

**Wyznaczanie wielkości ziaren i naprężeń wewnętrznych metodami rentgenowskimi w wybranych powłokach wytworzonych w procesie PVD**J. Myszkowski^a, A. Paradecka^b, K. Lukaszewicz^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: jakubmysz@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: agnieszka.paradecka@polsl.pl, krzysztof.lukaszewicz@polsl.pl

Streszczenie: W pracy omówiono dyfrakcyjne metody rentgenowskie wykorzystywane do określania wielkości kryształitów oraz wyznaczania wartości naprężeń wewnętrznych. Przy określaniu wielkości ziaren wykorzystywane są, m.in. metody Scherrera i Halla, natomiast podczas wyznaczania wartości naprężeń wewnętrznych stosowane są $\sin^2\psi$ i $g\text{-}\sin^2\psi$. Omówiono również techniki nanoszenia cienkich warstw metodą PVD. Zidentyfikowano odpowiednie fazy występujące w badanych powłokach, określono strukturę i wielkość kryształitów oraz zbadano wielkość i rodzaj naprężeń wewnętrznych.

Abstract: The paper discusses the X-ray diffraction methods used for determining the size of the crystallites and the designation of the internal stresses. In determining the particle size are used Scherrer method and Hall method and the determination of the internal stresses are used $\sin^2\psi$ and $g\text{-}\sin^2\psi$. It also discusses techniques for applying thin layers of PVD. Identified relevant phases occurring in the studied coatings, defined structure and crystallite size, and examined the size and type of internal stress.

Słowa kluczowe: metody PVD, powłoka PVD, analiza rentgenowska

1. WSTĘP

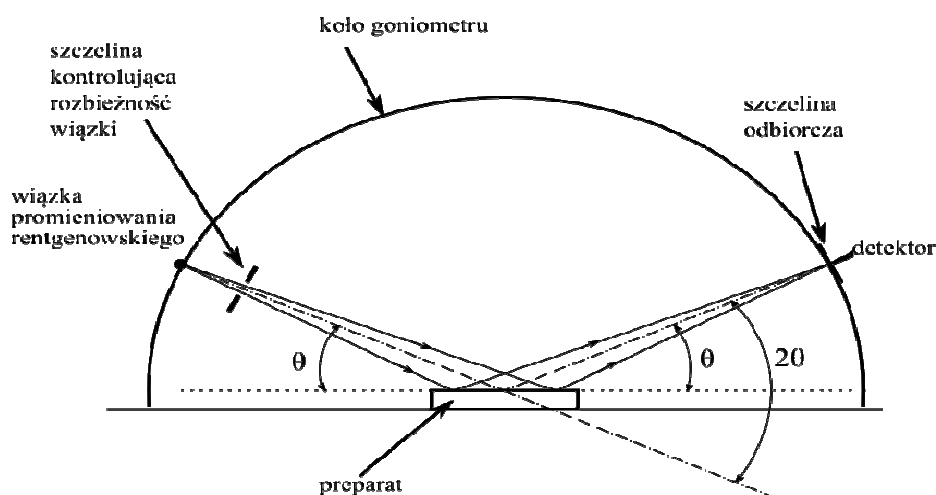
Powłoki wytwarzane w procesach fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) mają coraz większe znaczenie w nowoczesnych gałęziach przemysłu. Ich wysoka jakość, własności wytrzymałościowe oraz możliwość precyzyjnego sterowania składem chemicznym pozwalają na zwiększenie żywotności pokrywanych komponentów, a także uzyskiwanie nowych własności. Dlatego też konieczne jest wykorzystywanie różnorodnych technik pozwalających na kontrolę i charakteryzowanie opracowanych powłok.

Od powłok wytwarzanych z użyciem technik fizycznego osadzania z fazy gazowej wymagane są odpowiednie własności dekoracyjne, eksploatacyjne, antykorozyjne, optyczne i elektryczne. W dużej mierze uzyskanie powyższych cech zależy od kombinacji materiałów osadzanych oraz od parametrów i rodzajów danej techniki PVD.

Większość powłok wytwarzanych w procesie PVD charakteryzuje się strukturą krystaliczną. Charakterystyczne prawidłowe ułożenie atomów powłoki pozwala na wykorzystanie technik badawczych opartych na analizie zjawiska dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Stosowanie nowoczesnych dyfraktometrów rentgenowskich wykorzystujących techniki oparte na zjawisku dyfrakcji umożliwia relatywnie szybki i dokładny pomiar parametrów decydujących o trwałości i jakości wytwarzanych powłok. Podczas badań rentgenowskich powłok wyznaczane są wielkości ziaren oraz wartości naprężeń wewnętrznych. Pomiar wielkości ziaren pozwala na scharakteryzowanie struktury powłoki, a co z tymi idzie określenie jej własności wytrzymałościowych. Wartość i rodzaj naprężeń wewnętrznych umożliwia ocenę przyczepności powłoki oraz określenie jej trwałości. Jedną z ważniejszych zalet badań rentgenowskich jest ich nieinwazyjny charakter. Próbkę poddane badaniom nie ulegają zniszczeniu ani też nie zmieniają się ich własności.

2. RENTGENOWSKIE METODY BADAŃ

Jedną z podstawowych technik badawczych materiałów polikrystalicznych jest metoda pomiarowa z ogniskowaniem Bragga-Brentano. Metoda ta charakteryzuje się geometrią z ustaloną odległością preparatu od detektora oraz zmiennym ogniskowaniem na okręgu [1]. Oznacza to, że źródło promieniowania oraz detektor są umieszczone na okręgu wokół badanego preparatu [2,3]. W czasie badania kąt padania wiązki pierwotnej jest równy kątowi między wiązką dyfrakcyjną a powierzchnią badanej próbki, związane to jest z ruchem detektora i źródła w zakresie $\theta \div 2\theta$ (rys. 1) [2,4]. W badaniach znaczenie ma wartość kąta odbicia θ . Zwiększenie jego wartości, powoduje wzrost głębokości wnikania promieni rentgenowskich. Zależność ta sprawia, że badanie bardzo cienkich warstw przy dużych kątach odbicia θ jest bardzo utrudnione [4,5].



Rysunek 1. Geometria z ogniskowaniem Bragga-Brentano [2]

Figure 1. The geometry of focusing Bragg-Brentano (based on [2])

W metodzie pomiarowej z ogniskowaniem promieni według Bragga-Brentano refleks dyfrakcyjny otrzymywany jest tylko od płaszczyzn, które są ustawione równoległe do powierzchni próbki [4].

Do badań bardzo cienkich warstw wykorzystuje się technikę dyfrakcji promieni rentgenowskich pod stałym kątem padania (SKP). Jest to zmodyfikowana metoda z ogniskowaniem Bragga-Brentano [5]. Dyfrakcja w technice SKP zachodzi dla płaszczyzn {hkl}, które ustawione są pod kątem Bragga. Pomiar płaszczyzn jest możliwy w kierunkach określonych kątami φ i ψ i nie wymaga zmiany nachylenia próbki w czasie kontaktu. Wiązka pierwotna promieniowania rentgenowskiego pada pod stałym kątem na powierzchnię materiału dla wszystkich refleksów dyfrakcyjnych [4]. Podstawową cechą charakterystyczną dla techniki SKP jest mały kąt padania wiązki promieniowania rentgenowskiego, który pozwala na badanie naprężeń lub wielkości krystalitów na głębokościach poniżej powierzchni próbki, które nie są uzyskiwane przez metodę z ogniskowaniem Bragga-Brentano [6].

Technika stałego kąta padania pozwala na badanie cienkich warstw. Zmniejszenie kąta padania wiązki powoduje zwiększenie powierzchni padania wiązki, a co z tym idzie, istnieje możliwość badania większej objętości warstwy [4].

Wyniki pomiarów metodą Bragga-Brentano oraz techniką stałego kąta padania są przedstawione w postaci obrazu dyfrakcyjnego – dyfraktogramu. Jest to wykres zależności natężenia wiązki ugiętej od kąta 2θ , na którym widoczne są linie dyfrakcyjne pochodzące od płaszczyzn spełniających równanie Bragga. W celu uzyskania informacji na temat struktury wewnętrznej badanego materiału, należy na podstawie dyfraktogramu wyznaczyć położenia katowe i intensywności poszczególnych pików. Obliczone zależności podstawia się do równania Bragga (1), w wyniku czego otrzymuje się odległości międzypłaszczyznowe charakterystyczne tylko dla danej fazy. Dzięki porównaniu wartości odległości międzypłaszczyznowych z kartotekami ASTM czy JCPDS, można dokładnie zidentyfikować dany materiał [7,8].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

gdzie:

- n – rząd ugięcia;
- λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, nm;
- d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa, Å;
- θ – kąt Bragga.

2.1. Pomiar wielkości ziarna w warstwach

W badaniach rentgenograficznych zauważono pewną zależność, przejawiającą się tym, że wielkość ziaren badanego materiału ma wpływ na charakter i natężenie refleksów dyfrakcyjnych. W przypadku ziaren występujących w powłokach, gdzie średnia ich wielkość wynosi mniej niż 0,1 μm , refleksy dyfrakcyjne mają charakter ciągły. Wraz ze zmniejszeniem wielkości ziaren, refleksy dyfrakcyjne ulegają poszerzeniu – zwiększa się szerokość, natomiast zmniejsza się wysokość maksymalna [4]. To charakterystyczne zjawisko wykorzystywane jest do pomiaru wielkości ziaren. Wielkość krystalitów wyznaczana jest w oparciu o metody analizujące profil linii dyfrakcyjnej. Wyróżnia się następujące rodzaje pomiaru wielkości krystalitów [9]:

- metoda Scherrera,
- metoda Halla.

Metoda Scherrera

Technika pomiaru tej metody wykorzystuje wzór Scherrera:

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

gdzie:

B – szerokość refleksu zależna od wielkości krystalitów, rad;

K – stała Scherrera;

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, nm;

L – średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn, nm;

θ_{hkl} – kąt Bragga.

Na podstawie wyżej przedstawionego wzoru (2) możliwe jest wyznaczenie średniej wielkości krystalitów. Analizując wzór Scherrera można zauważyć, że zmniejszenie rozmiaru ziaren powoduje poszerzenie refleksów [10]. Jednak na szerokość refleksów dyfrakcyjnych wpływają również takie parametry jak zniekształcenia sieciowe oraz czynniki aparaturowe. Zwiększenie poprawności pomiaru wielkości krystalitów można uzyskać przy stosowaniu metod powodujących wyeliminowanie wpływu czynników aparaturowych na poszerzenie refleksu połówkowego, np. metoda wykorzystująca próbkę wzorcową z refleksami niewykazującymi poszerzenia związanego z wielkością krystalitów oraz zniekształceniami sieciowymi. W celu wyznaczenia szerokości refleksu z uwzględnieniem czynników aparaturowych stosuje się następujące równania [9÷11]:

$$B = B_{\text{eksperymentalne}} - B_{\text{wzorcowe}} \quad (3)$$

gdzie:

B – szerokość refleksu;

$B_{\text{eksperymentalne}}$ – szerokość refleksów dyfrakcyjnych próbki;

B_{wzorcowe} – szerokość refleksów dyfrakcyjnych wzorca.

W wyniku tego równania otrzymuje się szerokość refleksu wywołaną zniekształceniami sieciowymi i wielkością krystalitów. Powyższe równanie (3) stosowane jest, gdy szerokość refleksu dyfrakcyjnego próbki jest kilkukrotnie większa od szerokości refleksu dyfrakcyjnego wzorca. W przypadku, gdy obie wartości są podobne, uwzględniany jest kształt refleksu, opisywany splotem funkcji Gausa i Lorentza. W wyniku tego, wzór na szerokość refleksu ma postać [10÷12]:

$$B = \sqrt{(B_{\text{eksperymentalne}} - B_{\text{wzorcowe}})^2 - B_{\text{eksperymentalne}}^2 + B_{\text{wzorca}}^2} \quad (4)$$

Wykorzystanie wyżej wymienionych równań pozwala na dokładniejsze wyznaczenie wielkości krystalitów, gdyż pomijane są czynniki związane z oddziaływaniem aparatury na szerokość refleksu [9].

Metoda Halla

Podstawą metody Halla jest stwierdzenie, że na szerokość refleksów dyfrakcyjnych składa się suma szerokości refleksu związana z wpływem zniekształcenia sieciowego β_z oraz, że jest ona zależna od wielkości kryształitów β_k . W metodzie Halla są uwzględnione zniekształcenia sieciowe, które wyrażone są wzorem [9]:

$$\varepsilon \approx \frac{\beta_z}{4\operatorname{tg}\theta} \quad (5)$$

gdzie:

ε – wartość zniekształcenia;

β_z – szerokość refleksu związana z wpływem zniekształceń, rad.

Równanie szerokości refleksów dyfrakcyjnych w metodzie Halla ma postać:

$$\beta = \beta_K + \beta_k \quad (6)$$

gdzie:

β – szerokość refleksów dyfrakcyjnych, rad;

β_k – szerokość refleksu zależna od wielkości kryształitów, rad;

β_z – szerokość refleksu związana z wpływem zniekształceń, rad.

Wstawiając wzór Scherrera (2) oraz wzór na zniekształcenie sieciowe (5), równanie Halla ma postać [9,12]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} + 4\varepsilon\operatorname{tg}\theta \quad (7)$$

Przekształcając (7) otrzymano równanie o postaci:

$$\frac{\beta\cos\theta}{K\lambda} = \frac{1}{L} + 4\sin\theta \frac{\varepsilon}{K\lambda} \quad (8)$$

Pomiar odpowiednich parametrów uzyskuje się przez stworzenie wykresu funkcji liniowej zależności $\beta\cos\theta/K\lambda$ od $4\sin\theta$. Wielkość kryształitów jest wartością w punkcie przecięcia funkcji liniowej z osią y [13].

2.2. Pomiar naprężeń wewnętrznych w warstwach

W elementach konstrukcyjnych podczas obróbki cieplnej bądź mechanicznej, w wyniku działania gradientu temperatury bądź sił zewnętrznych tworzy się określony stan naprężenia. W przypadku, gdy obciążenie cieplne bądź mechaniczne zostaną usunięte a stan naprężenia nadal występuje w materiale, to takie naprężenia nazywane są naprężeniami wewnętrznymi [14÷16]. W powłokach wytworzonych za pomocą procesu PVD naprężenia wewnętrzne tworzą się i rozwijają podczas procesu osadzania substratów na podłożu. Związane jest to ze zmianą gradientu temperatury oraz wzrostem wielkości ziaren czy anihilacją wad [17,18].

W badaniach materiałów, a w szczególności powłok największe znaczenie mają naprężenia I rodzaju tzw. makronaprężenia [15]. W zależności od zwrotu naprężenia można rozróżnić

naprężenie ściskające oraz rozciągające [19]. Duże wartości naprężeń wewnętrznych rozciągających powodują propagację pęknięć w poprzek powłok. W przypadku naprężeń ściskających o wysokich wartościach następują procesy wybrzuszenia i delaminacji powłoki [17]. Dlatego określenie charakteru i wartości naprężeń pozwala na przewidywanie skłonności powłoki na pękanie, tworzenie rozwarstwień czy konieczności przeprowadzenia obróbki cieplnej w celu redukcji naprężeń powstałych w czasie procesu wytwarzania powłok [6].

Badania rentgenowskie należą do grupy badań nieniszczących pozwalających na pomiar naprężeń wewnętrznych wszystkich rodzajów. W ich ramach można wyróżnić metody $\sin^2\psi$ i $g\text{-}\sin^2\psi$. Pomiar naprężeń w obu metodach dyfrakcyjnych opiera się na pomiarze odkształcenia sieci. W wyniku odkształcenia sieci krystalicznej następuje zmiana odległości międzypłaszczyznowej. W obrazie dyfrakcyjnym występują jako przesunięcie refleksu dyfrakcyjnego do wyższego lub niższego kąta. Wartość odkształcenia sieci krystalicznej mierzona jest poprzez porównanie odległości międzypłaszczyznowej, która jest pozbawiona wpływu odkształcenia z odległością międzypłaszczyznową zdeformowaną przez odkształcenie [20÷22]:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \frac{d_{\varphi,\psi} - d_0}{d_0} \quad (9)$$

gdzie:

$d_{\varphi,\psi}$ – odległość międzypłaszczyznowa materiału w stanie odkształconym;
 d_0 – odległość międzypłaszczyznowa materiału w stanie odprężonym.

Pomiar naprężeń wewnętrznych metodą $\sin^2\psi$

Metoda $\sin^2\psi$ wykorzystuje symetryczną dyfrakcję Bragga-Brentano. Dokonanie pomiaru wiąże się dobraniem odpowiedniego nachylenia wektora dyfrakcji o kąty ψ w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny dyfrakcji przy użyciu goniometru typu ψ [5,23]. W tej metodzie odkształcenie sieci krystalicznej $\varepsilon_{\varphi,\psi}$ mierzone jest w kierunku wyznaczonym przez kąty φ i ψ , które wyznaczają położenie płaszczyzny uginającej wiązkę promieniowania rentgenowskiego [16,24]. Uwzględniając zależności odkształcenia sieci z naprężeniami głównymi równanie metody $\sin^2\psi$ przyjmuje postać:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \frac{d_{\varphi,\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{\varphi} - \sigma_3) \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} \left(\sigma_1 + \sigma_2 - \frac{\sigma_3}{\nu} \right) \quad (10)$$

gdzie:

E – moduł Younga, GPa;
 ν – współczynnik Poissona;
 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – naprężenia główne, GPa;
 $\sigma_{\varphi} = \sigma_1 \cos^2\varphi + \sigma_2 \sin^2\varphi$ – składowa naprężenia w płaszczyźnie próbki.

Dla płaskiego stanu naprężeń równanie metody $\sin^2\psi$ przyjmuje postać [16,24]:

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{d_{\varphi,\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (11)$$

Zmodyfikowanie równania (11) poprzez wprowadzenie odkształcenia sieci wyznaczonego przy prostopadłym padaniu promieni na próbkę $\varepsilon_{\varphi\psi=90}$, pozwala na uproszczenie obliczeń. Wówczas równanie metody $\sin^2\psi$ przyjmuje postać [21,24]:

$$\sigma = \frac{d_{\square\psi}}{d_0} \frac{d_{\square\psi=90}}{(1+\nu)\sin^2\psi} \frac{E}{(1+\nu)\sin^2\psi} \quad (12)$$

gdzie:

$d_{\varphi\psi}$ – odległość międzypłaszczyznowa materiału w stanie odkształconym;

$d_{\varphi\psi=90}$ – odległość międzypłaszczyznowa materiału w stanie odkształconym zmierzona w kierunku prostopadłym do powierzchni badanej próbki;

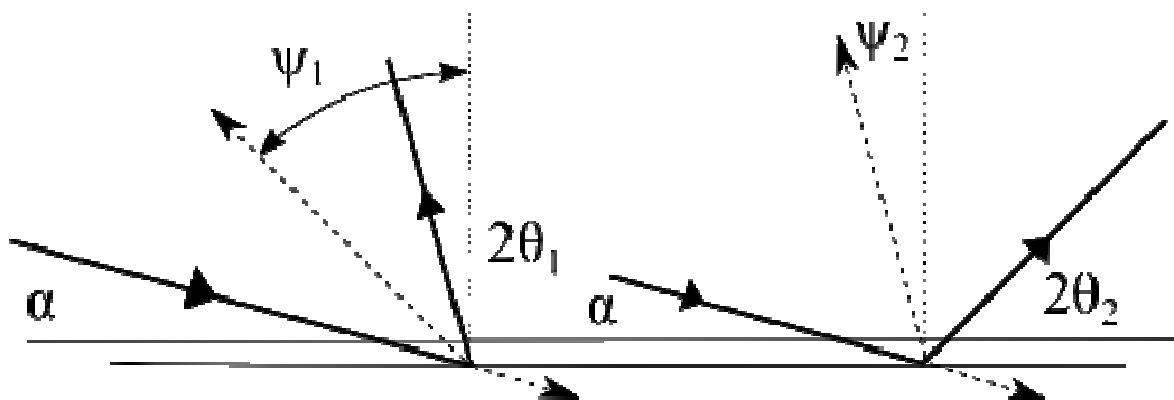
d_0 – odległość międzypłaszczyznowa materiału w stanie odprężonym.

W celu uniknięcia stosowania płytki wzorcowej wartość d_0 zamieniana jest z $d_{\varphi\psi=90}$ kosztem niewielkiego błędu, wobec tego równanie na naprężenie wewnętrzne przyjmuje postać [21,24]:

$$\sigma_{\square} = \frac{d_{\square\psi}}{d_{\square\psi=90}} \frac{E}{(1+\nu)\sin^2\psi} \quad (13)$$

Pomiar naprężeń wewnętrznych metodą $g\text{-}\sin^2\psi$

Metoda $g\text{-}\sin^2\psi$ jest bezwzorcową nieniszczącą techniką badań naprężeń wewnętrznych, opartą na geometrii stałego kąta padania (rys. 2). Pozwala na pomiar naprężeń bardzo cienkich powłok, gdyż promieniowanie wnika na mniejszą głębokość w stosunku do innych metod [24]. W trakcie badania wykorzystywanych jest wiele linii dyfrakcyjnych pochodzących od wielu rodzin płaszczyzn sieciowych [22,25]. Każda linia dyfrakcyjna jest definiowana przez kąt ψ , który jest zależny od refleksów dyfrakcyjnych oraz wartości stałego kąta padania α wiązki promieniowania rentgenowskiego.



Rysunek 2. Geometria metody $g\text{-}\sin^2\psi$ [6]

Figure 2. The geometry method $g\text{-}\sin^2\psi$ (based on [6])

Wybór odpowiedniego kąta φ jest uzależniony od kształtu i symetrii przedmiotu oraz kierunków naprężeń wewnętrznych [25].

Równanie dla płaskiego stanu naprężeń w metodzie $g\text{-}\sin^2\psi$ ma postać [5]:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{12}) + \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi)\sin^2\psi = \frac{a_{\varphi\psi}}{a_0} \quad (14)$$

gdzie:

$a_{\varphi\psi}$ – parametr sieci krystalicznej zmierzonej w kierunkach wyznaczonych przez kąty φ i ψ ;

a_0 – parametr sieci krystalicznej.

Wykorzystanie metody $g\text{-}\sin^2\psi$ w badaniach strukturalnych pozwala na szybkie i precyzyjne określenie naprężeń wewnętrznych cienkich powłok wytworzonych przy użyciu procesu PVD.

3. FIZYCZNE OSADZANIE Z FAZY GAZOWEJ PVD

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej jest to ogólna nazwa technologii wytwarzania cienkich warstw na powierzchni materiałów. Powłoki powstają w wyniku nanoszenia atomów, jonów lub cząsteczek określonego materiału podczas odparowania, sublimacji lub rozpylania. Materiałami stosowanymi jako substraty są czyste metale, natomiast istotą procesu jest ich przemiana w postać gazową bez użycia reakcji chemicznych. Cały proces przebiega w próżni rzędu 10^{-5} – 10 Pa [26–30].

Proces osadzania cienkich warstw opiera się na następujących podstawowych etapach [31,32]:

- wytworzenie fazy gazowej z materiału będącego podstawowym składnikiem powłoki. Proces ten zachodzi podczas odparowania, sublimacji i rozpylania w próżni;
- transport cząsteczek, jonów i atomów poprzez fazę gazową ze źródła do powierzchni osadzanej;
- kondensacja materiału osadzanego na powierzchni podłoża. Osadzone cząsteczki materiału tworzą coraz grubsza warstwę materiału osadzanego w wyniku zarodkowania i dyfuzji.

W stosunku do procesów CVD, wyżej wymienione etapy mogą być niezależnie kontrolowane i w związku z tym pozwalają na większą elastyczność w procesie kształtowania struktury, własności czy szybkości osadzania [32].

W procesie PVD oprócz par metali wykorzystuje się gazy reaktywne, stanowiące dodatkowe substraty pozwalające na wytwarzanie powłok o innym składzie chemicznym i własnościach mechanicznych. Osadzanie par metali może być prowadzone na podłożu zimnym lub podgrzanym od temperatury 200°C do 500°C . Z racji tego, że połączenie warstwa-podłoże ma charakter adhezyjny, stosuje się różne techniki zwiększające czystość i jakość powierzchni przed osadzaniem, m.in. czyszczenie mechaniczne, chemiczne czy jonowe. Podniesienie temperatury podłoża związane jest z umożliwieniem przereagowania chemicznych substratów wspomagających proces nakładania powłok [26,28,30].

Charakterystyczną cechą procesów PVD jest dokładne kontrolowanie składu chemicznego uzyskiwanych powłok. Powoduje to, że możliwe jest dowolne kształtowanie własności mechanicznych i fizykochemicznych powłok. Średnia grubość powłok osadzanych na materiałach wynosi od $0,1$ nm do kilku μm [27,32].

Powłoki PVD można podzielić ze względu na ich budowę [25,29]:

- proste, są to powłoki, które zawierają jeden materiał np. Al, Cu, Ag;

- złożone, są to powłoki wieloskładnikowe, które zawierają więcej niż jeden materiał np. TiN, TaC, CrN, ZrC.

Mianem powłok złożonych określa się grupę pięciu rodzajów powłok, różniących się znacznie budową strukturalną. W związku z tym powłoki złożone można podzielić na [26,30]:

- stopowe – stanowią strukturę jednorodną, w której podsieć jednego pierwiastka jest częściowo wypełniona drugim,
- wielofazowe – zawierają mieszaninę dwóch lub więcej rozdzielnych faz,
- kompozytowe – charakteryzują się strukturą niejednorodną, stanowią mieszaninę przynajmniej dwóch faz np. TiC/Al₂O₃,
- wielowarstwowe – zbudowane są z wielu na przemian ułożonych warstw różniących się składem chemicznym i własnościami fizykochemicznymi lub mechanicznymi,
- gradientowe – zbudowane są tak jak powłoki wielowarstwowe, jednak przejście między poszczególnymi powłokami o danym składzie ma charakter płynny.

Techniki PVD można podzielić ze względu na sposób osadzania materiału na podłożu na [26,30]:

- naparowanie,
- rozpylanie,
- implantowanie jonów.

3.1. Naparowanie

Proces naparowania odbywa się w komorze próżniowej pod działaniem niskiego ciśnienia (poniżej 10^{-3} Pa) [34]. W komorze próżniowej umieszczone są: źródło odparowania i uchwyt przedmiotu nanoszonego. Źródło odparowania znajduje się naprzeciw powierzchni podłoża. Materiał, który jest osadzany nagrzewany zostaje do temperatury powyżej punktu wrzenia w źródle odparowania, co powoduje emisję atomów i cząsteczek [26,33]. Do odparowania materiału osadzanego wykorzystuje się nagrzewanie: rezystancyjne, indukcyjne, łukowe, wiązką elektronów lub laserowe [26]. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury atomy i cząsteczki fazy gazowej materiału osadzanego przemieszczają się w linii prostej do powierzchni podłoża, gdzie osiadając tworzą warstwę [33].

Z racji tego, że w niskim ciśnieniu średnia swobodna droga atomów jest mniejsza niż odległość między źródłem a podłożem, zabezpiecza to przed wzajemną kolizją osadzanych atomów i cząsteczek. Z drugiej strony zmniejszenie odległości powoduje nierównomierne tworzenie się warstwy. W celu wyeliminowania tej wady stosuje się ruchomy uchwyt podłoża lub wiele źródeł odparowania materiału, czy umieszczanie źródła oraz podłoża na powierzchni sfery [33,34].

Jednym z rodzajów naparowania jest metoda katodowego odparowania łukiem elektrycznym. W tej technice materiał osadzany uformowany jest w formie elektrody. W wyniku działania łuku elektrycznego o wysokim natężeniu i niskim napięciu następuje miejscowe topienie elektrody i powstanie silnie zjonizowanych par materiału, które osadzają się na powierzchni podłoża. Cechą charakterystyczną tej metody jest możliwość wykorzystania wielu katod w jednym urządzeniu oraz stosowanie gazów reaktywnych [30,33].

3.2. Rozpylanie

Proces rozpylania przeprowadzany jest pod działaniem niskiego ciśnienia i tak jak w przypadku naparowania odbywa się w komorze próżniowej wypełnionej gazem obojętnym, najczęściej argonem [33]. Rozpylanie opiera się na zjawisku wybijania atomów materiału litego, w wyniku bombardowania celu za pomocą cząstek energetycznych np. jonów i atomów przyspieszonych w plazmie [33]. W procesie PVD w celu przyspieszania jonów gazu obojętnego wykorzystuje się działa jonowe lub niskociśnieniową plazmę. Materiały wykorzystywane do nanoszenia warstw mają formę tarczy, z której wybijane są atomy i cząsteczki. Warstwy tworzą się w wyniku osadzania wybitych atomów na powierzchni podłoża. Przykładem tej techniki PVD jest rozpylanie magnetronowe [26,34].

3.3. Implantacja jonów

W procesie implantacji jonów, podłoże oraz osadzana warstwa poddawane są ciągłemu lub okresowemu bombardowaniu przez zjonizowane wysokoenergetyczne cząstki (jony, atomy i cząsteczki) [33,34]. Bombardowanie pozwala na kontrolę i modyfikację własności, gdyż umożliwia wprowadzanie pierwiastków w warstwę powierzchniową podłoża [26,33]. Materiał osadzany w tej metodzie jest odparowywany podobnie jak w metodzie naparowania [30,34].

Wysokoenergetyczne cząstki używane do bombardowania są zazwyczaj jonami gazu obojętnego lub reaktywnego, w niektórych przypadkach nawet jonami materiału warstwy. Proces implantacji jonów przeprowadzony jest w środowisku plazmy, w której jony otrzymywane są z plazmy lub w środowisku próżni, gdzie jony są formowane w oddzielnym dziale jonowym. Powłoki wytworzone za pomocą implantacji jonów charakteryzują się małą grubością, wysoką wytrzymałością i twardością [26,33].

4. PRACA WŁASNA

4.1. Materiał do badań

Badania wykonano na próbkach ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 o składzie chemicznym podanym w tablicy 1, pokrytych w procesie PVD twardymi powłokami AlTiCrN, CrAlSiN oraz TiAlSiN. W celu zapewnienia odpowiedniej jakości powierzchni próbki ze stali poddano szlifowaniu mechanicznemu oraz polerowaniu ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$).

Tablica 1. Skład chemiczny stali austenitycznej X40CrMoV5-1

Table 1. Chemical composition of tool steel for hot working X40CrMoV5-1

Skład chemiczny		
Składniki	Wartość, %	
	Min.	Max.
Węgiel	0,35	0,42
Mangan	0,25	0,50
Krzem	0,80	1,20
Chrom	4,80	5,50
Wanad	0,85	1,15
Molibden	1,20	1,5

Proces nanoszenia powłok realizowano w urządzeniu opartym na metodzie katodowego odparowania łukiem elektrycznym (ang. *Cathodic Arc Evaporation* – CAE). Do nanoszenia powłok użyto tarcz zawierających czyste metale (Ti, Cr) oraz stop AlSi (88:12 % wag.) i AlTi (50:50 % at.).

4.2. Metodyka badań

Rentgenowska analiza fazowa jakościowa

Analizę składu fazowego badanych powłok dokonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej na aparacie rentgenowskim X'Pert Pro firmy Panalytical w układzie goniometrycznym stosując filtrowane promieniowanie lampy kobaltowej przy napięciu 40 kV i prądzie żarzenia 30 mA. Pomiarów dokonano w zakresie kątowym od 35° do 110°. Przyjęto krok 0,05° oraz czas zliczania impulsów 10 sekund. Ze względu na nakładanie się refleksów materiału podłoża i powłoki oraz ich intensywność, utrudniającą analizę otrzymanych wyników, w celu uzyskania dokładniejszej informacji z warstwy wierzchniej analizowanych materiałów zastosowano technikę dyfrakcji pod stałym kątem padania (SKP) pierwotnej wiązki rentgenowskiej z wykorzystaniem kolimatora wiązki równoległej przed detektorem proporcjonalnym. Dzięki możliwości rejestracji dyfraktogramu przy niskich kątach padania wiązki na powierzchnię próbki, istnieje możliwość otrzymywania dyfraktogramów od cienkich warstw w wyniku zwiększenia objętości materiału biorącego udział w dyfrakcji. Dyfraktogramy badanych powłok otrzymano przy kącie padania wiązki pierwotnej wynoszącym 2°. Odległości międzypłaszczyznowe zarejestrowanych refleksów obliczono w oparciu o prawo Bragga:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \Theta} \quad (15)$$

gdzie:

- n – rząd ugięcia,
- λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego,
- d – odległość międzypłaszczyznowa,
- Θ – kąt między wiązką promieni pierwotnych, a płaszczyzną kryształu.

Identyfikacji faz dokonano na podstawie kart ASTM.

Pomiar wielkości kryształitów

Pomiar wielkości kryształitów możliwy jest dzięki zależności struktury linii dyfrakcyjnej od wielkości kryształitów preparatu. Podstawą do wyznaczania wielkości kryształitów jest wzór:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (16)$$

gdzie:

- L_{hkl} – średnia wielkość kryształitu w kierunku prostopadłym do płaszczyzny odbijającej, nm;
- λ – długość fali promieniowania padającego na preparat, nm;
- K – stała Scherrera;
- B – szerokość połówkowa, rad;
- θ – kąt odbicia, °.

Długość fali promieniowania padającego na preparat zależy od doboru anody lampy, które będzie przez nią emitowane oraz warunków napięciowo prądowych jakie zostaną użyte. Nieodpowiedni dobór długości fali promieniowania może spowodować zbyt duże zagęszczenie linii i pogorszenie rozdzielczości zastosowanej metody, bądź też uzyskanie niewystarczającej ilości linii. W zależności od struktury badanego materiału stała Scherrera K może przyjmować wartości od 0,8 do 1,1.

Szerokość połówkową linii B określa się jako poszerzenie związane tylko z wielkością kryształitów. Oznacza to, że została uwzględniona poprawka na poszerzenie linii w zależności od warunków eksperymentalnych i zniekształceń sieciowych. Wpływ poszerzenia aparaturowego wyznacza się korzystając z próbek wzorcowych o odpowiednio dużych kryształitach i poprawnej budowie krystalicznej. Szerokość połówkową badanego preparatu otrzymujemy ze wzoru:

$$B = B_{\text{eksperymentalne}} - B_{\text{wzorcowe}} \quad (17)$$

Wielkość kryształitów badanych powłok wyznaczono przy użyciu programu opracowanego w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Pomiar wielkości naprężeń

Pomiar naprężeń wewnętrznych metodami rentgenowskimi związany jest z pomiarem odległości międzypłaszczyznowych dla wybranej rodziny płaszczyzn sieciowych (hkl) przy różnych orientacjach próbki względem układu pomiarowego. Pomiar tych odległości pozwala na określenie stopnia odkształceń płaszczyzn, które są wprost proporcjonalne do naprężeń.

Badanie naprężeń wewnętrznych polega na analizie przesunięcia linii dyfrakcyjnej materiału badanego w stosunku do linii wzorca. Wyznaczając wartość tego przesunięcia możliwe jest określenie naprężeń wewnętrznych badanego materiału. Naprężenia własne określa się na podstawie równania:

$$NW = -\frac{E}{2\nu} \frac{d - d_0}{d_0} \quad (18)$$

gdzie:

ν – liczba Poissona;

E – moduł Younga, GPa;

d – wartość odległości międzypłaszczyznowej z naprężeniami wewnętrznymi, określona na podstawie dyfraktogramu rentgenowskiego, nm;

d_0 – wartość odległości międzypłaszczyznowej bez naprężeń wewnętrznych, nm.

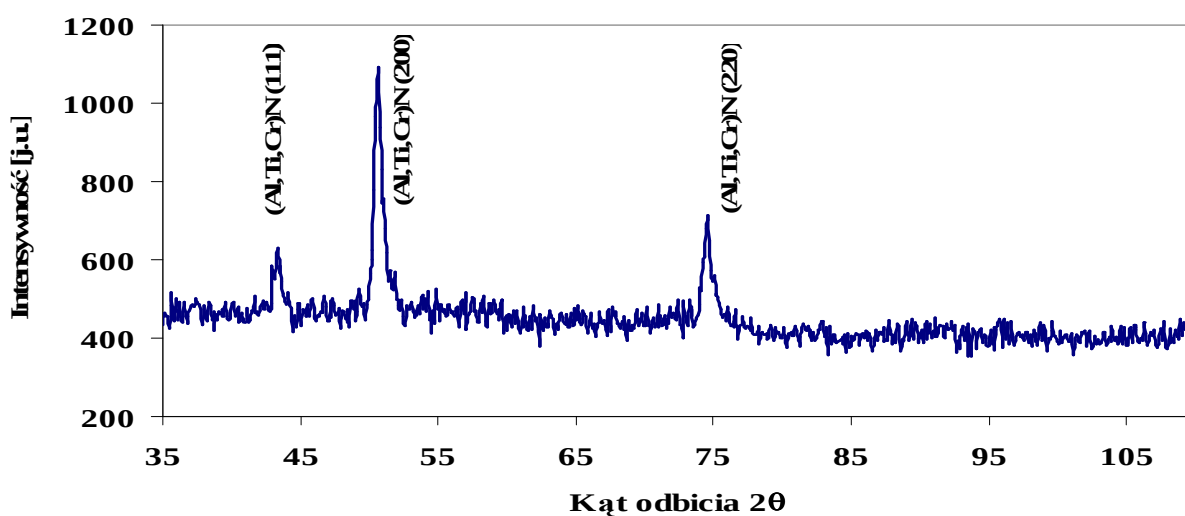
Wartość odległości międzypłaszczyznowej d określa się na podstawie dyfraktogramu korzystając ze wzoru Bragga. Obliczona wartość odległości międzypłaszczyznowej badanej próbki pozwala na określenie rodzaju naprężeń występujących w badanym materiale. Naprężenie wewnętrzne rozciągające materiał występuje wtedy, gdy uzyskana wartość naprężenia jest wartością dodatnią, a gdy jest ujemna występują naprężenia ściskające. Wartości naprężeń wewnętrznych badanych powłok wyznaczono przy użyciu programu opracowanego w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

4.3. Omówienie wyników pracy własnej

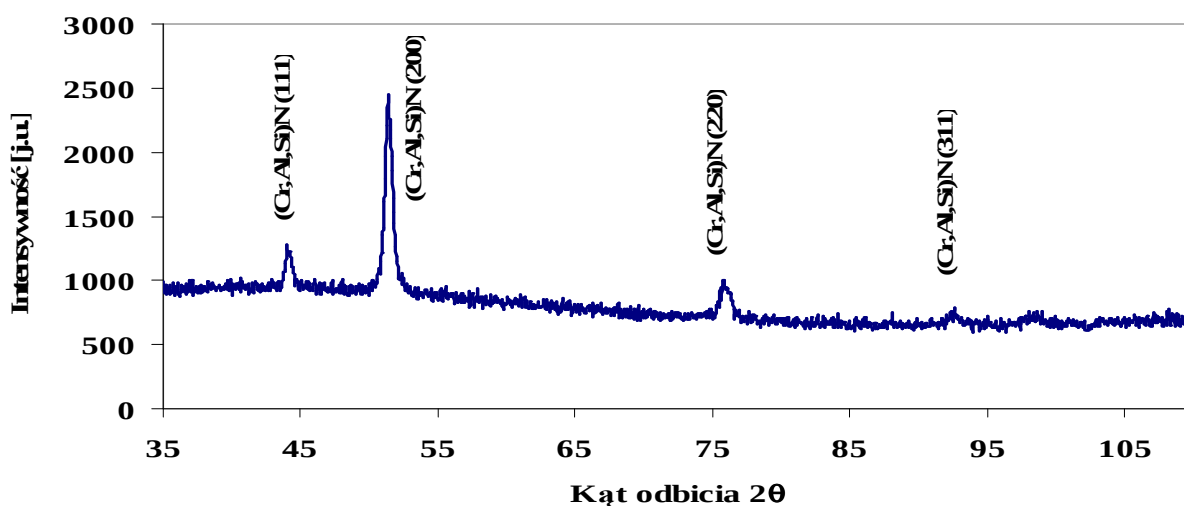
Rentgenowska analiza fazowa jakościowa

Na dyfraktogramie (rys. 3) powłoki AlTiCrN stwierdzono refleksy pochodzące od fazy krystalicznej. Wskazuje to, że powłoka AlTiCrN jest substancją krystaliczną. Analiza refleksów dyfrakcyjnych pozwoliła na otrzymanie odległości międzypłaszczyznowych, na podstawie których stwierdzono, że powłoka składa się z fazy (Al,Ti,Cr)N.

Na dyfraktogramie (rys. 4) powłoki CrAlSiN stwierdzono refleksy pochodzące od fazy krystalicznej. Wskazuje to, że powłoka CrAlSiN jest substancją krystaliczną. Analiza refleksów dyfrakcyjnych pozwoliła na otrzymanie odległości międzypłaszczyznowych, na podstawie których stwierdzono, że powłoka składa się z fazy (Cr,Al,Si)N.

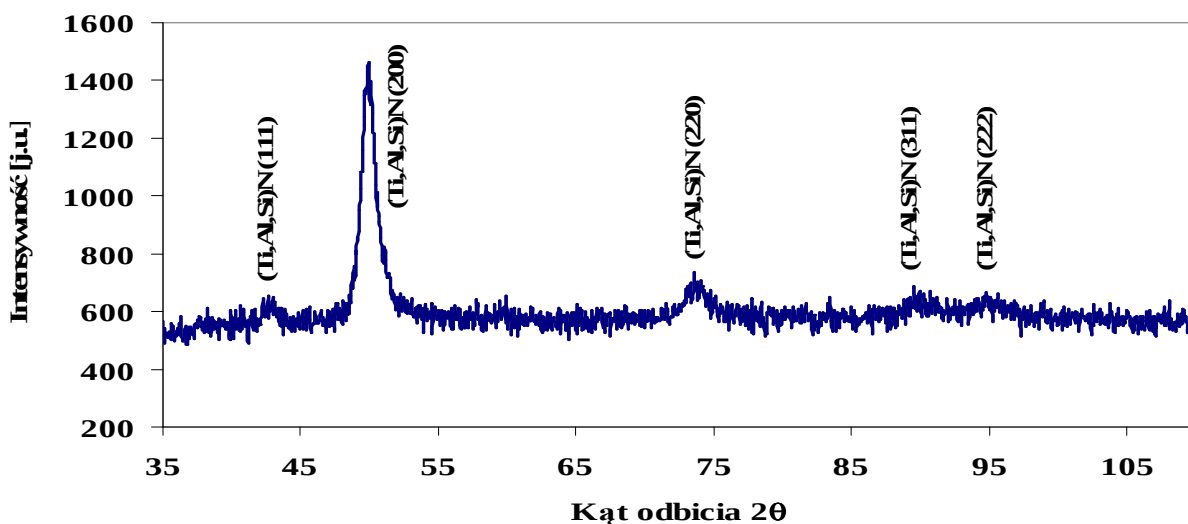


Rysunek 3. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej powłoki AlTiCrN
Figure 3. Diffraction of qualitative phase analysis the coating AlTiCrN



Rysunek 4. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej powłoki CrAlSiN
Figure 4. Diffraction of qualitative phase analysis the coating CrAlSiN

Na dyfraktogramie (rys. 5) powłoki TiAlSiN stwierdzono refleksy pochodzące od fazy krystalicznej. Wskazuje to, że powłoka TiAlSiN jest substancją krystaliczną. Analiza refleksów dyfrakcyjnych pozwoliła na otrzymanie odległości międzypłaszczyznowych, na podstawie których stwierdzono, że powłoka składa się z fazy (Ti,Al,Si)N.



Rysunek 5. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej powłoki TiAlSiN
Figure 5. Diffractogram of qualitative phase analysis the coating TiAlSiN

Wyniki badań pomiarów wielkości krystalitów

W celu zbadania wielkości krystalitów w powłokach AlTiCrN, CrAlSiN oraz TiAlSiN zastosowano stałą Scherrera o wartości 0,9 oraz przyjęto długość fali charakterystyczną dla anody kobaltowej – 0,17889 nm.

Na podstawie analizy linii dyfrakcyjnej wyznaczono szerokość połówkową największych refleksów dyfrakcyjnych oraz kąt odbicia na podstawie otrzymanych dyfraktogramów badanych powłok. Przy wyznaczaniu szerokości połówkowej uwzględniono czynniki aparaturowe wykorzystując zależność opartą o prawo Bragga (15). Dla podanych powłok szerokość dla wzorca wynosiła 0,23°.

Do określenia wielkości wykorzystano program *Rentgenografia strukturalna* z algorytmem opartym o wzór Scherrera oraz dane uzyskane podczas pomiaru.

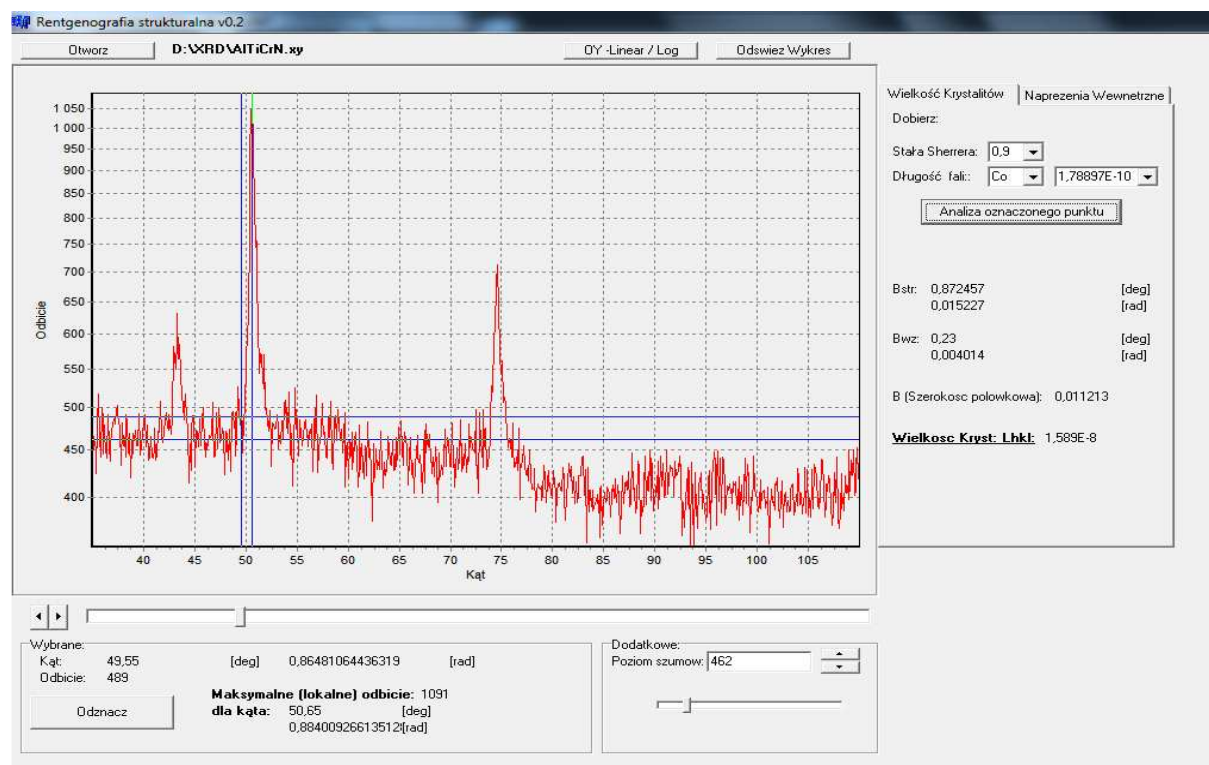
Wielkość krystalitów obliczono dla największych refleksów dyfrakcyjnych powłok AlTiCrN (rys. 6), CrAlSiN (rys. 7) oraz TiAlSiN (rys. 8). Wyniki obliczeń wielkości krystalitów dla każdej z powłok przedstawiono w tablicy 2.

Tablica. 2. Zbiorcze zestawienie wyników pomiarów wielkości krystalitów badanych powłok
Table 2. Summary of results measurements of crystallites the tested coatings

Powłoka	AlTiCrN	CrAlSiN	TiAlSiN
Wielkość krystalitów	16 nm	29 nm	10 nm

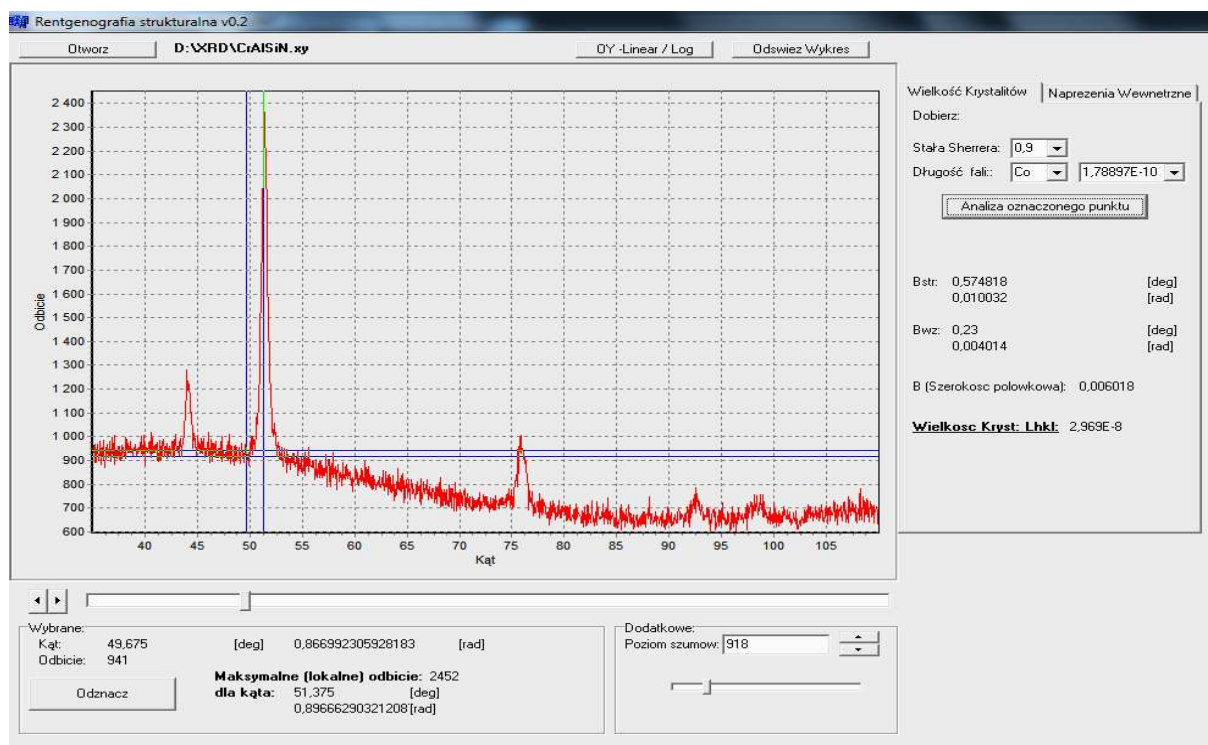
Wyniki badań naprężeń wewnętrznych

Do pomiaru wielkości i charakteru naprężeń wewnętrznych powłok AlTiCrN , CrAlSiN oraz TiAlSiN wykorzystano program *Rentgenografia strukturalna* opierający swój algorytm o równanie (16).

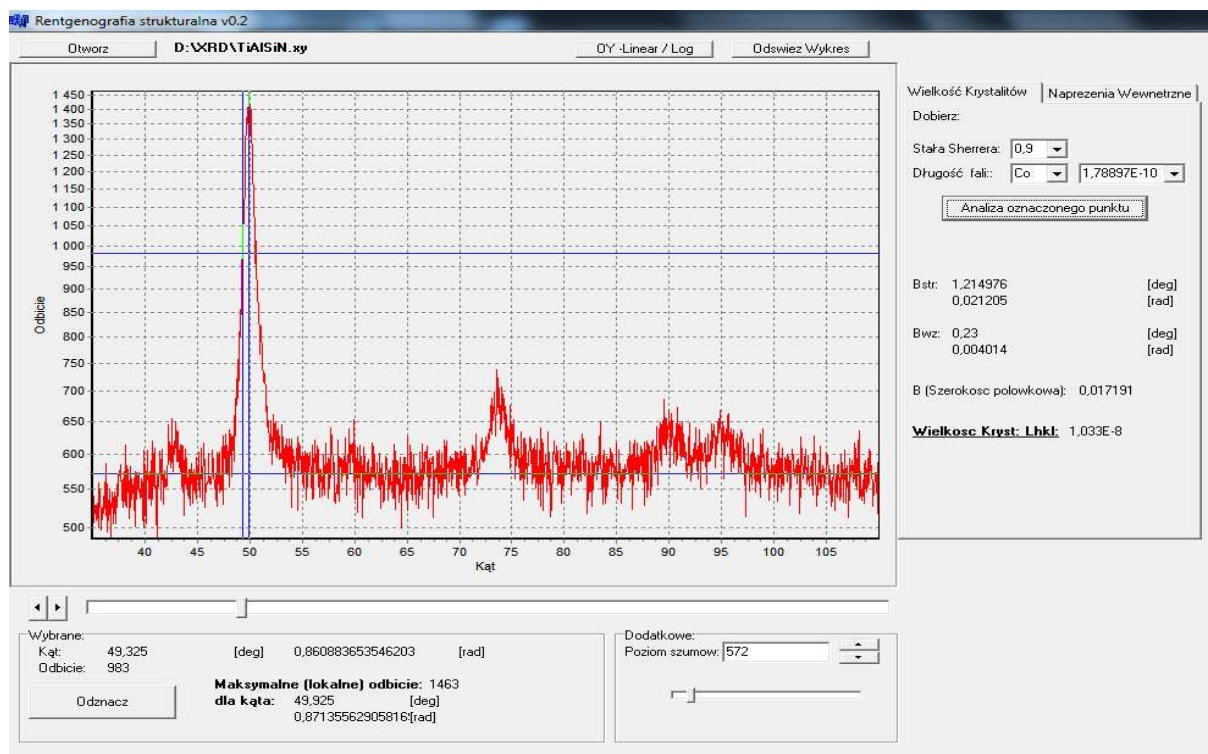


Rysunek 6. Wynik obliczeń wartości wielkości kryształitów dla powłoki AlTiCrN

Figure 6. The crystallite size for a coating AlTiCrN



Rysunek 7. Wynik obliczeń wartości wielkości krystalitów dla powłoki CrAlSiN
 Figure 7 The crystallite size for a coating CrAlSiN



Rysunek 8. Wynik obliczeń wartości wielkości krystalitów dla powłoki TiAlSiN
 Figure 8 The crystallite size for a coating TiAlSiN

Powłoka AlTiCrN

Dla powłoki AlTiCrN zastosowano następujące parametry wymagane do obliczenia naprężeń wewnętrznych:

- moduł Younga $E = 240$ GPa;
- liczba Poissona $\nu = 0,25$;
- standardowa długość fali dla anody kobaltowej.

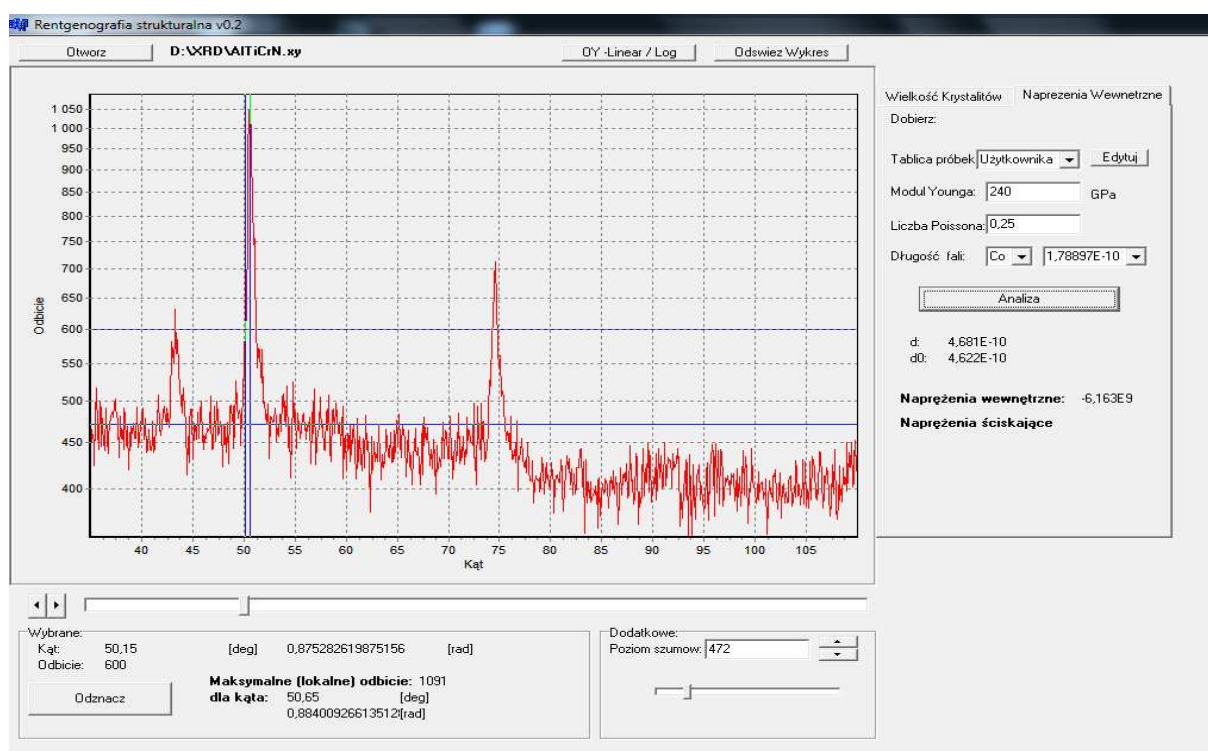
Wykorzystując największy refleks dyfrakcyjny z dyfraktogramu powłoki AlTiCrN wyznaczono odległość międzypłaszczyznową d z naprężeniami i skorelowano z wartością odległości międzypłaszczyznowej wzorca pozbawionego naprężeń d_0 . Wartości odległości międzypłaszczyznowych są następujące: $d = 4,681 \cdot 10^{-10}$, natomiast $d_0 = 4,622 \cdot 10^{-10}$.

Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono wartość naprężeń wewnętrznych (rys. 9), która wynosi $-6,16$ GPa. Wskazuje to, że naprężenia występujące w powłoce są naprężeniami ściskającymi.

Powłoka CrAlSiN

Dla powłoki CrAlSiN zastosowano następujące parametry wymagane do obliczenia naprężeń wewnętrznych:

- moduł Younga $E = 170$ GPa;
- liczba Poissona $\nu = 0,23$;
- standardowa długość fali dla anody kobaltowej.



Rysunek 9. Wartość naprężeń wewnętrznych dla powłoki AlTiCrN

Figure 9. The value of internal stress for a coating AlTiCrN

Wykorzystując największy refleks dyfrakcyjny z dyfraktogramu powłoki CrAlSiN wyznaczono odległość międzypłaszczyznową d z naprężeniami i skorelowano z wartością odległości międzypłaszczyznowej wzorca pozbawionego naprężeń d_0 . Wartości odległości międzypłaszczyznowych są następujące: $d = 1,698 \cdot 10^{-10}$, natomiast $d_0 = 1,691 \cdot 10^{-10}$.

Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono wartość naprężeń wewnętrznych (rys. 10), która wynosi -1,49 GPa. Wskazuje to, że naprężenia występujące w powłoce CrAlSiN są naprężeniami ściskającymi.

Powłoka TiAlSiN

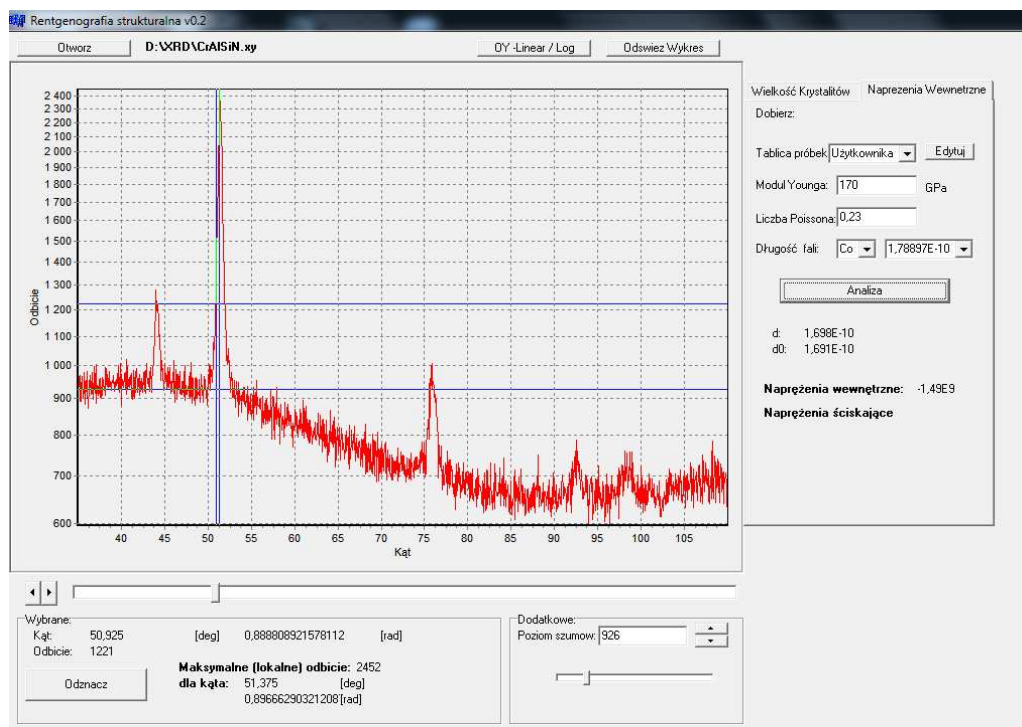
Dla powłoki TiAlSiN zastosowano następujące parametry wymagane do obliczenia naprężeń wewnętrznych:

- moduł Younga $E = 350$ GPa;
- liczba Poissona $\nu = 0,25$;
- standardowa długość fali dla anody kobaltowej.

Wykorzystując największy refleks dyfrakcyjny z dyfraktogramu powłoki TiAlSiN wyznaczono odległość międzypłaszczyznową d z naprężeniami i skorelowano z wartością odległości międzypłaszczyznowej wzorca pozbawionego naprężeń d_0 .

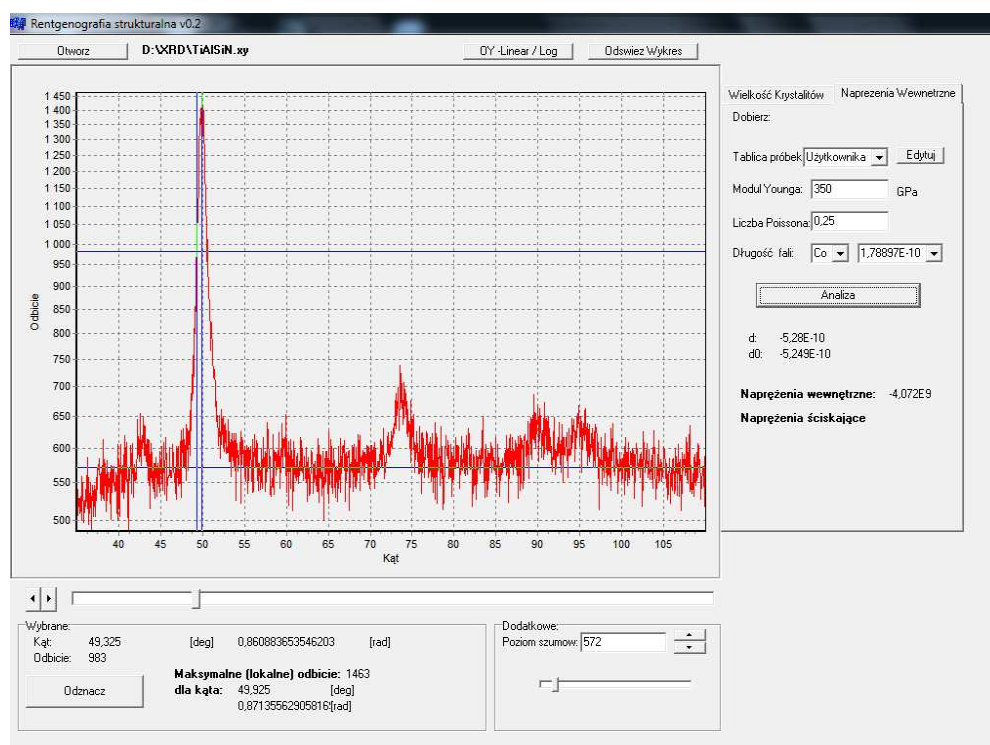
Wartości odległości międzypłaszczyznowych są następujące: $d = 5,28 \cdot 10^{-10}$, natomiast $d_0 = 5,249 \cdot 10^{-10}$.

Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono wartość naprężeń wewnętrznych (rys. 11), która wynosi -4,07 GPa. Wskazuje to, że naprężenia występujące w powłoce TiAlSiN są naprężeniami ściskającymi.



Rysunek 10. Wartość naprężeń wewnętrznych dla próbki CrAlSiN

Figure 10. The value of internal stress for a coating CrAlSiN



Rysunek 11. Wartość naprężeń wewnętrznych dla próbki TiAlSiN

Figure 11. The value of internal stress for a coating TiAlSiN

Analizując powyższe przykłady największe naprężenie wewnętrzne wyznaczono dla powłoki AlTiCrN. W tablicy 3 przedstawiono zestawienie wyników pomiarów naprężeń wewnętrznych badanych powłok.

Tablica 3. Zbiorcze zestawienie wyników pomiarów naprężeń wewnętrznych badanych powłok
Table 3. Summary of results measurements of internal stresses the tested coatings

Powłoka	AlTiCrN	CrAlSiN	TiAlSiN
Naprężenia wewnętrzne	-6,16 GPa	-1,49 GPa	-4,07 GPa

Uzyskane wyniki badań własnych nie odbiegają od danych literaturowych [35÷39].

5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych sformułowano następujące wnioski:

- rentgenowska analiza fazowa opierająca się na geometrii stałego kąta padania pozwoliła na zidentyfikowanie następujących faz: (Al, Ti, Cr)N w powłoce AlTiCrN, (Cr, Al, Si)N w CrAlSiN i (Ti,Al,Si)N w TiAlSiN;
- obecność refleksów na dyfraktogramach każdej z powłok wskazuje, że powłoki posiadają

strukturę krystaliczną;

- wykorzystanie wzoru Scherrera i danych otrzymanych podczas badania pozwoliło na określenie następujących wielkości ziaren dla badanych powłok: 16 nm w przypadku powłoki AlTiCrN, 29 nm – CrAlSiN i 10 nm – TiAlSiN;
- otrzymana wielkość krystalitów wskazuje, że powłoki są nanokrystaliczne, przez co cechują się większymi własnościami wytrzymałościowymi;
- badanie naprężeń wewnętrznych powłok AlTiCrN, CrAlSiN i TiAlSiN pozwoliło na wyznaczenie wartości i rodzaju naprężeń. W przypadku badanych powłok występują naprężenia wewnętrzne są ściskające;
- naprężenia wewnętrzne ściskające wynoszą dla badanych powłok: -6,16 GPa w przypadku powłoki AlTiCrN, -1,49 GPa – CrAlSiN i -4,07 GPa – TiAlSiN. Obecność tego rodzaju naprężeń decyduje o dobrej przyczepności powłok do podłoża i zwiększonych własnościach wytrzymałościowych.

LITERATURA

1. D. Senczyk, Rentgenowskie metody i techniki badania struktury materiałów, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1984.
2. V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, Berlin-Heidelberg, 2009.
3. B. Fultz, J. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Springer, Berlin-Heidelberg, 2001.
4. A. Budniok, E. Łągiewka, Struktura, właściwości i metody badań materiałów otrzymanych elektrolitycznie, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2010.
5. S.J. Skrzypek, Nowe możliwości pomiaru makronaprężeń własnych materiałów przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2002.
6. A. Twardowska, M. Kowalski, Analiza stanu naprężeń w powłokach ceramicznych wielofazowych dwuwarstwowych otrzymywanych metodami PVD na podłożu metalicznym, Inżynieria Materiałowa 33/6 (2012) 588-591.
7. K. Przybyłowicz, S.J. Skrzypek, Inżynieria metali i ich stopów, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2012.
8. R. Minikayev, Zależność własności strukturalnych wybranych azotków pierwiastków grup III i IV od temperatury i ciśnienia, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 2007.
9. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shindoa, X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems, Springer, Berlin-Heidelberg, 2011.
10. M. Dul, W. Bażela-Wróbel, Określenie struktury krystalicznej oraz wielkości ziaren nanokrystalicznych próbek związku La[0.7]Sr[0.3]O[3], Czasopismo Techniczne. Nauki Podstawowe 107/1 (2010) 71-91.

11. E. Purushotham, N. Gopi Krishna, X-ray determination of crystallite size and effect of lattice strain on Debye–Waller factors of platinum nano powders, *Bulletin of Material Science* 36/6 (2013) 973-976.
12. V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics* 6/6 (2012) 1-8.
13. Y.T. Prabhu, K.V. Rao, V.S.S. Kumar, B.S. Kumari, X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation, *World Journal of Nano Science and Engineering* 4/1 (2014) 21-28.
14. W. Sharpe, *Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2008.
15. J. Ginalski, P. Zajączkowski, Metoda określania naprężeń własnych w elementach konstrukcyjnych za pomocą nawiercania otworów w wybranych punktach ich powierzchni, *Dozór techniczny* 4 (2006) 85-91.
16. B. Kucharska, Z. Nitkiewicz, Pomiar powierzchniowych naprężeń własnych w stali o standardzie powierzchni do próby rozciągania *Inżynieria Materiałowa* 24/5 (2005) 657-660.
17. J. Hutchinson, *Stresses and failure modes in thin films and multilayers*, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby, 1996.
18. K. Lukaszewicz, L.A. Dobrzański, Przyczepność jednowarstwowych powłok naniesionych metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego na podłoże ze stopu miedzi z cynkiem, *Inżynieria Materiałowa* 27/5 (2006) 1114-1117.
19. R.C. Cammra, Surface and interface stress effects in thin films, *Progress in Surface Science* 46/1 (1994) 1-38.
20. S. Zhang, H. Xie, X. Zeng, P. Hing, Residual stress characterization of diamond-like carbon coatings by an X-ray diffraction method, *Surface and Coatings Technology* 122/2-3 (1999) 219-224.
21. M.E. Fitzpatrick, A.T. Fry, P. Holdway, F.A. Kandil, J. Shackleton, L. Suominen, Determination of residual stresses by X-ray diffraction, *Measurement Good Practice Guide No. 52*, 2005.
22. A. Baczmański, C. Braham, W. Seiler, N. Shiraki, Multi-reflection method and grazing incidence geometry used for stress measurement by X-ray diffraction, *Surface and Coatings Technology* 182/1 (2004) 43-54.
23. M. Gwoździak, Z. Nitkiewicz, Rentgenowskie pomiary naprężeń własnych wiertel chirurgicznych, *Inżynieria Materiałowa* 29/6 (2008) 1009-1012.
24. D. Senczyk, *Podstawy tensometrii rentgenowskiej*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2005.
25. C.-H. Ma, J.-H. Huang, H. Chen, Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction, *Thin Solid Films* 418/2 (2002) 73-78.
26. M. Blicharski, *Inżynieria powierzchni*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
27. G.F. McGuire, *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*, Noyes, 1988.

28. P. Kula, *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000.
29. B. Bhushan, *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer, 2012.
30. T. Burakowski, T. Wierzchoń, *Inżynieria powierzchni metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
31. H. Bach, D. Krause, *Thin films on glass*, Springer, 2003.
32. P.M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings – Science, Applications and Technology*, William Andrew, 2009.
33. C. Guozhong, *Nanostructures and Nanomaterials – Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, 2004.
34. H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) – Principles, Technology and Applications*, 2nd Edition, William Andrew, 1999.
35. K. Lukaszewicz, *Struktura i właściwości nanokrystalicznych warstw kompozytowych wytwarzanych metodą katodowego odparowania łukowego Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania* 55/11 (2011) 31-33.
36. K. Lukaszewicz, M. Pancielejko, *Struktura i własności tribologiczne nanokrystalicznych powłok naniesionych na podłoże ze stali X40CrMoV5-1*, *Inżynieria Materiałowa* 32/4 (2011) 537-540.
37. K. Lukaszewicz, J. Mikuła, K. Gołombek, L.A. Dobrzański, J. Szewczenko, M. Pancielejko, *Structure and mechanical properties of nanocomposite coatings deposited by PVD process onto tool steel substrates*, *Inżynieria Materiałowa* 29/6 (2008) 732-737.
38. S.-K. Tien, C.-H. Lin, Y.-Z. Tsai, J.-G. Duh, *Effect of nitrogen flow on the properties of quaternary CrAlSiN coatings at elevated temperatures*, *Surface and Coatings Technology* 202/4-7 (2007) 735-739.
39. C.-L. Chang, J.-W. Lee, M.-D. Tseng, *Microstructure, corrosion and tribological behaviors of TiAlSiN coatings deposited by cathodic arc plasma deposition*, *Thin Solid Films* 517/17 (2009) 5231-5236.