

Sławomir ZIMOWSKI*, Wiesław RAKOWSKI*, Łukasz MAJOR**

**OBCIĄŻENIE GRANICZNE POWŁOK
WIELOWARSTWOWYCH TiN/CrN W STYKU
TRIBOLOGICZNYM KULA–TARCZA**

**LOAD CAPACITY OF TiN/CrN MULTILAYERS COATINGS
IN BALL-ON-DISC TRIBOLOGICAL CONTACT**

Słowa kluczowe:

multiwarstwy, TiN/CrN, obciążenie graniczne, tarcie, zużycie

Key-words:

multilayers, TiN/CrN, load capacity, friction, wear

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań strukturalnych, mikromechanicznych i tribologicznych powłok wielowarstwowych typu TiN/CrN. Powłoki o całkowitej grubości 1 μm , zbudowane z 2, 8 i 32 na przemian ułożonych warstw TiN i CrN osadzono laserem impulsowym na stali ferrytycznej metodą PLD (Pulsed Laser Deposition). Strukturę powłok badano z użyciem elektronowego mikroskopu transmisyjnego (TEM). Badania właściwości mechanicznych wykazały zależność twardości i mo-

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

** Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków.

dułu sprężystości od liczby warstw w powłoce. Badania tribologiczne wykonano w styku kula (Al_2O_3) – tarcza w warunkach tarcia technicznie suchego, stosując obciążenie 0,5; 1 i 2N. Zbyt duże obciążenie powłok ceramicznych pracujących w warunkach styku skoncentrowanego może spowodować przekroczenie nośności układu powłoka–podłoże, co prowadzi do pęknięcia warstwy ceramicznej i gwałtownego jej zużycia. Graniczną wartość obciążenia określono jako najmniejszy nacisk na kulkę powodujący gwałtowne zużycie powłoki o charakterze patologicznym. Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że zwiększenie liczby warstw w powłoce wielowarstwowej od 2 do 32, z równoczesnym zmniejszaniem ich grubości od 500 nm do 31 nm ma silny wpływ na właściwości tribologiczne. Największe obciążenie graniczne oraz największą odporność na zużycie uzyskano dla powłok złożonych z 32 warstw, charakteryzujących się zarazem najmniejszym współczynnikiem tarcia.

WPROWADZENIE

Zabezpieczenie powierzchni współpracy elementów maszyn, zwłaszcza w wysoko obciążonych węzłach kinematycznych jest realizowane m.in. poprzez stosowanie powłok przeciwzużyciowych. Zainteresowanie powłokami wielowarstwowymi złożonymi z warstw rzędu nanometrów wynika z odmiennych właściwości takich struktur w porównaniu z właściwościami materiałów składowych. Często obserwuje się znaczący wzrost twardości takiej wielowarstwy w stosunku do twardości materiału pojedynczej warstwy, co jest związane z efektem Halla-Petcha, zmianami modułu sprężystości poprzecznej lub istnieniem naprężeń własnych [L. 1–3]. Odporność na zużycie powłoki nie zawsze jednak jest proporcjonalna do wzrostu twardości, co może być związane z jej podwyższoną kruchością lub słabą adhezją do podłoża. Poprawna praca i trwałość eksploatacyjna elementu pokrytego twardą powłoką ceramiczną jest również zależna od przenoszonego obciążenia, zwłaszcza gdy element pracuje w warunkach styku skoncentrowanym [L. 4, 5]. Zbyt duże obciążenie może powodować przekroczenie nośności układu powłoka–podłoże, zwłaszcza kiedy podłoże jest nieumocnione. Prowadzi to do pęknięcia warstwy ceramicznej, propagacji takiego pęknięcia wzdłuż granicy warstwa/podłoże aż do momentu lokalnego odwarstwienia powłoki. W wyniku odwarstwienia następuje gwałtowne zużycie powłoki, intensyfico-

wane przez obecność twardego ścierniwa (fragmenty powłoki) w strefie styku.

W pracy przedstawiono wyniki badań strukturalnych, mikromechanicznych i tribologicznych powłok wielowarstwowych typu TiN/CrN.

MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

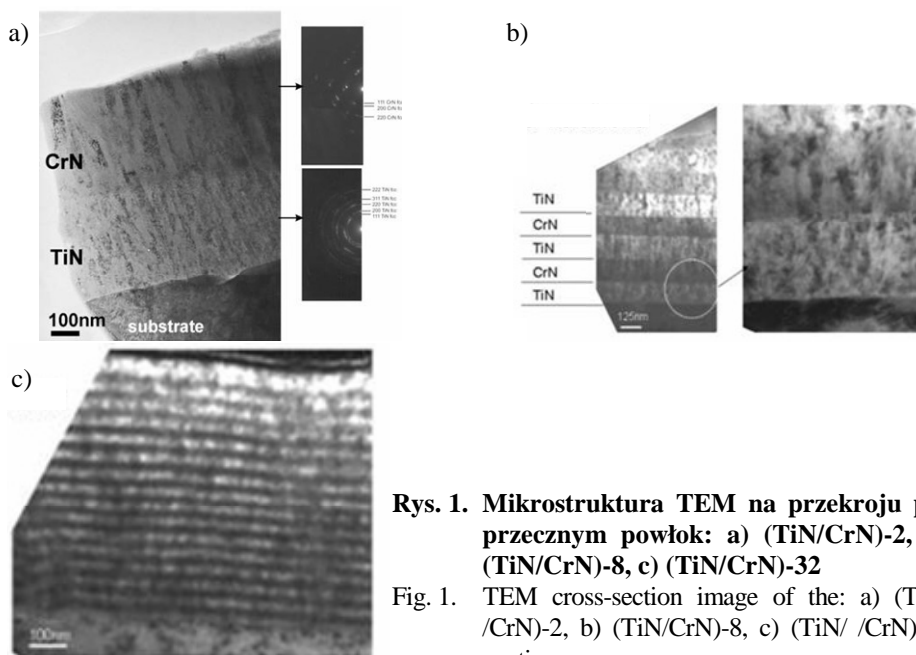
Badaniom poddano powłoki wielowarstwowe zbudowane z 2, 8 i 32 na przemian ułożonych warstw TiN i CrN osadzone metodą PLD (*Pulsed Laser Deposition*) na stali ferrytycznej. Osadzanie przeprowadzono w temperaturze pokojowej z użyciem lasera impulsowego Nd:YAG [L. 6]. Poszczególne warstwy składowe o odpowiedniej grubości uzyskano przez ablację targetów Ti (99,9% at.) oraz Cr (99,9% at.), sterując przepływem N₂ (99,999%) i czasem osadzania. Charakterystyka mikrostruktury na przekroju poprzecznym została przeprowadzona z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) TECNAI G² F20. Cienkie folie do analizy TEM zostały wykonane za pomocą techniki zogniskowanej wiązki jonów galu (Ga⁺) (tzw. technika FIB – Focused Ion Beam). Twardość i moduł sprężystości układów powłoka/podłoże wyznaczono metodą indentacyjną, używając wgłębnika Vickersa. Pomiarzy zrealizowano przy obciążeniu 20 mN, prędkości obciążania/odciążania 40 mN/min i czasie działania maksymalnego obciążenia 5 s, wykonując co najmniej 5 pomiarów dla każdej próbki. Przyczepność powłoki do podłoża określono w teście zarysowania (scratch test). Badania wykonano z użyciem wgłębnika Rockwella C o promieniu zaokrąglenia 200 μm, z zastosowaniem następujących parametrów: obciążenie wzrastające 0,03–30 N, długość zarysowania 2 mm, prędkość przesuwu próbki 2 mm/min. Badania właściwości mechanicznych przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu Micro-Combi-Tester firmy CSEM. Badania tribologiczne wykonano w styku kula–tarcza w warunkach tarcia technicznie suchego, przy parametrach: stała prędkość $n = 60$ obr./min, obciążenie $F_n = 0,5; 1$ i 2 N, czas $N = 2000$ cykli, promień tarcia $r_T = 5$ mm, temperatura otoczenia 23°C, wilgotność względna 65%. W każdym teście stosowano nową kulę z Al₂O₃ (tlenek glinu) o średnicy 1 mm i polerowanej powierzchni ($R_a = 0,025$ μm, sferyczność 0,25 μm). Po zamocowaniu próbki i przeciwpróbki ich powierzchnie współpracy myto acetonem i wysuszono.

WYNIKI BADAŃ

Budowa i mikrostruktura powłok

Powłoki typu TiN/CrN o całkowitej grubości 1 μm tworzyły następujące układy warstw składowych: powłoka (TiN/CrN)-2 – 1x(0,5 μm TiN + 0,5 μm CrN); powłoka (TiN/CrN)-8 – 4x(0,125 μm TiN + 0,125 μm CrN); powłoka (TiN/CrN)-32 – 16x(0,031 μm TiN + 0,031 μm CrN). Bezpośrednio na podłożu stalowe zawsze nakładano warstwę TiN ze względu na dobrą przyczepność do podłoża, natomiast jako warstwę zewnętrzną stosowano CrN.

Dyfrakcje elektronowe powłoki (TiN/CrN)-2 potwierdzają istnienie faz TiN i CrN o strukturze regularnej i bardzo zbliżonych wymiarach komórki elementarnej. Obydwie warstwy CrN i TiN tworzące powłokę zbudowane są z krystalitów kolumnowych (**Rys. 1**). Analiza wyników badań wskazuje na istnienie znacznie mniejszych krystalitów w warstwie TiN niż CrN (dyfrakcja punktowa CrN jest mniej rozmyta i zawiera więcej punktów). Średnica krystalitów w TiN wynosi ok. 25 nm i jest wyraźnie mniejsza niż średnica krystalitów w CrN – ok. 40 nm. Powłoki zbudowane z 8 i 32 warstw składowych mają podobną budowę, tj. drobniejsze krystality TiN i grubsze CrN (**Rys. 1 b-c**). Powłoki o większej ilości warstw składowych (powyżej dwóch) mają znacznie mniejsze krystality w pierwszej warstwie składowej niż w kolejnych po niej następujących tego samego typu.



Rys. 1. Mikrostruktura TEM na przekroju poprzecznym powłok: a) (TiN/CrN)-2, b) (TiN/CrN)-8, c) (TiN/CrN)-32

Fig. 1. TEM cross-section image of the: a) (TiN/CrN)-2, b) (TiN/CrN)-8, c) (TiN/CrN)-32 coatings

Badania właściwości mikromechanicznych

Twardość H_{IT} i moduł Younga E_{IT} układu powłoka–podłoże przy obciążeniu 20 mN zamieszczono w **Tabl. 1**. Największą twardość 21 GPa i moduł 312 GPa ma powłoka (TiN/ CrN)-8. W przypadku powłoki (TiN/ CrN)-32 odnotowany niewielki spadek twardości i modułu Younga może być spowodowany większym zdefektowaniem jej struktury.

Tabela 1. Twardość H_{IT} , moduł Younga E_{IT} , obciążenie krytyczne L_C oraz zagłębienie wgłębnika h_{2N} przy obciążeniu 2N

Table 1. Hardness H_{IT} , Young modulus E_{IT} , critical load L_C , penetration depth h_{2N} under 2N

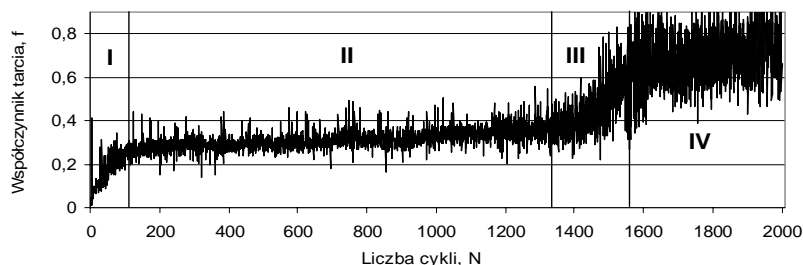
| Próbka | Twardość | Moduł Younga | Obciążenie krytyczne w teście zarysowania | | Zagłębienie wgłębnika przy 2N |
|--------------|----------------|--------------|---|----------------|-------------------------------|
| | H_{IT} | E_{IT} | L_{C1} | L_{C2} | h_{2N} |
| | [GPa] | | [N] | | [μm] |
| (TiN/CrN)-2 | 18,8 \pm 1 | 281 \pm 16 | 6,4 \pm 0,6 | 17,9 \pm 0,8 | 2,03 |
| (TiN/CrN)-8 | 21,1 \pm 1,5 | 312 \pm 19 | 8,4 \pm 0,6 | 20,6 \pm 1,2 | 2,08 |
| (TiN/CrN)-32 | 19,1 \pm 0,9 | 263 \pm 17 | 7,7 \pm 0,7 | 19,3 \pm 1 | 2,26 |

Przyczepność powłok do podłoża określano za pomocą obciążenia krytycznego L_C (6–8 N) powodującego charakterystyczne uszkodzenie powłoki (**Tab. 1**). Pod działaniem obciążenia L_{C1} w powłoce pojawiają się duże pęknięcia kohezyjne o zakrzywionym kształcie, wypukłością zwrócone w kierunku ruchu wgłębnika, powstające w wyniku naprężeń ściskających. W obszarze tym obserwowane są również liczne drobne pęknięcia łukowe skierowane wypukłością przeciwnie do kierunku ruchu, spowodowane naprężeniami rozciągającymi. Przy wyższych obciążeniach $L_{C2} = 18\text{--}21$ N następowała utrata właściwości adhezyjnych powłoki prowadząca do odsłonięcia podłoża. Największą podatność na odkształcenie ($h_{2N} = 2,26 \mu\text{m}$) wykazała powłoka (TiN/CrN)-32.

Badania właściwości tribologicznych

Charakter procesu tarcia badanych powłok wynika wprost z ich właściwości i decyduje o liczbie wyróżnionych okresów współpracy: formowanie styku (I), normalne tarcie (II), przerywanie powłoki (III), współpraca z podłożem (IV) (**Rys. 2**). Jeżeli zużycie powłoki jest tak duże, że następuje jej przerwanie i odsłonięcie podłoża, to objawia się to znaczącym wzrostem współczynnika tarcia. Przy obciążeniu 2 N zjawisko przerywania powłoki

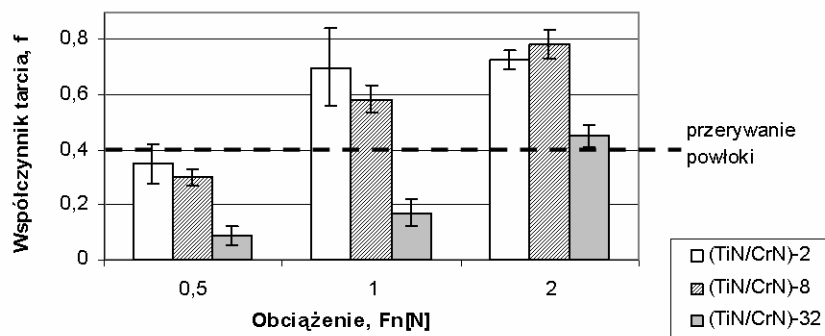
następuje dla wszystkich badanych próbek stosunkowo szybko. Przy obciążeniu 1 N liczba cykli do przerwania powłoki jest zróżnicowana i wynosi 1450 cykli dla powłoki (TiN/CrN)-2, 1900 cykli dla powłoki (TiN/CrN)-8, natomiast powłoka (TiN/CrN)x32 nie ulega przerwaniu po 2000 cyklach.



Rys. 2. Współczynnik tarcia pary (TiN/CrN)-2/kulka Al_2O_3 pod obciążeniem $F_n = 1$ N

Fig. 2. Friction coefficient between (TiN/CrN)-2/ Al_2O_3 ball under load $F_n = 1$ N

Graniczną wartość obciążenia określono jako najmniejszy nacisk na kulkę, powodujący gwałtowne zużycie powłoki o charakterze patologicznym. Zużycie takie pojawia się po określonej granicznej liczbie cykli N_{gr} (Tabl. 2) i prowadzi w wyniku przetarcia powłoki do odsłonięcia podłoża (Rys. 4b) oraz wzrostu wartości współczynnika tarcia (Rys. 3). Najmniejszy współczynnik tarcia w II okresie współpracy wynoszący ok. 0,08 przy obciążeniu 0,5 N zarejestrowano dla próbki z powłoką (TiN/CrN)-32, zaś największy ok. 0,36 dla próbki z powłoką (TiN/CrN)-2.



Rys. 3. Współczynnik tarcia próbek z powłokami TiN/CrN podczas współpracy z kulką Al_2O_3 po 2000 cyklach

Fig. 3. Friction coefficient of samples with TiN/CrN coatings during sliding with Al_2O_3 ball after 2000 cycles

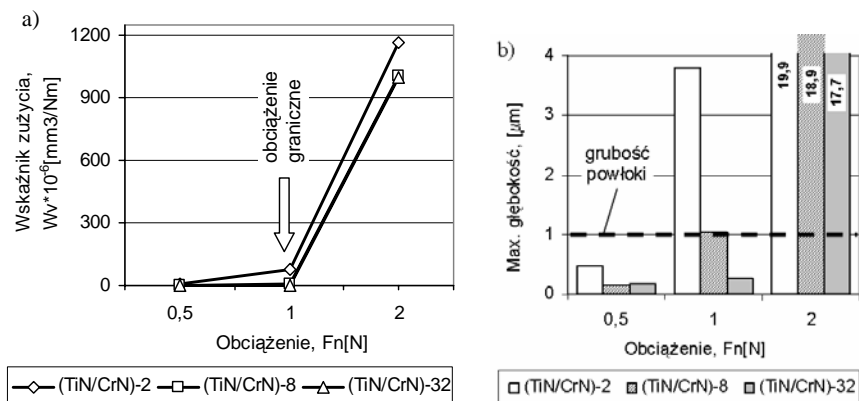
Zużycie badanych próbek miało głównie charakter ścierny, ale również inicjowane były pęknięcia powierzchniowe, które propagowały do granicy rozdziału warstw w wyniku cyklicznego obciążania i odciążania próbki spowodowanego specyficznym charakterem pracy testowego węzła kula-tarcza. Obecne w strefie styku twarde, luźne, wykruszone fragmenty powłoki intensyfikowały mikroskrawanie, prowadząc do patologicznego zużycia. Przeprowadzone testy tribologiczne wykazały, że odporność na zużycie badanych powłok wzrasta wraz z ilością ich warstw składowych (**Tabl. 2**). Świadczy o tym wskaźnik zużycia, który wyznaczono na podstawie zmierzonego profilu wytarcia próbki i obliczonego ubytku jej objętości. Przy obciążeniu kulki siłą 2 N powłoki ulegają stosunkowo szybkiemu przetraciu, a liczba cykli wywołująca takie uszkodzenie jest proporcjonalna do ich odporności na zużycie (**Rys. 4**). Ponadto obciążenie kulki na poziomie 2 N po przerwaniu powłoki wywołuje lawinowe zużycie podłoża. Analizując wpływ obciążenia na odporność na zużycie, można stwierdzić, że dla próbek 2 i 8 warstwowych graniczne obciążenie kulki (1 mm) wynosi 1 N w zakresie stosowanych parametrów, a dla (TiN/CrN)-32 jest to obciążenie 2 N.

Tabela 2. Wskaźnik zużycia W_v i graniczna liczba cykli N_{gr} do przerwania powłoki dla poszczególnych obciążeń

Table 2. Wear index W_v and number of cycles N_{gr} up to failure of the coating for following loads

| Próbka | 0,5 N | | 1 N | | 2 N | |
|--------------|--|----------|--|----------|--|----------|
| | $W_v \cdot 10^{-6}$ [mm ³ /Nm] | N_{gr} | $W_v \cdot 10^{-6}$ [mm ³ /Nm] | N_{gr} | $W_v \cdot 10^{-6}$ [mm ³ /Nm] | N_{gr} |
| | [N] | | [μm] | | | |
| (TiN/CrN)-2 | 4,71 ±0,76 | --- | 75,34 ±20 | 1450 | 1168,9 | 200 |
| (TiN/CrN)-8 | 1,43 ±0,79 | --- | 7,82 ±3,1 | 1900 | 1004,3 | 650 |
| (TiN/CrN)-32 | 0,82 ±0,15 | --- | 2,67 ±0,2 | --- | 997,6 | 1700 |

--- nie obserwowano w zakresie badawczym do $N = 2000$ cykli



Rys. 4 Wskaźnik zużycia (a) i maksymalna głębokość wytarcia po 2000 cyklach (b) w zależności od obciążenia

Fig. 4. Wear index (a) and maximum depth of wear track after 2000 cycles (b) vs. load

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że zwiększenie liczby warstw w wielowarstwowej powłoce TiN/CrN od 2 do 32, z równoczesnym zmniejszaniem ich grubości od ok. 500 nm do ok. 31 nm ma silny wpływ na jej właściwości tribologiczne. Stwierdzono wzrost odporności na zużycie oraz zmniejszenie oporów ruchu ze wzrostem ilości warstw składowych w powłoce, a zależność ta jest szczególnie widoczna w zakresie obciążenia granicznego. Największe obciążenie graniczne oraz największą odporność na zużycie ma powłoka o 32 warstwach składowych (TiN/CrN)-32 pomimo jej mniejszej twardości i adhezji niż powłoka ośmiowarstwowa. Powłoka (TiN/CrN)-32 charakteryzuje się również najmniejszym współczynnikiem tarcia ok. 0,1 w obszarze tarcia normalnego. Zmniejszenie grubości pojedynczej warstwy, które zwykle prowadzi do rozdrobnienia jej struktury, nie zawsze zwiększa twardość powłok. Zjawisko takie jest znane z literatury [L. 3] i najczęściej związane z większym zdefektowaniem struktury wielowarstwowej [L. 7]. Powłoka (TiN/CrN)-32 ma mniejszą twardość oraz dużo cieńszą i słabszą zewnętrzną warstwę CrN, dlatego okres formowania styku z kulą jest krótszy w stosunku do (TiN/CrN)-8. Prowadzi to do zwiększenia powierzchni styku, a tym samym zmniejszenia naprężeń stykowych i wydłużenia czasu eksploatacji (granicznej liczby cykli).

LITERATURA

1. Yang Q., Seo D.Y., Zhao L.R.: Multilayered coatings with alternate pure Ti and TiN/CrN superlattice. *Surface and Coatings Technology* 177–178 (2004) 204–208.
2. Munz W.-D., Lewis D.B., Hovsepian P.E.: Industrial scale manufactured superlattice hard PVD coatings. *Surface Engineering* 17 (1), (2001) 15–27.
3. Zhou Y., Asaki R.: Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. *Wear* 236 (1999) 159–164.
4. Chiu L.H., Yang C.F., Hsieh W.C., Cheng A.S.: Effect of contact pressure on wear resistance of AISI H13 tool steels with coating. *Surf. and Coat. Tech.* 154 (2002) 282–288.
5. Zhang Z.X., Dong H., Bell T.: The load bearing capacity of hydrogen-free Cr-DLC. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5237–5244.
6. Lackner J.M., Waldhauser W., Major B., et al.: Growth structure and growth defects in pulsed laser deposition Cr-CrN_x-CrC_xN_{1-x} multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), 3644–3649.
7. Major L., Tirry W., Van Tendeloo G.: Microstructure and defect characterization at interfaces in TiN/CrN multilayer coatings. *Surf. and Coat. Techn.* 202 (2008) 6075–6080.

Recenzent:
Jan BUJAK

Summary

The structure and micromechanical and tribological properties of the multilayer of TiN/CrN are presented in the paper. The TiN/CrN coatings built of 2, 8 and 32 layers with the overall thickness of 1µm obtained by Pulsed Laser Deposition (PLD) method were investigated. Analysis of transmission electron microscopy images (TEM) showed highly defective columnar structure of individual layers. The hardness and elastic modulus depend on the number of layers in the coating. In the case when a load carrying capacity of the ceramic coating-substrate system is exceeded, ceramic layer cracks are created and multiply wear due to the presence of the hard abrasive particles between sliding surfaces. The load carrying capacity was defined as the smallest load applied on of the ball, which induced rapid abrasive wear of the coating. An increase in the number of the layers in the coating from 2 to 32, with a decrease of their thickness from 500

nm to 31 nm, strongly influence of the tribological properties. The maximum hardness (21 GPa) and the best adherence ($L_C = 8,4$ N) are presented in the 8-layers coating, while the 32-layers coating showed the highest load carrying capacity and wear resistance as well as the lowest friction coefficient (0,1).