

dr inż. Łukasz MAJOR¹⁾, dr Jürgen M. Lackner²⁾, prof. dr hab. inż. Bogusław Major²⁾

¹⁾ Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków

²⁾ JOANNEUM RESEARCH Forschungs-GmbH, MATERIALS – Functional Surfaces, Leoben, Austria

E-mail: b.major@imim.pl

Wieloskalowa analiza mechanizmu zużycia wielowarstwowych powłok na bazie tytanu i węgla

Multiscaled analysis of wear mechanism of titanium and carbon basis multilayer coatings

Streszczenie

Przedmiotem badań wieloskalowej analizy mechanizmu zużycia były efekty niszczenia mikrostruktury wielowarstwowych powłok typu: Ti/TiN oraz TiN/Ti/a-C:H. Powłoki uzyskano na austenitycznej stali nierdzewnej przy użyciu hybrydowej metody osadzania laserem impulsowym (PLD+magnetron). Mikrostrukturę powłoki składającej się z bi-warstw o grubości rzędu 10 nm charakteryzowano z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego Tecnai F20 (200kV) FEG. Fazowa i chemiczna analiza składu przeprowadzona została metodą EDS z dyspersją energii (rentgenowska spektroskopia) i w oparciu o obrazy dyfrakcji elektronów. Odporność na uszkodzenia powłoki badano diamentową kulkę siłą 1N przyłożonego obciążenia. Cienkie folie zostały przygotowane bezpośrednio ze ścieżki zużycie z zastosowaniem skupionej wiązki jonów metodą FIB z wykorzystaniem aparatury QUANTA 200 3D DualBeam. Wielowarstwowe powłoki charakteryzowały się mikrostrukturą z dużą ilością dyslokacji w warstwie TiN, podobnie jak w powłoce monowarstwowej TiN. W przypadku powłoki węglowej a-C:H warstwa była amorficzna. Po teście mechanicznym zużycia metodą kula-dysk, stosując kulkę Al₂O₃, wielowarstwowa powłoka TiN/Ti/a-C:H była silnie zdeformowana. Ceramiczne powłoki TiN oraz a-C:H wykazywały kruche pęknięcia, zaś bardzo cienkie warstwy metaliczne Ti, wytworzone na każdej granicy fazowej, zostały odkształcone plastycznie. Linie deformacji propagowały się pod kątem 45° do kierunek wzrostu krystalitów. Zużycie tribologiczne krystalicznych warstw TiN spowodowało pęknięcia wzdłuż płaszczyzn {111}. Obecność fazy metalicznej prowadziła do wzrostu oporności na pęknięcia i zwiększała koszt energetyczny propagacji pęknięć.

Abstract

The wear mechanisms of Ti/TiN and (TiN/Ti/a-C:H) multilayer coatings were investigated. Ti/TiN and (TiN/Ti/a-C:H) multilayer coatings were deposited on austenitic stainless steel (316L) using the hybrid PLD (Pulsed Laser Deposition + magnetron sputtering) equipped with high purity titanium target (99.9% at. Ti) and carbon target. Microstructure was analyzed on thin foils prepared using the FEI Dual Beam™ FIB system equipped with an Omniprobe lift-out technique. Foils were cut perpendicularly both to coating surface and wear path. The microstructure observations were performed using TECNAI F20 SuperTWIN (200kV) transmission electron microscope. The wear mechanism of the multilayer coating was realized through brittle cracking of ceramic layers and plastic deformation of metallic ones. Optimization of layer thickness and modulation was performed by application of advanced deposition and diagnostic methods. Switching from mono- to multi-layered coatings allows changing the mechanism of wear from through-coating cracking leading to catastrophic delamination to more gradual layer-by-layer coating removal. The farther wear decrease should be sought at lower multilayer period. Design and fabrication of Ti/TiN and (TiN/Ti/a-C:H) multilayer coatings revealing an improved behavior in service systems subjected to wearing.

Słowa kluczowe: powłoki wielowarstwowe, mikrostruktura, diagnostyka TEM, mechanizm zużycia

Keywords: multilayer coatings, microstructure, TEM diagnostics, wear mechanism

1. WSTĘP

Powłoki są coraz częściej stosowane dla ochrony powierzchni elementów maszyn narażonych na zużycie tribologiczne. Ceramiczne twarde powłoki, takie jak TiN należą do szczególnie interesujących ze względu na ich odporność korozyjną i wysoką twardość [1, 2]. Sukces powłok TiN w okresie prawie połowy wieku związany jest z istotnym wzrostem żywotności narzędzi skrawających. Zainteresowanie powłokami TiN nadal utrzymuje się ze względu na możliwości dalszej poprawy w tym zakresie. Oprócz testowania różnych metod osadzania i parametrów procesu, odnotowano istotny postęp w opracowywaniu powłok super twardych i żaroodpornych realizowanych zarówno na bazie nowych materiałów, takich jak (Ti,Al)N i (Cr,Si)N oraz opartych na wielowarstwach bazujących na systemach: TiN/Ti lub CrN/Cr [1-5].

Działalność badawcza związana z powłokami wielowarstwowymi typu: ceramika/metal, ma na celu złagodzenie problemu delaminacji dużych obszarów narzędzia podczas skrawania materiału. Przyczyny rozwarstwiania mogą wynikać z: (i) kruchości struktury kolumnowej powłok powiększonej wysokim poziomem naprężeń wprowadzonych podczas osadzania, a prowadzących do pionowego pęknięcia wzdłuż granic kryształitów oraz (ii) słabej przyczepności wynikającej z zawsze obecnych faz tlenkowych na podłożach stalowych. Zagadnienia te są ze sobą ściśle powiązane, a słaba przyczepność znacznie przyczynia się do propagacji pęknięcia. Można oczekiwać, że w wielowarstwowym powłokach składających się z naprzemiennych warstw ceramicznych i metalicznych, szczeliny utworzone na powierzchni ceramicznej będą zatrzymywać się w następnej plastycznej warstwie metalicznej. W rezultacie zużycie takich wielowarstwowym powłok nastąpi na drodze licznych etapów odpowiadających liczbie warstw, co w efekcie zminimalizuje wpływ powierzchni podłoża i obniży całkowite zużycie. Koncepcja ta wynika z analizy mechanizmów propagacji pęknięć w ciałach stałych, dla których na ogół nie znajduje się bezpośredniej weryfikacji eksperymentalnej opartej o badania mikrostruktury z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Wcześniejsze badania przeprowadzone na powłokach jednowarstwowym

1. INTRODUCTION

Coatings are more and more frequently used to protect surface of mechanical parts exposed to wear loads. The ceramic hard coatings like TiN are of special interest due to their corrosion resistance and high hardness [1, 2]. The success of TiN coatings in extending cutting tools lifetime realized nearly half century ago still keep strong interest in further improvement in this field. Aside from testing different deposition techniques and conditions, the progress was seen in elaboration of still harder or more heat resistant coatings realized either with new materials like (Ti,Al)N or (Cr,Si)N or with multilayer TiN/Ti or CrN/Cr coatings [1-5].

Experimenting with multilayer ceramic/metallic coating has been aimed at alleviating the problem of catastrophic delamination of large tool areas during material cutting. Such delamination might be caused by several reason among which as the most important one may name: (i) brittleness of columnar coatings augmented by high stress level introduced during deposition leading to vertical cracking along the crystallites boundaries, (ii) weak adhesion compromised by always present native oxides on steel substrates. Both these reason are closely interrelated, as weak adhesion will strongly contribute to enlargement of cracked area. It has been expected that in the multilayer coatings consisting of alternating ceramic and metallic layers cracks formed at the surface would soon be stopped in next plastically deformed metallic layer. As a result the wear of such multilayer coating would proceed in number of steps corresponding to number of layers and in the effect minimizing the substrate barred area, i.e. the overall wear.

The above concepts have solid backing in mechanisms of crack propagation in solid matter but generally lack in direct experimental verification like transmission electron microscopy (TEM) observations. The previous experiments with monolayer TiN coating helped to confirm only that the through-coating inter-crystallite vertical crackings are a dominating feature in their microstructure even already after their deposition [6]. The start of the wear both enlarge and increase number of these vertical cracks as well as opens some inclined to the surface through-crystalline. In effect wear starts in breaking away small pieces from the TiN surface

typu TiN, pozwoliły jedynie na potwierdzenie, że niszczenie powłok jest realizowane poprzez międzykrystaliczne pęknięcia w płaszczyźnie pionowej, co jest cechą dominującą w mikrostrukturze powłok, nawet zaraz po ich osadzeniu [6]. Początek zużycia powoduje zarówno zwiększenie wielkości, jak i liczbę tych pionowych pęknięć, a także inicjuje nowe pęknięcia międzykrystaliczne nachylone ukośnie do powierzchni. W efekcie zużycie rozpoczyna się od wyrywania małych cząstek TiN z powierzchni, wytwarzając formę uskoków i bruzd w morfologii. Mechanizm ten jest dominujący, prowadząc do katastrofalnego powiększania rozwarstwienia. Niszczenie wielowarstwowych powłok typu: ceramika/ceramika, jak TiN/CrN oraz TiN/Ti(C,N) zachodzi przez ich pękanie na granicach fazowych [3, 7]; dotychczas nie ma podobnych obserwacji uzyskanych dla wielowarstwowych powłok ceramika/metal.

Celem niniejszej pracy była wieloskalowa analiza zmian mikrostruktury w powłoce wielowarstwowej Ti/TiN, w ścieżce zużycia utworzonej podczas testu kula-dysk, za pomocą techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Innym proponowanym materiałem dla powłok odpornych na ścieranie jest amorficzny węgiel. Diamentopodobne powłoki węglowe (DLC lub a-C:H) charakteryzują się bardzo niskim współczynnikiem tarcia i brakiem biologicznej aktywności [3]. Istnieje tendencja do łączenia właściwości różnych typów materiałów w układy wielowarstwowe [4, 5]. Wielowarstwowe powłoki typu TiN/Ti/a-C:H mogą być przykładowo stosowane dla części pomp wspomagających w systemach medycznych. Szczegółowego opisu zmian mikrostruktury podczas zużycia powłok węglowych w systemach wielowarstwowych brakuje w literaturze. W celu zwiększenia odporności na pękanie powłok wymaganym jest zwiększenie wydatku energetycznego dla rozchodzących się pęknięć. Aby to zrobić, tworzy się wielowarstwowe układy, w których warstwy metaliczne są umieszczone sekwencyjnie z ceramicznymi [6, 7]. Linie odkształcenia rozchodzące się w powłoce wielowarstwowej kumulują odkształcenie plastyczne w warstwach metalicznych, zaś kruche pękanie zachodzi w warstwach ceramicznych, które jest zatrzymywane na granicy fazowej. Istnieją pewne rodzaje zastosowań, w których jest koniecznym, aby zmniejszyć udział fazy metalicznej, o ile jest

surface producing "broken-teeth" groove morphology, which is soon dominated by opening the vertical cracks leading to catastrophic coating delamination. The damage of ceramic/ceramic like TiN/CrN or TiN/Ti(C,N) multilayer coatings proceeds by they cracking at the interfaces [3, 7], but there is no similar observations of the ceramic/metallic multilayers. Therefore the aim of the present work was to document the microstructure changes caused in Ti/TiN multilayer coating, i.e. in the wear groove formed during the ball-on-disc test using transmission electron microscopy technique.

The other suggested material for wear resistant coatings is amorphous carbon. The diamond like carbon coatings (DLC or a-C:H) are characterized by very low friction coefficient and biological inertness [3]. There is a tendency to connect the properties of different type of materials in multilayered composition [4, 5]. The TiN/Ti/a-C:H multilayer coatings might be applied for pump parts supporting, namely, medical systems. The detailed microstructure description of wear mechanisms in coatings, particularly in multilayer systems are lacking. To enhance the cracking resistance properties of coatings it is a high need to increase an energetic cost of propagating cracks. To do that, the multilayer systems where metallic layers are placed in the sequence with ceramic ones are suggested [6, 7]. Deformation lines propagating through the multilayer coating contain plastic deformation in metallic layers and brittle cracking in ceramic ones. Brittle cracking in ceramics may be stopped at the interface. Anyway, there are some sorts of application where it is a need to decrease the metallic phase as much as it is possible. Namely, restrictions are high for tribological coatings used in medicine. They should have high mechanical properties as well as should be bio-compatible. The metallic phase must be limited due to possibilities of metalosis (the metal ions interaction with human organism).

The above concepts have solid backing in mechanisms of crack propagation in solid matter but generally lack in direct experimental verification like transmission electron microscopy observation. The previous experiments with monolayer TiN coating helped to confirm only that the through-coating inter-crystallite vertical cracking are a dominating feature in their microstructure even already after their deposition [6]. The start

to możliwe. Ograniczenia występują w przypadku tribologicznych powłok stosowanych w medycynie. Powinny one mieć dobre właściwości mechaniczne, a także muszą być biozgodne. Faza metaliczna winna być ograniczona ze względu na możliwe wystąpienia metalozy (przechodzenie i oddziaływanie jonów metali z organizmem).

Celem niniejszej pracy było określenie zmian mikrostruktury analizowanej z wykorzystaniem technik transmisyjnej mikroskopii elektronowej w wielowarstwowych systemach metal/ceramika i faza ceramiczna/faza ceramiczna z małym udziałem fazy metalicznej (TiN/Ti/a-C:H), poddanych mechanicznym testom zużycia.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Ti/TiN powłoki wielowarstwowe

Powłoki wielowarstwowe Ti/TiN uzyskano na austenitycznej stali nierdzewnej (316L), stosując alternatywnie reaktywne i niereaktywne magnetronowe osadzanie z tarczy tytanu o wysokiej czystości (99,9% at.Ti). System osadzania opisano szczegółowo w [8]. Powłokę Ti/TiN uzyskano w taki sposób, że podłoże zostało pokryte pierwszą warstwą tytanu, a następnie TiN. Całkowita sumaryczna grubość powłoki wielowarstwowej wynosiła około 1 μm . Cykl powtórzony czterokrotnie wytwarzał wielowarstwowy system o okresie $\Lambda = 250 \text{ nm}$.

Próbie zużycia powłoki przeprowadzono za pomocą testu kula-dysk, stosując kulkę z Al_2O_3 pod obciążeniem 1N dla 2000 cykli. Efekt działania kulki na mikrostrukturę powłoki analizowano na cienkich foliach wyciętych ze ścieżki ścierania. Folie uzyskano z wykorzystaniem systemu FEI Dual BeamTM FIB wyposażonego w układ Omniprobe. Folie wycięto prostopadle, zarówno do powierzchni powłoki, jak i ścieżki zużycia. Obserwacje przeprowadzono za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego Tecnai F20 SuperTWIN (200kV).

of the wear both enlarge and increase number of these vertical cracks as well as opens some inclined to the surface through-crystalline. In effect wear starts in breaking away small pieces from the TiN surface producing "broken-teeth" groove morphology, which is soon dominated by opening of the vertical cracks leading to catastrophic coating delamination. The damage of ceramic/ceramic like TiN/CrN or TiN/Ti(C,N) multilayer coatings proceeds by they cracking at the interfaces [3, 7], but there is no similar observations of the ceramic/metallic multilayers.

The goal of the presented paper was to describe the microstructure changes of multilayer metal/ceramic and ceramic phase/ceramic phase with very small amount of metallic phase (TiN/Ti/a-C:H) after dynamic wear mechanical tests by application of transmission electron microscopy techniques.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Ti/TiN multilayer coatings

The Ti/TiN multilayer coatings were deposited on austenitic stainless steel (316L) using alternate reactive and non-reactive magnetron sputtering of a high purity titanium target (99.9 at.% Ti). The deposition system was described in detail elsewhere [8]. The Ti/TiN coating was deposited in a way that first the substrate was covered with a layer of titanium and next TiN of equal thickness. The cycle was repeated four times producing multilayer of $\Lambda = 250 \text{ nm}$ nominal period.

The wear test of the coating was performed using ball-on-disc test with Al_2O_3 ball under the load of 1N for 2000 cycles. The effect of ball action on coating microstructure was analyzed by cutting thin foils from the wear groove with the FEI Dual BeamTM FIB system equipped with an Omniprobe lift-out technique. The foils were cut perpendicularly both to coating surface and wear path. The microstructure observations were performed using TECNAI F20 SuperTWIN (200kV) transmission electron microscope.

2.2. Wyniki badań

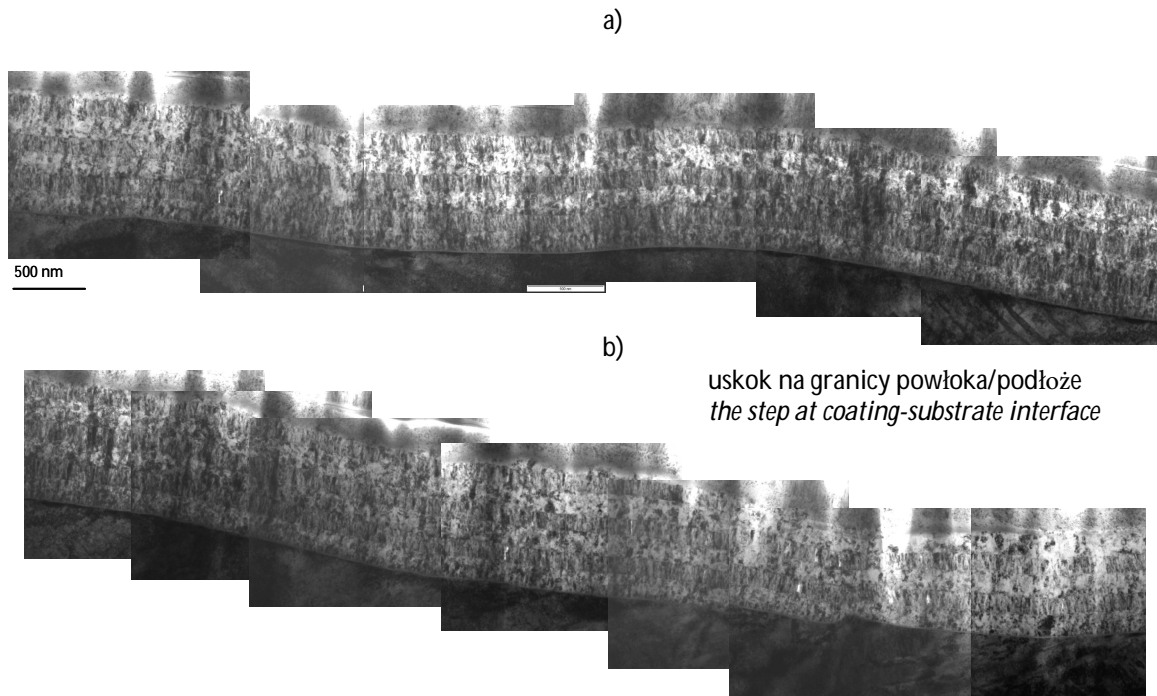
Analiza mikrostruktury TEM potwierdziła, że powłoka składa się z naprzemiennie ułożonych pojedynczych warstw o grubości około 120 nm, zbudowanych z drobnych krystalitów słupkowych (rys. 1). Cieńsze warstwy obserwowano dla TiN niż Ti i ujawniały one także większą liczbę defektów. Powodowało to słabszy kontrast na obrazie mikrostruktury, co dodatkowo potwierdzone zostało przez analizę wybranych obrazów dyfrakcyjnych (rys. 2b i 2c). Obserwacje wykazały, że bruzda utworzona po wielu przejściach kulki Al_2O_3 została częściowo spowodowana przez pocienienie powłoki, a częściowo przez wgniecenie jej do podłoża (rys. 1). Na brzegu bruzdy powstawała granica fazowa: podłoże/powłoka, która ujawniała się przez faliste obniżenie profilu, przy obecności w środkowej części bruzdy uskoku o wysokości $\Delta/4$. Jednocześnie struktura powłoki zmniejszyła się z 6 do 5 warstw (rys. 1b).

Szczegółowe badanie zużycia części środkowej bruzdy zużycia, a zwłaszcza w części o mniejszej grubości warstwy TiN udowodniły, że zawierają wiele oddzielnych pęknięć pionowych, natomiast warstwy Ti są praktycznie wolne od nich (rys. 2, 3). Nagromadzenie pęknięć prowadzi zazwyczaj do stosunkowo niewielkich przemieszczeń bloków TiN rzędu $\sim\Delta/10$, które są tylko częściowo pochłaniane przez warstwę Ti (rys. 3). Analiza z wykorzystaniem wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej potwierdziła, że pęknięcia otwierające się w warstwach TiN są wkrótce zamykane po wejściu w warstwę Ti. Analiza z wykorzystaniem odwrotnej transformaty Fouriera wiązki (1,-1,0) i (1,0,1) umożliwiła pokazanie, że w warstwie Ti w pobliżu szczytu pęknięcia (co zaznaczono czarnymi kwadratami) nagromadzenie pęknięć jest większe niż w innych obszarach. Potwierdza to stwierdzenie, że warstwy Ti są w stanie zatrzymania pęknięcia poprzez odkształcenie plastyczne.

2.2. Results

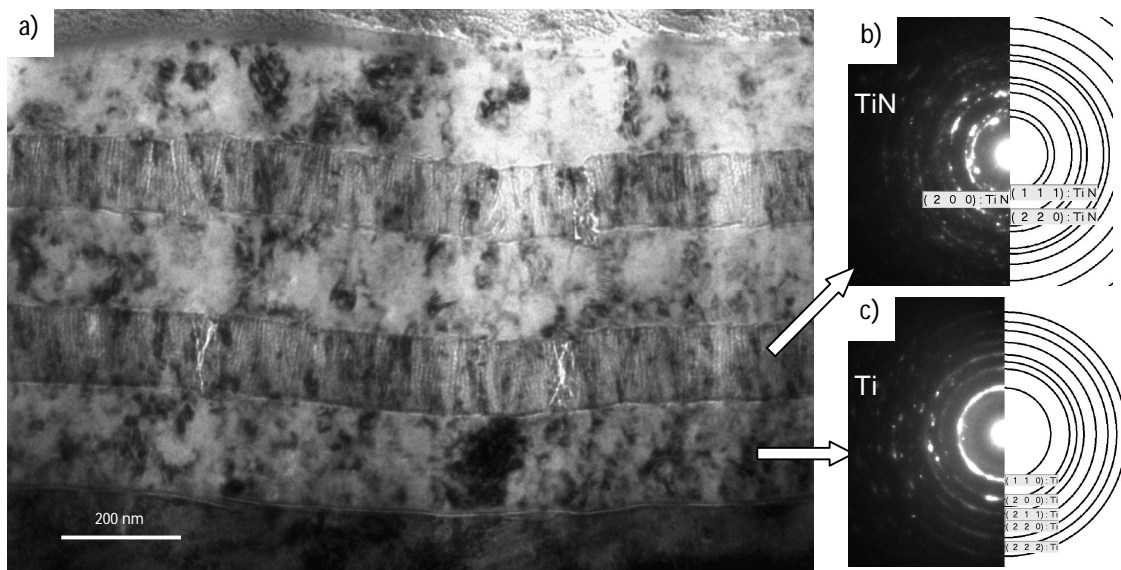
The microstructure observation confirmed that the coating consist of alternating layer of around 120 nm thickness of fine columnar crystallites (fig. 1). The slightly finer size as well as higher defect density of TiN layers than Ti results in lighter contrast on the latter as separately confirmed by analysis of selected area diffraction patterns (fig. 2b, 2c). The observations also showed that the groove formed after multiple passes of the Al_2O_3 ball was partially caused by thinning down of the coating and partially by pushing-in of the substrate (fig. 1). At the groove side the substrate/coating interface presented a wavy lowering of the profile, while at the groove centre presence of steps of $\Delta/4$ height was noted. At the same time the coating thickness decreased from 6 to 5 layers at the side and at the center part respectively (fig. 1b).

A more detailed investigation of the wear groove center part and especially of the parts of the specimen of smaller thickness proved that TiN layers contain number of separate or multiple vertical cracks, while Ti layers are practically free of them (fig. 2, 3). The accumulation of cracks usually results in relatively small of up to $\sim\Delta/10$ vertical relocation of blocks of TiN layer, which are only partially absorbed by Ti layer (fig. 3). The high resolution electron microscopy observations confirmed that the cracks opened in the TiN layers are closed soon after immersing in the Ti layer. The inverse fast Fourier transform of (1,-1,0) and (1,0,1) beams helped to show that in Ti layer close to crack tip defects (as marked with black squares) are accumulated to higher extent than in other areas. It confirms that the Ti layers are capable of stopping cracks via plastic deformation.



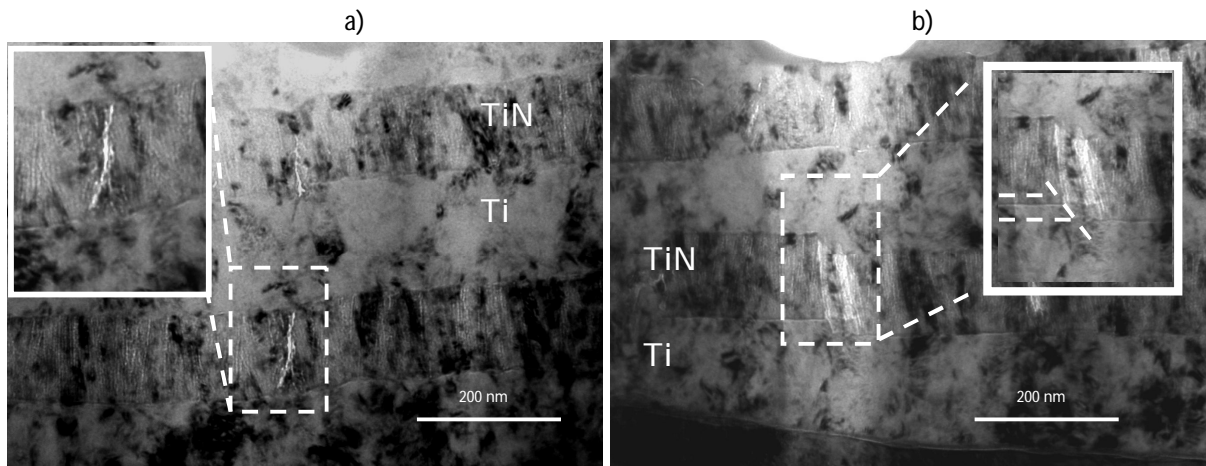
Rys. 1. Obraz TEM o małym powiększeniu mikrostruktury przekroju poprzecznego ścieżki zużycia: zestaw (a) od brzegu ścieżki (b) do środka

Fig. 1. The low-magnification image of cross-section microstructure of the wear track: (a) side and (b) centre



Rys. 2. Obraz TEM o dużym powiększeniu mikrostruktury przekroju poprzecznego ścieżki zużycia w części środkowej (a) oraz selektywne dyfrakcje elektronowe odpowiednio dla warstw TiN (b) i Ti (c)

Fig. 2. The higher magnification microstructure of the wear groove centre (a) with the selected area electron diffractions obtain from the TiN (b) and Ti (c) layer respectively



Rys. 3. Mikrostruktura TEM warstwy TiN zawierająca (a) pęknięcia oraz (b) tworzenie się uskoku na granicy Ti/TiN

Fig. 3. The microstructure of the TiN layer with: (a) cracks contain within it or (b) forming a step at Ti/TiN interface

2.3. Dyskusja i wnioski końcowe odnośnie powłok Ti/TiN

Obserwacje mikrostruktury w obszarach ścieżki zużycia wskazały, że w analizowanym systemie, to znaczy Ti/TiN osadzonym na stali nierdzewnej, a następnie odkształcanym wielokrotnymi przejściami kulki Al_2O_3 , zachodzi odkształcenie plastyczne podłoża, nawet przed delaminacją powłoki. W ścieżce zużycia występowały pozostałości powłoki utworzone poprzez kruche i plastyczne odkształcenie, odpowiednio warstwy TiN i Ti. Interesującym jest, że plastycznie zdeformowane warstwy Ti, zachowały swoją grubość ze stanu jak po osadzeniu, czyli w stanie pierwotnym. Obserwacja ta wskazuje, że w przypadku zużycia następuje rozdrobnienie cząstek łącznie z niektórymi zanieczyszczeniami (kontaminacją), a związanymi z atmosferą argonu i azotu podczas osadzania warstwy TiN. Efekt ten podwyższa właściwości wytrzymałościowe warstwy w stosunku do podłoża ze stali nierdzewnej.

Pęknięcia obserwowane w TiN posiadały głównie charakter międzykolumnowy. Tego typu międzykrystaliczne pęknięcia warstwy azotku tytanu, podobnie jak obserwowane w warstwach CrN, zostały uznane jako element dominujący podczas zużycia wielowarstwowych powłok typu ceramika-metal [5]. Okazało się, że niniejszy eksperyment udowodnił, iż dla grubości warstw ceramicznych rzędu 100 nm, nie tylko górna warstwa, jak w omawianym modelu, ale również te

2.3. Discussion and concluding remarks on Ti/TiN multilayer coatings

The microstructure observation of the areas below the wear groove indicated, that in present system, i.e. Ti/TiN on stainless steel, the multiple passes of the Al_2O_3 ball results in plastic deformation of the substrate even before coating delamination. The lining of groove with remnants of the coating was realized through brittle and plastic deformation of the TiN and Ti layers, respectively. It is of interest that the plastically deformed Ti layers preserved their thickness from as-deposition stage, i.e. any necking-like behavior was absent. This observation indicates that the fine graining together with some contamination from argon and nitrogen from deposition of Ti layer increased its strength above that of stainless steel substrate.

The cracks observed in TiN were mostly in-between the columnar crystallites. That type of inter-crystalline cracking of the metallic nitride layer like CrN was already proposed as a dominating feature during wear of ceramic – metallic multilayer coatings [5]. However, the present experiment proved that for thicknesses of ceramic layers approaching the 100 nm not only the top one like in the discussed model but also those located deeper in the coating are severely cracked. In such situation the so much anticipated change of wear mechanism from the one dominated by “through coating cracking” to “localized cracking” leading to layer-by-layer wear of such coating is

usytuowane głębiej w powłoce są narażone na pękanie. W takiej sytuacji, zachodzi zmiana mechanizmu zużycia zdominowanego „pękaniem przez warstwę” na mechanizm „zlokalizowanego pękania”, który prowadzi do usuwania powłoki „warstwa po warstwie”, a podczas zużycia odsłaniane są ciągle nowe twarde ceramiczne warstwy. Powyższego problemu, tj. pękania nie narażonych na bezpośrednie zużycie warstw można uniknąć poprzez zmniejszenie grubości warstwy ceramicznej do zakresu, od którego warstwa TiN może się z łatwością dostosować się do plastycznej deformacji [9].

Eksperyment wykazał, że przejście od mono- do powłok wielowarstwowych rzeczywiście umożliwia zmianę mechanizmu zużycia od pękania przez powłokę, prowadzącego do katastrofalnej delaminacji, do stopniowego „warstwa po warstwie” usuwania powłoki. Dalszego spadku zużycia należy poszukać w zmniejszeniu periodu wielowarstwy.

2.4. TiN/a-C:H powłoki wielowarstwowe

Hybrydowy system PLD (laser impulsowy + osadzanie magnetronowe) wyposażony w wysokiej czystości tarczę z tytanu (99,9% at. Ti) i tarczę węglową (grafit) użyto do osadzania powłok wielowarstwowych. Szczegóły procesu osadzania opisano w [8]. Diagnostykę powłok prowadzono z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Analizę fazową wykonywano w oparciu o dyfrakcje elektronowe i potwierdzono poprzez wyznaczenie obrazów o wysokiej rozdzielczości (HRTEM). Zastosowano metodę energii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (technika EDS), którą dokonano analizy chemicznej powłok. Cienkie folie do analizy TEM zostały przygotowane z obszaru mechanicznie zdeformowanego, metodą FIB (*Focused Ion Beam*).

2.5. Wyniki badań

W niniejszej pracy dwie fazy ceramiczne tworzyły układ wielowarstwowy. W celu kontrolowania procesu niszczenia powłoki wielowarstwowej typu TiN/a-C:H, mała grubość fazy metalicznej została wprowadzona do powłoki. Metaliczna warstwa buforowa Ti została osadzona jako pierwsza na podłożu, a celem było zwiększenia adhezji powłoki do podłoża (rys. 4).

compromised in a way that during the wear the newly exposed hard ceramic layers are already weakened by multiple cracks. The above problem, i.e. cracking of the non-exposed to wear layer, could be probably avoided by still lowering of the thickness of the ceramic layer as in that range the TiN layer could easily adjust to such elastic shape deformation [9].

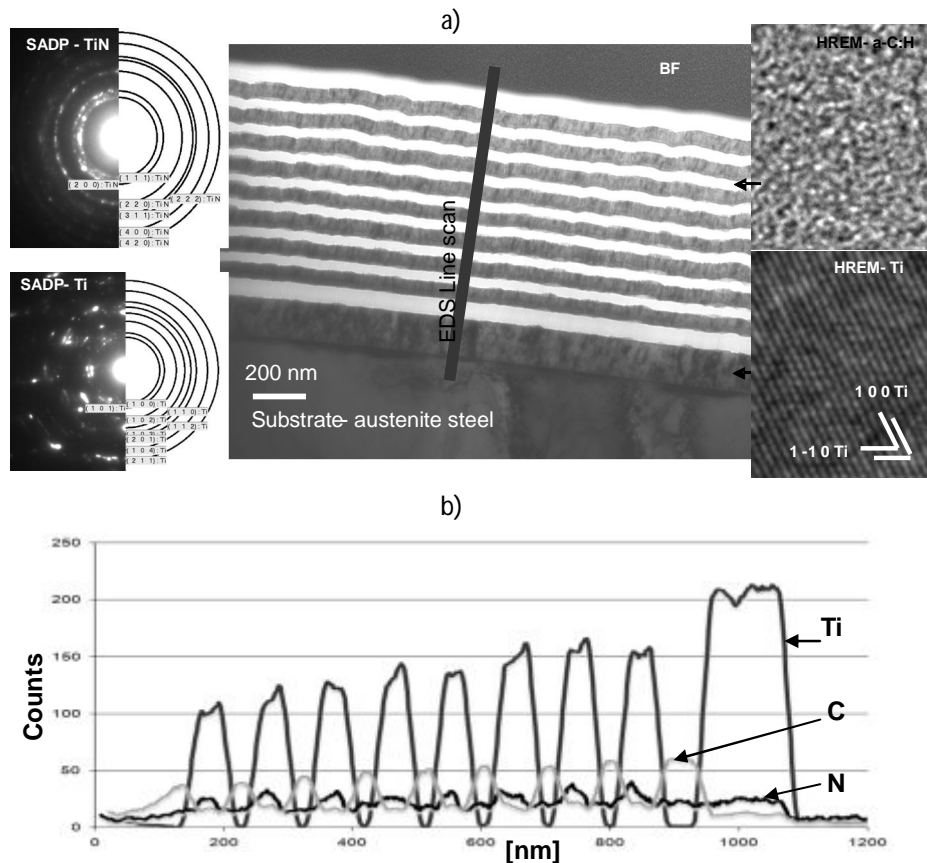
The performed experiment proved that switching from mono- to multi-layer coatings indeed allows to change the mechanism of wear from through-coating cracking leading to catastrophic delamination to more gradual layer-by-layer coating removal. The farther wear decrease should be sought at lower multilayer period.

2.4. TiN/a-C:H multilayer coatings

The hybrid PLD (Pulsed Laser Deposition + magnetron sputtering) equipped with high purity titanium target (99.9% at. Ti) and carbon target were used for multilayer coatings deposition. The details of deposition process is described elsewhere [8]. Analyzed coatings were electron microscope (TEM). Phase analysis was performed by electron diffraction pattern and confirmed by identification of high resolution images (HRTEM). Energy Dispersive X-Ray technique (EDS) was done for chemical analysis of the coatings. Thin foils for TEM analysis have been prepared from a section of mechanically deformed place by the Focused Ion Beam technique (FIB).

2.5. Results

In the presented paper two ceramic phases form a multilayer system. To control the damage process of TiN/a-C:H multilayer coatings small amount of metallic phase was inserted into the coating. Metallic Ti buffer layer was deposited as a first layer on the substrate, to increase the adhesion properties of the coating (fig. 4).

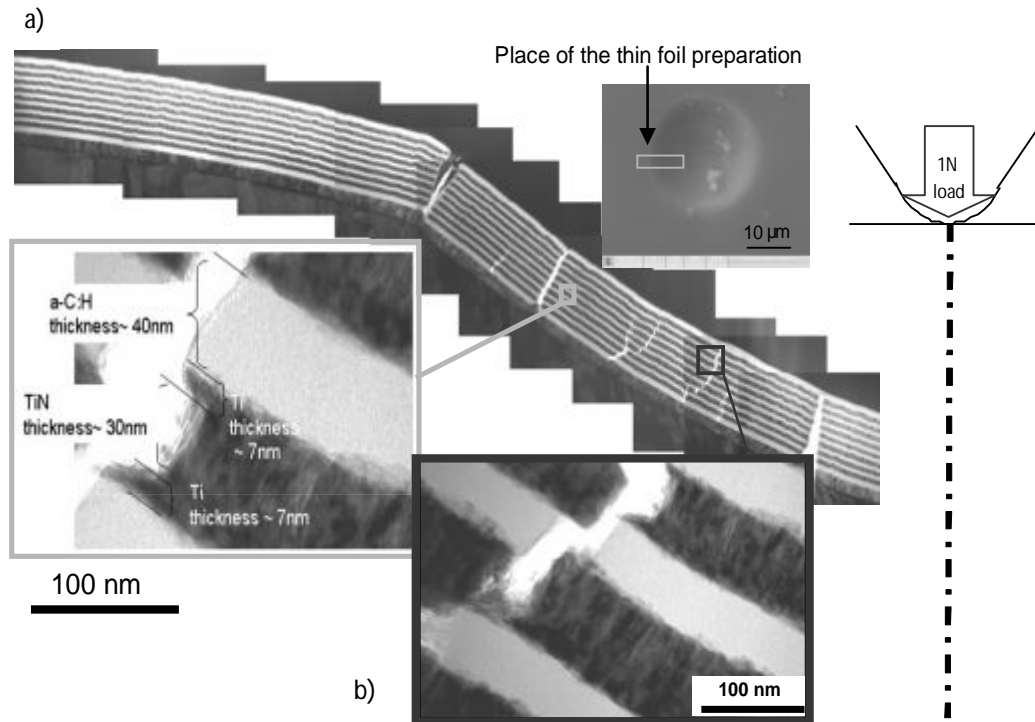


Rys. 4. Mikrostruktura TEM wielowarstwy a-C:H/TiN; (a) obraz w jasnym polu BF i analiza fazowa powłoki 8xTiN/Ti/a-C:H metodą dyfrakcji elektronów i mikroskopii wysokorozdzielczej; (b) jakościowa analiza chemiczna EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), analiza liniowa wzdłuż zaznaczonej linii

Fig. 4. Image of the a-C:H/TiN multilayer coating done by transmission electron microscopy; a) bright field image and phase analysis of 8xTiN/Ti/a-C:H coating done by electron diffraction pattern analysis and high resolution; b) qualitative chemical analysis done by EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) (line – scan along the line marked)

Obecność warstwy atomów węgla znajdujących się w sekwencji z TiN ujawniła się w wynikach skanowania wzdłuż linii analizy (rys. 4). Obraz skanowania wzdłuż linii potwierdził obecność bardzo cienkich metalicznych warstw w systemie na granicy fazowej a-C:H /TiN. Pozostaje to w dobrej zgodności z ideą zrealizowanego procesu osadzania. Obecność cienkich warstw metalicznych na granicy fazowej i ich ważna rola w procesie niszczenia opisywanego systemu wielowarstwowego, została również potwierdzona przez obrazy w jasnym polu (BF) wykonane po próbie testu mechanicznego zużycia (rys. 5).

The presence of carbon layers placed in a sequence with TiN ones is evident from the line scan (fig. 4). Line scan confirmed presence of very thin metallic Ti layers at each a-C:H/TiN interfaces. It is with a good agreement with the deposition process. The presence of thin metallic layers at interfaces and their important role in damage process of described multilayer system was also confirmed by bright field and high resolution TEM analysis which were done after mechanical test (fig. 5).



Rys. 5. Analiza mikrostruktury na przekroju odkształconej wielowarstwy a-C:H/TiN;
a) topografia powłoki SEM oraz b) analiza w jasnym polu TEM

Fig. 5. Microstructure analysis of deformed a-C:H/TiN multilayer coating; a) topography of the coating done by SEM technique; b) bright filed analysis of deformed coating at the cross-section done by TEM technique

Warstwy ceramiczne TiN, jak również warstwy a-C:H, pękały krucho, podczas gdy bardzo cienkie warstwy metaliczne podlegały odkształceniu plastycznemu. Odkształcenia plastyczne propagowało się pod kątem 45° do wzrostu kryształów. Obecność plastycznie odkształconych warstw Ti na granicy faz, jak również obecność Ti warstwy buforowej (pierwsza warstwa od podłoża) odgrywają ważną rolę w kontroli procesu uszkodzenia. W niektórych obszarach, w których wpływ siły zewnętrznej był duży, powstały pęknięcia prostopadłe do podłoża (normalne zachowanie kruchych powłok), podczas gdy w obszarach, w których obciążenie było mniejsze linie odkształcenia tworzyły się pod kątem 45° (rys. 5). Wielowarstwowy system TiN/Ti/a-C:H może poprawić wytrzymałość warstwy i wpłynąć na eliminację prostopadłych pęknięć i zastąpienie ich pęknięciami pod kątem, przy czym nie tracąc wiele z twardości powłoki, a uzyskując kontrolę nad jej uszkodzeniami.

TiN ceramic layers as well as a-C:H layers, brittle cracked while very thin metallic layers plastically deformed. Plastic deformation propagated at 45° to crystals growth. Presence of plastically deformed Ti layers at interfaces as well as presence of Ti buffer layer (first layer from the substrate) play an important role in control of damage process. In some areas where the impact of the external force was big, cracks were formed perpendicular to the substrate (normal behavior of brittle coatings), while in areas where the load was lower the deformation lines formed at 45° (Fig.5). The multilayer TiN/Ti/a-C:H system may help diverting perpendicular cracks to angled cracks without losing much of coating hardness and get some control over the coating damage.

2.6. Dyskusja i wnioski końcowe odnośnie wielowarstwowych powłok TiN/a-C:H

Powłoka po osadzeniu charakteryzowała się strukturą wielowarstwową: warstwa krystaliczna/warstwa bezpostaciowa. Warstwy TiN ujawniały mikrostrukturę kolumnową z dużą ilością defektów dyslokacji. Warstwy węglowe były bezpostaciowe. Powłoki po testach mechanicznych wykazały duże odkształcenie tzn. obserwowano obecność pęknięć. Ceramiczne warstwy TiN i a-C:H były popękane. Pęknięcia w warstwach krystalicznych (TiN) propagowały się wzdłuż płaszczyzn o największym upakowaniu tzn. {111}. Warstwy metaliczne Ti, występujące na każdej granicy fazowej podlegały odkształceniu plastycznemu, które propagowało się pod kątem 45° do kierunku wzrostu kryształów. Jest to typowy kąt przy odkształceniu plastycznym tworzyw metalicznych materiałów polikrystalicznych. Obecność fazy metalicznej prowadzi do odchylenia kierunku drobnych pęknięć od kierunku prostopadłego do powierzchni powłoki, prowadząc do wzrostu odporności na pęknięcia systemu.

Podziękowania

- Wsparcie finansowe projektu NCN No: 3066/B/T02/2011/40,
- JOANNEUM RESEARCH Forschungs GmbH., Institute for Surface Technologies and Photonics, Functional Surfaces, Austria; osadzanie powłok w ramach projektu wymiany Polska – Austria PL 12/2010,
- Profesorowi Jerzemu Morgielowi za dyskusję wyników.

2.6. Discussion and concluding remarks on TiN/a-C:H multilayer coatings

As deposited coatings were characterized by crystalline/amorphous multilayer. The TiN layers reveal columnar microstructure and high defects densities (dislocations). The carbon layers were amorphous. Coatings after mechanical tests were strongly deformed i.e. showed presence of cracks. Ceramic TiN and a-C:H layers were cracked. Cracks in crystalline layers (TiN) were propagating along the most packed {111} planes. Metallic Ti layers, presented at each interface, deformed plastically. Deformation was done at 45° to crystals growth. It is a typical angle for plastic deformation of metallic, multi-crystalline materials. The presence of metallic phase leads to deviation of direction of small cracks resulting in overall coating cracks resistance.

Acknowledgements

- *Financial support of this work by the Research Project of National Science Centre (Polish – Narodowe Centrum Nauki, abbr. NCN) No: 3066/B/T02/2011/40,*
- *JOANNEUM RESEARCH Forschungs GmbH., Institute for Surface Technologies and Photonics, Functional Surfaces, Austria; for coatings deposition-Polish – Austrian exchange project PL 12/2010,*
- *Professor Jerzy Morgiel for discussion.*

LITERATURA / REFERENCES

- [1] Bunshah R.F. : *Handbook of Hard Coatings*. NP, New Jersey, USA 2001.
- [2] Rickerby D.S., Matthews A.: *Advanced Surface Coatings. Handbook of Surface Engineering*. Chapman and Hall N.Y., USA 1991.
- [3] Kumar V., Bergman A.A., Gorokhovskiy A.A., Zaitsev A.M.: *Formation of carbon nanofilms on diamond for all-carbon based temperature and chemical sensor application. Carbon* nr 49 (2011) s. 1385–1394.
- [4] Li Chen S.Q., Wang S.Z., Zhou Jia Li, Zhang Y.Z.: *Microstructure and mechanical properties of Ti(C,N) and TiN/Ti(C,N) multilayer PVD coatings. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* nr 26 (2008) s. 456–460.

- [5] Stueber M., Holleck H., Leiste H., Seemann K., Ulrich S., Ziebert C.: *Concept for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films. Journal of Alloys and Compounds* nr 483 (2009) s. 321–333.
- [6] Major Ł., Kot M., Lackner J.M.: *The effect of metallic inter-layers on multilayer ceramic/metal coatings properties. Materials Science* nr 3 (175) (2010) s. 445–448.
- [7] Major Ł., Morgiel J.: *TEM analysis of wear of Ti/TiN multi-layer coatings in ball-on-disc test. Key Engineering Materials* nr 409(2009) s. 123–127.
- [8] Lackner J.M.: *Industrially-scaled hybrid Pulsed Laser Deposition at Room Temperature*. Kraków 2005.