

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТВЕРДОСТИ ПРИ ВАКУУМНОМ ОТЖИГЕ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ Zr, Mo, Ti И Cr, ОСАЖДЕННЫХ НА ТВЕРДЫЙ СПЛАВ Т15К6

А.К. Кулешов, В.М. Анищик, С.В. Злоцкий, А.В. Калин

Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины, 4, 220050 Минск, Беларусь
тел. +375 17 2095512, kuleshov@me.by

Исследовано изменение фазового состава и твердости покрытий моно и двойных нитридов металлов Zr, Mo, Ti, Cr при вакуумном изохронном отжиге в интервале температур 670-1270 К. Покрытия формировались на сплаве Т15К6 с помощью конденсации и ионной бомбардировкой (КИБ) одного или одновременно двух металлов в атмосфере азота. Фазовый состав покрытий, формируемых с использованием одного металла, представлял собой моонитриды ZrN, TiN или двухфазные системы Mo₂N + Mo, Cr₂N + Cr. Применение двух металлов (Zr и Mo) и (Ti и Cr) при осаждении формирует твердые растворы (Zr,Mo)N и (Ti,Cr)N. При вакуумном отжиге в интервале температур 670-1270 К происходит уменьшение в 2-3 раза твердости покрытий на основе моонитридов Cr₂N, Mo₂N, TiN, что коррелирует с уменьшением ширины дифракционного пика (111) соответствующих нитридов. В случае тройной системы (Ti,Cr)N твердость покрытия не меняется до температуры отжига 1170 К. Показано, что при отжиге процесс распада твердого раствора (Ti,Cr)N начинается с температуры отжига 1170 К. При температуре 1270 К твердый раствор (Ti,Cr)N распадается с образованием нитридов TiN и Cr₂N. Максимальной термостабильностью обладает покрытие (Zr,Mo)N, фазовый состав и твердость которого не меняется при отжиге в интервале температур 670-1170 К.

Введение

Современные требования к эксплуатационным характеристикам твердосплавного инструмента таким как: увеличение времени работы инструмента, повышения скорости резания, температуры в области резания, качества обработанной поверхности детали ставят актуальной задачу поиска новых покрытий на основе многокомпонентных нитридных систем образующих твердые растворы друг с другом или покрытий представляющих собой комбинацию фаз металлов и твердых фаз нитридов. Такие многокомпонентные покрытия на основе нитридов металлов могут позволить в более широких пределах изменять механические свойства и повышать термическую стабильность режущего твердосплавного инструмента [1-3]. Износостойкость твердосплавного инструмента с упрочняющими покрытиями преимущественно определяется термической стабильностью структуры и механических свойств нанесенного покрытия [1].

Целью работы являлось установление взаимосвязи между изменением твердости и структурно-фазового состояния покрытий синтезированных методом КИБ при совмещении плазменных потоков двух металлов (Zr и Mo) и (Ti и Cr) на твердом сплаве Т15К6 в сравнении с покрытиями формируемыми одним плазменным потоком металла Zr, Mo, Ti и Cr при вакуумном отжиге в интервале температур 670-1270 К.

Методика эксперимента

Покрытия формировались на твердом сплаве с помощью конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) одного или одновременно двух металлов в атмосфере азота [3,6]. В качестве подложки использовался спеченный твердый сплав Т15К6 имеющий по данным рентгеноспектрального микроанализа следующий элементный состав: W – 46 ат. %, Ti – 12 ат. %, Co – 5 ат. %, C – 37 ат. %. Основными фазами составляющими сплава ГПа. являлись WC и TiC. Сплав имел твердость 13+2

Выбор металлов (Ti, Zr, Mo, Cr) для формирования различных типов нитридных покрытий определялся во-первых: разной реакционной способностью металлов к формированию нитридов [4,5] и во-вторых возможностью полной растворимости двойных нитридов друг в друге [6]. Фазовый состав сформированных покрытий исследовался при помощи дифрактометра ДРОН 4.0 в геометрии Брегга-Брентано с использованием монохромного медного излучения. Элементный состав определялся методом рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP. Измерения твердости методом Виккерса проводилось на микротвердометре ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамидки при нагрузках 1-2 Н, что соответствовало глубине индентирования 1.2-1.8 мкм. Вакуумный изохронный отжиг в течении 30 минут в интервале температур 670-1270 К проводился при P=10⁻³ Па.

Результаты и обсуждение

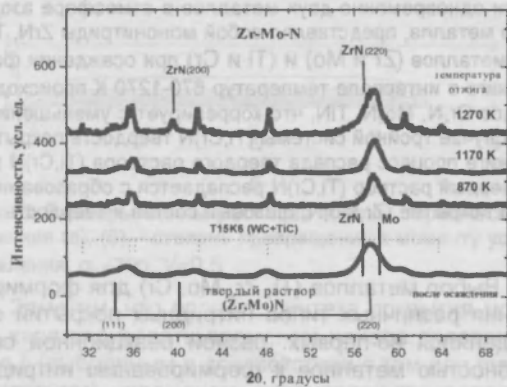
Важной особенностью метода КИБ является образование интенсивных ионизированных потоков испаряемого дугой металла. В процессе осаждения поверхность растущего покрытия подвергается интенсивной ионной бомбардировке в результате происходит повышение температуры поверхности и соответственно активация плазмохимических реакций металла с азотом в зоне формирования покрытия [1,3].

Детальный анализ полученных рентгенограмм случае конденсации одного плазменного потока металлов Zr, Ti, Mo, и Cr в атмосфере азота проведенный в работе [7] свидетельствует об образовании соответственно кубических нитридов циркония (ZrN) и титана (TiN) с г.ц.к решеткой типа NaCl. При использовании металлов Cr и Mo, формируемые покрытия представляют собой двухфазные системы состоящие соответственно из фаз нитридов металлов и металла Cr₂N + Cr и Mo₂N + Mo, где Cr₂N и Mo₂N имеют соответственно г.п.у. и г.ц.к. решетки. Сформированные моно-

нитриды имеют преимущественную ориентацию (111).

Одновременное использование плазменных потоков двух металлов Zr и Mo приводит к формированию одной фазы - твердого раствора (Zr,Mo)N имеющего г.ц.к. решетку с преимущественной ориентацией (220) (рис.1 а). Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа твердый раствор имеет состав $(Zr_{52},Mo_{48})N$.

а)



б)

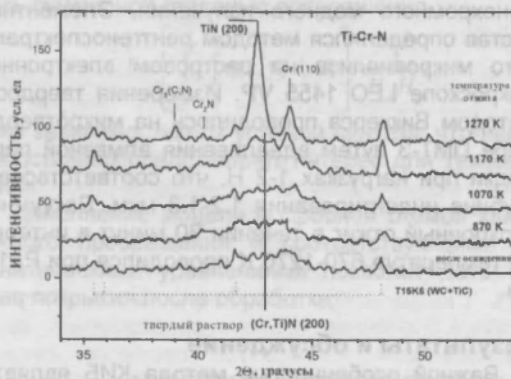


Рис. 1. Изменение рентгенограмм от покрытий на основе систем Zr-Mo-N (а) и Cr-Ti-N (б) на твердом сплаве T15K6 от температуры вакуумного отжига.

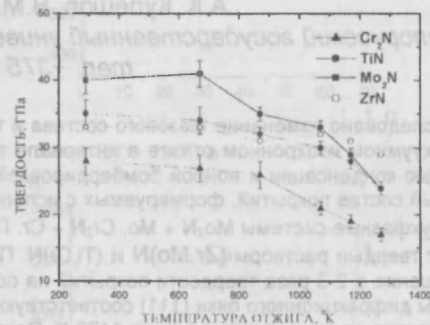
Осаждение металлов Ti и Cr в среде азота формирует двухфазную систему: твердый раствор (Ti,Cr)N и Cr (рис.1 б).

При вакуумном отжиге в интервале температур 670-1170 К структура и фазовый состав твердого раствора (Zr,Mo)N не меняется (рис.1 а). При 1270 К происходит частичный распад твердого раствора (Zr,Mo)N с выделением фазы ZrN.

Процесс распада твердого раствора (Ti,Cr)N начинается с температуры отжига 1170 К. При температуре 1270 К твердый раствор (Ti,Cr)N распадается с образованием нитридов TiN и Cr₂N.

Результаты изменения твердости всех типов покрытий при вакуумном отжиге в интервале температур 670-1270 К представлены на рис.2.

а)



б)

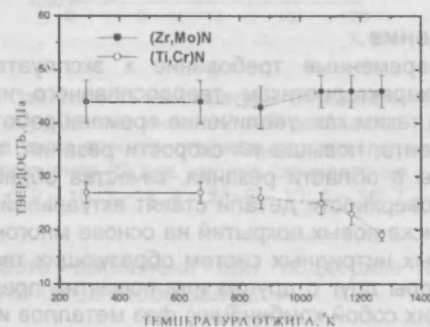


Рис. 2. Зависимость твердости моонитридов TiN, ZrN, Cr₂N, Mo₂N (а) и твердых растворов (Zr,Mo)N, (Cr,Ti)N (б) осажденных на твердый сплав от температуры вакуумного отжига.

Покрытие представляющее собой однофазный твердый раствор $(Zr_{52}Mo_{48})N$ обладают наибольшей твердостью превышающей твердость соответствующих одинарных нитридов.

При вакуумном отжиге в интервале температур 670-1270 К происходит уменьшение в 2-3 раза твердости покрытий из моонитридов Cr₂N, Mo₂N, TiN (рис. 2 а). Как известно из литературы [1-3], формирование покрытий с помощью метода КИБ сопровождается ростом внутренних механических напряжений в покрытии, которые в большой степени являются причиной роста твердости покрытия. Остаточные напряжения обусловлены различием коэффициентов линейного термического расширения покрытия и подложки, а также особенностями роста покрытия. Для оценки изменения уровня напряжений при отжиге в моонитридных покрытиях определялась ширина на полувысоте максимально интенсивного дифракционного рефлекса (111) соответствующих нитридов (рис.3).

Таким образом, при вакуумном отжиге степень уменьшения твердости покрытий из моонитридов TiN, Cr₂N, Mo₂N коррелирует с уменьшением ширины их дифракционного рефлекса (111).

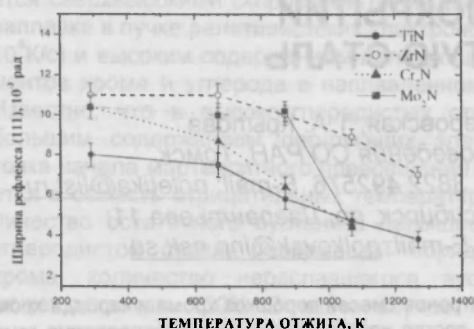


Рис. 3. Зависимость ширины дифракционного рефлекса (111) нитридов TiN, ZrN, Cr₂N, Mo₂N полученных методом КИБ от температуры вакуумного отжига.

В случае формирования тройных фаз (Ti,Cr)N твердость покрытия не меняется до температуры отжига 1170 К (рис. 2 б). Твердость покрытий на основе твердого раствора (Zr,Mo)N не меняется при отжиге в температурном интервале 670-1270 К.

Заключение

Покрытия нитридов металлов Zr, Mo, Ti и Cr на твердом сплаве Т15К6 были сформированы при осаждении одного или одновременно двух плазменных потоков металлов в атмосфере азота.

Фазовый состав покрытий, формируемых с использованием одного металла, представлял собой моонитриды ZrN, TiN или двухфазные системы Mo₂N + Mo, Cr₂N + Cr. Применение двух металлов (Zr и Mo) и (Ti и Cr) при осаждении формирует твердые растворы (Zr,Mo)N и (Ti,Cr)N. При вакуумном отжиге в интервале температур 670-1270 К происходит уменьшение в 2-3 раза твердости покрытий на основе моонитридов Cr₂N, Mo₂N, TiN, что коррелирует с уменьшением

ширины дифракционного пика (111) соответствующих нитридов. В случае тройной системы (Ti,Cr)N твердость покрытия не меняется до температуры отжига 1170 К. Показано, что при отжиге процесс распада твердого раствора (Ti,Cr)N начинается с температуры отжига 1170 К. При температуре 1270 К твердый раствор (Ti,Cr)N распадается с образованием нитридов TiN и Cr₂N. Максимальной термостабильностью обладает покрытие (Zr,Mo)N, фазовый состав и твердость которого не меняется при отжиге в интервале температур 670-1170 К.

Список литературы

1. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. - М.: Машиностроение, 1986. - с.192.
2. Андриевский Р.А. // Успехи химии. - 1997. - № 66 (1). - с. 57.
3. Мрочек Ж.А., Вершина А.К., Иващенко С.А. Плазменно-вакуумные покрытия - Мн., - 2004 - 368 с.
4. Кулешов А.К., Углов В.В., Анищик В.М., Калинин А.В. // Труды 5-ой междунаучно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» 12 - 13 декабря 2006 г. «МАТИ» - РГТУ им. К.Э.Циолковского, г. Москва., с. 244-247.
5. Uglov V.V., Anishchik V.M., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. // Surface and Coatings Technology. - 2005. - Vol. 200. - Issues 1-4. - p. 178.
6. Holleck H. Binäre und ternäre carbide- und nitridsysteme der ubergangsmetalle, Gebruder Borntraeger. - Berlin, 1984. - 318 p.
7. Углов В.В., Кулешов А.К., Анищик В.М., Злоцкий С.В., Даниленок М.М. Структура и механические свойства нитридов циркония, молибдена, титана и хрома, полученных вакуумно-дуговым осаждением на твердом сплаве Т15К6 // Вакуумная техника и технология, - 2007. (в печати).

Работа выполнена в рамках задания 1.33 ГПОФИ "Высокоэнергетические, ядерные и радиационные технологии"

THE CHANGE OF PHASE COMPOSITION AND HARDNESS AT VACUUM ANNEALING OF NITRIDES OF Zr, Mo, Ti AND Cr METALLS DEPOSITED ON T15K6 HARD ALLOY

A.K. Kuleshov, V.M. Anishchik, S.V. Zlotsky, A.V. Kalin
Belarusian State University, 4 F. Scoriny Pr., 220050 Minsk, Belarus,
tel. +375 17 2095512, e-mail: kuleshov@me.by

The change of phase composition and hardness of zirconium, molybdenum, titan and chromium nitrides formed on T15K6 hard alloy at isochronous annealing in the temperature range of 670-1270 were studied. The coatings on T15K6 hard alloy by cathodic arc deposition using one or double metals in nitrogen atmosphere were formed. The phase compositions formed with one metal using were mononitrides ZrN, TiN or double phase systems Mo₂N + Mo, Cr₂N + Cr. The using of two metals during deposition were produced of (Zr,Mo)N and (Ti,Cr)N solid solution. The decrease of hardness (by a factor of 2-3) mononitrides coatings after vacuum annealing correlates with the decrease of width of (111) diffraction peak. It was shown that during annealing the decay process of (Ti,Cr)N solid solution began at 1170 K and finished at 1270 K with creation of TiN and Cr₂N nitrides. The coating of (Zr,Mo)N was possessed maximum thermal stability, the phase composition and hardness of which don't change during vacuum annealing at 670-1170 K temperature range.