

**Marcin KOT^{*}, Wiesław RAKOWSKI^{*},
Jerzy MORGIEL^{**}, Łukasz MAJOR^{**}**

WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK WIELOWARSTWOWYCH O RÓŻNEJ GRUBOŚCI WARSTW Ti/TiN

PROPERTIES OF MULTILAYERS COATINGS WITH DIFFERENT THICKNESS RATIOS OF Ti/TiN

Słowa kluczowe:

powłoki wielowarstwowe, twardość, test zarysowania

Key-words:

multilayer coatings, hardness, scratch test

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań strukturalnych (TEM) oraz pomiaru mikrotwardości i adhezji do podłoża metodą zarysowania wielowarstwowych powłok Ti/TiN wytworzonych metodą ablacji laserowej (PLD – Pulsed Laser Deposition). Badano powłoki Ti/TiN o okresie multiwarstwy z zakresu 32–500 nm, o równych grubościach podwarstw oraz o różnym stosunku grubości TiN do Ti. Analizowano wpływ liczby gra-

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, 30-065 Kraków, al. Mickiewicza 30, e-mail: kotmarc@imir.agh.edu.pl

** Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków 30-059, ul. Reymonta 25.

nic rozdziału na właściwości mikromechaniczne multiwarstwy. Wyniki badań wskazują na silną zależność twardości od liczby granic rozdziału. Zmniejszanie okresu powłoki wielowarstwowej Ti/TiN z 500 do 62 nm powoduje jej utwardzenie. Natomiast dla okresu 31 nm obserwowano drastyczny spadek twardości i odporności na zarysowanie. Dalsze utwardzenie multiwarstw można uzyskać zwiększając udział fazy ceramicznej w powłoce wielowarstwowej. Twardość powłoki 8xTi/TiN o stosunku grubości 4:1-TiN/Ti jest równa twardości pojedynczej powłoki TiN, natomiast obciążenie krytyczne jest ponad 2-krotnie wyższe.

WSTĘP

Twarde powłoki ceramiczne znajdują obecnie coraz więcej zastosowań w przemyśle maszynowym motoryzacyjnym, lotniczym i w medycynie. Ciągłe zwiększanie obciążeń elementów maszyn i narzędzi powoduje, że powłoki monowarstwowe, takie jak powszechnie stosowany TiN nie mogą sprostać terażniejszym wymaganiom. Jednym z nowych rozwiązań oprócz powłok gradientowych i nanokompozytowych są powłoki wielowarstwowe [L. 1]. Do zastosowań tribologicznych szczególnym zainteresowaniem cieszą się dwie grupy multiwarstw ceramika/ceramika [L. 2] i ceramika/metal [L. 3], które charakteryzują się szczególnymi właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi. Szczególnie dużo prac podejmuje próbę analizy dużych zmian właściwości mikromechanicznych przy zmieniającym się okresie powłoki wielowarstwowej [L. 1, 3]. Dla izostrukturalnych powłok istnieje kilka teorii opisujących wzrost wytrzymałości multiwarstw. Koeler w swojej teorii [L. 4] wzrost ten tłumaczy dodatkowymi naprężeniami niezbędnymi do przemieszczania dyslokacji przez wiele granic podziałów między kolejnymi warstwami. Odpowiedzialność za wzrost właściwości mechanicznych przypisuje się także zjawisku Halla-Petcha, czyli wzrostowi wytrzymałości przy rozdrobieniu struktury, do którego dochodzi wraz ze zmniejszaniem okresu multiwarstw [L. 5]. Wzrost twardości i modułu sprężystości wraz ze zmniejszaniem wielkości ziarna występuje jednak tylko do pewnych jego rozmiarów, potem może dojść do odwrotnego zjawiska Halla-Petcha w wyniku czego następuje znaczne obniżenie tych właściwości. Analizowany jest także wpływ różnic w parametrach sieci krystalicznych, które powodują powstawanie lokalnego pola naprężeń wokół granicy międzywarstwowych, utrudniającego ruch dyslokacji i ich przechodzenie przez tę

granicę. Dla nieizostukturalnych powłok wielowarstwowych ceramika/metal takich jak Ti/TiN [L. 7], Cr/CrN [L. 3] wciąż brak jest teorii, które w ilościowy sposób mogłyby opisać zmiany ich twardości. Wynika to przede wszystkim z różnego ułożenia płaszczyzn poślizgów poszczególnych podwarstw w powłoce wielowarstwowej. Dla tego typu powłok także obserwuje się znaczny wzrost twardości wraz ze zmniejszaniem ich okresu, podobnie jak dla powłok izostukturalnych.

Zjawisko wzrostu twardości wraz ze zmniejszaniem okresu multiwarstwy Λ najczęściej opisywane jest zależnościami podanymi przez Hall i Petcha [L. 5] lub Lehoczky [L. 6]:

$$\text{Hall-Petch} \quad H_{\text{multi}} = H_0 + \frac{k_{\text{HP}}}{\Lambda^{0,5}} \quad (1)$$

$$\text{Lehoczky} \quad H_{\text{multi}} = H_0 + \frac{k_{\text{L}}}{\Lambda} \quad (2)$$

gdzie: H_0 – twardość materiału o dużych rozmiarach ziaren, k_{L} , k_{HP} są stałymi wyznaczanymi przez dopasowanie krzywych do wyników badań, Λ – okres multiwarstwy (suma grubości pojedynczych dwóch warstw).

Charakterystyczny dla wszystkich kompozycji materiałowych multiwarstw jest spadek ich właściwości mechanicznych przy bardzo małych okresach. Powodem tego może być utrata wielowarstwowej budowy multiwarstw i powstawanie wzajemnie wymieszanych materiałów lub przekroczenie granicznej grubości pojedynczej warstwy i wynikające stąd osłabienie materiału zgodnie z odwrotnym prawem Halla-Petcha. Dla większości multiwarstw istnieje zatem optymalny okres zapewniający powłoce najlepsze właściwości.

Celem pracy jest analiza wpływu budowy multiwarstw, a w szczególności liczby granic podziału na właściwości powłok wielowarstwowych typu Ti/TiN.

BADANE POWŁOKI

Wielowarstwowe powłoki Ti/TiN oraz monowarstwowe powłoki Ti, TiN naniesiono na podłoża ze stali ferrytycznej 2H17 metodą laserowej ablacji (PLD – Pulsed Laser Deposition) z dodatkowym źródłem magnetronowym. Warstwy metaliczne nakładane były w atmosferze argonu

(99,99), a azotek tytanu w atmosferze azotu – N₂ (99,99). Dla powłok wielowarstwowych zawsze na podłożu nakładana była jako pierwsza warstwa metalu Ti, w celu uzyskania lepszej adhezji do podłoża i uniknięcia dużych naprężeń własnych. Grubość całkowita powłok wynosiła 1 μm. Nałożono dwie grupy multiwarstw. Pierwsza z nich to powłoki, w których grubości kolejnych warstw były takie same, a zmniejszono w nich okres multiwarstwy od 500 do 32 nm. Drugą grupę stanowiły powłoki 8xTi/TiN o okresie 125 nm, ale o różnym stosunku grubości powłok ceramicznych i metalicznych. Wszystkie badane powłoki zestawiono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Badane powłoki

Table 1. Tested coatings

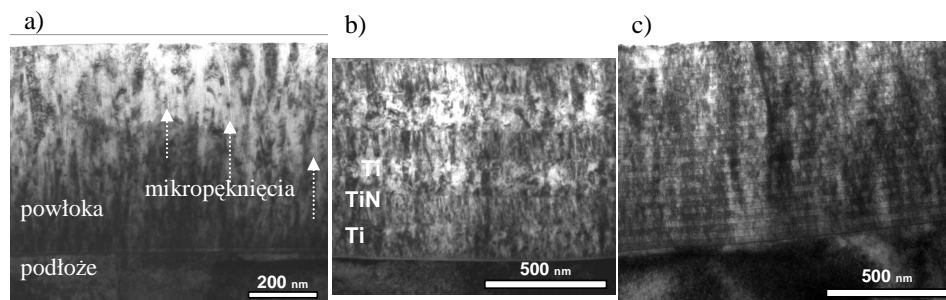
| Próbka | Budowa powłoki | Okres multiwarstwy Λ [nm] | Twardość H_{IT} [GPa] | Obciążenie krytyczne L_C [N] |
|---------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Ti | Pojedyncza powłoka Ti | --- | 6,7±0,5 | --- |
| TiN | Pojedyncza powłoka TiN | --- | 26,9±1,2 | 13±2 |
| 2xTi/TiN | 2x(250nm Ti+250nm TiN) | 500 | 17,4±0,8 | 18±3 |
| 4xTi/TiN | 4x(125nm Ti+125nm TiN) | 250 | 19,1±1,4 | 17±2 |
| 8xTi/TiN | 8x(62nm Ti+62nm TiN) | 125 | 21,8±1,2 | 16±2 |
| 16xTi/TiN | 16x(31nm Ti+31nm TiN) | 62 | 23,2±1,9 | 13±3 |
| 32xTi/TiN | 32x(16nm Ti+16nm TiN) | 32 | 12,5±1,1 | 5±3 |
| 8xTi/TiN udział 1:2 | 8x(42nm Ti+83nm TiN) | 125 | 24,1±1,9 | 19±2 |
| 8xTi/TiN udział 1:4 | 8x(25nm Ti+100nm TiN) | 125 | 27,1±2,1 | 28±3 |

BADANIA STRUKTURALNE

Analiza mikrostruktury wielowarstwowych powłok Ti/TiN została przeprowadzona na przekrojach poprzecznych, przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Do badań wykorzystano mikroskop Tecnaí G² F20 (200kV FEG). Cienkie folie do badań TEM przygotowano wykorzystując zogniskowaną wiązkę jonów galu (Ga⁺) (tzw. technika FIB – Focused Ion Beam) przy zastosowaniu urządzenia Quanta 200 3D.

Wszystkie opisywane powłoki charakteryzowały się zdefektowaną, kolumnową mikrostrukturą. W przypadku pojedynczej powłoki TiN na granicach między ziarnami kolumnowymi występowały mikropęknięcia. Jest to zjawisko charakterystyczne dla powłok wytwarzanych techniką

PVD. Mikropełnięcia spowodowane są wystąpieniem naprężeń ściskających powstałych podczas nakładania powłoki (**Rys. 1a**), które jednak wpływają korzystnie na wytrzymałość stykową oraz właściwości tribologiczne. W przypadku powłok wielowarstwowych można sterować wartością naprężeń ściskających i ograniczać mikropełnięcia poprzez naprzemiennie nałożenie warstw ceramicznych z metalicznymi. Strukturę powłok wielowarstwowych przedstawiono na **Rys. 1b, c**.



Rys. 1. Obrazy mikrostruktury TEM powłok: a) TiN, b) 4xTi/TiN, c) 16xTi/TiN

Fig. 1. TEM microstructure of coatings on the cross-section: a) TiN, b) 4xTi/TiN, c) 16xTi/TiN

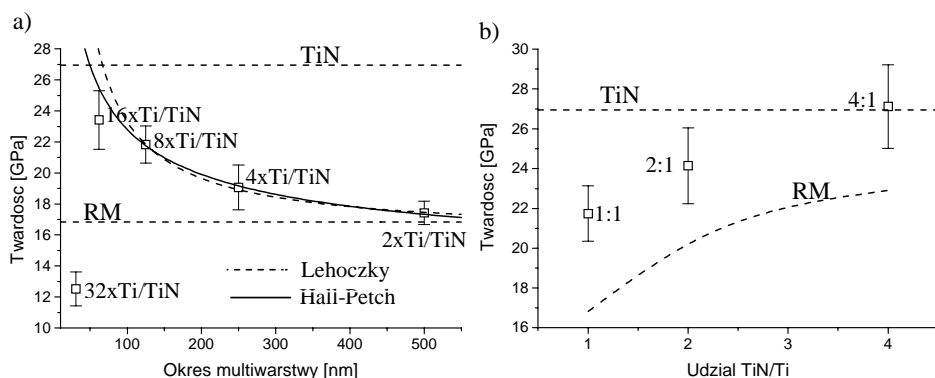
Wielowarstwowe powłoki charakteryzowały się znacznie drobniejszą mikrostrukturą niż monowarstwowe. Zwiększanie ilości warstw składowych na tej samej grubości całkowitej powłoki powoduje oprócz rozdrobnienia zmianę charakteru kryształitów z kolumnowych w bardziej równoosiowe. Skutkuje to znacznym wzrostem wytrzymałości powłok.

BADANIA MIKROMECHANICZNE

Dla wszystkich badanych układów powłoka–podłoże mierzono ich twardość i przyczepność do podłoża. Badania właściwości mikromechanicznych przeprowadzono przy użyciu aparatu Micro–Combi–Tester (MCT) produkowanego przez CSEM. Mikrotwardość mierzono przy obciążeniu 5mN stosując diament Vickers’a. W celu sprawdzenia przyczepności warstwy do podłoża wykonano testy zarysowania (scratch test) stosując wgłębnik Rockwella C o promieniu zaokrąglenia 200 μm .

Zmiany twardości w funkcji okresu multiwarstwy Ti/TiN z równym udziałem grubości warstw Ti i TiN przedstawiono na **Rys. 2a**. Do wyników eksperymentów dołączono twardość obliczoną z reguły mieszanin

(RM – średnia twardość warstw wchodzących w skład powłoki), twardość azotku tytanu (TiN) oraz krzywe wyznaczone z dopasowania zależności (1) i (2) do wyników eksperymentu. Na **Rys. 2b** zestawiono wyniki pomiarów twardości dla multiwarstw 8xTi/TiN z różnym stosunkiem grubości warstw TiN do Ti. Dołączono także twardość RM i twardość TiN. Dla powłok z równym stosunkiem grubości warstw ceramicznych i metalicznych obserwowano wzrost twardości wraz ze zmniejszaniem okresu multiwarstwy do 62 nm. Dalsze zmniejszenie okresu do 31 nm spowodowało drastyczne obniżenie twardości powłoki 32xTi/TiN. Przy czym już dla powłoki 16xTi/TiN (62 nm) widoczne jest odchylenie od krzywych opisanych równaniami Hall-Petch i Lehoczky, co może świadczyć o początkach efektu utraty wielowarstwowej budowy z dobrze rozdzielonymi granicami. Stąd do badań multiwarstw z różnym stosunkiem grubości warstw ceramicznych i metalicznych zaproponowano powłokę 8xTi/TiN o okresie 125 nm (**Tab. 1**).

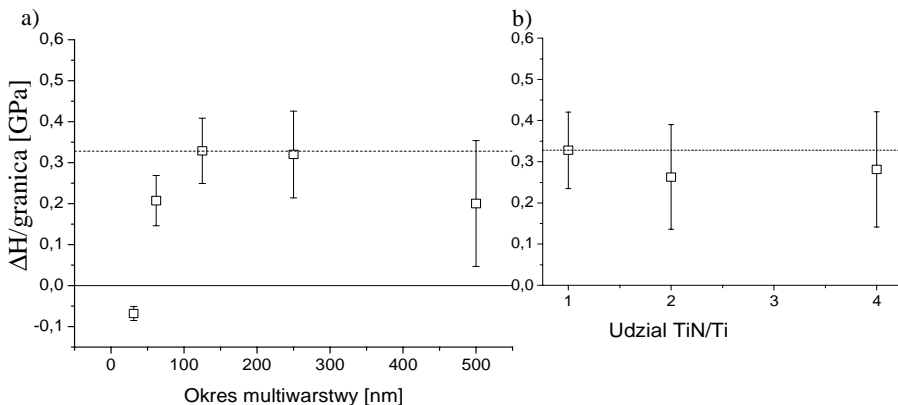


Rys. 2. Twardość multiwarstw Ti/TiN a) w funkcji okresu multiwarstwy, b) w funkcji stosunku grubości TiN do Ti

Fig. 2. Hardness of Ti/TiN multilayers a) vs. bilayer period, b) vs. thickness TiN:Ti ratio

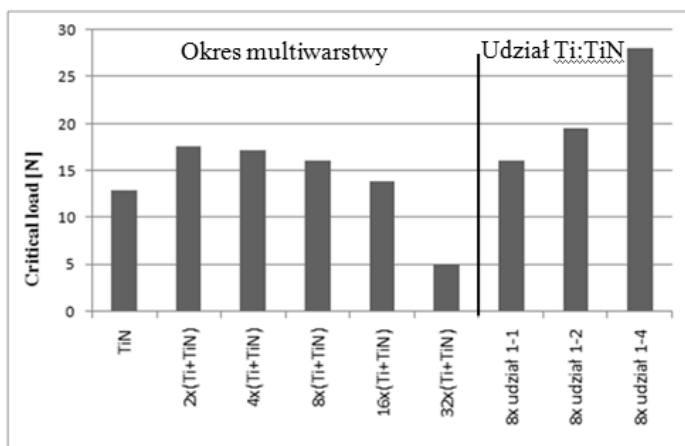
Dla powłok tych obserwowano wzrost twardości wraz ze zwiększaniem udziału warstw TiN. Twardość powłoki z udziałem TiN/Ti równym 4:1 była równa twardości pojedynczej powłoki TiN – 27GPa. Tak więc pomimo zmniejszenia grubości warstwy metalicznej Ti do poziomu 25 nm prawdopodobnie nadal występuje efekt blokowania dyslokacji na granicach rozdziału warstw. Obniżenie twardości multiwarstw o bardzo małych okresach objaśnia się zanikiem tego efektu po przekroczeniu gra-

nicznej wartości okresu. Spadek taki obserwowano dla multiwarstwy 32xTi/TiN o równym stosunku grubości podwarstw, dla której grubość Ti wynosiła ok. 16 nm. Aby sprawdzić czy decydującą rolę w utwardzeniu multiwarstw odgrywają płaszczyzny rozdziału, obliczono, jaki wzrost twardości ponad twardość wynikającą z reguły mieszanin RM powoduje jedna granica rozdziału. Wpływ liczby granic rozdziału na wzrost twardości przedstawiono na **Rys. 3**. Rysunek przedstawia wzrost twardości powodowany przez jedną granicę rozdziału w funkcji okresu multiwarstwy (**Rys. 3a**) oraz dla powłok 8xTi/TiN w funkcji stosunku grubości warstw ceramicznych do metalicznych (**rys. 3b**). Na **Rys. 3** widoczny jest prawie stały przyrost twardości powodowany przez jedną granicę rozdziału podwarstw 0,2–0,3 GPa/granicę. Szczególnie widoczne jest to dla powłok z różnym stosunkiem grubości warstw TiN:Ti. Wartości obciążenia krytycznego mierzonego w teście zarysowania dla wszystkich multiwarstw zestawiono na **Rys. 4**. Za wartość obciążenia krytycznego przyjmowano pierwsze pęknięcia, którym towarzyszyło usuwanie fragmentów powłoki. Należy jednak zaznaczyć, że do wartości maksymalnego obciążenia 30N nie obserwowano usuwania powłoki na dużych obszarach zarysowania. Odporność na zarysowanie multiwarstw jest wyższa od pojedynczej powłoki TiN z wyjątkiem powłoki 32xTi/TiN. Dla multiwarstw o okresie 500–125 nm wartości L_C są zbliżone do siebie (16–18 N) i wyższe niż dla pojedynczej powłoki TiN o ok. 30%.



Rys. 3. Wzrost twardości multiwarstwy przypadający na jedną granicę podziału: a) w funkcji okresu multiwarstwy, b) w funkcji stosunku grubości TiN do Ti

Fig. 3. Hardness increase attribute to one interface a) vs. bilayer period, b) vs. thickness ratio TiN:Ti



Rys. 4. Obciążenie krytyczne multiwarstw Ti/TiN

Fig.4. Critical load of Ti/TiN multilayer

Dla powłoki 16xTi/TiN wyraźnie widoczny jest już spadek tego parametru od wartości 13N. Natomiast dla powłok z różnym udziałem TiN:Ti bardzo obserwowano wzrost odporności na zarysowanie wraz ze zwiększaniem tego stosunku. Powłoka 8xTi/TiN o stosunku grubości warstw 1:4 ma nacisk krytyczny $L_C = 28\text{N}$, znacznie przewyższający nacisk krytyczny wszystkich pozostałych badanych powłok. Wyniki testów zarysowania korelują z wynikami pomiarów twardości, co oznacza, że oprócz wzrostu twardości najlepsze z badanych multiwarstw charakteryzują się znacznie lepszą podatnością na odkształcenia i adhezją do podłoża.

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości mikromechanicznych multiwarstw Ti/TiN otrzymywanych niskotemperaturową metodą PLD. Badano wpływ ilości granic rozdziału w multiwarstwie na ich właściwości. Spośród powłok wielowarstwowych o równych grubościach warstw metalicznych i ceramicznych powłoki 8x i 16xTi/TiN charakteryzują się najlepszymi właściwościami mikromechanicznymi. Dla okresu multiwarstwy od 62 do 500 nm znaleziono liniową zależność między wzrostem twardości a liczbą granic rozdziału. Spadek okresu multiwarstwy do 31 nm skutkowało drastycznym spadkiem twardości i przyczepności do podłoża (powłoka 32xTi/TiN). W oparciu o wyniki badań można

wnioskować, że nie jest celowe wytwarzanie multiwarstw o bardzo cienkich warstwach metalicznych, takich jak 16 nm dla tytanu.

Wyniki badań wskazują, że aby dalej podnosić twardość oraz utrzymać sprężystość multiwarstw, należy zwiększać stosunek grubości podwarstw ceramicznych TiN do metalicznych Ti. Twardość powłoki 8xTi/TiN z udziałem 4:1-TiN:Ti była równa twardości pojedynczej powłoki TiN – 27GPa, a odporność na zarysowanie była znacznie wyższa w porównaniu z pozostałymi multiwarstwami i ponaddwukrotnie wyższa niż pojedynczej powłoki TiN. Uzyskane wyniki badań umożliwiają sformułowanie zalecenia technologicznego do formowania wielowarstwowych powłok Ti/TiN metodą ablacji laserowej. Stosunek Ti/TiN powinien wynosić 1:4, a warstwa Ti nie powinna być cieńsza niż 25 nm.

Autorzy pragną podziękować dr hab. J. M. Lackner z Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH, Leoben, Laser Center, Austria za nalożenie powłok.

LITERATURA

1. Yashar P.C., Sproul W.D.: Nanometer scale multilayered hard coatings. Vacuum, vol.55 (1999) 179–190.
2. Xu X.M., Wang J., An J., Zhao Y., Zhang Q.Y.: Effect of modulation structure on the growth behavior and mechanical properties of TiN/ZrN multilayers. Surface and Coatings Technology vol. 201 (2007) 5582–5586.
3. Kot M., Rakowski W., Major B., Major Ł., Morgiel J.: Effect of bilayer period on properties of Cr/CrN multilayer coatings produced by laser ablation. Surface and Coatings Technology, vol. 202/15 (2008) 3501–3506.
4. Was G.S., Foecke T.: Deformation and fracture in microlaminates. Thin Solid Films, vol. 286 (1996) 1–31.
5. Anderson P.M., Li C.: Hall-Petch relations for multilayered materials. Nanostructured Materials, vol.5 (1995) 349–362.
6. Lehoczky S.L.: Retardation of dislocation generation and motion in thin-layered metal laminates. Physical Review Letters vol. 41(1978) 1814–1819.
7. Xie Z.H., Hoffman M., Munroe P., Bendavid A., Martin P.J.: Deformation mechanisms of TiN multilayer coatings alternated by ductile or stiff interlayers. Acta Materialia, vol.56 (2008) 852–861.

Recenzent:
Tadeusz BURAKOWSKI

Summary

Ceramic/metal multilayers with a nanometer thickness of layers are a new type of material for tribological applications. A stack of hard ceramic and tough metallic layers give coatings with higher hardness, adhesion and wear resistance. In the article, micromechanical properties of Ti/TiN multilayers are presented. Multilayers were deposited on 2H7 ferrite steel by the PLD (Pulsed Laser Deposition) technique. The total thickness of multilayers was $1\mu\text{m}$, and the bilayer period Λ varied between 32 nm and 500 nm. Multilayers 8x and 16xTi/TiN with equal thickness of Ti and TiN layers have the best micromechanical properties. For coatings with bilayer thickness 500 to 62 nm, linear rise between hardness and the count of interfaces has been observed. But for 32xTi/TiN, coatings with 16nm thickness of layers, a large deterioration of mechanical properties was measured. The same trend was found for scratch resistance of multilayers. Results give the conclusion that the Ti layer should not be thinner than 25 nm. The next rise of mechanical properties of multilayers could be obtained by changing of TiN to the Ti thickness ratio. 8xTi/TiN multilayers with ratios 1:2 and 1:4 were tested. Hardness of 8xTi/TiN with a 1:4 ratio (27GPa) is equal to the hardness of the ceramic layer TiN; although, there was the introduction of soft metal layers. Scratch resistance of this coating is two times higher than other coatings.