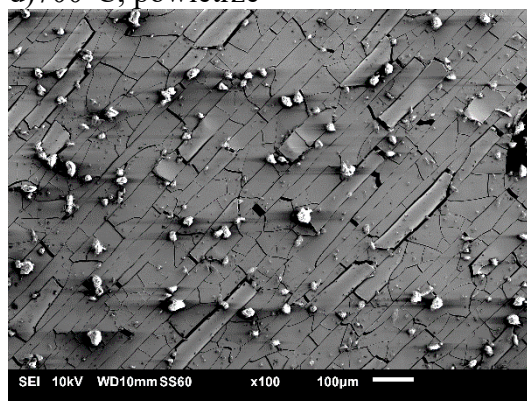
b) 500°C, powietrze



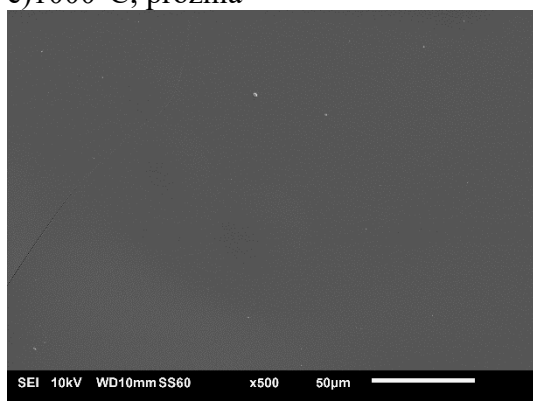
c) 1000°C, próżnia



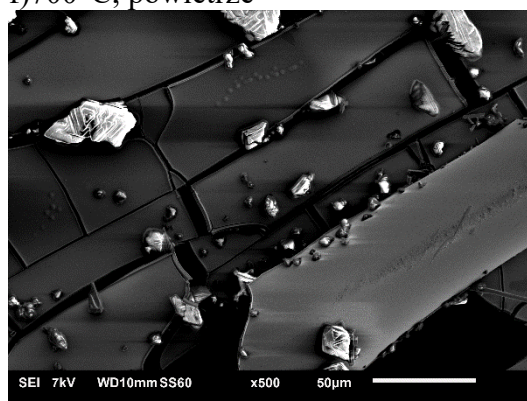
d) 700°C, powietrze



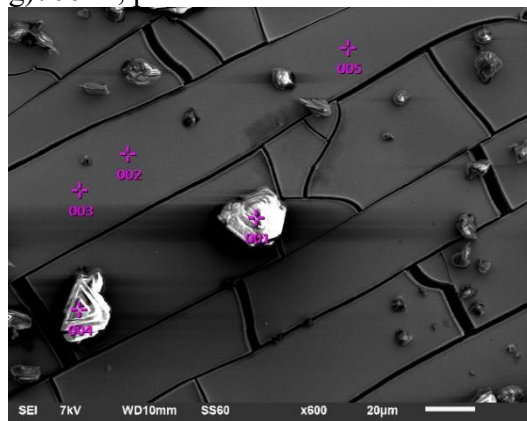
e) 1000°C, próżnia



f) 700°C, powietrze



g) 700°C, powietrze



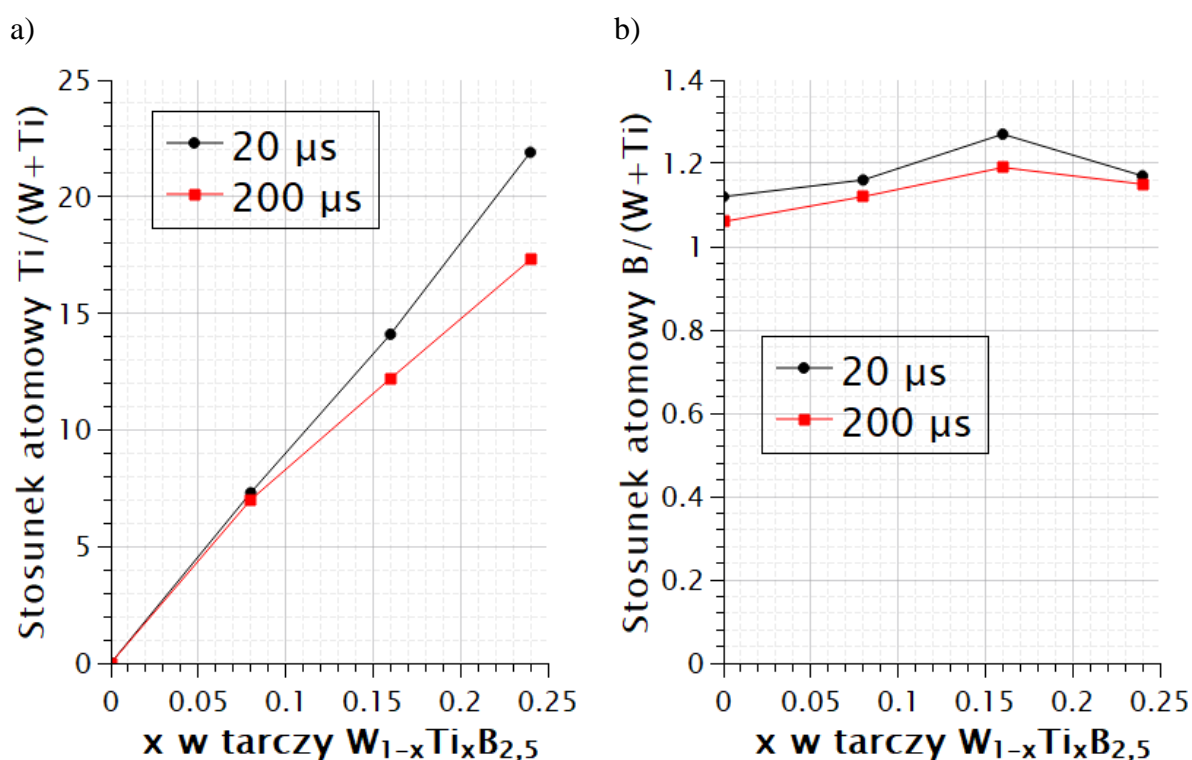
Rysunek 59 Zdjęcia SEM powłok osadzonych z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS (700 Hz, 20 μ s, 400°C, bez polaryzacji) poddanych wygrzewaniu w próżni w a) 700°C, c, e) 1000°C oraz na powietrzu w b) 500°C, d, f, g) 700°C

Podsumowując powyższe badania można stwierdzić znaczący wpływ temperatury w przypadku obu metod osadzania na powłoki osadzone z tarcz $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$. Metoda HiPIMS pozwala na osadzanie warstw o strukturze krystalicznej w niższej temperaturze osadzania niż rfMS. W przypadku użycia samej metody HiPIMS zaobserwowano znaczący wpływ długości impulsu na zawartość boru w osadzonych warstwach. Stwierdzono również, że twardość badanych powłok jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości boru. Badania termiczne wykazały, że powłoki osadzone z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ charakteryzują się również wysoką stabilnością termiczną – co najmniej 1000°C oraz odpornością na utlenianie – co najmniej 500°C. Wyniki dotyczące badań nad powłokami zostały zaprezentowane w publikacjach [130] oraz [131].

4.5. Powłoki (W,Ti)B₂ osadzone metodą HiPIMS

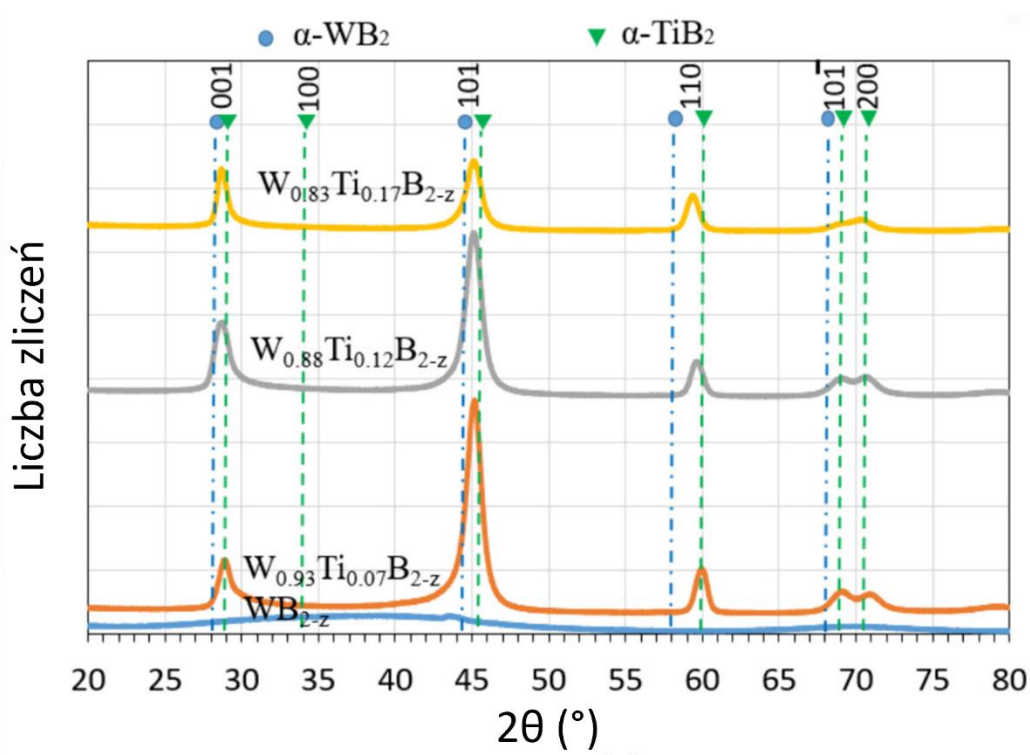
Powłoki z tarcz $W_{1-x}Ti_xB_{2,5}$, gdzie $x = 0; 0,08; 0,16$ oraz $0,24$ zostały osadzone przy pomocy metody HiPIMS. W tym przypadku warstwy zostały nałożone na podłoża krzemowe oraz na podłoża z azotowanej plazmowo stali QRO 90.

Stosunek atomowy Ti/(W+Ti), przedstawiony na Rysunek 60a, pokazuje, że zawartość tytanu w powłokach zależy od długości impulsu użytego w czasie osadzania. Dla długości impulsu $t_p = 200 \mu s$ stosunek ten jest zauważalnie mniejszy niż dla $t_p = 20 \mu s$. Jest to spowodowane większą jonizacją tytanu, przez co jego większą ilość może zostać przyciągnięta do podłoża w wyniku stosowania polaryzacji podłoża. W obu przypadkach stosunki te są poniżej stechiometrii tarcz. W przypadku stosunku B/(W+Ti), przedstawionego na Rysunek 60b obserwujemy niewielkie różnice w zawartości boru zarówno w zależności od składu tarczy oraz długości impulsu. Należy zwrócić uwagę, że dla danych długości impulsu notowano również mniejszą zawartość boru dla długości impulsu $t_p = 200 \mu s$ podobnie jak w przypadku powłok (W,Ta)B₂ (Rysunek 54a). Należy jednak przypomnieć o niskiej dokładności analizy lekkich pierwiastków, takich jak bor, przy pomocy metody EDS.



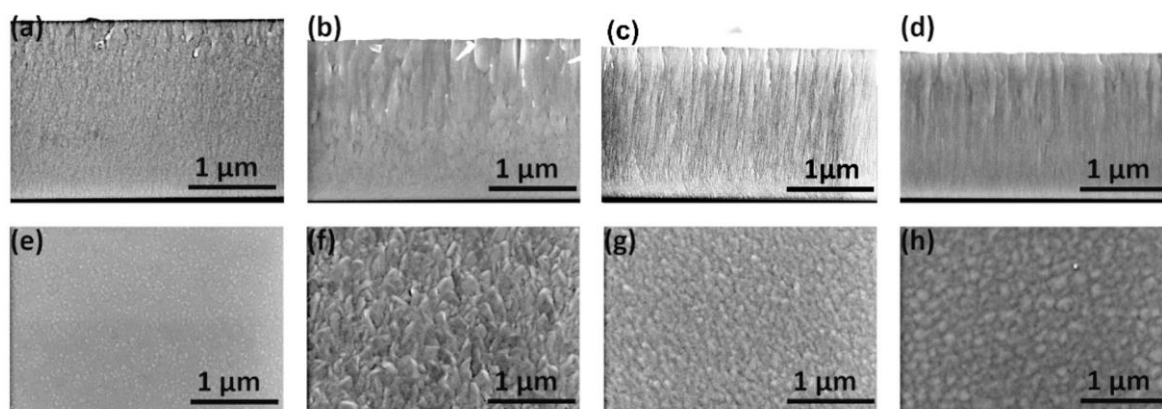
Rysunek 60 Stosunki atomowe a)Ti/(W+Ti) oraz b)B/(W+Ti) dla powłok osadzonych z tarcz $W_{1-x}Ti_xB_{2,5}$ metodą HiPIMS, 400°C, 250 W

W dalszej części analizom poddano wyłącznie powłoki osadzone przy długości impulsu $t_p = 200 \mu s$ z powodu ich większego tempa osadzania, a co za tym idzie grubości warstw. Analiza XRD, przedstawiona na Rysunek 61, pokazuje strukturę amorficzną w przypadku powłok bez dodatku tytanu. Powłoki z dodatkiem tytanu wykazują obecność fazy α -WB₂ oraz α -TiB₂. Przesunięcia pików mogą oznaczać rozpuszczanie tytanu w fazie WB₂. Należy również zauważyć, że piki są stosunkowo szerokie, co sugeruje drobnoziarnistą mikrostrukturę. Obliczenia wielkości ziaren metodą Sherrera mieszczą się w granicach 15-25 nm dla powłok wykazujących strukturę krystaliczną. Uzyskane wyniki sugerują, że w przypadku powłok bez tytanu temperatura 400°C jest niewystarczająca w celu uzyskania struktury krystalicznej w danych warunkach osadzania. Dodatek $x = 0,08$ tytanu powoduje uzyskiwanie struktury krystalicznej bez zmiany warunków osadzania.



Rysunek 61 Dyfraktogramy powłok $(W,Ti)B_2$ osadzonych metodą HiPIMS, 400°C, 200 μs , 250 W

Na Rysunek 62 przedstawiono obserwacje przełomów oraz powierzchni osadzonych powłok. Powłoka bez dodatku tytanu (Rysunek 62a,e) charakteryzuje się mikrostrukturą bezpostaciową, co potwierdza także analiza XRD. Pozostałe powłoki posiadają drobną, kolumnową mikrostrukturę. W przypadku powłoki osadzonej z tarczy $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$ (Rysunek 62c) obserwujemy ziarna V-kształtne, które znajdują się blisko podłoża. Jest to struktura ze strefy T modelu wzrostu warstwy Andersa [17], która jest uważana za optymalną pod względem wysokiej twardości oraz odporności na kruche pękanie. Powierzchnia powłok bez dodatku tytanu (Rysunek 62a) jest zauważalnie gładka od powłok z dodatkiem tytanu (Rysunek 62b-d).



Rysunek 62 Zdjęcia przełomów (a-d) oraz powierzchni (e-h) powłok osadzonych z tarcz $WB_{2,5}$ (a,e), $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$ (b,f), $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$ (c,g), $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$ (d,h) metodą HiPIMS, 400°C, 200 μs , 250 W

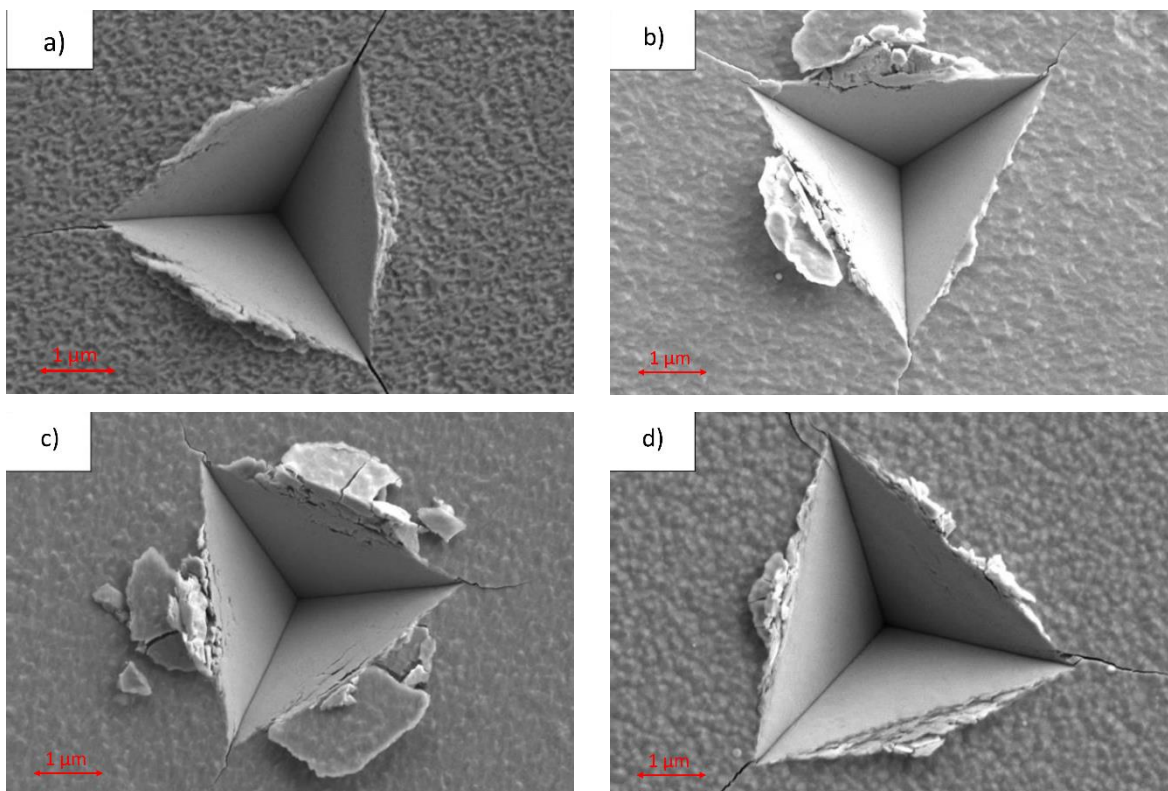
Obecność tytanu w powłokach spowodowała znaczny wzrost twardości oraz modułu Younga w porównaniu do warstw bez dodatku. Twardość oraz moduł Younga powłoki bez dodatku stopowego wyniosła kolejno $27,7 \pm 1,3$ GPa oraz 325 ± 13 . W przypadku powłoki osadzonej z tarczy $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$ wartości te wyniosły $41,7 \pm 3,4$ GPa oraz 405 ± 26 GPa, dla powłoki rozpylonej z tarczy $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$ uzyskano $43,8 \pm 2,1$ GPa oraz 390 ± 18 GPa, co jest najwyższym wynikiem twardości w przypadku danej serii. Warstwa osadzona z tarczy $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$ charakteryzowała się lekkim spadkiem twardości oraz modułu Younga, kolejno $42,7 \pm 2,8$ GPa oraz 383 ± 29 GPa. Najniższe właściwości mechaniczne w przypadku powłoki niestopowanej są wynikiem uzyskanej struktury amorficznej. W przypadku powłok z tytanem obserwujemy również wzrost własności mechanicznych wraz ze wzrostem zawartości tego pierwiastka, co jest efektem umocnienia roztworowego oraz zmiany struktury z bezpostaciowej do kolumnowej. Powłoki z dodatkiem tytanu charakteryzują się również indeksem plastyczności H/E wyższym od 0,1 oraz stosunkiem energii elastycznej do całkowitej wyższym

od 60%. Według Musila [104] takie wartości tych parametrów oznaczają uzyskanie powłok twardych oraz jednocześnie elastycznych.

Tabela 11 Wartości twardości (H), modułu Younga (E), indeksu plastyczności (H/E), stosunku energii elastycznej do całkowitej (W_e) oraz odporności na kruche pękanie (K_{IC}) dla powłok osadzonych z tarcz $W_{1-x}Ti_xB_{2,5}$ metodą HiPIMS (400°C, 200 μ s, 250 W)

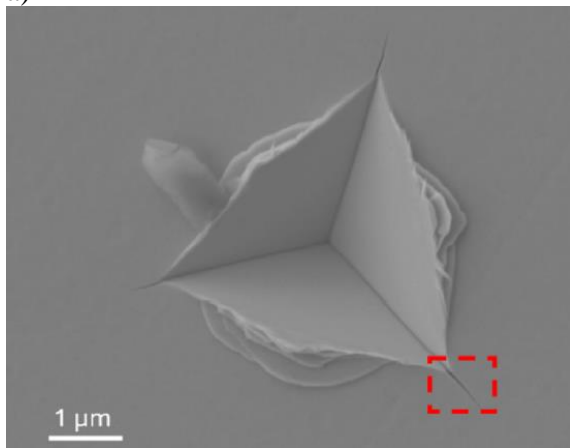
Tarcza	H[GPa]	E[GPa]	H/E	W_e [%]	K_{IC} [MPa*m ^{1/2}] (300 mN)
WB _{2,5}	27,7 ± 1,3	325 ± 13	0,085	53	3,8 ± 0,1
W _{0,92} Ti _{0,08} B _{2,5}	41,7 ± 3,4	405 ± 26	0,103	62	5,0 ± 0,3
W _{0,84} Ti _{0,16} B _{2,5}	43,8 ± 2,1	390 ± 18	0,112	67	4,9 ± 0,2
W _{0,76} Ti _{0,24} B _{2,5}	42,7 ± 2,8	383 ± 29	0,111	64	3,7 ± 0,1

Przy pomocy węgelnika typu *cube corner* przeprowadzono również analizę długości pęknięć powstałych w czasie indentacji. Węgelnik ten jest znacznie ostrzejszy od węgelników Vickersa oraz Berkovicha. Dzięki jego geometrii pęknięcia mogą być wywołane przy mniejszych siłach niż w przypadku pozostałych węgelników [95]. Wybrane zdjęcia odcisków z pęknięciami przedstawiono na Rysunek 63 oraz Rysunek 64. Obliczona, na podstawie wielkości odcisków oraz długości pęknięć, wartość odporności na kruche pękanie K_{IC} została przedstawiona w Tabeli 11. W tym przypadku należy zwrócić uwagę na stosunkowo wysokie wartości K_{IC} , obliczone na podstawie długości pęknięć od odcisków przy nacisku 300 mN, wszystkich osadzonych powłok. Dla porównania powłoki TiN osiągają wartości 1,5-2,1 MPa*m^{1/2} [5], powłoki (Ti,Al)N wartości 2,4-2,9 MPa*m^{1/2} [5] oraz powłoki (Ti,Si)N wartości 2,2-3,1 MPa*m^{1/2}. Należy również zwrócić uwagę na propagację pęknięć poszczególnych powłok – w przypadku powłoki bez dodatku tytanu obserwowane pęknięcia były relatywnie proste, w przypadku powłok z dodatkiem Ti obserwowano zmianę kierunku pęknięcia lub brak pęknięć w przypadku powłok osadzonych z tarczy W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5} przy nacisku 200 mN (Rysunek 64d).

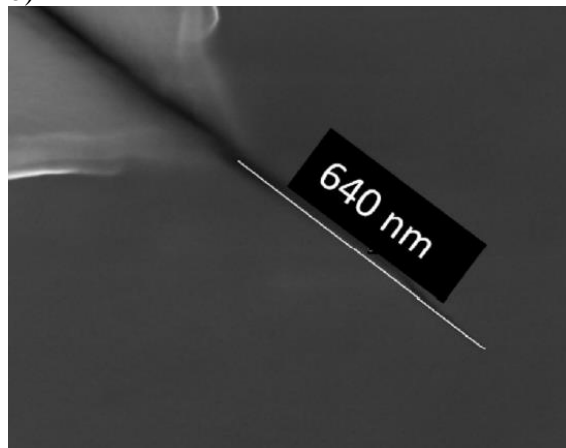


Rysunek 63 Zdjęcia odcisków wykonanych węglnikiem typu cube corner przy obciążeniu 300 mN powłok osadzonych z tarcz
a) $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$, b) $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$, c) $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$, d) $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$ przy pomocy metody HiPIMS, 250 W, 700 Hz, 200 μs

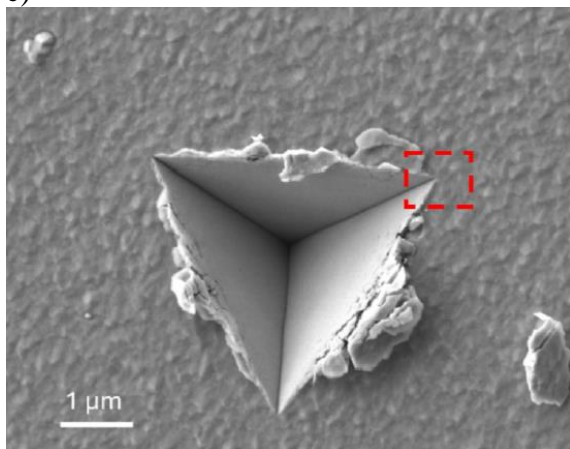
a)



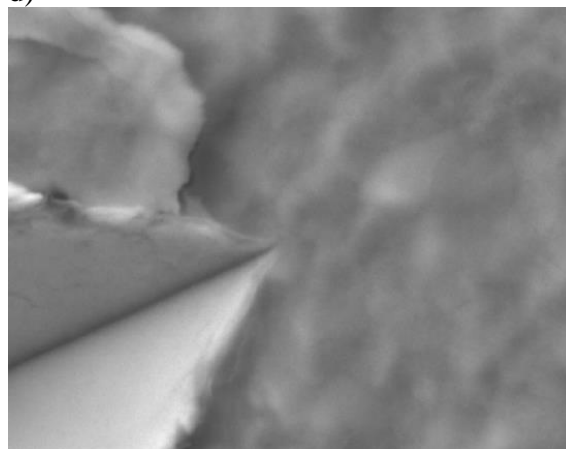
b)



c)

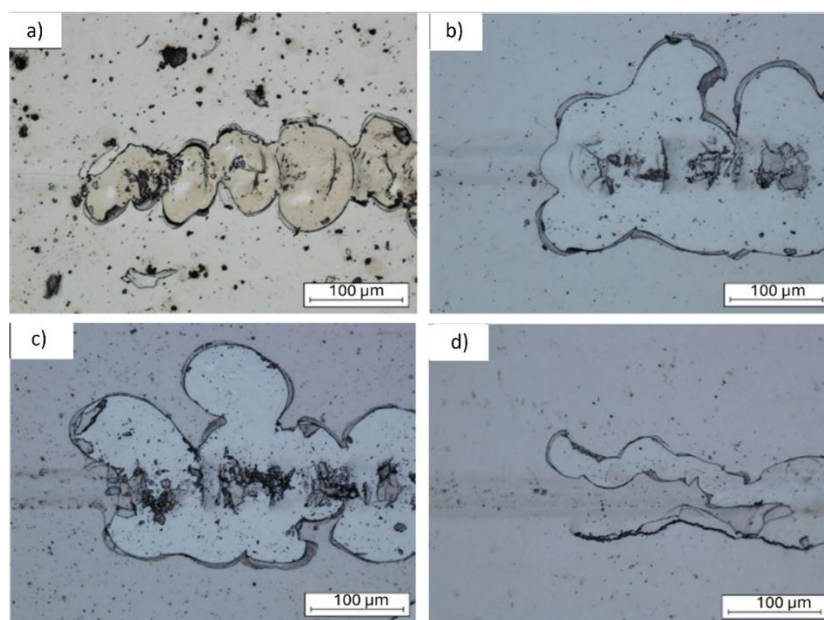


d)



Rysunek 64 Obraz odcisków wykonanych przy pomocy wgłębnika typu corner przy obciążeniu 200 mN wraz ze zbliżeniem na powstałe pęknięcia. a,b) powłoka osadzona z tarczy $WB_{2,5}$, c,d) powłoka osadzona z tarczy $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$

Powłoki osadzone na azotowanej stali QRO 90 poddano również badaniom na przyczepność warstw metodą scratch-test. Adhezję danych warstw można szacować na podstawie sił krytycznych zmierzonych w momencie występowania charakterystycznych zniszczeń. Należy zwrócić uwagę, że nie obserwowano pęknięć kohezyjnych (L_{c1}) oraz częściowego odspojenia powłok (L_{c2}). Brak obserwowanych pęknięć kohezyjnych potwierdza stosunkowo wysoką odporność na kruche pękanie. W przypadku wszystkich powłok obserwowano wyłącznie odspojenie w całej szerokości rysy (L_{c3}), po którym następowała ciągła delaminacja powłoki. Zniszczenia związane z siłą krytyczną L_{c3} przedstawiono na Rysunek 65. Zmierzoną siłę krytyczną danych warstw przedstawiono w Tabela 12. Mierzone siły mieszczą się w zakresie 10,5 do 13,4 N. Najniższą wartość obserwowano dla powłoki z największą zawartością tytanu, zaś największą adhezją do podłoża z azotowanej stali charakteryzuje się powłoka osadzona z tarczy $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$.

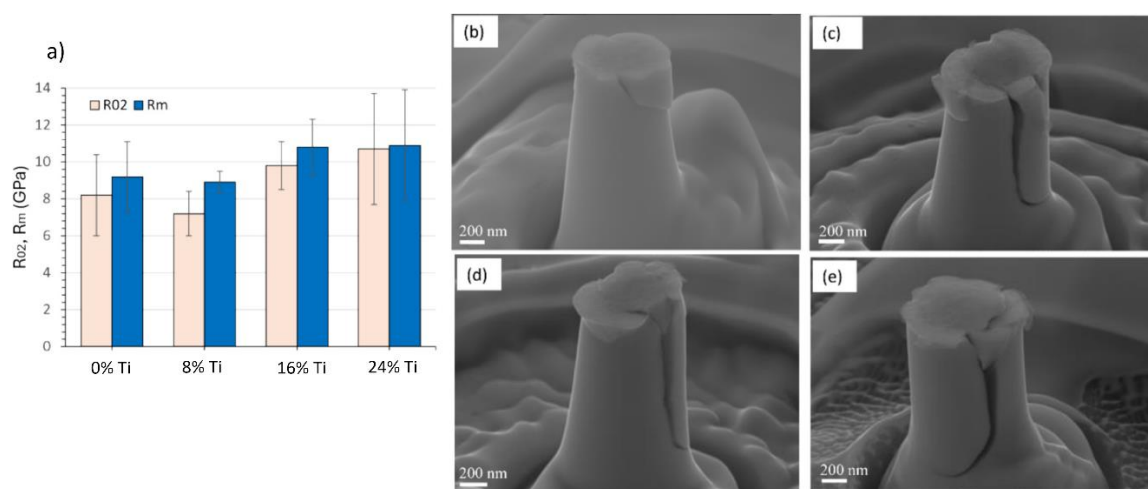


Rysunek 65 Odspojenia (L_{c3}) powłok osadzonych z tarczy a) $WB_{2,5}$, b) $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$, c) $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$, d) $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS, 250 W, 700 Hz, 200 μs

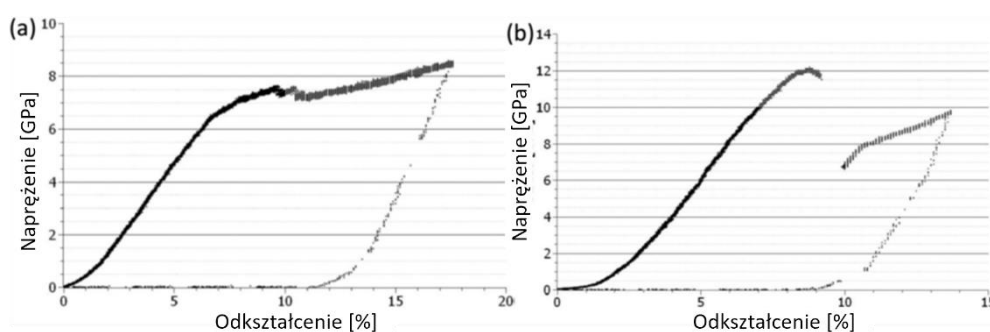
Tabela 12 Siła krytyczna L_{c3} powłok osadzonych metodą HiPIMS z danych tarcz, 250 W, 700 Hz, 200 μs

Skład tarczy	Siła krytyczna L_{c3} [N]
$WB_{2,5}$	11,4
$W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$	13,4
$W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$	11,3
$W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$	10,5

Powłoki z dodatkiem tytanu osadzone metodą HiPIMS poddano również testowi ściskania mikrokolumn. Zmierzone wartości $R_{0,2}$ (granica plastyczności) i R_m (wytrzymałość na ściskanie) wraz ze zdjęciami kolumn po kompresji przedstawiono na Rysunek 66. Generalnie rosnącą zawartość tytanu powoduje wzrost wytrzymałości danych powłok. Jedynym wyjątkiem jest warstwa z najmniejszą zawartością tytanu, $x = 0,08$, gdzie obserwujemy niewielki spadek wartości $R_{0,2}$ oraz R_m . Powłoka bez dodatku tytanu cechowała się natomiast odmiennym charakterem zniszczenia. Zaobserwowano występowanie pasma ścinania, co jest charakterystyczne dla materiałów amorficznych [132]. Należy również zwrócić uwagę, że powłoka osadzona z tarczy $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$ pękała zaraz po osiągnięciu granicy plastyczności, co przedstawiono na Rysunek 67. Oznacza to mniejszą ciągliwość od pozostałych powłok. Pozostałe powłoki charakteryzowały się krzywą ściskania jak na rysunku Rysunek 67a. W przypadku powłok osadzonych z tarcz $W_{1-x}Ti_xB_{2,5}$ ($x = 0,08$ oraz $0,16$) oznacza to, że uzyskano materiał o wysokiej twardości a jednocześnie wykazujący pewną ciągliwość.



Rysunek 66 a) Zmierzone wartości $R_{0,2}$ oraz R_m danych warstw oraz zdjęcia kolumn po ściskaniu powłok osadzanych z tarczy a) $WB_{2,5}$, b) $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$, c) $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$, d) $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$ przy pomocy metody HiPIMS, 250 W, 700 Hz, 200 μs



Rysunek 67 Krzywe ściskania dla powłok a) bez dodatku tytanu oraz b) z największym dodatkiem tytanu osadzonych przy pomocy metody HiPIMS, 250 W, 700 Hz, 200 μs

W związku z wysoką twardością oraz zadawalającą przyczepnością uzyskane powłoki powinny charakteryzować się wysoką odpornością na ścieranie. Dlatego też kolejnym badaniem był test trybologiczny *ball-on-disc*, w którym określono średni współczynnik tarcia μ oraz szybkość zużycia K poszczególnych powłok $(W,Ti)B_2$ nałożonych na azotowaną stal QRO 90 za pomocą metody HiPIMS. Wyniki przedstawiono w Tabeli 13. W przypadku współczynnika tarcia, zauważalna jest jego wyższa wartość dla powłok bez tytanu oraz z największą zawartością tytanu, kolejno 0,56 oraz 0,54. Powłoki osadzone z tarcz $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$ oraz $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$ charakteryzują się wartościami niższymi, kolejno 0,36 oraz 0,35. W przypadku szybkości zużycia K powłoka bez dodatku tytanu cechuje się największym zużyciem – $25,76 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$. Jest to wynik o dwa rzędy wielkości większy od pozostałych powłok z dodatkiem tytanu osadzanych za pomocą metody HiPIMS oraz o rząd wielkości od powłok uzyskanych metodą RF przedstawionych w podrozdziale 4.1. Znacząco mniejsza odporność na zużycie ścierne wynika prawdopodobnie z uzyskania struktury amorficznej, która przełożyła się na niższą twardość przy jednocześnie stosunkowo niskiej odporności na kruche pękanie K_{IC} . Najlepszą odpornością na zużycie ścierne charakteryzowała się powłoka osadzona z tarczy $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$, co jest efektem optymalnych wartości twardości, odporności na kruche pękanie, adhezji oraz współczynnika tarcia.

Tabela 13 Współczynnik tarcia oraz szybkość zużycia powłok osadzonych z danych tarcz na stali przy pomocy metody HiPIMS, 250 W, 700 Hz, 200 μ s

Skład tarczy	Współczynnik tarcia μ	Szybkość zużycia K [$10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$]
$WB_{2,5}$	0,56	25,76
$W_{0,92}Ti_{0,08}B_{2,5}$	0,36	0,21
$W_{0,84}Ti_{0,16}B_{2,5}$	0,35	0,62
$W_{0,76}Ti_{0,24}B_{2,5}$	0,54	0,27

Podsumowując, za pomocą metody HiPIMS udało się uzyskać powłoki $(W,Ti)B_2$ o wysokich właściwościach mechanicznych. Warstwy bez tytanu cechowały się strukturą amorficzną dla danych warunków osadzania. Dodatek tytanu powodował uzyskiwanie struktury krystalicznej w danych materiałach. Otrzymane warstwy były twarde, do 43,8 GPa, oraz jednocześnie cechowały się wysoką odpornością na kruche pękanie K_{IC} . Optymalne właściwości mechaniczne w połączeniu ze stosunkowo wysoką adhezją przyczyniły się do

uzyskania wysokiej odporności na zużycie ściernie. Część z przedstawionych badań została przedstawiona w publikacji naukowej [133].

5. Wnioski

W niniejszej pracy badano powłoki (W,M)B₂, gdzie M = Ti, Zr oraz Ta, osadzone metodami rozpylania magnetronowego o częstotliwości radiowej (rfMS), hybrydową rozpylania magnetronowego wraz ablacją impulsem lasera (MSPLD) oraz rozpylania magnetronowego impulsami wysokiej mocy (HiPIMS). Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że osiągnięto cele przedstawione w doktoracie. W niniejszej pracy udało się stwierdzić, że:

- Wszystkie pierwiastki stopowe wykorzystane w powyższych badaniach powodują wzrost twardości materiałów, w poszczególnych przypadkach udało się osiągnąć supertwardość. Największy wzrost maksymalnej twardości dla danego pierwiastka zaobserwowano stosując dodatek cyrkonu oraz metodę rfMS – 47,2 GPa. Najmniejszy wzrost maksymalnej twardości uzyskano w przypadku dodatku tantalum – 41,6 GPa, może być to efekt dużo większego podobieństwa atomu Ta do wolframu niż pozostałych pierwiastków.
- Metody rfMS oraz HiPIMS pozwoliły na uzyskanie wysokiej gładkości osadzanych powłok – $R_a < 10$ nm, niezależnie od stosowanej ilości dodatku stopowego. W przypadku metody HiPIMS zastosowane parametry oraz systemy elektroniczne zasilacza pozwoliły na ograniczenie prawdopodobieństwa występowania wyładowań łukowych. W przypadku metody łączonej rfMSPLD uzyskiwano powłoki o znacznie większej chropowatości zależnej od fluencji lasera a co za tym idzie, ilości dodatku stopowego.
- Wszystkie warstwy, niezależnie od zastosowanej metody osadzania, charakteryzowały się obniżoną zawartością boru w stosunku zawartości stechiometrycznej WB₂. Jest to cecha charakterystyczna dla dwuborku wolframu o strukturze P6/mmm, który jest stabilizowany przez wakanse borowe. Dodatkowo powłoki o obniżonej zawartości boru są twardsze, co jest efektem blokowania poślizgu dyslokacji na wakansach.
- Technika HiPIMS w przedstawionych powyżej eksperymentach pozwoliła na uzyskanie warstw krystalicznych o wysokiej jakości w obniżonej temperaturze (300°C) w stosunku do metody rfMS (~500°C).

- Zastosowanie metody HiPIMS pozwala na uzyskanie twardszych powłok w porównaniu do metody rfMS w temperaturze 400°C. Jednocześnie pozwala również na otrzymanie materiałów o stosunkowo wysokiej odporności na kruche pękanie.
- Dodatek tytanu poprawił właściwości trybologiczne uzyskiwanych powłok w przypadku obu metod osadzania – rfMS oraz HiPIMS. Należy jednak zauważyć, że w przypadku metody HiPIMS wzrost odporności na ścieranie był o rząd wielkości większy niż w metodzie rfMS.
- Niestopowane powłoki WB₂ charakteryzują się 3-krotnie lepszą odpornością korozyjną od stali nierdzewnej 304. Odpowiednia ilość tytanu pozwoliła na dalsze zwiększenie odporności korozyjnej dwuborku wolframu i osiągnięto 25-krotny wzrost odporności korozyjnej.
- Najtwardsze powłoki z dodatkiem cyrkonu charakteryzowały się jednocześnie wysoką odpornością na kruche pękanie $K_{IC} = 3,9 \text{ MPa} \times \text{m}^{1/2}$
- Powłoki WB₂ stopowane tantalem cechują się wysoką stabilnością termiczną >1000°C oraz odporność na utlenianie poniżej 500°C
- Powłoki stopowanych borków wolframu o nieporowatej mikrostrukturze składającej się z ziaren V-kształtnych (strefa T) cechują się wysokimi właściwościami mechanicznymi. Posiadają one wysoką twardość oraz odporność na kruche pękanie.
- Zmiana czasu impulsu w przypadku metody HiPIMS pozwala na kontrolę zawartości boru w powłokach. Zawartość boru przekładała się w sposób odwrotnie proporcjonalny na twardość uzyskiwanych warstw. Co równie istotne dłuższe impulsy powodowały zwiększenie szybkości osadzania.
- Zastosowanie metody rfMSPLD pozwala na uzyskanie materiałów o bardzo wysokiej elastyczności ($W_e > 0,9$) przy jednocześnie dużej twardości ($\approx 40 \text{ GPa}$).

Niniejsze badania posłużyły również w projekcie badawczo-rozwojowym TECHMATSTRATEG. Nakładane przy pomocy metody HiPIMS powłoki (W,M)B₂ na matryce kuźnicze spowodowały 2-krotny wzrost ilości odkuwek wykonanych za pomocą narzędzi. Świadczy to o wysokiej aplikacyjności materiałów opartych na stopowanych metalami przejściowymi dwuborkach wolframu.

Przyszłe badania nad trójskładnikowymi dwuborkami wolframu powinny się skupiać nad dokładniejszymi badaniami mikrostruktury (HRTEM), składu chemicznego (ToF-ERDA,

GDOES) oraz właściwości mechanicznych (zginanie mikro-belek). Co równie istotne powłoki powinny być dalej optymalizowane pod względem składu chemicznego oraz parametrów osadzania. Istotnym aspektem jest również charakteryzacja wysokoenergetycznego obłoku plazmowego. W tym celu można wykonać między innymi badania spektroskopowe oraz ultraszybkiego obrazowania obłoku plazmowego. Dostarczy to zarówno ważnych informacji pod względem czysto naukowym oraz wesprze proces skalowania rozwiązań laboratoryjnych do rozwiązań przemysłowych.

Podsumowując, poprzez zastosowanie odpowiedniej metody, odpowiedniego dodatku stopowego oraz optymalizację procesu nanoszenia powłok udało się uzyskać powłoki na bazie dwuborku wolframu WB_2 o podwyższonej właściwościach mechanicznych – twardości (supertwardości) oraz odporności na kruche pękanie. Pozostałe właściwości, takie jak: stabilność termiczna, odporność na utlenianie oraz odporność korozyjna w połączeniu wysoką adhezją warstw do podłoża pozwala sądzić, że dane materiały powinny znaleźć zastosowanie w różnych aplikacjach. Badania obłoku plazmowego oraz inne badania (m. in. zginanie mikro-belek) dotyczące powłok opartych na WB_2 będą kontynuowane przez autora.

Bibliografia

- [1] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman i H. Clemens, „Microstructural design of hard coatings,” *Progress in Materials Science*, tom 51, nr 8, pp. 1032-1114, 2006.
- [2] B. R. Golla, A. Mukhopadhyay, B. Basu i S. K. Thimmappa, „Review on ultra-high temperature boride ceramics,” *Progress in Materials Science*, tom 111, 2020.
- [3] R. Mohammadi, M. Xie, A. T. Lech, C. L. Turner, A. Kavner, S. H. Tolbert i R. B. Kaner, „Toward Inexpensive Superhard Materials: Tungsten Tetraboride-Based Solid Solutions,” *Journal of the American Chemical Society*, tom 134, nr 51, pp. 20660-20668, 2012.
- [4] L. E. Pangilinan, S. Hu, G. Akopov, S. C. Cabrera, M. T. Yeung, R. Mohammadi, S. H. Tolbert i R. B. Kaner, „Superhard Materials: Advances in the Search and Synthesis of New Materials,” *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2021.
- [5] M. Bartosik, C. Rumeau, R. Hahn, Z. L. Zhang i P. H. Mayrhofer, „Fracture toughness and structural evolution in the TiAlN system upon annealing,” *Scientific Reports*, tom 7, 2017.
- [6] Z.-G. Mei, S. Bhattacharya i A. M. Yacout, „First-principles study of fracture toughness enhancement in transition metal nitrides,” *Surface and Coatings Technology*, tom 357, pp. 903-909, 2019.
- [7] J. Chrzanowska, Ł. Kurpaska, M. Giżyński, J. Hoffman, Z. Szymański i T. Mościcki, „Fabrication and characterization of superhard tungsten boride layers deposited by radio frequency magnetron sputtering,” *Ceramics International*, tom 42, nr 10, pp. 12221-12230, 2016.
- [8] J. Chrzanowska-Giżyńska, P. Denis, S. Woźniacka i Ł. Kurpaska, „Mechanical properties and thermal stability of tungsten boride films deposited by radio frequency magnetron sputtering,” *Ceramics International*, tom 44, nr 16, pp. 19603-19611, 2018.
- [9] L. E. Pangilinan, C. L. Turner, G. Akopov, M. Anderson, R. Mohammadi i R. B. Kaner, „Superhard Tungsten Diboride-Based Solid Solutions,” *Inorganic Chemistry*, tom 57, nr 24, pp. 15305-15313, 2018.
- [10] C. Fuger, V. Moraes, R. Hahn, H. Bolvardi, P. Polcik, H. Riedl i P. H. Mayrhofer, „Influence of Tantalum on phase stability and mechanical properties of WB₂,” *MRS Communications*, tom 9, nr 1, pp. 375-380, 2019.
- [11] P. A. Dearnley, *Introduction to Surface Engineering*, Cambridge University Press, 2017.
- [12] D. Garbiec, „Iskrowe spiekanie plazmowe (SPS): teoria i praktyka,” *Inżynieria Materiałowa*, nr 2, pp. 60-64, 2015.

- [13] J. T. Gudmundsson i D. Lundin, „Introduction to magnetron sputtering,” w *High Power Impulse Magnetron Sputtering Fundamentals, Technologies, Challenges and Applications*, 2019, pp. 1-48.
- [14] B. A. Movchan i A. V. Demchishin, „Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum,” *Physics of Metals and Metallography*, 1969.
- [15] P. Barna i M. Adamik, „Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models,” *Thin Solid Films*, nr 317, pp. 27-33, 1998.
- [16] J. A. Thornton, „Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, tom 11, nr 4, pp. 666-670, 1974.
- [17] A. Anders, „A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching,” *Thin Solid Films*, tom 518, nr 15, pp. 4087-4090, 2010.
- [18] S. Zhang, *Thin Films and Coatings: Toughening and Toughness characterization*, Boca Raton: Taylor & Francis, 2016.
- [19] J. Musil, „Low-pressure magnetron sputtering,” *Vacuum*, tom 50, nr 3-4, pp. 363-372, 1998.
- [20] S. Katayama, *Handbook of laser welding technologies*, Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.
- [21] W. Siew, S. Yap, T. Yong, C. Nee i T. Tou, „Effects of phase explosion in pulsed laser deposition of nickel thin film and sub-micron droplets,” *Applied Surface Science*, tom 257, nr 7, pp. 2775-2778, 2011.
- [22] V. I. Mazhukin, V. V. Nossov, M. G. Nickiforov i I. Smurov, „Optical breakdown in aluminium vapor induced by ultraviolet laser radiation,” *Journal of Applied Physics*, tom 93, nr 1, pp. 56-66, 2003.
- [23] T. Moscicki, J. Hoffman i Z. Szymanski, „The effect of laser wavelength on laser-induced carbon plasma,” *Journal of Applied Physics*, tom 114, nr 8, 2013.
- [24] B. Thestrup, B. Toftmann, J. Schou, B. Doggett i J. Lunney, „Ion dynamics in laser ablation plumes from selected metals at 355 nm,” *Applied Surface Science*, Tomy 1 z 2197-198, pp. 175-180, 2002.
- [25] A. M. Elsieid, N. C. Termini, P. K. Diwakar i A. Hassanein, „Characteristics of Ions Emission from Ultrashort Laser Produced Plasma,” *Scientific Reports*, tom 6, 2016.
- [26] E. Buttini, A. Thum-Jäger i K. Rohr, „The mass dependence of the jet formation in laser-produced particle beams,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 31, pp. 2165-2169, 1998.

- [27] A. Slowicka, Z. Walenta i Z. Szymanski, „Expansion of a multi-component laser-ablated plume,” *The European Physical Journal Applied Physics*, tom 56, nr 1, 2011.
- [28] D. M. Packwood, S. Shiraki i T. Hitosugi, „Effects of Atomic Collisions on the Stoichiometry of Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition,” *Physical Review Letters*, tom 111, nr 3, 2013.
- [29] T. Mościcki, „Differences in Nanosecond Laser Ablation and Deposition of Tungsten, Boron, and WB₂/B Composite due to Optical Properties,” *International Journal of Optics*, 2016.
- [30] T. Burakowski i T. Wierzchoń, *Inżynieria powierzchni metali*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1995.
- [31] M. Novotný, J. Bulíř, J. Lančok, M. Jelínek i Z. Zelinger, „Study of the plasmas produced during the deposition of TiC/SiC thin films in a hybrid magnetron-laser system,” *Czechoslovak Journal of Physics*, tom 56, pp. 381-388, 2006.
- [32] A. Voevodin, M. Capano, S. Laube, M. Donley i J. Zabinski, „Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti–C thin films,” *Thin Solid Films*, tom 298, nr 1-2, pp. 107-115, 1997.
- [33] M. Jelinek, T. Kocourek, J. Zemek i J. Kadlec, „SiC_x Layers Prepared by Hybrid Laser Deposition and PLD,” *Plasma Processes and Polymers*, tom 6, nr S1, pp. 366-369, 2009.
- [34] A. A. Voevodin, S. V. Prasad i J. S. Zabinski, „Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites,” *Journal of Applied Physics*, tom 82, nr 2, pp. 855-858, 1997.
- [35] A. A. Voevodin, J. P. O'Neill, S. V. Prasad i J. S. Zabinski, „Nanocrystalline WC and WC/a-C composite coatings produced from intersected plasma fluxes at low deposition temperatures,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, tom 17, nr 3, pp. 986-992, 1999.
- [36] J. Chrzanowska-Giżyńska, P. Denis, M. Giżyński, Ł. Kurpaska, I. Mihailescu, C. Ristoscu, Z. Szymański i T. Mościcki, „Thin WB_x and W_yTi_{1-y}B_x films deposited by combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition technique,” *Applied Surface Science*, tom 478, pp. 505-513, 2019.
- [37] D. Lundin, T. Minea i J. T. Gudmundsson, *High Power Impulse Magnetron Sputtering Fundamentals, Technologies, Challenges and Applications*, Amsterdam: Elsevier, 2020.
- [38] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin i U. Helmersson, „High power impulse magnetron sputtering discharge,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, tom 30, nr 3, 2012.

- [39] J. Bohlmark i J. T. Gudmundsson, „Spatial Electron Density Distribution in a High-Power Pulsed Magnetron Discharge,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, tom 33, nr 2, pp. 346-347, 2005.
- [40] J. Gudmundsson, J. Alami i b. b. U. Helmersson a, „Spatial and temporal behavior of the plasma parameters in a pulsed magnetron discharge,” *Surface and Coatings Technology*, tom 161, pp. 249-256, 2002.
- [41] J. Alami, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, J. Birch i U. Helmersson, „Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge,” *Plasma Sources Science and Technology*, tom 14, nr 3, pp. 525-531, 2005.
- [42] A. P. Ehasarian, A. Vetushka, A. Hecimovic i S. Konstantinidis, „Ion composition produced by high power impulse magnetron sputtering discharges near the substrate,” *Journal of Applied Physics*, tom 104, nr 8, 2008.
- [43] D. Lundin, M. Čada i Z. Hubička, „Ionization of sputtered Ti, Al, and C coupled with plasma characterization in HiPIMS,” *Plasma Sources Science and Technology*, tom 24, nr 3, 2015.
- [44] P. Poolcharuansin i a. J. W. Bradley, „Short- and long-term plasma phenomena in a HiPIMS discharge,” *Plasma Sources Science and Technology*, tom 19, nr 2, 2010.
- [45] M. Lieberman i V. Godyak, „From Fermi acceleration to collisionless discharge heating,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, tom 26, nr 3, pp. 955-986, 1998.
- [46] M. A. Lieberman i A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [47] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehasarian i J. T. Gudmundsson, „Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications,” *Thin Solid Films*, tom 513, nr 1-2, pp. 1-24, 2006.
- [48] J. Hopwood, „Ionized physical vapor deposition of integrated circuit interconnects,” *Physics of Plasmas*, tom 5, nr 5, pp. 1624-1631, 1998.
- [49] D. J. Christie, „Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering,” *Journal of Vacuum & Science Technology A*, tom 23, nr 2, pp. 330-335, 2005.
- [50] A. Butler, N. Brenning, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, T. Minea i D. Lundin, „On three different ways to quantify the degree of ionization in sputtering magnetrons,” *Plasma Sources Science and Technology*, tom 27, nr 10, 2018.
- [51] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson i I. Petrov, „A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities,” *Surface and Coatings Technology*, tom 122, nr 2-3, pp. 290-293, 1999.

- [52] S. Konstantinidis, J. Dauchot i M. Hecq, „Titanium oxide thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, tom 257, pp. 1182-1186, 2006.
- [53] A. Vetushka i A. P. Ehasarian, „Plasma dynamic in chromium and titanium HIPIMS discharges,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 41, nr 1, 2008.
- [54] K. Macák, V. Kouznetsov, J. Schneider, U. Helmersson i I. Petrov, „Ionized sputter deposition using an extremely high plasma density pulsed magnetron discharge,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, tom 18, nr 4, pp. 1533-1537, 2000.
- [55] H. Du, M. Zanáška, U. Helmersson i D. Lundin, „On selective ion acceleration in bipolar HiPIMS: A case study of (Al,Cr)2O3 film growth,” *Surface and Coatings Technology*, tom 454, 2023.
- [56] J. Andersson i A. Anders, „Self-Sputtering Far above the Runaway Threshold: An Extraordinary Metal-Ion Generator,” *Physical Review Letters*, tom 92, nr 20, 2008.
- [57] J. Vlček i K. Burcalová, „A phenomenological equilibrium model applicable to high-power pulsed magnetron sputtering,” *Plasma Sources Science and Technology*, tom 19, nr 6, 2010.
- [58] K. Sarakinos, J. Alami i S. Konstantinidis, „High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art,” *Surface and Coatings Technology*, tom 204, nr 11, pp. 1661-1684, 2010.
- [59] A. Anders, „Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, tom 205, nr 2, pp. S1-S9, 2011.
- [60] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson i U. Helmersson, „On the film density using high power impulse magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, tom 205, nr 2, pp. 591-596, 2010.
- [61] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman i J. E. Greene, „Microstructural evolution during film growth,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, tom 21, nr 5, pp. S117-S128, 2003.
- [62] A. Aijaz, K. Sarakinos, D. Lundin, N. Brenning i U. Helmersson, „A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges,” *Diamond and Related Materials*, tom 23, pp. 1-4, 2012.
- [63] H. Fager, O. Tengstrand, J. Lu, S. Bolz, B. Mesic, W. Kölker, C. Schiffers, O. Lemmer, J. E. Greene i L. Hultman, „Low-temperature growth of dense and hard Ti0.41Al0.51Ta0.08N films via hybrid HIPIMS/DC magnetron co-sputtering with synchronized metal-ion irradiation,” *Journal of Applied Physics*, tom 121, nr 17, 2017.
- [64] L. Mendizabal, A. Lopez, R. Bayón, P. Herrero-Fernandez, J. Barriga i J. J. Gonzalez, „Tribocorrosion response in biological environments of multilayer TaN films deposited by HPPMS,” *Surface and Coatings Technology*, tom 295, pp. 60-69, 2016.

- [65] A. Ehiasarian, P. Hovsepian, L. Hultman i U. H. b, „Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique,” *Thin Solid Films*, tom 457, nr 2, pp. 270-277, 2004.
- [66] S. Sønderby, A. Aijaz, U. Helmersson, K. Sarakinos i P. Eklund, „Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by high power impulse magnetron sputtering and pulsed magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, tom 240, pp. 1-6, 2014.
- [67] F. Cemin, D. Lundin, D. Cammilleri, T. Maroutian, P. Lecoeur i T. Minea, „Low electrical resistivity in thin and ultrathin copper layers grown by high power impulse magnetron sputtering,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, tom 34, nr 5, 2016.
- [68] B. Wu, J. Wu, F. Jiang, D. Ma, C. Chen, H. Sun, Y. Leng i N. Huang, „Plasma characteristics and properties of Cu films prepared by high power pulsed magnetron sputtering,” *Vacuum*, tom 135, pp. 93-100, 2017.
- [69] F. Ferreira, J. Oliveira i A. Cavaleiro, „CrN thin films deposited by HiPIMS in DOMS mode,” *Surface and Coatings Technology*, tom 291, pp. 365-375, 2016.
- [70] J. Alami, K. Sarakinos, F. Uslu i M. Wuttig, „On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 42, nr 1, 2009.
- [71] V. Sitter, F. Ruske, W. Werner, C. Jacobs, B. Szyszka i D. Christie, „High power pulsed magnetron sputtering of transparent conducting oxides,” *Thin Solid Films*, tom 516, nr 17, pp. 5847-5859, 2008.
- [72] P. Patsalas, C. Gravalidis i S. Logothetidis, „Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films,” *Journal of Applied Physics*, tom 96, nr 11, pp. 6234-6246, 2004.
- [73] B. Agnarsson, F. Magnus, T. Tryggvason, A. Ingason, K. Leosson, S. Olafsson i J. Gudmundsson, „Rutile TiO₂ thin films grown by reactive high power impulse magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, tom 545, pp. 445-450, 2013.
- [74] F. Cemin, M. Tsukamoto, J. Keraudy, V. G. Antunes, U. Helmersson, F. Alvarez, T. Minea i D. Lundin, „Low-energy ion irradiation in HiPIMS to enable anatase TiO₂ selective growth,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 51, nr 23, 2018.
- [75] E. Wallin, T. I. Selinder, M. Elfving i U. Helmersson, „Synthesis of α -Al₂O₃ thin films using reactive high-power impulse magnetron sputtering,” *Europhysics Letters*, tom 82, nr 3, 2008.
- [76] S. Rupp, „Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD α -Al₂O₃ coatings,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, tom 23, nr 4-6, pp. 306-316, 2005.

- [77] J. Andersson, E. Wallin, U. Helmersson, U. Kreissig i E. Münger, „Phase control of Al₂O₃ thin films grown at low temperatures,” *Thin Solid Films*, tom 513, nr 1-2, pp. 57-59, 2006.
- [78] G. Greczynski, S. Mráz, M. Hans, D. Primetzhofer, J. Lu, L. Hultman i J. M. Schneider, „Unprecedented Al supersaturation in single-phase rock salt structure VAlN films by Al⁺ subplantation,” *Journal of Applied Physics*, tom 121, nr 17, 2017.
- [79] G. Greczynski, J. Lu, M. Johansson, J. Jensen, I. Petrov, J. Greene i L. Hultman, „Role of Tiⁿ⁺ and Alⁿ⁺ ion irradiation (n = 1, 2) during Ti_{1-x}Al_xN alloy film growth in a hybrid HIPIMS/magnetron mode,” *Surface and Coatings Technology*, tom 206, nr 19-20, pp. 4202-4211, 2012.
- [80] J. Andersson, A. Ehasarian i A. Anders, „Observation of Ti⁴⁺ ions in a high power impulse magnetron sputtering plasma,” *Applied Physics Letters*, tom 93, nr 7, 2008.
- [81] A. Anders, „Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, tom 28, nr 4, pp. 783-790, 2010.
- [82] D. Lundin, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, N. Brenning i U. Helmersson, „Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering,” *Plasma Sources Science and Technology*, tom 17, nr 3, 2008.
- [83] J. Alami, P. O. Å. Persson, D. Music, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark i U. Helmersson, „Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces,” *Journal of Vacuum & Science Technology A*, tom 23, nr 2, pp. 278-280, 2005.
- [84] R. Chistyakov, B. Abraham, W. Sproul, J. Moore i J. Lin, „Modulated Pulse Power Technology and Deposition for Protective and Tribological Coatings,” *Proceedings of the 50th Society of Vacuum Coaters Annual Technical Conference Proceedings*, pp. 139-143, 2007.
- [85] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, J. Alami i R. Cremer, „Advantages of nanocomposite coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering technology,” *Journal of Materials Processing Technology*, tom 209, nr 1, pp. 165-170, 2009.
- [86] S. Leith, J. Qiao, M. Vogel, E. Seiler, R. Ries, Y. Li, C. Wiktor, J. Mueller, Y. Sakalli, B. Butz i X. Jiang, „HiPIMS deposition of superconducting Nb thin films onto Cu substrates,” *Vacuum*, tom 212, 2023.
- [87] A. Anders, „Physics of arcing, and implications to sputter deposition,” *Thin Solid Films*, tom 502, nr 1-2, pp. 22-28, 2006.
- [88] X. Zhao, J. Jin, J.-C. Cheng, J.-W. Lee, K.-H. Wu i K.-C. Liu, „Effect of pulsed off-times on the reactive HiPIMS preparation of zirconia thin films,” *Vacuum*, tom 118, pp. 38-42, 2015.

- [89] M. Hála, R. Vernhes, O. Zabeida, J.-E. Klemberg-Sapieha i L. Martinu, „Reactive HiPIMS deposition of SiO₂/Ta₂O₅ optical interference filters,” *Journal of Applied Physics*, tom 116, nr 21, 2014.
- [90] V. Tiron, I.-L. Velicu, T. Matei, D. Cristeal, L. Cunha i G. Stoian, „Ultra-Short Pulse HiPIMS: A Strategy to Suppress Arcing during Reactive Deposition of SiO₂ Thin Films with Enhanced Mechanical and Optical Properties,” *Coatings*, tom 10, nr 7, 2020.
- [91] A. Valente-Feliciano, „HiPIMS: a New Generation of Film Deposition Techniques for SRF Applications,” *Proceedings of SRF 2013*, 2013.
- [92] C. Fuger, R. Hahn, L. Zauner, T. Wojcik, M. Weiss, A. Limbeck i P. O. Hunold, „Anisotropic super-hardness of hexagonal WB₂±z thin films,” *Materials Research Letters*, tom 10, nr 2, pp. 70-77, 2022.
- [93] W. Oliver i G. Pharr, „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *Journal of Materials Research*, tom 7, nr 6, pp. 1564-1583, 1992.
- [94] M. T. Laugier, „New formula for indentation toughness in ceramics,” *Journal of Materials Science Letters*, tom 6, pp. 355-356, 1987.
- [95] D. Harding, W. Oliver i G. Pharr, „Cracking during nanoindentation and its use in the measurment of fracture toughness,” *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, tom 356, 1994.
- [96] B. Lawn, A. Evans i D. Marshall, „Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Media/Radial Crack System,” *Journal of the American Ceramic Society*, tom 63, nr 9-10, pp. 574-581, 1980.
- [97] Y. Feng i T. Zhang, „Determination of fracture toughness of brittle materials by indentation,” *Acta Mechanica Solida Sinica*, tom 28, nr 3, pp. 221-234, 2015.
- [98] E. McCafferty, „Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method,” *Corrosion Science*, tom 47, nr 12, pp. 3202-3215, 2005.
- [99] N. Hellgren, A. Sredenschek, A. Petruins, J. Palisaitis, F. F. Klimashin, M. A. Sortica, L. Hultman, P. O. Persson i J. Rosen, „Synthesis and characterization of TiB_x (1.2 ≤ x ≤ 2.8) thin films grown by DC magnetron co-sputtering from TiB₂ and Ti targets,” *Surface and Coatings Technology*, tom 433, 2022.
- [100] M. Mikula, B. Grančič, T. Roch, T. Plecenik, I. Vávra, E. Dobročka, A. Šatka, V. Buršíková, M. Držík, M. Zahoran, A. Plecenik i P. Kúš, „The influence of low-energy ion bombardment on the microstructure development and mechanical properties of TiB_x coatings,” *Vacuum*, tom 85, nr 9, pp. 866-870, 2011.

- [101] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. G. Wen, J. E. Greene i I. Petrov, „Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films,” *Applied Physics Letters*, tom 86, nr 13, 2005.
- [102] J. Neidhardt, S. Mráz, J. M. Schneider, E. Strub, W. Böhne, B. Liedke, W. Möller i C. Mitterer, „Experiment and simulation of the compositional evolution of Ti–B thin films deposited by sputtering of a compound target,” *Journal of Applied Physics*, tom 104, nr 6, 2008.
- [103] Y. Lin, M. Zhou, X. Tai, H. Li, X. Han i J. Yu, „Analytical transmission electron microscopy for emerging advanced materials,” *Matter*, tom 4, nr 7, pp. 2309-2339, 2021.
- [104] J. Musil, „Flexible Hard Nanocomposite Coatings,” *RSC Advances*, tom 5, nr 74, pp. 60482-60495, 2015.
- [105] D. K. Merl, P. Panjan, M. Cekada i M. Macek, „The corrosion behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates,” *Electrochimica Acta*, tom 49, nr 9-10, pp. 1527-1533, 2004.
- [106] Y. Liu, D. Deng, H. Lei, Z. Pei, C. Jiang, C. Sun i J. Gong, „Effect of Nitrogen Content on Microstructures and Mechanical Properties of WB₂(N) Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering,” *Journal of Materials Science & Technology*, tom 31, nr 12, pp. 1217-1225, 2015.
- [107] T. Moscicki, R. Psiuk, H. Słomińska, N. Levintant-Zayonts, D. Garbiec, M. Pisarek, P. Bazarnik, S. Nosewicz i J. Chrzanowska-Giżyńska, „Influence of overstoichiometric boron and titanium addition on the properties of RF magnetron sputtered tungsten borides,” *Surface & Coatings Technology*, tom 390, 2020.
- [108] S.-H. Jhi, S. G. Louie, M. L. Cohen i J. Ihm, „Vacancy Hardening and Softening in Transition Metal Carbides and Nitrides,” *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, tom 86, nr 15, 2001.
- [109] V. Šroba, T. Fiantok, M. Truchlý, T. Roch, M. Zahoran, B. Grančič i P. Švec, „Structure evolution and mechanical properties of hard tantalum diboride films,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, tom 38, nr 3, 2020.
- [110] T. Mościcki, J. Chrzanowska-Giżyńska, R. Psiuk, P. Denis, K. Mulewska, Ł. Kurpaska, M. Chmielewski, M. Wiśniewska i D. Garbiec, „Thermal and mechanical properties of (W,Zr)B₂-z coatings deposited by RF magnetron sputtering method,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, tom 105, 2022.
- [111] A. Voevodin i J. Zabinski, „Supertough wear-resistant coatings with ‘chameleon’ surface adaptation,” *Thin Solid Films*, tom 370, nr 1-2, pp. 223-231, 2000.
- [112] C. Jiang, Z. Pei, Y. Liu, H. Lei, J. Gong i C. Sun, „Determination of the thermal properties of AlB₂-type WB₂,” *Applied Surface Science*, tom 288, pp. 324-330, 2014.

- [113] A. D. Stanfield, D. Manara, D. Robba, G. E. Hilmas i W. G. Fahrenholtz, „Measurement of the melting temperature of ZrB₂ as determined by laser heating and spectrometric analysis,” *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 2780-2787, 2021.
- [114] P. Riello, „Quantitative Analysis of Amorphous Fraction in the Study of the Microstructure of Semi-crystalline Materials,” w *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, Nowy Jork, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [115] I. C. Madsen, N. V. Y. Scarlett i A. Kern, „Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction,” *Zeitschrift für Kristallographie*, tom 226, nr 12, pp. 944-955, 2011.
- [116] P. R. Howie, S. Korte i W. J. Clegg, „Fracture modes in micropillar compression of brittle crystals,” *Journal of Materials Research*, tom 27, nr 1, pp. 141-151, 2011.
- [117] F. Östlund, P. R. Howie, R. Ghisleni, S. Korte, K. Leifer, W. J. Clegg i J. Michler, „Ductile–brittle transition in micropillar compression of GaAs at room temperature,” *Philosophical Magazine*, tom 91, nr 7-9, pp. 1190-1199, 2011.
- [118] R. Psiuk, M. Milczarek, P. Jenczyk, P. Denis, D. Jarząbek, P. Bazarnik, M. Pisarek i T. Mościcki, „Improved mechanical properties of W-Zr-B coatings deposited by hybrid RF magnetron – PLD method,” *Applied Surface Science*, tom 570, 2021.
- [119] N. G. Kipkirui, T.-T. Lin, R. S. Kiplangat, J.-W. Lee i S.-H. Chen, „HiPIMS and RF magnetron sputtered Al_{0.5}CoCrFeNi₂Ti_{0.5} HEA thin-film coatings: Synthesis and characterization,” *Surface and Coatings Technology*, tom 449, 2022.
- [120] G. Greczynski, I. Petrov, J. E. Greene i L. Hultman, „Paradigm shift in thin-film growth by magnetron sputtering: From gas-ion to metal-ion irradiation of the growing film,” *Journal of Vacuum & Science Technology A*, tom 37, nr 6, 2019.
- [121] V. Moraes, C. Fuger, V. Paneta, D. Primetzhofer, P. Polcik, H. Bolvardi, M. Arndt, H. Riedl i P. Mayrhofer, „Substoichiometry and tantalum dependent thermal stability of α -structured W-Ta-B thin films,” *Scripta Materialia*, tom 155, pp. 5-10, 2018.
- [122] A. Anders, „A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS),” *Surface and Coatings Technology*, tom 257, pp. 308-325, 2014.
- [123] B. Bakhit, J. Palisaitis, Z. Wu, M. A. Sortica, D. Primetzhofer, P. O. Persson, J. Rosen, L. Hultman, I. Petrov, J. Greene i G. Greczynski, „Age hardening in superhard ZrB₂-rich Zr_{1-x}Ta_xBy thin films,” *Scripta Materialia*, tom 191, pp. 120-125, 2021.
- [124] B. Bakhit, I. Petrov, J. E. Greene, L. Hultman, J. Rosén i G. Greczynski, „Controlling the B/Ti ratio of TiB_x thin films grown by high-power impulse magnetron sputtering,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, tom 36, nr 3, 2018.
- [125] T. Mościcki, „Expansion of laser-ablated two-component plume with disparate masses,” *Physica Scripta*, tom 14, nr T161, 2014.

- [126] A. Fernandes, L. Cunha, C. Moura, F. Vaz, P. Carvalho, E. L. Bourhis, P. Goudeau, J. Rivière i N. Parreira, „The effect of bombarding conditions on the properties of multifunctional Ti–C–O thin films grown by magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, tom 202, nr 4-7, pp. 946-951, 2007.
- [127] B. P. Sahu, A. Dutta i R. Mitra, „Influence of substrate bias voltage on structure and properties of DC magnetron sputtered Ni–Zr alloy thin films,” *Journal of Materials Research*, tom 35, nr 12, 2020.
- [128] M. B. Peterson, S. F. Murray i J. J. Forek, „Consideration of Lubricants for Temperatures above 1000 F,” *Tribology Transactions*, tom 2, nr 2, pp. 225-234, 1959.
- [129] C. Fuger, B. Schwartz, T. Wojcik, V. Moraes, M. Weiss, A. Limbeck, C. Macauley, O. Hunold, P. Polcik, D. Primetzhofer, P. Felfer, P. Mayrhofer i H. Riedl, „Influence of Ta on the oxidation resistance of WB2–z coatings,” *Journal of Alloys and Compounds*, tom 864, 2021.
- [130] R. Psiuk, T. Mościcki, J. Chrzanowska-Giżyńska, Ł. Kurpaska, J. Radziejewska, P. Denis, D. Garbiec i M. Chmielewski, „Mechanical and Thermal Properties of W-Ta-B Coatings Deposited by High-Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS),” *Materials*, tom 16, nr 2, pp. 1-12, 2023.
- [131] R. Psiuk, J. Chrzanowska-Giżyńska, P. Denis, E. Wyszowska, M. Wiśniewska, M. Lipińska, E. Wojtiuk, Ł. Kurpaska, J. Smolik i T. Mościcki, „Microstructural and properties investigations of tantalum-doped tungsten diboride ceramic coatings via HiPIMS and RF magnetron sputtering,” *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, tom 24, nr 239, pp. 1-16, 2024.
- [132] A. Greer, Y. Cheng i E. Ma, „Shear bands in metallic glasses,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, tom 74, nr 4, pp. 71-132, 2013.
- [133] T. Mościcki, R. Psiuk, D. Jarząbek, M. Ciemiorek-Bartkowska, K. Kulikowski, J. Jasiński, M. Włoczewski i M. Lewandowska, „Effect of titanium and deposition parameters on microstructure and mechanical properties of W-Ti-B thin films deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, tom 485, 2024.