

В. В. Чаевский, ассистент; С. В. Злоцкий, мл. науч. сотрудник (БГУ)

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ НИТРИДНЫХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СОВМЕЩЕНИЯ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ НА ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ Т15К6

Work is dedicated to a study of structure, element, phase composition and wear resistance of system Ti-Cr-N, Ti-Zr-N. It is established that are formed binary systems TiN, CrN and ZrN, the being single-phase systems TiN, ZrN, Cr<sub>2</sub>N and also ternary system Ti-Cr-N, which is the polyphase system: number of solid solutions and phase Cr<sub>2</sub>N. The formed ternary system Ti-Zr-N is a number of solid solutions. It is obtained that the hardness of coatings exceeds the hardness of the base layer T15K6. The conducted investigations of hard-alloy plates T15K6 with the coatings from mono-nitrides CrN and TiN showed growth of wear resistance 1.5 and 8 times (with the depth of cutting 4 mm), respectively in comparison with the hard-alloy cutting tool. Is established an increase in 1.5 times and 3 times of the wear resistance of ternary system Ti-Cr-N with respect to mono-nitrides (CrN, TiN) and outing tools T15K6 for system Ti-Zr-N respectively.

Для обработки конструкционных и инструментальных сталей широко используются инструмент, изготовленный из сплавов титано-вольфрамовой группы, например Т15К6, которые обладают высокой твердостью, износостойкостью и красностойкостью. Однако при обработке поверхности заготовок твердосплавным инструментом происходит хрупкое выкрашивание режущих кромок, что ведет к ухудшению качества обрабатываемой поверхности и чрезвычайному износу резца. Для снижения процессов, приводящих к интенсивному износу, на режущий инструмент наносят покрытия.

Решение остающихся до сих пор проблем, связанных с применением двойных нитридных систем, таких, как низкая красностойкость, повышенная хрупкость и др., привели к изучению и впоследствии к широкому распространению в промышленности тройных нитридных систем, особенно на основе TiN: Ti-Al-N, Ti-Cr-N, Ti-B-N [1], Ti-Zr-N, Ti-Nb-N [2] и др. Многокомпонентные покрытия показывают повышенные физико-механические свойства из-за варьирования свойств отдельных составляющих компонентов [3]. Например, установлено, что тройные покрытия Ti-Zr-N показывают повышенные физико-механические свойства: высокая твердость [3], износостойкость [4], термическая стабильность и др.

Среди методов получения многокомпонентных покрытий, таких, как реактивное распыление, одновременное осаждение ионов с ионных и магнетронных источников и др., где в качестве катода или мишени используют сплав, например TiZr, что ограничивает диапазон варьирования структуры и состава формируемых покрытий, на режущем инструменте широкое распространение получил метод конденсации покрытий из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности инструмента (метод КИБ) [5]. Метод КИБ позволяет применение раздельных независимо управляе-

мых плазменных потоков, в результате чего расширяется диапазон структурно-фазовых состояний получаемых систем, что и использовалось в данной работе.

Цель работы – исследование структуры, элементного, фазового состава и механических свойств систем Ti-Zr-N, Ti-Cr-N, сформированных при совмещении плазменных потоков титана и хрома или циркония на твердосплавном инструменте Т15К6.

Покрyтия TiN, CrN, ZrN и Ti-Cr-N, Ti-Zr-N синтезировались методом конденсации из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхностей образцов (КИБ) [6] при совмещении плазменных потоков титана и хрома или циркония в остаточной атмосфере азота. В качестве подложки использовались твердосплавные резцы Т15К6 (WC – 79%, TiC – 15%, Co – 6%). Перед осаждением поверхность подложек обрабатывалась ионами Cr, Zr в течение 1 мин при потенциале подложки – 1 кВ, токе горения дуги хромового катода 100 А и давлении в камере 10<sup>-3</sup> Па. Это обеспечивало очистку подложки, разогрев ее до температуры 450–500°C и формирование буферного хромового (циркониевого) слоя для повышения адгезии и снижения напряжений в покрытии.

Покрyтия Ti-Cr-N, Ti-Zr-N получали при токах горения дуги катодов 100 А, опорном напряжении  $U_{оп} = -210$  В и давлении газа азота в вакуумной камере 10<sup>-1</sup> Па. Толщина сформированных покрытий составила около 2,5–3 мкм.

Элементный состав сформированных покрытий определялся методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) при пошаговом распылении поверхностного слоя образцов ионами аргона с энергией 3 кэВ. Для измерений использовался сканирующий микронзонд РНИ-660. Микроструктура изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S806 методом растровой электронной микроскопии. Фазовый состав и текстура исследовались при помощи дифрактометра ДРОН-3.0 с

использованием медного излучения. Механические испытания проводились на микротвердометре ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамидки при нагрузке от 0,1 Н методами КНУПП и Виккерса. Исследования на износостойкость проводились в производственных условиях при обработке деталей Ст. 34.

Содержание металлических компонентов в сформированных системах исследовалось методом рентгеновского микроанализа (РМА). Установлена корреляция между токами горения дуг катодов и концентрацией соответствующих элементов в покрытиях. На рис. 1 представлена зависимость отношения концентрации титана и циркония в покрытии Ti-Zr-N от соотношения токов горения дуг Ti и Zr катодов. Наблюдается линейная зависимость относительного содержания элементов ( $C_{Ti}/C_{Zr}$ ) в покрытии от соотношения плазменных потоков титана и циркония.

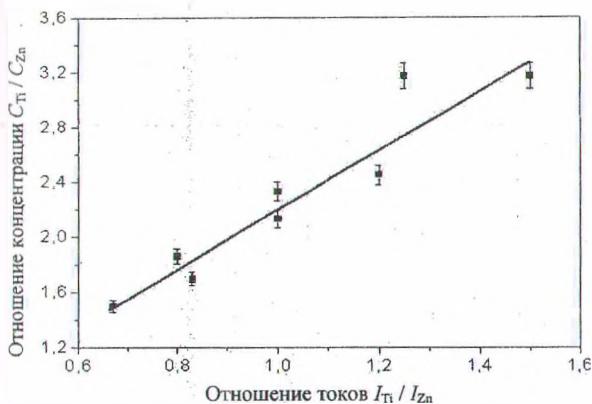


Рис. 1. Отношение концентрации титана и циркония как функция отношения их токов

Были проведены рентгеноструктурные исследования (метод PCA) полученных покрытий и на основании диаграмм фазового состояния систем Ti-Cr-N, Ti-Zr-N построены штрих-диаграммы покрытий (рис. 2, 4).

Дифракционные максимумы покрытия (рис. 2) лежат между соответствующими нитридами TiN и ZrN, и положение этих пиков смещается при изменении токов горения дуг, оставаясь между линиями нитридов. Это свидетельствует об образовании твердого раствора  $Ti_xZr_{1-x}N$  ( $0,30 < x < 0,38$ ) с гранецентрированной кубической структурой типа NaCl и различным соотношением металлических компонентов ( $x$ ). Концентрация N составляет около 50 ат.% и зависит от давления газа азота. Наиболее интенсивным является дифракционный максимум, что свидетельствует о росте (Ti, Zr)N зерен с {111} преимущественной ориентацией. Это хорошо согласуется с результатами исследований других авторов [7].

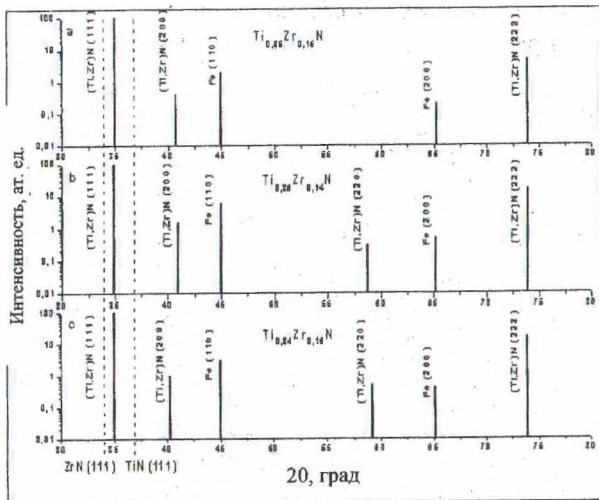


Рис. 2. PCA спектр покрытия Ti-Zr-N для различных плотностей потоков: а -  $I_{Ti} = I_{Zr}$  80 А; б -  $I_{Ti} = I_{Zr}$  100 А; в -  $I_{Ti} = I_{Zr}$  120 А

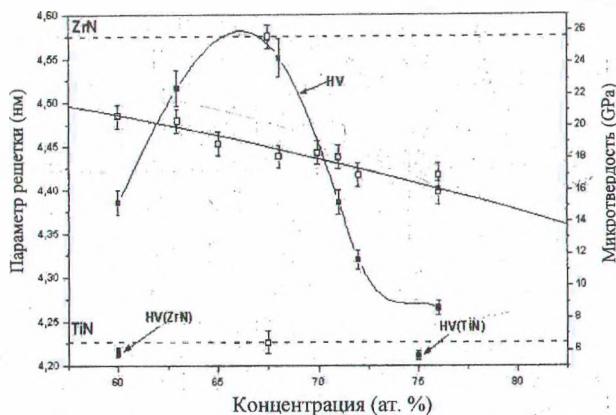


Рис. 3. Параметр и твердость покрытия Ti-Zr-N как функция концентрации титана

На рис. 3 представлены расчеты параметра решетки твердого раствора (Ti, Zr)N по линии (222). Согласно расчетам параметр решетки изменяется линейно с концентрацией титана с небольшим положительным отклонением от закона Вегарда.

Микротвердость покрытий Ti-Zr-N как функция от содержания титана представлена на рис. 3. Максимум твердости покрытия  $Ti_xZr_{1-x}N$  наблюдается для  $x = 0,66$ .

На рис. 4 представлен фрагмент рентгенограммы сформированных Ti-Cr-N покрытий. Видно, что формируется многофазная система: твердый раствор TiN-CrN и фаза  $Cr_2N$ . Дифракционный пик покрытия лежит между соответствующими моонитридами (CrN (200) и TiN (200)), что свидетельствует об образовании твердого раствора (Ti,Cr)N (200). При этом следует отметить наличие высокой доли фазы  $Cr_2N$  в покрытии. Это хорошо согласуется с данными ОЭС, которые свидетельствуют об увеличенном содержании хрома в покрытии Ti-Cr-N (рис. 5).

В литературных данных также отмечается формирование твердых растворов системой Ti–Cr–N и наличие фазы Cr<sub>2</sub>N в обогащенных хромом покрытиях [8].

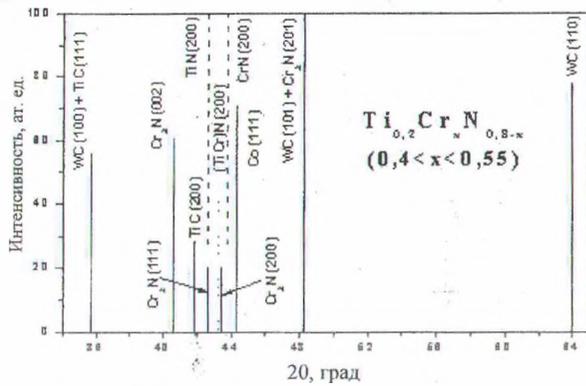


Рис. 4. РСА спектр покрытия Ti–Cr–N

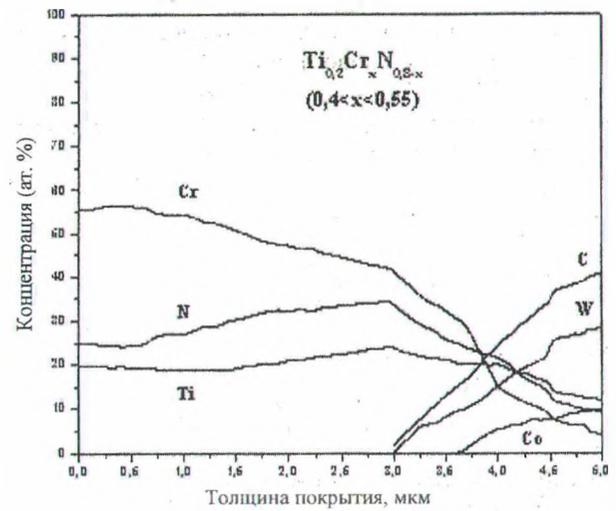
Значительное уширение дифракционного пика твердого раствора (200) и данные ОЭС об изменении концентрации элементов с глубиной свидетельствуют об образовании непрерывного ряда твердых растворов TiN–CrN переменной стехиометрии (Ti<sub>0,2</sub>Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, где x изменяется от 0,3 до 0,55, а y – от 0,25 до 0,35).

Элементный состав покрытий тесно связан с фазовым составом системы Ti–Cr–N. На рис. 5 представлены типичные концентрационные профили элементов в покрытии TiN, CrN и Ti–Cr–N нанесенных на подложку T15K6.

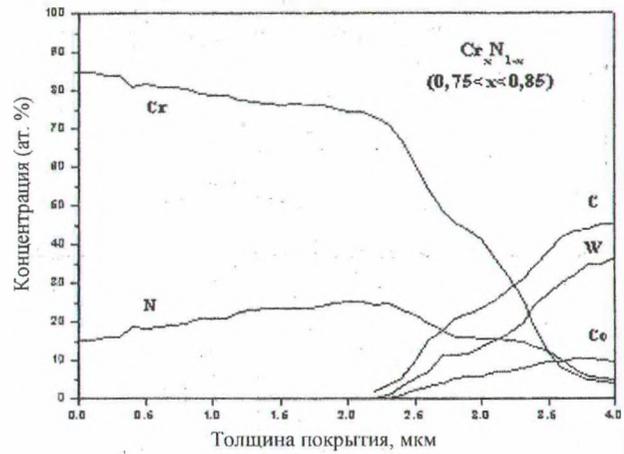
Толщина покрытия двойных нитридов TiN и CrN составляет около 2,5 мкм, тройной системы Ti–Cr–N – 3 мкм. Покрытие TiN однородное по глубине и стехиометрический состав Ti – 50%, N – 50%. В случае же хромосодержащих систем наблюдается переменный состав покрытия с глубиной. Концентрация хрома возрастает по мере роста покрытия.

Состав покрытия CrN можно представить в виде формулы Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, где x изменяется от 0,4 до 0,85, а y изменяется от 0,15 до 0,25 (рис. 5, а). Подобное поведение хрома наблюдается и для тройной системы Ti–Cr–N. Концентрация титана в нем, как видно, постоянна по глубине, в то время как концентрация хрома, как и в покрытии Cr–N, увеличивается с ростом покрытия (рис. 5, б). При этом можно видеть также и то, что концентрация хрома в покрытии превосходит концентрацию титана, о чем упоминалось выше.

Элементный и фазовый состав во многом определяет механические характеристики покрытий. В таблице представлены результаты исследования твердости и производственных испытаний при обработке деталей из стали Ст. 34 твердосплавными резацами с покрытием.



а



б

Рис. 5. Данные ОЭС элементного состава покрытий CrN (а), Ti–Cr–N (б)

Таблица

**Параметр решетки, шероховатость и механические свойства системы Ti–Cr–N**

Тип покрытия	Параметр решетки, нм	Шероховатость Ra, мкм	Твердость, ГПа	Производственные испытания, деталей
T15K6	–	2	17,1 ± 1,3	10
Cr–N	4,483	1,5	17,2 ± 1,4	15
TiN	4,264	0,8	21,6 ± 2,6	80
Ti–Cr–N	4,164	0,6	23,6 ± 2,4	105

Испытания износостойкости образцов проводились на токарном станке 16A20 с ЧПУ при обработке деталей из углеродистой стали Ст. 3 (0,03%С) в среде СОЖ, в результате которых было установлено повышение срока эксплуатации твердосплавных резов T15K6 с нанесен-

ными нитридными покрытиями Ti-Zr-N, Ti-Cr-N в 2,5–3 раза и в 10 раз, соответственно, в сравнении с резами без покрытия (таблица).

Известно, что в то время как само по себе покрытие CrN является достаточно мягким и демонстрирует невысокую износостойкость, добавление хрома в покрытие TiN значительно увеличивает сопротивляемость изнашиванию тройного покрытия.

Для исследования механизма износа при резании твердосплавным инструментом были проведены фрактографические исследования режущей кромки образцов после производственных испытаний (рис. 6). Наблюдается формирование зон разрушения, выкрашивания и перегрева режущей кромки, что приводит к быстрому ухудшению ее эксплуатационных характеристик. В процессе производственных испытаний контактирующая пара резец – обрабатываемый материал находилась в вибрирующем контакте с малой амплитудой колебаний из-за высокой шероховатости и нарушении геометрии поверхности стальных деталей, в результате чего определяющим видом износа был износ вырыванием (fretting-wear) в сравнении с остальными видами износа: абразивный, адгезионный, эрозионный, химический.



а



б

Рис. 6. РЭМ исследования режущей кромки:

а – T15K6; б – Ti-Cr-N

Действие покрытия приводит к уменьшению трения между твердым нитридом и металлом из-за уменьшения прилипания и микросварок. Уменьшая трение, покрытие предотвращает перегрев и отжиг подложки, действуя как термический и диффузионный барьер между резцом и деталью. Тем не менее громадная локальная нагрузка, прикладываемая к режущей зоне, приводит к износу покрытия вырыванием частей покрытия в зоне контакта, как показывают данные РЭМ (рис. 6).

Таким образом, методом конденсации из совмещенных плазменных потоков в вакууме с ионной бомбардировкой поверхностей образцов в остаточной атмосфере азота были синтезированы покрытия TiN, CrN и Ti-Cr-N, Ti-Zr-N на твердом сплаве T15K6 с высокими механическими свойствами, значительно превосходящими свойства простых, а также сложных многослойных и многокомпонентных покрытий, полученных комбинированием нескольких методов.

## Литература

1. Golzschuh H // Thin Solid Films. – 2004. – V. 469–470. – P. 92.
2. Grimberg I., Zhitomirsky V. N., Boxman R. L., Goldsmith S., Weiss B. Z. // Surface and Coating Technology. – 1998. – V. 108–109. – P. 154.
3. Болгушкин В. И., Гольцев В. П., Гольцев М. В., Чаевский В. В. // Весці Акадэміі Навук Беларусі. – 1979. – № 3. – С. 103.
4. Boxman R. L., Zhitomirsky V. N., Grimberg I., Rapoport L., Goldsmith S., Weiss B. Z. // Surface and Coating Technology. – 2000. – V. 125. – P. 257.
5. Верещака А. С., Третьякова И. П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – С. 149–150.
6. Злоцкий С. В., Чаевский В. В. Структура и механические свойства нитридных систем Ti-Zr-N, сформированных при совмещении плазменных потоков различной плотности // Материалы 6-й Междунар. науч. конференции ВИТТ-2005. – Мн., Издат. центр БГУ, 2005. – С. 170–172.
7. Donohue L. A., Cawley J., Brooks J. S. // Surface and Coatings Technology. – 1995. – V. 72. – P. 128.
8. Jehn H. A., Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological application. Surface and Coatings Technology, 2000. – V. 131. – P. 433–440.