

# WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE POWŁOK Cr<sub>x</sub>N

## MECHANICAL PROPERTIES OF Cr<sub>x</sub>N COATINGS

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono rezultaty badań powłok Cr<sub>x</sub>N, otrzymanych metodą katodowego odparowania łukowego. Badano powłoki jednowarstwowe: Cr, Cr<sub>2</sub>N, CrN oraz wielowarstwowe Cr/CrN i Cr<sub>2</sub>N/CrN. Otrzymane powłoki poddano badaniom rentgenowskim oraz badano przyczepność do podłoża stalowych metodą rysy. Określono ich twardość oraz współczynnik tarcia i odporność na zużycie w skojarzeniu z alundem. Rezultaty badań wskazują, że wszystkie powłoki charakteryzują się dobrą adhezją z siłą krytyczną Lc<sub>2</sub> wyższą niż 70 N. Najlepsze właściwości użytkowe, najwyższą twardość około 22 GPa i najniższy wskaźnik zużycia 3x10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/Nm, posiadają powłoki wielowarstwowe Cr<sub>2</sub>N/CrN. Powłoki wielowarstwowe Cr<sub>2</sub>N/CrN otrzymywano przy różnych temperaturach tj.: 300 °C i 400 °C. Niższą wartością twardości charakteryzują się powłoki wielowarstwowe otrzymane w wyższej temperaturze.

### Słowa kluczowe

Powłoki PVD; Cr<sub>2</sub>N, CrN, Cr<sub>2</sub>N/CrN, tarcie, zużycie.

### SUMMARY

The results of investigations of Cr<sub>x</sub>N coatings deposited using cathodic arc evaporation are shown in the paper. The monolayer Cr, Cr<sub>2</sub>N and CrN coatings and two multilayer Cr/CrN and Cr<sub>2</sub>N/CrN coatings were tested. XRD, adhesion to steel substrates, hardness, friction coefficient and wear rate were determined. The results indicate, that all coatings show good adhesion with critical force Lc<sub>2</sub> higher than 70 N. The best utility properties, the highest hardness about 22 GPa and the lowest wear rate 3x10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/Nm, show multilayer Cr<sub>2</sub>N/CrN coatings. The deposition tests of multilayer Cr<sub>2</sub>N/CrN coatings at different substrate temperature, 300 °C i 400 °C, show that at lower temperature the coatings are of higher hardness.

### Key words

Coatings PVD; Cr<sub>2</sub>N, CrN, Cr<sub>2</sub>N/CrN, friction, wear.

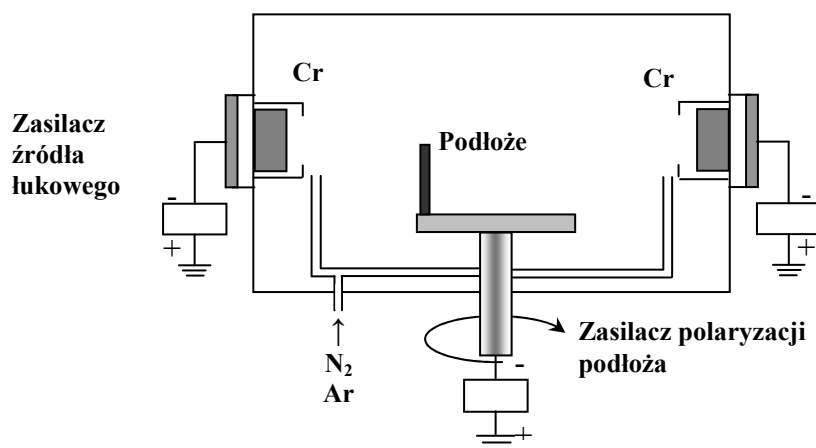
## 1. WPROWADZENIE

Zastosowanie powłok CrN otrzymywanych metodami PVD w przemyśle zwiększa się [1-3]. Spowodowane jest to głównie ich dobrymi właściwościami tribologicznymi. Charakteryzują się one stosunkowo niskim współczynnikiem tarcia, dobrą odpornością na zużycie i wysoką odpornością korozyjną. Ze względu na wyjątkową odporność na zużycie przez tarcie, azotek chromu znalazł zastosowanie jako pokrycie narzędzi do skrawania, np. frezowania i gwintowania elementów wykonanych z tytanu i jego stopów, mosiądzu, miedzi i innych metali kolorowych, pokrywania form odlewniczych, stempli a także części maszyn. Azotek chromu charakteryzuje się dużą odpornością chemiczną i wykazuje

wyjątkowo małe powinowactwo w stosunku do obrabianych metali nieżelaznych. Powłoki te można otrzymywać różnymi technikami PVD, zarówno magnetronowymi jak i łukowymi [4].

Powłoki otrzymywane metodą łukową charakteryzują się różnym składem fazowym i orientacją krystalograficzną w zależności od warunków nanoszenia. Oden [5] wskazuje, że otrzymane metodą łukową powłoki CrN, przy napięciu podłoża -300 V i ciśnieniu azotu powyżej 5 Pa, mają uprzywilejowaną orientację (220). Stwierdza także, że twardość takich powłok silnie zależy od występujących w nich naprężeń własnych. Tribologiczne właściwości układu powłoka-podłoże związane są z twardością, modułem sprężystości oraz z przyczepnością powłok do podłoża. Na wielkości te wpływ mają skład che-

<sup>1</sup> Politechnika Koszalińska



Rys. 1. Schemat układu nanoszenia metodą katodowego odparowania łukowego

Fig.1. Schematic diagram of the cathodic arc evaporation system

miczny i fazowy, mikrostruktura, wielkość naprężeń oraz architektura powłoki w przypadku powłok wielowarstwowych (grubość modułu i podział grubości poszczególnych warstw w module). O wszystkich tych wielkościach decydują warunki nakładania powłoki (skład atmosfery, napięcie polaryzacji, temperatura podłoża i parametry wyładowania).

W układzie dwuskładnikowym Cr-N powstają może heksagonalna faza  $Cr_2N$  i regularna ściennie centrowana CrN. Warunki nanoszenia warstw znacząco wpływają na rodzaj powstających w nich faz.

Powłoki wielowarstwowe ze względu na swoje właściwości mechaniczne; twardość, odporność na pękanie, są obiektem wielu badań. Ich lepsze od powłok monowarstwowych właściwości związane są ograniczeniem przemieszczania się dyslokacji na granicy rozdziału warstw. Deformacja powłok wielowarstwowych jest wyraźnie inna od powłok monowarstwowych ze względu na istniejące w tej pierwszej powierzchnie rozdziału [4].

Celem pracy było określenie właściwości tribologicznych cienkich powłok  $Cr_xN$  otrzymywanych metodą katodowego odparowania próżniowego (CAPVD). Praca zawiera dane o technologii nanoszenia powłok  $Cr_xN$  oraz wyniki badań struktury i składu chemicznego, a także mikrotwardości i współczynników zużycia i tarcia suchego w układzie kula-płaszczyzna.

## 2. TECHNOLOGIA I METODY BADAWCZE

Powłoki monowarstwowe CrN,  $Cr_2N$ , oraz powłoki wielowarstwowe Cr/CrN, CrN/ $Cr_2N$  nanoszono metodą katodowego odparowania łukowego na polerowane podłoża ( $R_a < 0,02 \mu m$ ) o średnicy 32 mm wykonane ze stali SW7M. Podłoża były myte w kąpieli alkalicznej przy wykorzystaniu ultradźwięków. Tak przygotowane podłoża montowano na obrotowym stoliku, w komorze roboczej w odległości 18

cm od źródeł. Układ próżniowy pozwalał na osiągnięcie ciśnienia końcowego  $1 \times 10^{-3}$  Pa. Podłoża podgrzewano radiacyjnie do temperatury  $300^\circ C$  lub  $400^\circ C$ . Wszystkie procesy nanoszenia powłok poprzedzało trawienie jonami metalu przy napięciu -600 V w czasie 10 minut i ciśnieniu argonu w komorze 0,5 Pa. Jako podwarstwę stosowano cienką warstwę chromu o grubości około  $0,1 \mu m$  w celu poprawy adhezji powłok do podłoża. Proces nanoszenia powłok prowadzono przy napięciu polaryzacji podłoża wynoszącym -70 V stosując prąd łuku 80 A dla targetu Cr w atmosferze azotu. Stosowano prędkość obrotową  $2 \text{ min}^{-1}$ . Procesy prowadzono przy ciśnieniu azotu w komorze technologicznej od 0,2 Pa do 2 Pa.

Schemat układu nanoszenia przedstawiono na rys. 1. Komora robocza wyposażona była w dwa źródła łukowe z targetami chromowymi o średnicy 100 mm.

Przy ciśnieniu azotu 0,2 Pa otrzymywano heksagonalny  $Cr_2N$  natomiast przy ciśnieniu 1,8 Pa kubiczny CrN. Powłoki wielowarstwowe otrzymywano jako kombinację powyższych powłok monolitycznych. Powłoki wielowarstwowe składały się z 7 modułów  $\Delta$  tj.: powtarzających się dwuwarstw o stałej grubości. Grubości warstw regulowano czasem ich nanoszenia.

Skład powłok wyznaczono metodą EDX a ich strukturę metodą dyfrakcji rentgenowskiej promieniowania Co- $K_\alpha$ . Grubość warstw mierzono metodą wytarcia (kalotest). Twardość mierzono metodą Vickersa wykorzystując przystawkę Hannemanna mikroskopu Neophot 2. Stosowano obciążenie w przedziale  $0,1 \div 1,0$  N. Wielkość odcisków zmierzono wykorzystując scanningowy mikroskop elektronowy. Wartość twardości wyznaczono stosując metodę Jönssona - Hogmarka [6].

Adhezję powłok do podłoża wyznaczano metodą rysy na urządzeniu f-my CSEM Revetest® Scratch-Tester z węgelnikiem diamentowym Rockwella

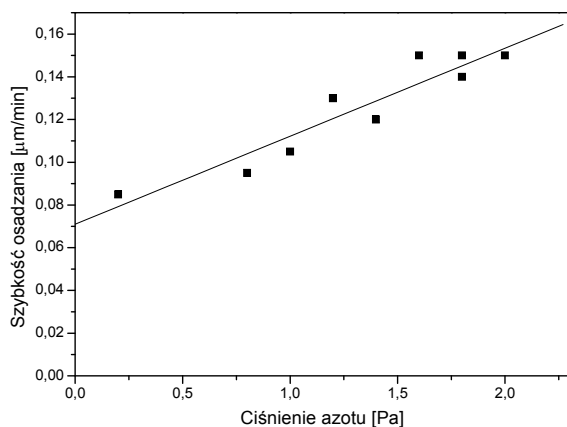
typu C. Węglownik przemieszczano z szybkością 10 mm/min zmieniając liniowo siłę nacisku od 0 do 200 N z szybkością 200 N/min. Siłę krytyczną  $L_{c2}$  określano jako siłę, przy której następuje całkowite odebranie powłoki od podłoża.

Pomiary współczynnika tarcia wykonano w układzie kula-płaszczyzna przy obciążeniu 30 N i prędkości około 60 mm/s w warunkach tarcia suchego, na drodze 1000 m. Przeciwną próbkę stanowiły kulki alundowe o średnicy 10 mm i  $R_a < 0,03 \mu\text{m}$ . Pomiary przeprowadzono w atmosferze powietrza o wilgotności około 50 % w temperaturze otoczenia. Profil wytarcia próbki (traku) mierzono za pomocą profilografu Hommel Werke T 2000. Współczynnik zużycia wyznaczono jako objętość usuniętego podczas testu tarcia materiału w stosunku do iloczynu drogi tarcia i działającej siły [7].

### 3. WYNIKI I ICH ANALIZA

#### 3.1. Technologia nanoszenia powłok

Jednym z celów pracy było określenie, szybkości nanoszenia i składu powstałej powłoki  $\text{Cr}_x\text{N}$ . Na rysunku 2 przedstawiono zależność szybkości osadzania  $\text{Cr}_x\text{N}$  w zależności od ciśnienia azotu  $\text{N}_2$  w komorze. Dla niskich ciśnień azotu  $0,2 \div 0,4 \text{ Pa}$  zarejestrowano powstawanie powłok  $\text{Cr}_2\text{N}$ , natomiast dla ciśnień  $1,8 \div 2,0 \text{ Pa}$  powłok  $\text{CrN}$ . W przedziale  $0,4 \div 1,8 \text{ Pa}$  powstawały powłoki będące mieszaniną  $\text{Cr}_2\text{N}$  i  $\text{CrN}$ . Zauważalny jest liniowy wzrost



Rys. 2. Szybkość osadzania powłok monowarstwowych  $\text{CrN}_x$

Fig. 2. Deposition rate of  $\text{CrN}_x$  monolayer coatings

szybkości osadzania warstw ze wzrostem ciśnienia azotu. Charakter tych zmian znacznie odbiega od danych prezentowanych dla rozpylania magnetronowego [8]. Wzrost ciśnienia azotu prowadzi w przypadku nanoszenia metodą magnetronową do „zatrucia” targetu (tworzenia się na powierzchni katody warstwy izolacyjnej). Warstwa taka zmniejsza wydajność rozpylania targetu, ponieważ ma ona mniejszy współczynnik wydajności rozpylania niż czysty metal [8].

#### 3.2. Grubość i skład powłok

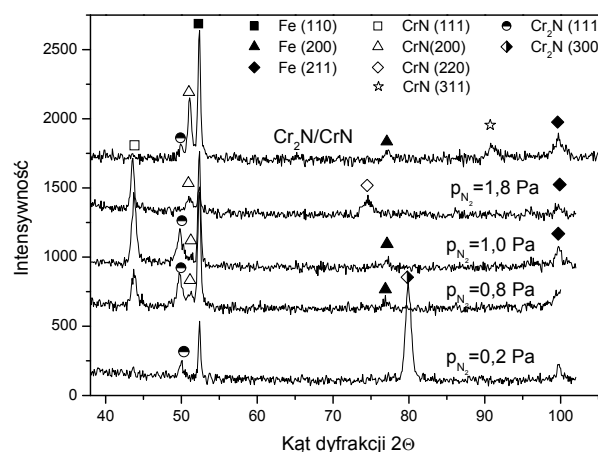
Całkowita grubość powłok wyznaczona metodą kalotest wynosiła, dla wszystkich próbek około  $2,2 \mu\text{m}$ , w tym grubość podwarstwy  $0,1 \mu\text{m}$ . Endler i inni [9] stwierdzają, że przy zbyt grubej warstwie krawędzie narzędzi skrawających zaokrąglają się, co jest przyczyną wzrostu ich zużycia. Jednocześnie twardość powłoki  $\text{CrN}$  na podłożu z węglików spiekanych osiąga maksymalną wartość przy grubości  $2 \mu\text{m}$  [10].

Skład warstw określany był metodą EDX. Wyniki tych pomiarów potwierdzają występowanie w powłoce otrzymanej przy ciśnieniu azotu  $1,8 \text{ Pa}$  chromu i azotu w stosunku 53 do 47 % at. Ta proporcja charakterystyczna jest dla fazy  $\text{CrN}$  [8], [11]. Powstanie tego azotku potwierdzone zostało następnie w badaniach rentgenowskich. Powłoka otrzymana przy ciśnieniu azotu  $0,2 \text{ Pa}$  zawiera około 70 % at. chromu i 30 % at. azotu. Zaznaczyć trzeba także, iż we wszystkich próbkach zarejestrowano około 0,5 % at. tlenu w powłoce.

Powłoka wielowarstwowa składała się z 7 modułów  $\Lambda$  o grubości  $300 \text{ nm}$  każdy. Grubości poszczególnych warstw  $\text{Cr}_2\text{N}$  i  $\text{CrN}$  w module wynosiła odpowiednio  $100$  i  $200 \text{ nm}$ .

#### 3.3. Rentgenowska analiza składu fazowego

Na rys. 3 przedstawiono obrazy dyfrakcyjne otrzymanych powłok  $\text{CrN}_x$ . Widoczne na nich refleksy pochodzą od podłoża oraz wskazują na istnienie różnych faz związków azotu z chromem. Wskazują także na dominujące orientacje krystalograficzne ze zmianą ciśnienia azotu podczas procesu nanoszenia. Analizując szerokość połówkową piku (111) fazy  $\text{Cr}_2\text{N}$  stwierdzić można, że ze wzrostem ciśnienia azotu podczas nanoszenia (zawartości azotu w powłoce) występuje poszerzenie linii dyfrakcyj-



Rys. 3. Dyfraktogramy powłok  $\text{Cr}_x\text{N}$  nanoszonych przy różnych ciśnieniach cząstkowych azotu

Fig. 3. X-ray diffraction patterns for the  $\text{Cr}_x\text{N}$  coatings deposited at different nitrogen partial pressure

nej. Zachodzi to na skutek wprowadzania wolnych atomów azotu do sieci krystalograficznej, prowadząc do jej nierównomiernego odkształcenia i nakładania się refleksów. Refleksy od podłoża od płaszczyzn (110), (200) i (211) podłoża mają małą intensywność. Wynika to z maskowania podłoża przez powłokę azotku chromu. Przy ciśnieniu 0,2 Pa powstaje faza Cr<sub>2</sub>N z dominującym pikiem (300). Rejestrowana jest także linia dyfrakcyjna od płaszczyzny (111). Ze wzrostem ciśnienia pojawiają się piki pochodzące od płaszczyzn (111), (200) i (220), charakterystyczne dla fazy CrN. Przy ciśnieniu 1,8 Pa występują tylko piki od fazy CrN z dominującą orientacją (111). Dla ciśnień 0,8 i 1,0 Pa dane rentgenowskie wskazują na występowanie w mieszaninie obu faz azotku chromu. Powłoka wielowarstwowa Cr<sub>2</sub>N/CrN wykazuje piki od obu faz, przy czym występuje zmiana tekstury CrN i dominującym jest pik pochodzący od płaszczyzny (200).

Obserwowane refleksy przesunięte są w stronę niższych kątów w stosunku do danych tablicowych. Wynikać to może z występujących w warstwie naprężeń ściskających wywołanych bombardowaniem jonowym podczas procesu nanoszenia. Podobny obraz dyfrakcyjny przedstawiono w pracach [2], [3], [12], [13].

Powłoki CrN naniesione na podłoża z węglików mogą krystalizować z różną orientacją krystalograficzną. Zaobserwowano [10] istotny wpływ struktury na odporność na zużycie. Lepszą odpornością charakteryzują się powłoki z orientacją (111) i (200) w zbliżonych proporcjach, niż powłoki o silnej orientacji (200).

W zależności od warunków technologicznych procesu nanoszenia powłok CrN w szerokim przedziale zawartości azotu występować może także czysty chrom [3], [8], [12], [14]. Ponieważ refleksy od żelaza (podłoża wykonano ze stali SW7M) i chromu leżą bardzo blisko siebie i mają te same intensywności, została dodatkowo wykonana analiza rentgenowska warstw naniesionych na podłożu z krzemu. Nie ujawniła ona występowania w nich czystego chromu w badanych powłokach.

### 3.4. Twardość

Powłoki nanoszono na podłoża o temperaturze 300°C, przeprowadzono także próby nanoszenia powłok na podłoża o temperaturze 400°C. Wynik pomiarów twardości dla powłok wielowarstwowych Cr<sub>2</sub>N/CrN nanoszonych przy różnych temperaturach podłoża, dla obciążeń z przedziału 0,1 - 1,0 N przedstawiono na rys. 4.

Wyraźnie widoczny jest wzrost twardości powłoki osadzonej przy 300°C w porównaniu z powłoką osadzoną przy 400°C. Wzrost temperatury powoduje rozrost ziarna powłoki, co prowadzi do spadku twardości.

Wyniki twardości dla badanych powłok nanoszonych przy temperaturze 300°C przedstawia rys. 5. Twardości azotku chromu, CrN i Cr<sub>2</sub>N wynoszące odpowiednio około 18 i 21 GPa są zgodne z danymi literaturowymi. Z równania Halla-Petcha [15]:

$$H_w = H_o + \frac{k_{HP}}{\Lambda^{0,5}} \quad (1)$$

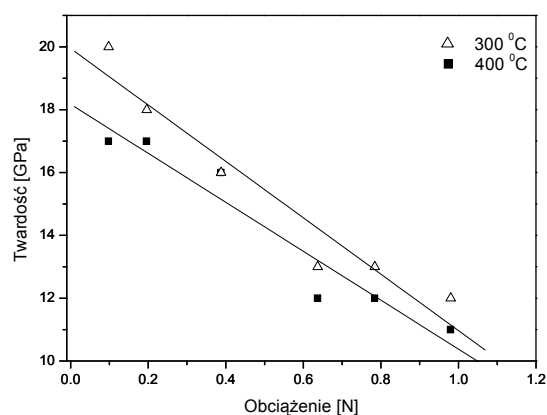
gdzie:

$H_w$  – twardość powłoki wielowarstwowej,

$H_o, k_{HP}$  – stałe,

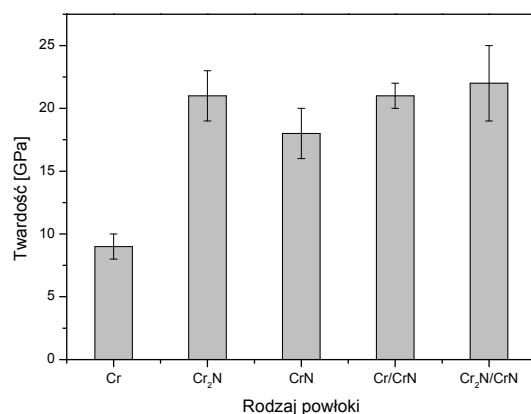
$\Lambda$  – grubość modułu,

wynika, że najważniejszym parametrem poprawiającym twardość powłoki jest grubość modułu. Zmniejszanie grubości modułu powoduje wzrost twardości, ale tylko do krytycznej wartości grubości, powyżej której twardość pozostaje stała lub zmniejsza się.



Rys. 4. Zależność twardości od obciążenia dla powłok wielowarstwowych typu Cr<sub>2</sub>N/CrN otrzymany w różnych temperaturach nanoszenia

Fig. 4. The hardness as a function of applied load for the multilayer Cr<sub>2</sub>N/CrN coatings deposited at different temperatures



Rys. 5. Twardości badanych powłok

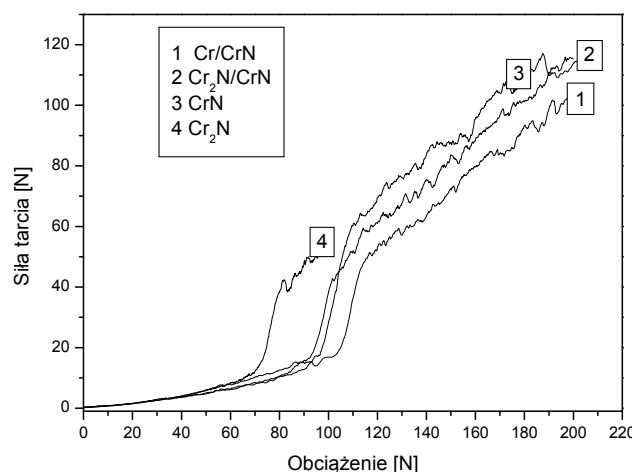
Fig. 5. The hardness of tested films

Twardości powłok wielowarstwowych Cr/CrN i Cr<sub>2</sub>N/CrN nie są znacząco wyższe od twardości powłok Cr, Cr<sub>2</sub>N i CrN. Podobny efekt zaobserwowali autorzy prac [16], [17]. Twardość zależy od

wielu czynników, min. gęstości powłoki i gęstości defektów sieci, wielkości i rozkładu powstających ziaren, składu fazowego i struktury krystalicznej. Pojawienie się w powłoce wielowarstwowej piku od płaszczyzny (311) dla CrN świadczy o innej teksturze tej powłoki w stosunku do powłoki monowarstwowej CrN, co może być powodem zmiennych wartości twardości.

### 3.5. Adhezja

Adhezja dla wszystkich powłok jest wysoka. Na rys. 6 przedstawiono zmianę siły tarcia od siły normalnej (test rysy) dla kilku badanych powłok. Przebiegi zmian siły tarcia w funkcji obciążenia dla powłoki CrN oraz powłok wielowarstwowych Cr/CrN i Cr<sub>2</sub>N/CrN są bardzo zbliżone. Wysoka przyczepność powłoki do podłoża związana jest między innymi ze stosowaną warstwą pośrednią z chromu.



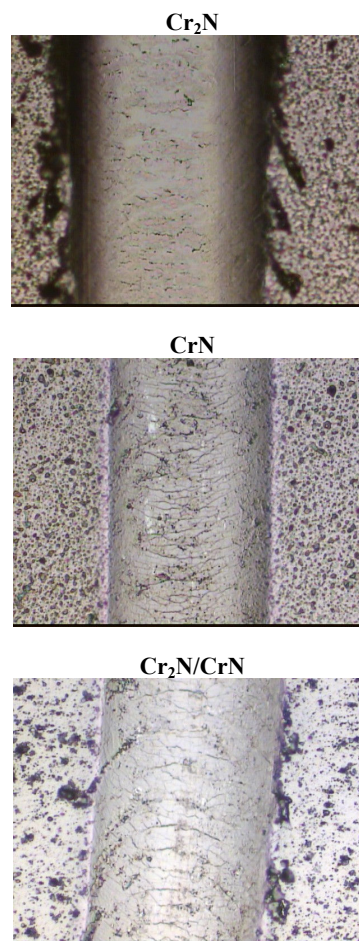
Rys. 6. Zależność siły tarcia od obciążenia w teście rysy dla różnych powłok

Fig. 6. The friction force as a function of normal force in scratch test for different coatings

Na rys. 7 przedstawiono zdjęcia wycinka rysy dla badanych powłok przy obciążeniu 75 N. Powłoka Cr<sub>2</sub>N jest przy tym obciążeniu całkowicie odrywana od podłoża, występują także liczne wykruszenia powłoki na granicy działania wglębniaka. Pozostałe powłoki przy tym obciążeniu wykazują względnie ostre krawędzie i niewielkie wykruszenia (powłoka Cr<sub>2</sub>N/CrN) na granicy rysy. Widoczne są w nich drobne półkoliste pęknięcia konforemne prostopadle do kierunku działania wglębniaka, świadczy o dużej twardości powłoki o wysokiej adhezji.

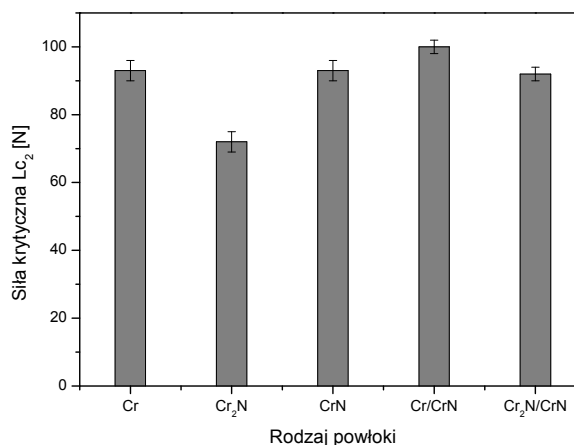
Zestawienie wartości adhezji badanych powłok przedstawiono na rys. 8. Jak widać czysty chrom charakteryzuje się bardzo dobrą przyczepnością do stalowych podłoży i jego stosowanie jako warstwy pośredniej może być korzystne.

Z rys. 6-8 wynika, że powłoka wielowarstwowa Cr/CrN charakteryzuje się najlepszą adhezją spo-



Rys. 7. Obraz rysy dla różnych powłok przy obciążeniu 75 N

Fig. 7. The scratches of different coatings for the normal load 75 N



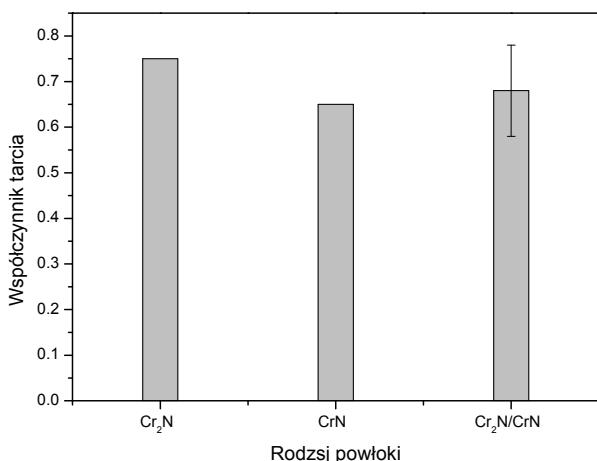
Rys. 8. Siła krytyczna  $L_{c2}$  dla różnych powłok

Fig. 8. Critical force  $L_{c2}$  for tested coatings

śród badanych powłok. Jednak jej niższa twardość powoduje, że jej właściwości przeciezużyciowe mogą być nie tak dobre.

### 3.6. Tarcie

Na tribologiczne właściwości powłok wpływ ma wiele czynników. Są to m.in. jej gęstość i mikrostruk-



Rys. 9. Wyznaczone współczynniki tarcia dla różnych powłok

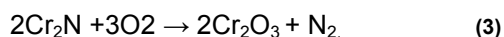
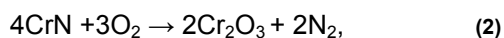
Fig. 9. The friction coefficients for different coatings

tura, wielkość ziaren, naprężenia szczątkowe oraz powierzchnia rozdziálu faz między podłożem a powłoką. Wielkości te związane są z metodą nanoszenia powłoki. Jednym z parametrów decydujących o wielkości tarcia jest chropowatość. Powłoki o większej chropowatości charakteryzują się z reguły mniejszą siłą krytyczną i większym współczynnikiem tarcia [18]. Ze względu na metodę otrzymywania badane powłoki charakteryzowały się stosunkowo wysoką chropowatością, odpowiednią dla tej metody. Wielkości współczynnika tarcia przedstawione na rys. 9 są nieco wyższe od prezentowanych w literaturze.

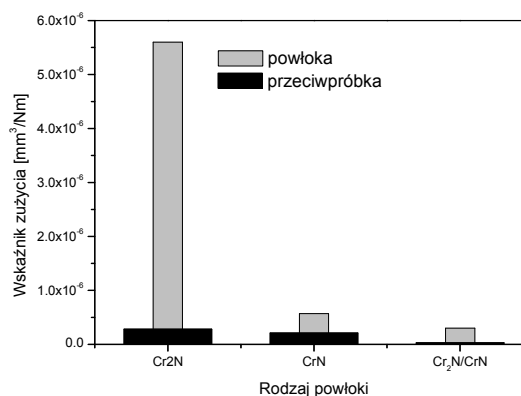
### 3.7. Zużycie

Twardość powłoki i współczynnik tarcia w skojarzeniu z przeciwpróbką nie są jedynymi wielkościami przy jej ocenie jako powłoki przeciwzużyciowej. Należy brać także pod uwagę jej adhezję, a zwłaszcza wskaźnik zużycia względem różnych przeciwpróbek. Na rys. 10 zestawiono wskaźnik zużycia powłoki  $k_w$  i przeciwpróbki alundowej  $k_v$  dla różnych powłok. Powłoka z Cr<sub>2</sub>N charakteryzuje się o rząd wielkości lepszym wskaźnikiem zużycia w stosunku do powłoki wielowarstwowej Cr/CrN, nie umieszczonej na rysunku, której wskaźnik zużycia jest znacznie wyższy i wynosi  $k_w = 4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Równocześnie powłoka CrN, a zwłaszcza Cr<sub>2</sub>N/CrN charakteryzuje się o rząd wielkości niższym wskaźnikiem zużycia.

Podczas testu tarcia kulki ceramicznej z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z powłoką Cr<sub>x</sub>N jednym z rodzajów zużycia, często dominującym i zależnym od warunków testu, jest zużycie tribochemiczne jako utlenianie obu trących powierzchni i chemiczne oddziaływanie między nimi. CrN i Cr<sub>2</sub>N reaguje z tlenem w temperaturze otoczenia zgodnie z równaniami [19]:



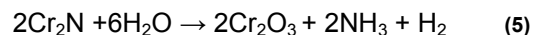
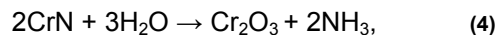
Zmiana entalpii swobodnej w powyższych reakcjach w temperaturze otoczenia  $\Delta G_f^{298}$  wynosi  $\Delta G_f^{298} = -1767 \text{ kJ/mol}$  dla CrN i  $\Delta G_f^{298} = -2031 \text{ kJ/mol}$  dla Cr<sub>2</sub>N. Wynika stąd, że CrN łatwiej reaguje z tlenem niż Cr<sub>2</sub>N. Tworzy się tribowarstwa Cr-Al-O-N [19] z niższą wytrzymałością na ścinanie. Zachodzi typowe zużycie ściernie z tribowarstwą jako trzecim ciałem, zmniejszającym zużycie. Jednym z efektów występujących w trakcie badań zużycia jest wygładzanie powierzchni zachodzące we wszystkich temperaturach [19], [20].



Rys. 10. Wartości wskaźnika zużycia dla różnych powłok

Fig. 10. The wear rate for different coatings

Pomiary tarcia przeprowadzono w powietrzu o wilgotności około 50 % w temperaturze pokojowej. Reakcje zachodzące w procesie tarcia mogą mieć postać [19]:



Zmiana entalpii swobodnej w powyższych reakcjach w temperaturze otoczenia wynosi  $\Delta G_f^{298} = -250 \text{ kJ/mol}$  dla CrN i  $\Delta G_f^{298} = -692 \text{ kJ/mol}$  dla Cr<sub>2</sub>N. W tej sytuacji łatwiej dochodzi do reakcji utleniania powłoki CrN i mniejszego zużycia powłoki.

## 4. WNIOSKI

- Powłoki monowarstwowe i wielowarstwowe na bazie chromu i azotu otrzymano metodą katodowego odparowania łukowego. Określono technologiczne warunki nanoszenia stechiometrycznych powłok Cr<sub>2</sub>N i CrN.
- Obie fazy charakteryzują się wysoką twardością, przy czym CrN ma lepszą odporność na zużycie w stosunku do Cr<sub>2</sub>N.
- Na uwagę zasługuje wysoka, przekraczająca 70 N siła krytyczna, charakterystyczna dla wszystkich badanych powłok.
- Powłoki wielowarstwowe Cr<sub>2</sub>N/CrN charakteryzują się niskim wskaźnikiem zużycia, 10 razy

niższym niż Cr<sub>2</sub>N i 100 razy niższym niż Cr/CrN. Wynika to z różnicy mechanizmów zużycia powłok mono i wielowarstwowych.

*Badania współfinansowane ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, 2007-2013. Działanie 1.3.*

## LITERATURA

- [1] Yao S.H., Su Y.L.: The tribological potential of CrN and Cr(C,N) deposited by multi-arc PVD process, *Wear*, 212, 1997, s. 85-94.
- [2] Rozmus M., Bujak J., Kusiński J.: Trwałość eksploatacyjna wiertel pokrytych powłokami wielowarstwowymi Cr/CrN/CrN + Cr<sub>2</sub>N/Cr(C,N) metodą łukowo-plazmową Arc-PVD, *Inżynieria Materiałowa*, 6 (137), 2003, s. 562-566.
- [3] Esteve J., Romero J., Gómez M., Lousa A.: Cathode chromium carbide coatings for molding die applications, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189, 2004, s. 506-510.
- [4] Aouadi S.M., Schultze D.M., Rohde S.L., Wong K.C., Mitchell K.A.R.: Growth and characterization of Cr<sub>2</sub>N/CrN multilayer coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 140, 2001, s. 269-277.
- [5] Odén M., Ericsson C., Håkansson G., Ljungcrantz H.: *Surf. Coat. Technol.*, 114, 1999, s. 39-51.
- [6] Jönsson B., Hogmark S.: Hardness Measurement of Thin Films, *Thin Solid Films* 114 (1984) s. 257-269.
- [7] Archard J.F.: Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.*, 24(8), 1953, s. 981-988.
- [8] Bertrand G., Savall C., Meunier C.: Properties of reactively RF magnetron-sputtered chromium nitride coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 96, 1997, s. 323-329.
- [9] Endler I., Bartsch K., Leonhardt A., Scheibe H.J., Ziegele H., Fuchs I., Raatz Ch.: Preparation and wear behaviour of woodworking tools coated with superhard layers, *Diamond Relat. Mater.*, 8, 1999, s. 834-839.
- [10] Novueau C., Djouadi M.A., Decès-Petit C.: The influence of deposition parameters on the wear resistance of Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> magnetron sputtering coatings in routing of oriented strand board, *Surf. Coat. Technol.*, 174-175, 2003, s. 455-460.
- [11] Seok J.W., Jadeed N.M., Lin R.Y.: Sputter deposited nanocrystalline Cr and CrN coatings on steels, *Surf. Coat. Technol.*, 138, s. 2001, s. 14-22.
- [12] Čekada M., Panjan P., Maček M., Šmid P.: Comparison of structural and chemical properties of Cr-based hard coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 151-152, 2002, s. 31-35.
- [13] Romero J., Martinez E., Esteve J., Lousa A.: Nanometric chromium nitride/chromium carbide multilayers by r.f. magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 180-181, 2004, s. 335-340.
- [14] Almer J., Odén M., Håkansson G.: Microstructure, stress and mechanical properties of arc-evaporated Cr-C-N coatings, *Thin Solid Films* 385, 2001, s. 190-197.
- [15] Hall E. O.: *Proc. Phys. Soc. B* 64, 1951, 747
- [16] Kot M., Rakowski W. A., Major Ł., Major R., Morgiel J.: Effect of bilayer period on properties of Cr/CrN multilayer coatings produced by laser ablation, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 2008, s. 3501-3506.
- [17] Berger M., Wiklund U., Eriksson M., Engquist H., Jacobson S.: The multilayer effect in abrasion – optimising the combination of hard and tough phases, *Surf. Coat. Technol.* 116-119, 1999, s. 1138-1144.
- [18] Lee S.C., Ho W.Y., Lai F.D.: Effect of substrate surface roughness on the characteristics of CrN hard film, *Mater. Chem. Phys.*, 43, 1996, s. 266-273.
- [19] Zhou F., Chen K., Wang M., Xu X., Meng H., Yu M., Dai Z.: Friction and wear properties of CrN coatings sliding against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls in water and air, *Wear*, 265, 2008, s. 1029-1037.
- [20] Polcar T., Cvrček L., Široký P., Novák R.: Tribological characteristics of Cr(CN) coatings at elevated temperature, *Vacuum* 80, 2005, s. 113-116.

