

**Sławomir ZIMOWSKI\***, **Wiesław RAKOWSKI\***,  
**Jerzy MORGIEL\*\***, **Justyna GRZONKA\*\***, **Ryszard MANIA\***

**WPLYW DODATKU KRZEMU  
DO DWUWARSTWOWYCH POWŁOK  
TYPU (Cr,Si)N/TiN NA ICH WŁAŚCIWOŚCI  
MIKROMECHANICZNE I TRIBOLOGICZNE**

**INFLUENCE OF SILICON DOPING IN THE (Cr,Si)N/TiN  
COMPOSITE COATINGS ON THEIR MICROMECHANICAL  
AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES**

**Słowa kluczowe:**

powłoka (Cr,Si)N, twardość, adhezja, odporność na zużycie

**Key-words:**

(Cr,Si)N coating, hardness, adhesion, wear resistance

**Streszczenie**

W pracy analizowano wpływ zawartości krzemu na właściwości mikromechaniczne dwuwarstwowych powłok (Cr,Si)N/TiN osadzonych na płytkach z węglików spiekanych. Międzywarstwę TiN o grubości ok.

---

\* 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

4  $\mu\text{m}$  nałożono metodą łukową, a wierzchnią warstwę (Cr,Si)N o grubości 1  $\mu\text{m}$  techniką magnetronową z wykorzystaniem targetów CrSi o udziale od 0 do 5% at. Si. Badania mikrostrukturalne z użyciem mikroskopu transmisyjnego wykazały, że wprowadzanie dodatku krzemu powodowało rozdrobnienie krystalicznej budowy kolumnowej warstw (Cr,Si)N. Właściwości mikromechaniczne określono na podstawie badań mikrotwardości i odporności na zarysowanie, a charakterystyki tribologiczne wyznaczono w styku kula–tarcza. Wzrost zawartości krzemu od 0,5 do 5% at. w powłoce (Cr,Si)N/TiN zwiększa jej twardość od 19 do ok. 23 GPa. Obciążenie krytyczne dla powłoki (Cr,Si)N/TiN o udziale 5% at. Si jest o ok. 40% większe w stosunku do powłoki CrN/TiN. Odporność na zużycie przez tarcie powłoki (Cr,Si)N/TiN jest porównywalna do powłoki bez udziału krzemu. Jednak szersza analiza właściwości tribologicznych z uwzględnieniem zużycia przeciwpróbki (kulka  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) potwierdza dobre cechy przeciwzużyciowe powłok (Cr,Si)N/TiN. Wyniki badań dowodzą także, że dodatek krzemu zwiększa znacznie nośność warstwy wierzchniej z badaną powłoką, co może wynikać z umocnienia roztworowego oraz rozdrobnienia mikrostruktury kolumnowej tych warstw.

## WPROWADZENIE

Znaczący obszar zastosowań cienkich twardych powłok zajmują pokrycia narzędzi skrawających, gdzie obok dużej twardości i odporności na zużycie i adhezję wymagana jest również stabilność wysokotemperaturowa powłoki. Przeciwzużyciowe powłoki jednowarstwowe coraz częściej wypierane są przez powłoki wielowarstwowe, gradientowe, kompozytowe lub tzw. supersieci [L. 1–3]. Wzrost zainteresowania takimi powłokami wynika z szerokiej możliwości kształtowania ich struktury i w ten sposób dostosowania ich właściwości do określonych wymagań. Modyfikacja struktury TiN lub CrN przez wprowadzenie krzemu w procesie wytwarzania skutkuje zwiększeniem cech wytrzymałościowych, głównie twardości nowo powstałego materiału Ti-Si-N lub Cr-Si-N. Uzyskuje się w ten sposób umocnienie w wyniku powstania układów kompozytowych [L. 4], utwardzenia roztworowego [L. 5] lub rozdrobnienia struktury krystalicznej [L. 2]. Powłoki kompozytowe złożone są z dwóch faz typu TiN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  lub CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ , z których obydwie mają budowę nanokrystaliczną lub jedna nanokrystaliczną, a dru-

ga amorficzną. Ilość dodatku krzemu do powłoki w celu uzyskania optymalnych właściwości mechanicznych jest niejednoznaczna. W literaturze podawana jest twardość kompozytowych powłok Cr-Si-N wynosząca 24 GPa, uzyskana przy zawartości 2,5% at. Si [L. 6], ale również aż przy udziale 9,8% at. Si [L. 7].

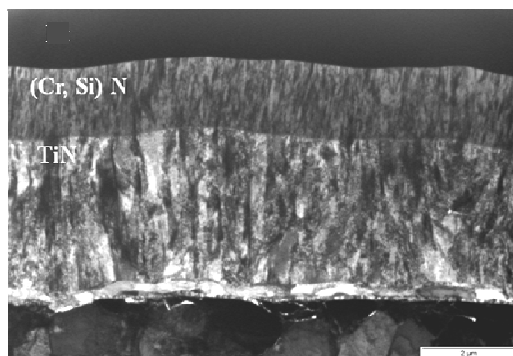
W pracy analizowano wpływ zawartości krzemu na właściwości mikromechaniczne dwuwarstwowych powłok (Cr,Si)N/TiN osadzonych na płytkach z węglików spiekanych.

## CHARAKTERYSTYKA BADANYCH MATERIAŁÓW

### Budowa powłoki (Cr,Si)N/TiN

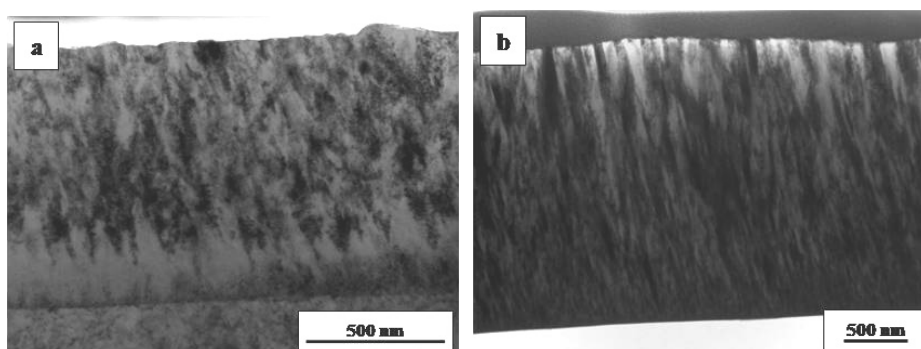
Przedmiotem badań były powłoki dwuwarstwowe (Cr,Si)N/TiN osadzone na płytkach skrawających z węglików spiekanych (WC-Co). Międzywarstwę TiN o grubości ok. 4  $\mu\text{m}$  nałożono metodą łukową z użyciem urządzenia PUSK. Wierzchnią warstwę (Cr,Si)N o grubości 1  $\mu\text{m}$  osadzono techniką magnetronową z wykorzystaniem magnetronu planarnego WMK-50. Zmienny udział krzemu w warstwie (Cr,Si)N uzyskano przez zastosowanie w procesie wytwarzania targetów Cr-Si o udziale 0,5; 1; 2; 4 oraz 5% at. Si. Badaniom poddano próbki z powłokami dwuwarstwowymi (Cr,Si)N/TiN wykonane z targetów Cr-Si o udziale: 0; 0,5; 1; 2; 4 i 5% at. Si oznaczone odpowiednio symbolami: T-0 (CrN/TiN), T-05, T-1, T-2, T-4, T-5; z powłoką jednowarstwową TiN.

Badania mikrostruktury powłok przeprowadzono za pomocą elektronowej mikroskopii transmisyjnej (TEM). Cienkie folie przygotowywano techniką FIB w sposób umożliwiający obserwację ich mikrostruktury w przekroju poprzecznym. Badania mikrostrukturalne wykazały, że wszystkie otrzymane warstwy mają budowę kolumnową (**Rys. 2**). Stwierdzono, że wprowadzanie dodatku krzemu powodowało rozdrobnienie drobnokrystalicznej budowy kolumnowej warstw (Cr,Si)N wraz ze wzrostem jego udziału. Budowa międzywarstwy TiN wykazuje bardziej gruboziarnistą strukturę, średnica kolumnowych krystalitów jest większa w stosunku do wierzchniej warstwy (Cr,Si)N (**Rys. 1**).



**Rys. 1. Mikrostruktura transmisyjna (TEM) przekroju poprzecznego powłoki (Cr,Si)N/TiN**

Fig. 1. TEM microstructure of cross section of (Cr,Si)N/TiN coatings



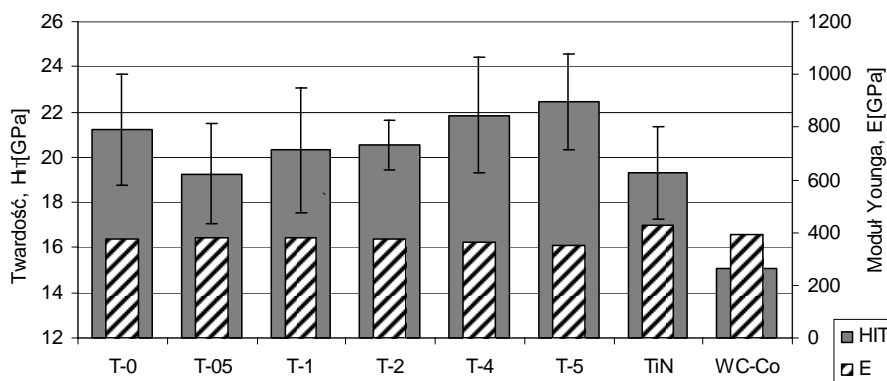
**Rys. 2. Mikrostruktura transmisyjna (TEM) przekroju poprzecznego powłok: a) T-0, b) T-5**

Fig. 2. TEM microstructure of cross section of coatings: a) T-0, b) T-5

## WŁAŚCIWOŚCI MIKROMECHANICZNE

### Twardość i moduł Younga

Twardość oraz moduł Younga (**Rys. 3**) wyznaczono instrumentalną metodą indentacyjną zgodnie z normą PN-EN ISO 14577, używając urządzenia Micro Combi Tester (MTC), CSEM. Pomiary wykonano, stosując następujące parametry: wgłębnik Vickersa, maksymalne obciążenie 50 mN, prędkość obciążenia i odciążenia 100 mN/min, czas przetrzymania max. obciążenia 5 s.



**Rys. 3. Twardość  $H_{IT}$  i moduł Younga  $E$  badanych próbek**

Fig. 3. Hardness  $H_{IT}$  and Young modulus of specimens

Dodatek krzemu do (Cr,Si)N blokuje rozrost krystalitów CrN i prowadzi do zwiększenia cech wytrzymałościowych materiału wskutek rozdrobnienia struktury. Wzrost zawartości krzemu od 0,5 do 5% at. w powłoce (Cr,Si)N podwyższa twardość próbki (Cr,Si)N/TiN z 19 GPa do ok. 23GPa, a w stosunku do CrN jest to umiarkowany wzrost o ok. 10%. Mniejsza twardość TiN w porównaniu z T-0 (CrN) jest wynikiem budowy chemicznej TiN, który powstał przez tytano-azotowanie prowadzone przy znacznym nadmiarze Ti w stosunku do składu stechiometrycznego.

### Adhezja powłoki

Przywieranie warstwy (Cr,Si)N do podłoża badano w teście zarysowania. Badania wykonano na MCT przy parametrach: wgłębnik Rockwell C (o promieniu zaokrąglenia 200  $\mu\text{m}$ ), obciążenie od 0,03 N do 30 N, długość zarysowania 3 mm, prędkość względna 3 mm/min. Badano próbki TiN, CrN oraz T-5, dla których wyznaczono obciążenie krytyczne  $L_{C1}$  powodujące pęknięcia kohezyjne,  $L_{C2}$ , przy którym następuje odsłonięcie podłoża,  $h_{C1}$ ,  $h_{C2}$  – głębokość penetracji odpowiadającą obciążeniu  $L_{C1}$ ,  $L_{C2}$ ,  $h_{\text{max}}$  – głębokość penetracji przy obciążeniu 30N,  $h_{\text{rez}}$  – głębokość po odciążeniu wgłębника (**Tabl. 1**).

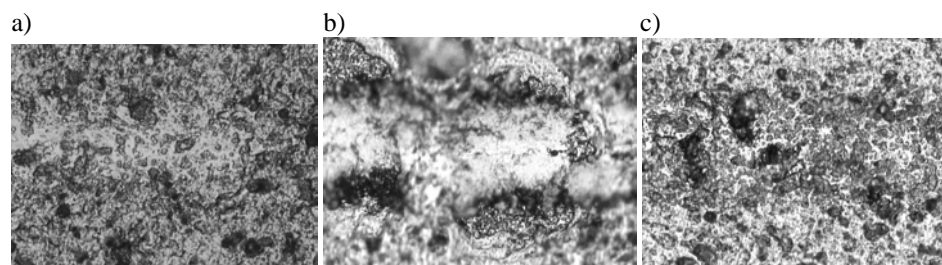
Powłoka TiN ma bardzo dobrą adhezję do podłoża – w zakresie obciążenia do 30N nie obserwowano żadnego drastycznego zniszczenia (**Rys. 1**). Próbką T-0 nie wykazywała żadnych pęknięć kohezyjnych w początkowej fazie testu, a przy obciążeniu  $L_{C2} = 15$  N pojawiły się pierwsze pęknięcia, które prowadziły do odwarstwienia powłoki wokół

toru zarysowania (**Rys. 2**). Natomiast próbka T-5, zawierająca 5% at. Si ma większą odporność na zarysowanie w stosunku do T-0. Obserwowano co prawda bardzo małe pęknięcia kohezyjne przy obciążeniu  $L_{C1} = 19$  N (**Rys. 4**), ale dalsze zwiększenie obciążenia spowodowało tylko drobne, pojedyncze wykruszenia (pierwsze przy  $L_{C2} = 25$  N) bez odsłonięcia podłoża.

**Tabela 1. Wyniki testu zarysowania dla próbek TiN, CrN, T-5**

Table 1. Scratch test results of TiN, CrN, T-5 specimens

Próbka	Pmax [N]	Lc1 [N]	Lc2 [N]	hc1	hc2	hmax	hrez
				[μm]			
TiN	30	>30	>30	---	---	16	3
T-0	30	---	15	---	8,8	22	3,2
T-5	30	19	25	11	15,3	20,6	2

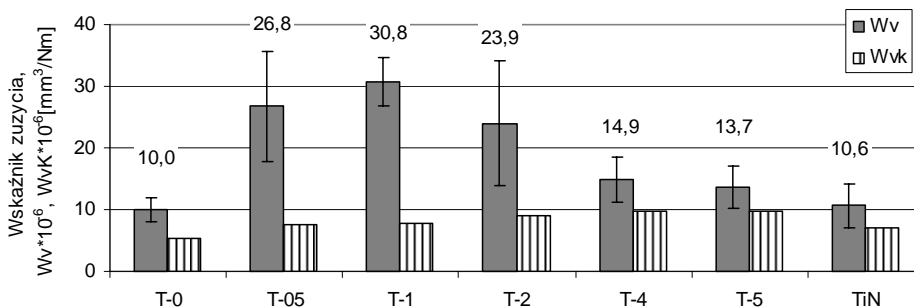


**Rys. 4. Obraz zarysowania: a) TiN przy 30 N, b) T-0 przy 25 N, c) T-5 przy 25 N**  
Fig. 4. Scratch track: a) TiN under 30 N, b) T-0 under 25 N, c) T-5 under 25 N

### Odporność na zużycie

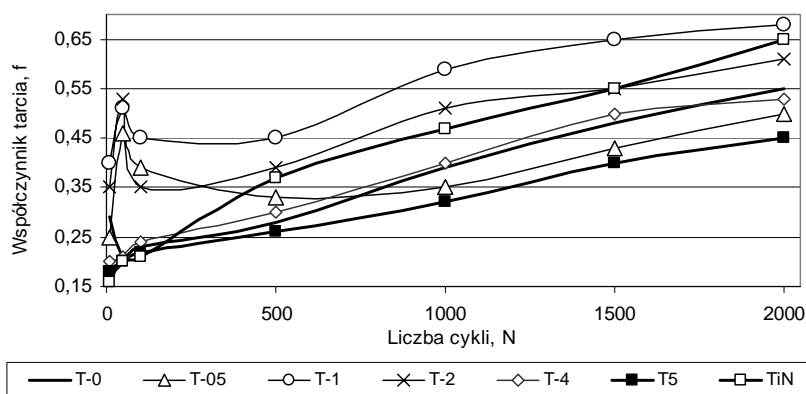
Badania tribologiczne wykonano na testerze typu kula-tarcza w oparciu o normy ISO 20808:2004 oraz ASTM G99-95. Testy wykonano w warunkach tarcia technicznie suchego przy parametrach: kula z  $Si_3N_4$  o średnicy 1 mm, obciążenie 5 N, prędkość 60 obr./min, promień tarcia 4,5 mm, liczba cykli 2000, temperatura otoczenia  $21 \pm 2^\circ C$ , wilgotność względna ok. 60%. Powierzchnie współpracy myto acetonem i wysuszono. Zużycie próbek określono na podstawie pola powierzchni przekroju poprzecznego wytarcia, który zmierzono profilometrem stykowym. Wyznaczono wskaźnik zużycia dla próbek ( $W_V$ ) i przeciwpróbek ( $W_{VK}$ ) jako objętość usuniętego materiału odniesioną do przyłożonego obciążenia i przebytej

drogi tarcia. Ubytek objętości kulek obliczono na podstawie zmierzonej średnicy w miejscu ich starcia.



**Rys. 5. Wskaźnik zużycia objętościowego dla próbek ( $W_v$ ) i przeciwpróbek ( $W_{vk}$ )**  
Fig. 5. Specific wear rate of specimens ( $W_v$ ) and counterparts ( $W_{vk}$ )

Największą odporność na zużycie wśród powłok (Cr,Si)N/TiN ma próbka o największym udziale krzemu równym 5% (T-5), której wskaźnik zużycia równy  $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  jest ponaddwukrotnie mniejszy od najsłabszej powłoki, w której udział krzemu wynosi 1% (T-1) (**Rys. 5**). Z całej grupy badanych próbek najmniejsze zużycie wykazuje powłoka T-0 i TiN. Generalnie większą odporność na zużycie wykazują powłoki twardsze, oprócz powłoki TiN, która mimo małej twardości ma dużą odporność na zużycie dzięki dobrej adhezji do podłoża oraz większej grubości 4  $\mu\text{m}$ . Ślad wytarcia w powierzchniach większości próbek jest równomierny na całym obwodzie, z wyjątkiem T-1, a zwłaszcza T-2, gdzie obserwowano obszary odsłoniętej międzywarstwy TiN, dlatego też współczynnik tarcia dla T-2 jest większy od TiN (**Rys. 6**).



**Rys. 6. Współczynnik tarcia pary powłoka–kulka  $\text{Si}_3\text{N}_4$**   
Fig. 6. Friction coefficient of the coating– $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball pair

Po tarciu stwierdzono również znaczne zużycie kulek  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Było to spowodowane głównie dużą chropowatością początkową powierzchni powłok oraz znaczną ich twardością. Najmniejszy ubytek materiału kulki zanotowano po tarciu z powłoką T-0, a największy przy T-5. Próbka T-5 ma największą twardość, co powoduje bardziej intensywne ścieranie przeciwpróbki, ale również szybsze zużycie jej samej wskutek istnienia w strefie styku większej ilości ściernych cząstek. Powierzchnia kulki po współpracy z T-5 nie ma głębokich zarysowań, jakie występują po współpracy z powłokami T-05 czy TiN, co może wynikać z drobniejszej mikrostruktury powłoki T-5. Próbka T-5 ma porównywalną do T-0 odporność na zużycie, ale zdecydowanie mniejszy współczynnik tarcia. Najwyższy współczynnik tarcia, nawet powyżej 0,6, mają powłoki TiN oraz T-2.

## PODSUMOWANIE

Dwuetapowy proces wytwarzania powłok (Cr,Si)N/TiN umożliwia uzyskanie układu typu pseudo-duplex, tj. powłoki dwuwarstwowej z ostrą granicą między warstwą buforową a podłożem. Zastosowana międzywarstwa TiN zdecydowanie zwiększa adhezję (Cr,Si)N. Wprowadzenie krzemu do struktury CrN – materiału o dużej stabilności temperaturowej, umożliwia dodatkowo zwiększenie jego twardości, jak również odporności na zużycie. Dodatek krzemu do (Cr,Si)N blokuje rozrost krystalitów CrN i prowadzi do zwiększenia cech wytrzymałościowych materiału wskutek rozdrobnienia struktury. Wzrost zawartości krzemu od 0,5 do 5% at. w powłoce (Cr,Si)N podwyższa twardość próbki (Cr,Si)N/TiN z 19 GPa do ok. 23 GPa. Podczas tarcia dominującym było zużycie ściernie, które zależało od składu, właściwości mechanicznych, a także chropowatości powierzchni. Powłoka z 5% at. Si ma odporność na zużycie porównywalną do powłoki bez krzemu, ale zdecydowanie mniejszy współczynnik tarcia, zwłaszcza w stosunku do TiN, co jest istotne np. przy tarciu materiału o narzędzie w procesie obróbki skrawaniem. Stosunkowo duże zużycie przeciwpróbek może być spowodowane znaczną chropowatością powierzchni powłok, jak również dużą ich twardością i sztywnością. Przeprowadzone badania wskazują, że opisany wzrost właściwości mikromechanicznych może być związany z umocnieniem roztworowym oraz rozdrobnieniem mikrostruktury kolumnowej tych warstw. Powłoki typu (Cr,Si)N/TiN przedstawiają cechy materiałów do



zastosowań na powłoki przeciwzużyciowe powierzchni roboczych, np. narzędzi do obróbki skrawaniem.

## LITERATURA

1. Nordin M., Larsson M., Hogmark S.: Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide. *Surface and Coatings Technology* 106 (1998) 234–241.
2. Veprek S., Veprek-Heijman M.: Industrial applications of superhard nano-composite coatings. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5063–5073.
3. Xu H., Guo H., Liu F., Gong S.: Development of gradient thermal barrier coatings and their hot-fatigue behavior. *Surface and Coatings Technology* 130 (2000) 133–139.
4. Morgiel J., Zimowski S., Mania R., Grzonka J., Kot M., Major Ł.: Microstructure and mechanical properties of nano-composite TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings deposited on stainless steel and high-speed steel. *Inżyniera Materiałowa* 28, nr 3–4 (2007), 692–697.
5. Bao M., Yu L., Xu X., He J., Sun H., Teer D.G.: Microstructure and wear behaviour of silicon doped Cr–N nanocomposite coatings. *Thin Solid Films* 517 (2009) 4938–4941.
6. Martinez E., Sanjine's R., Banakhb O.: Electrical, optical and mechanical properties of sputtered CrN<sub>y</sub> and Cr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>1.02</sub> thin films. *Thin Solid Films* 447–448 (2004) 332–336.
7. Lee S., Kim B., at all: Effect of Si doping on the wear properties of CrN coatings synthesized by unbalanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 506–507 (2006) 192–196.

**Recenzent:**  
**Monika GIERZYŃSKA**

## Summary

**This paper presents new methods of friction forces calculations occurring in slide hydrodynamic HDD micro-bearings with spherical journals. Moreover, new ideas for the calculation and design the slide hydrodynamic HDD micro-bearings are presented. One of these ideas is the possibility to cover the cooperating micro-bearing surfaces with a very thin biological layer of about 80 nm. The thin biological layer contains genetic information that establishes intendment tasks prescribed in genetic material. The means of registration of**

**genetic information in DNA particles inside the thin biological layer is called genetic code. We can control a genetic information, and we can select such genetic information inside the thin biological layer as to obtain proper carrying capacities and very small friction forces and wear values.**