

**Marcin KOT<sup>\*</sup>, Łukasz MAJOR<sup>\*\*</sup>, Jürgen LACKNER<sup>\*\*\*</sup>,  
Wiesław RAKOWSKI<sup>\*</sup>**

**ANALIZA WPŁYWU GRUBOŚCI WARSTW  
SKŁADOWYCH NA DEFORMACJE I PĘKANIE  
POWŁOK WIELOWARSTWOWYCH Ti/TiN**

**ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF SUBLAYER  
THICKNESS ON THE DEFORMATION MECHANISM  
AND FRACTURE OF Ti/TiN MULTILAYER**

**Słowa kluczowe:**

powłoki wielowarstwowe, deformacje, pękanie, zużycie

**Key-words:**

multilayer coatings, deformations, fracture, wear

**Streszczenie**

W artykule analizowano wpływ wielowarstwowej budowy powłok typu ceramika/metal na zwiększenie ich odporności na pękanie i ograniczenie zużycia. Analizowano deformacje i pękanie takich powłok w oparciu

---

\* 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.

\*\*\* Joanneum Research; Laserzentrum Leoben; Austria.

o wyniki badań indentacyjnych i tribologicznych. Badano powłoki 8xTi/TiN o różnych stosunkach grubości warstw składowych Ti i TiN, nałożone na stalowe podłoża metodą PLD. Mechanizm deformacji takich powłok polegał na uplastycznianiu warstw Ti i pękaniu warstw TiN, co obserwowano z użyciem mikroskopii transmisyjnej. Analizowano możliwość propagacji pęknięć w kolejnych warstwach składowych ceramicznych i metalowych na skutek powtarzającego się obciążenia przy teście tribologicznym w styku kula–tarcza.

## WPROWADZENIE

Analiza literaturowa wskazuje na odchodzenie od poszukiwania i wytwarzania powłok o coraz większej twardości, ale przy tym o coraz większej sztywności i małej odporności na pęknięcie. Dodatkowo duża różnica modułu sprężystości takich powłok i podłoży, np. stalowych i tytanowych, prowadzi do znacznej koncentracji naprężeń na granicy fazowej pomiędzy podłożem i powłoką, powodującego utratę adhezji powłoki. Poza tym obciążenia zewnętrzne działające w styku skoncentrowanym powodujące powstawanie naprężeń rozciągających na granicy kontaktu prowadzą do powstawania pęknięć i ich łatwej propagacji przez całą grubość powłoki. Aby zwiększyć wytrzymałość powłoki, powinna się ona charakteryzować modułem sprężystości zbliżonym do podłoża przy zachowanej dużej twardości, która w znacznym stopniu decyduje o odporności na zużycie. Obecnie wiele prac wskazuje, że dwie grupy powłok mogą spełnić te warunki. Są to powłoki nanokompozytowe [L. 1] i powłoki wielowarstwowe [L. 2]. Spośród powłok wielowarstwowych do zastosowań tribologicznych szczególnie zainteresowaniem cieszą się dwie grupy: ceramika/ceramika [L. 3] i ceramika/metal [L. 2, 4]. Charakteryzują się one znaczną twardością i odpornością na pęknięcie. Wynika to ze specyficznej budowy tych powłok, w których jeżeli pęknięcie powstanie w jednej z warstw składowych, to kiedy osiągnie granicę z kolejną warstwą, zmianie ulega kierunek jego propagacji lub pochłaniana jest jego energia poprzez odkształcenie plastyczne. Zjawisko to jest szczególnie wyraźne dla nieizostukturalnych powłok oraz supersieci. W przypadku powłok ceramika/metal pęknięcia przechodząc do składowych warstw metalicznych są łatwo zamykane na skutek uplastycznienia w wierzchołku pęknięcia. Inicjacja pęknięcia na kolejnej warstwie ceramicznej wymaga znacznego wzrostu obciążenia zewnętrznego. Mechanizm ten odgrywa bardzo dużą rolę we wzroście odporności na zużycie przez tarcie powłok wielowarstwowych. Pojawiające się pęknięcia zmę-

czeniu w takich powłokach nie mają możliwości łatwej propagacji przez całą grubość powłoki, jej wykruszania i delaminacji. Celem niniejszej pracy jest analiza wpływu budowy powłoki, grubości podwarstw metalicznych na pękanie i odporność na zużycie przez tarcie powłok wielowarstwowych typu Ti/TiN.

## BADANE POWŁOKI I METODYKA BADAŃ

Wielowarstwowe powłoki Ti/TiN oraz powłoki jednowarstwowe Ti, TiN naniesiono na podłoża ze stali ferrytycznej 2H17 metodą laserowej ablacji (PLD – *Pulsed Laser Deposition*) z dodatkowym źródłem magnetyronowym [L. 5]. Warstwy metaliczne nakładane były w atmosferze argonu (99,99), a azotek tytanu w atmosferze azotu – N<sub>2</sub> (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. Powłoki wielowarstwowe 8xTi/TiN posiadały po 8 warstw składowych metalicznych Ti i ceramicznych TiN. Suma grubości dwóch kolejnych warstw składowych zawsze wynosiła ok. 125 nm, przy czym zmieniano stosunek grubości powłok ceramicznych i metalicznych. Wszystkie badane powłoki zestawiono w **Tabeli 1**.

**Tabela 1. Badane powłoki i ich właściwości**

Table 1. Tested coatings

Próbka	Budowa powłoki	Grubość powłoki [μm]	Twardość H <sub>IT</sub> [GPa]	Wskaźnik zużycia W <sub>v</sub> [10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm]
Ti	Pojedyncza powłoka Ti	1	6,7±0,5	---
TiN	Pojedyncza powłoka TiN	1,4	26,9±1,2	6,0±0,9
8xTi/TiN udział 1:1	8x(62 nm Ti+62 nm TiN)	1	21,8±1,2	11,9±2,5
8xTi/TiN udział 1:2	8x(42 nm Ti+83 nm TiN)	1	24,1±1,9	2,1±0,4
8xTi/TiN udział 1:4	8x(25 nm Ti+100 nm TiN)	1	27,1±2,1	2,6±0,8

Dla badanych układów powłoka–podłoże mierzono twardość przy użyciu aparatu Micro-Combi-Tester (CSM-Instruments). Stosowano diament Vickers'a i obciążenie 5 mN. Wykonano także testy indentacyjne używając sferycznego wgłębnika o promieniu 20 μm i obciążenia z zakresu 50 mN–1 N. Miejsca utworzonych odcisków precyzyjnie oznaczano i następnie techniką FIB (*Focused Ion Beam*) wycinano cienkie folie po-

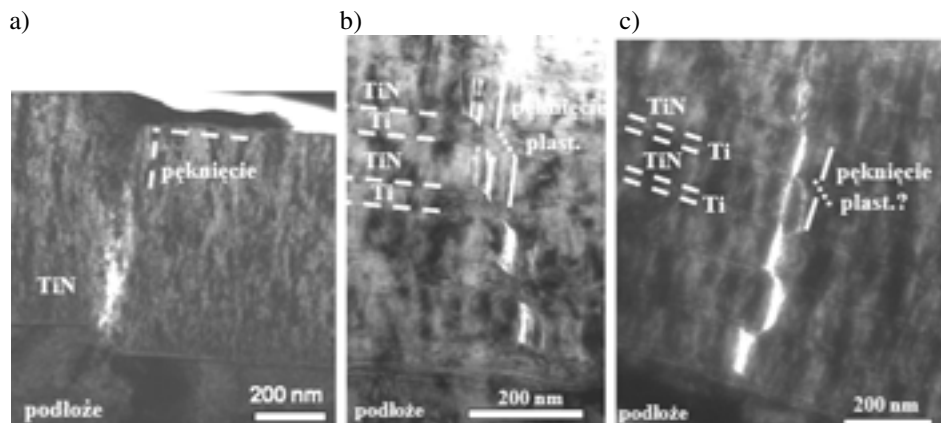
bierając próbki w osi symetrii odcisków. Obserwowano mechanizm deformacji i niszczenia powłoki jednowarstwowej i powłok wielowarstwowych. Testy tribologiczne wykonano w styku kula–tarcza w ruchu posuwisto-zwrotnym. Stosowano kule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średnicy 1 mm i obciążenia od 1 do 12 N. Testy tribologiczne prowadzono do momentu powstawania pęknięć przez całą grubość powłoki i pojawiania się ubytków.

Analizę mikrostruktury powłok, powstawanie pęknięć i deformacji plastycznych oraz torów wytarcia po testach tribologicznych przeprowadzono na przekrojach poprzecznych, przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Do badań wykorzystano mikroskop Tecnai G<sup>2</sup> F20 (200 kV FEG).

## WYNIKI BADAŃ

Wszystkie badane powłoki charakteryzowały się zdefektowaną, kolumnową mikrostrukturą. W przypadku pojedynczej powłoki TiN na granicach między ziarnami kolumnowymi występowały drobne mikropęknięcia będące efektem ściskających naprężeń własnych powstałych podczas nakładania. Powłoki wielowarstwowe zbudowane są z wyraźnie rozdzielonych warstw składowych metalowych Ti i ceramicznych TiN. Założone grubości warstw składowych (**Tabela 1**) odpowiadają zmierzonym na przekrojach poprzecznych. Wyniki pomiarów twardości zamieszczono w **Tabeli 1**. Twardość powłok wielowarstwowych rośnie wraz z rosnącym stosunkiem grubości podwarstw TiN do Ti. Jednak dla każdej z powłok jest ona większa niż wynika to prostej reguły mieszanin biorącej pod uwagę twardość pojedynczej podwarstwy TiN i Ti oraz ich udziały. Dla powłoki Ti/TiN 1:4 twardość jest taka jak dla powłoki jednowarstwowej TiN pomimo wprowadzenia miękkich warstw składowych metalu. Omówienie umocnienia układów wielowarstwowych w stosunku do powłok jednowarstwowych przedstawiono w pracach [**L. 2, 6**]. Testy indentacyjne wykonane sferycznym wgłębniakiem ( $R = 20 \mu\text{m}$ ) dla powłoki jednowarstwowej TiN wykazały, że obciążenie prowadzące do powstawania pęknięć przez całą grubość powłoki (**Rys. 1a**) wynosi 850 mN. Mechanizm niszczenia powłok wielowarstwowych następował według sekwencji pęknięcia kolejnej składowej warstwy ceramicznej, uplastycznienia warstw metalicznych, postępującego od wierzchołka pęknięcia osiągającego płaszczyznę połączenia warstw składowych TiN i Ti. Duże deformacje w miejscach uplastycznienia składowych warstw meta-

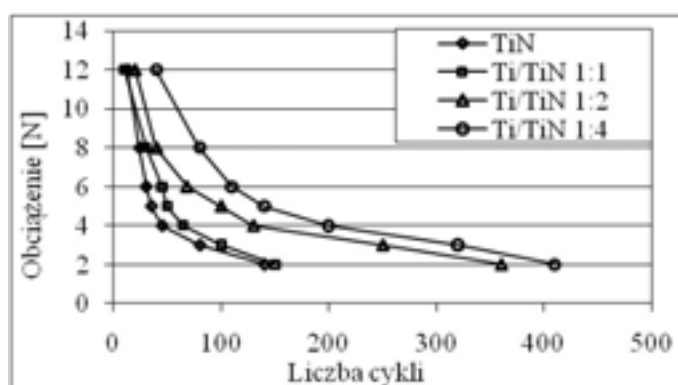
licznych prowadzą do wzrostu naprężeń w kolejnej warstwie ceramicznej i w konsekwencji do inicjacji pęknięcia. Proces przy ciągłym wzroście obciążenia powtarza się, aż pęknięcie osiągnie ostatnią warstwę Ti. Deformacje i niszczenie układów wielowarstwowych przedstawiono na **Rys. 1 b** i **c**. Mechanizm taki jest bardzo wyraźny dla powłok o stosunkach grubości 1:1 i 1:2, dla których grubość warstw składowych Ti wynosi odpowiednio 62 i 42 nm. Natomiast dla powłoki o stosunku 1:4 efekt zamykania pęknięcia na granicach rozdziału warstw składowych nie jest już tak widoczny. Są granice, dla których pęknięcie propaguje także przez warstwę Ti. Autorzy sugerują, że możliwe jest umocnienie warstwy Ti tuż przy granicy rozdziału na skutek znacznego odkształcenia plastycznego. Powstaje wtedy możliwość propagacji pęknięcia w pewnym zakresie przez warstwę metalu. Jeżeli ma ona małą grubość, to pęknięcie to może propagować aż do kolejnej warstwy ceramicznej TiN. Na **Rys. 1c** widoczne są pęknięcia w warstwach TiN, przy czym nie zawsze są one przesunięte o wartość wynikającą z odkształcenia plastycznego składowych warstw metalicznych. Na decydującą rolę metalicznych warstw Ti na pęknięcie powłok wielowarstwowych Ti/TiN podczas indentacji kulistym węgelnikiem wskazano także w publikacji [L. 7]. Podobną rolę w powłokach wielowarstwowych, polegającą przede wszystkim na blokowaniu pęknięć, mogą spełniać także podwarstwy ceramiczne, co przedstawiono dla powłok TiN/CrN [L. 8].



**Rys. 1. Obrazy TEM przekrojów poprzecznych powłok po testach indentacyjnych: a) TiN, b) Ti:TiN-1:2, c) Ti:TiN-1:4**

Fig. 1. TEM micrograph of the cross-section of coatings after spherical indentation tests: a) TiN, b) Ti:TiN-1:2, c) Ti:TiN-1:4

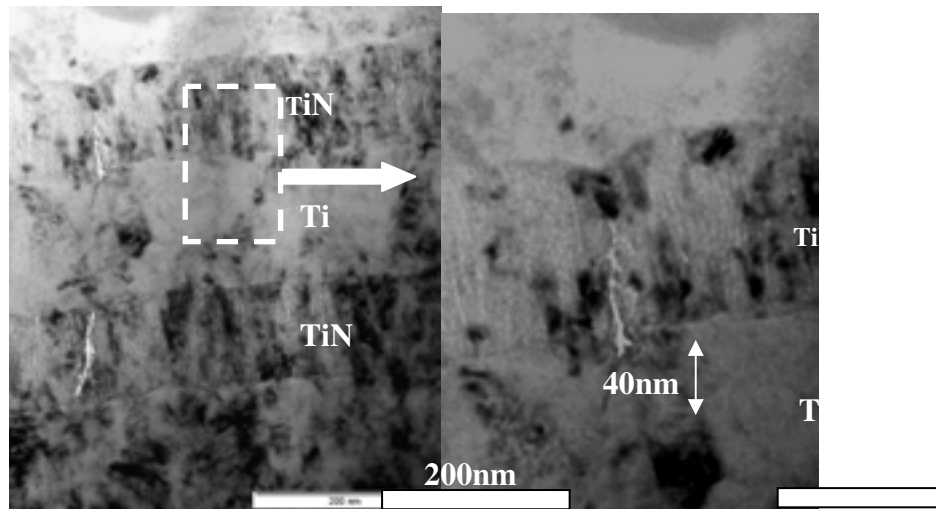
Wyniki badań tribologicznych przedstawiono na **Rys. 2**. Za liczbę cykli prowadzącą do zniszczenia uznawano tę, przy której następowało usuwanie powłoki z podłoża. Dla testów wykonanych przy obciążeniach do 8 N wyraźnie widoczny jest wzrost odporności na zużycie powłoki wielowarstwowej Ti/TiN o udziale 1:2 w stosunku do powłoki o udziale 1:1. Natomiast przy większych obciążeniach, gdzie dużą rolę w mechanizmie niszczenia odgrywa pęknięcie powłok, liczba cykli do zniszczenia obydwu tych powłok jest porównywalna. Dalszy wzrost stosunku grubości warstw składowych Ti/TiN do 1:4 nie powoduje już znaczącego wzrostu liczby cykli do zniszczenia przy obciążeniach do 4 N. Dla większych obciążeń 6–10 N liczba ta dla powłoki o udziale Ti/TiN 1:4 jest nawet dwukrotnie większa niż dla powłoki o udziale 1:2.



**Rys. 2.** Liczba cykli prowadzących do zniszczenia powłoki w testach tribologicznych w funkcji obciążenia

Fig. 2. Number of cycles leading to coating failure as a function of load in wear test

Testy tribologiczne przeprowadzone przy obciążeniu 1 N i 20000 liczbie cykli wykazały, że odporność na zużycie powłok 8xTi/TiN 1:4 i Ti:TiN 1:2 (**Tabela 1**) jest porównywalna. Brak poprawy właściwości tribologicznych oraz wyniki testów indentacyjnych mogą wskazywać, że składowe warstwy metaliczne o grubości 25 nm są zbyt cienkie, by mogły blokować pęknięcia w grubszych warstwach ceramicznych przy obciążeniu 1 N. Obraz takiej propagacji pęknięcia o długości 40 nm dla powłoki 4xTi/TiN o stosunku Ti:TiN 1:1 przedstawia **Rys. 3**. Długość takich pęknięć prawdopodobnie zależy od grubości samych warstw metalu i wartości obciążenia, a analiza tego zjawiska będzie kolejnym etapem badań.



**Rys. 3. Propagacja pęknięcia przez granicę rozdziału TiN-Ti i w warstwie metalowej Ti- obrazy TEM przekroju poprzecznego powłoki 4xTi/TiN**

Fig. 3. Crack propagation through the TiN-Ti interface and in Ti metallic sublayer - TEM images of cross-section of 4xTi/TiN coating

### PODSUMOWANIE

Wyniki badań wskazują na znaczny wzrost twardości powłok wielowarstwowych Ti/TiN przy wzroście grubości składowych warstw ceramiki TiN, gdy stosunek Ti:TiN zmienia się z 1:1 do 1:4. Wzrostowi temu towarzyszy wzrost odporności na zużycie przez tarcie powłoki o udziale 1:2 w stosunku do powłoki o udziale 1:1. Zaobserwowano jednak, że dalszy wzrost grubości warstw składowych TiN w powłoce o udziale Ti:TiN 1:4 nie powoduje już dalszego obniżenia zużycia. Przeprowadzone badania mikroskopowe TEM wykazały, że mechanizm deformacji multiwarstw polega na pękaniu kolejnych warstw ceramicznych TiN i odkształceniach plastycznych warstw metalu Ti. Analiza torów wytarcia po testach tribologicznych wykazała, że wielokrotne obciążenia w tym teście prowadzą do pęknięć zmęczeniowych w warstwach TiN, które mogą propagować także na pewną głębokość w warstwach Ti. Dla obciążenia 1 N głębokość pęknięć w warstwach składowych Ti wynosiła 40 nm. Jeżeli zatem warstwy Ti będą cieńsze, to powłoka wielowarstwowa traci swoją największą zaletę polegającą na możliwości zmiany kierunku propagacji pęknięć i pochłanianiu ich energii poprzez odkształ-

cenie plastyczne warstw metalu, co znacząco wpływa na pogorszenie jej odporności na zużycie.

## LITERATURA

1. Musil J.: Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 322–330.
2. 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* 202 (2008) 3501–3506.
3. Major Ł., Morgiel J., Lackner J.M., Szczerba M.J., Kot M., Major B.: Microstructure Design and Tribological Properties of Cr/CrN and TiN/CrN Multilayer Films. *Advanced Engineering Materials* 10 (2008) 617–621.
4. Kot M., Rakowski W., Morgiel J., Major Ł.: Właściwości powłok wielowarstwowych o różnej grubości warstw Ti/TiN. *Tribologia* 225 (3/2009) 59–68.
5. Lackner J.M.: Industrially- scaled hybrid Pulsed Laser Deposition at Room Temperature. published by „Orekop”, Kraków (2005).
6. Was G.S., Foecke T.: Deformation and fracture in microlaminates. *Thin Solid Films* 286 (1996) 1–31.
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* 56 (2008) 852–861.
8. Rzepiejewska-Malyska K., Parlinska-Wojtan M., Wasmer K., Hejduk K., Michler J.: In-situ SEM indentation studies of the deformation mechanisms in TiN,CrN and TiN/CrN. *Micron* 40 (2009) 22–27.

**Recenzent:**  
**Jerzy SMOLIK**

## Summary

**Ceramic/metal multilayers with a nanometer thickness of layers are new kinds of materials for tribological applications. A stack of hard ceramic and tough metallic layers give coatings with higher hardness, adhesion and wear resistance. In this article, micromechanical properties of Ti/TiN multilayers with different thickness ratios of ceramic to metallic sublayers are presented. Multilayers were deposited on 2H17 ferrite steel by the PLD (Pulsed Laser Deposition) technique. The deformation mechanism based on**



subsequent fracture of TiN sublayers and followed plastic deformation of Ti around crack were found using TEM examination of thin foils from spherical indents. Tribological tests show the highest wear resistance of 8xTi/TiN multilayer with 1:2 thickness ratio of Ti:TiN (42:83 nm). Slightly lower wear resistance of 8xTi/TiN 1:4 (25:100 nm) is a result of possible crack propagation through the metallic sublayer and the loss of its ability to deflect and terminate cracks. The thinner metallic sublayers, the easier is crack propagation through the coating, but excessively thick Ti sublayers lead to lower hardness and wear resistance. Optimum properties for tested Ti/TiN system could be expected when the metallic sublayer is not thinner than 40nm and metallic to ceramic thickness ratio is 1:2.