

СТРУКТУРА Cr-УДА/MoN-ПОКРЫТИЯ НА WC-Co СПЛАВЕ

В.В. Чаевский, В.В. Жилинский
Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь,
chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru

В данной работе проводились исследования структуры комбинированного Cr- ультрадисперсные алмазы (УДА)/Mo-N-покрытия, синтезированного электрохимическим осаждением и методом конденсации с ионно-плазменной бомбардировкой (КИБ). Cr-УДА/Mo-N-покрытие было осаждено на подложку карбида вольфрама, легированного кобальтом (WC-Co), с 3% массовой долей Co (WC – 3% Co). Были изучены микроструктура и фазовый состав Cr-УДА/Mo-N-покрытия. Покрытие состоит из отдельных фаз α -Cr, Cr-УДА, α -Cu, α -Mo, γ -Mo₂N и имеет слоистую структуру. Толщина верхнего Cr-УДА-слоя составляет 0,65 мкм, нижнего Mo-N-слоя – 2,70 мкм. Между Cr-УДА- и Mo-N-слоями присутствует промежуточный слой меди α -Cu толщиной 0,35 мкм. Наличие медного слоя необходимо для получения высокой адгезии металл-алмазного КЭП к WC-Co основе. Cr-УДА слой и промежуточный слой меди α -Cu не перемешиваются друг с другом и Mo-N-покрытием, которое не перемешивается с твердосплавной основой.

Ключевые слова: комбинированное покрытие; ультрадисперсные алмазы; карбид вольфрама; структура.

STRUCTURE OF THE Cr-UDD/MoN-COATING ON WC-Co ALLOY

Vadzim Chayeuski, Valery Zhylinski
Belarusian State Technology University, 13a Sverdlova Str., 220006 Minsk, Belarus,
chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru

In the present work, researches of the features of the structure of combined Cr- ultradisperse diamonds (UDD)/Mo-N-coating synthesized by electroplating and cathode arc evaporation physical vapor deposition (Arc-PVD) techniques were accomplished. The Cr-UDD/Mo-N-coating were deposited on cobalt cemented tungsten carbide (WC-Co) substrate with 3% mass fraction Co content (WC – 3% Co). When preparing samples, UDD nanopowders of the detonation synthesis (nanodiamonds) with a particle size 4-6 nm were used. The microstructure and phase composition of the Cr-UDD/Mo-N-coating were studied. It has been found that UDD particles penetrate a deposited Arc-PVD film in the form of individual particles and, most often, as agglomerates. The coating consists of separate phases of α -Cr, Cr-UDD, α -Cu, α -Mo and γ -Mo₂N. The EDS spectrum of the fracture of cross-section of the coated substrate WC-Co shows that Cr-UDD/Mo-N-coating has a layers structure. The thickness of the top Cr-UDD layer is 0.65 μ m, Mo-N (bottom layer) – of 2.70 μ m. There is an intermediate copper α -Cu layer 0.35 μ m thickness between Cr-UDD- and Mo-N-layers. The presence of copper layer is necessary to obtain high adhesion of metal-diamond CEC for WC-Co substrate. The Cr-UDD layer and the intermediate copper layer of α -Cu are not mixed with each other and the Mo-N-coating is not mixed with hard alloy substrate.

Keywords: combined coating; ultradisperse diamonds; cemented tungsten carbide; structure.

Введение

В настоящее время одним из обоснованных методов проектирования современных материалов является создание многослойных покрытий, состоящих из чередующихся слоев различного состава, полученных методом конденсации с ионно-плазменной бомбардировкой (КИБ) на рабочей поверхности инструмента [1], среди которых перспективными являются нитриды хрома и молибдена [2, 3], и осаждением композиционных электрохимических покрытий (КЭП), содержащих наноалмазы (ультрадисперсные алмазы (УДА) детонационного синтеза (ДНА) [4], показывающие высокие физико-механические и электрохимические свойства [5]. В деревообрабатывающей промышленности РБ широко применяются фрезы с двухлезвийными ножами из твердого сплава на основе карбида вольфрама WC-Co. В связи с этим целью данной работы было сформировать методами КИБ и электрохимического осаждения на поверхности лезвий ножей из твердого сплава WC-Co комбинированные Cr-УДА/Mo-N-покрытия и исследовать их структуру и элементный состав.

Методика эксперимента

Mo-N-покрытия осаждались методом КИБ на поверхность лезвий ножей хвостовых фрез на

установке ВУ-1Б «Булат» по стандартной методике: с предварительной обработкой подложки ионами молибдена в вакууме 10^{-3} Па при потенциале подложки -1 кВ и последующим нанесением покрытия при опорном напряжении -100 В и токах горения дуги катода 180–200 А в атмосфере азота при давлении 10^{-1} Па. Температура при осаждении соответствовала 700–800°C.

Перед осаждением Cr-УДА-КЭП покрытий предварительно на поверхности Mo-N-покрытий с целью дополнительного улучшения адгезии Cr-УДА-КЭП с Mo-N-покрытием производилось нанесение методом КИБ промежуточного слоя меди.

Cr-УДА-КЭП осаждались на экспериментальной установке с применением источника постоянного тока марки POWER SUPPLY HY3005-3 в гальваностатическом режиме электролиза при средней катодной плотности тока 50 А/дм² из классического электролита хромирования при содержании CrO₃ – 250 г/л, H₂SO₄ – 2,5 г/л с добавлением УДА марки "УДА-ВК" (ТУ РБ 28619110.001195) – 5 г/л. Процесс осаждения КЭП проводили при температуре 40–50°C и постоянном перемешивании электролита-сuspension для поддержания частиц УДА во взвешенном состоянии.

Фазовый состав полученных соединений исследовался методом рентгеноструктурного анализа

(РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rigaku) в Cu-K α излучении.

Фрактографические исследования и изучение морфологии поверхности образцов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-4800, который также применялся для определения элементного состава образцов методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных ранее исследований было установлено, что Ni-УДА-ZrN-КЭП имеют характерную структуру, формируемую кластерами наноалмазов. Показано, что углерод присутствует на поверхности Ni-УДА-ZrN-покрытий в виде частиц, создающих связанные агломераты размером 0,7–3,5 мкм [6]. Морфология поверхности Cr-УДА-КЭП имеет глобулярные образования (рис. 1), характерные кластерам наноалмазов, что подтверждает полученные ранее результаты и данные о формировании кластеров наноалмазов размером от 204 нм в КЭП до 4.53 мкм в электролитах хромирования [7]. Кластеры наноалмазов в этом случае являются центрами осаждения ионов хрома.

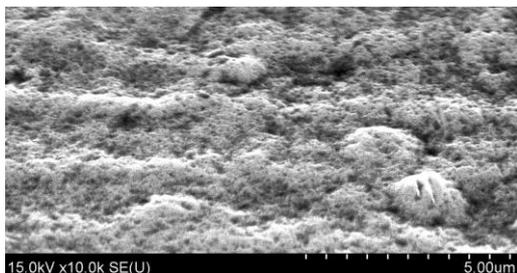


Рис. 1. СЭМ-снимок поверхности Cr-УДА-КЭП

Fig. 1. SEM-image surface of Cr-UDD-CEC

На основании РСА рентгенограммы (рис. 2), полученной при касательной съемке 5° сформированного комбинированного Cr-УДА/Mo-N-покрытия, можно утверждать, что покрытие состоит из отдельных фаз α -Cr, Cr-УДА, α -Cu, α -Mo и γ -Mo₂N.

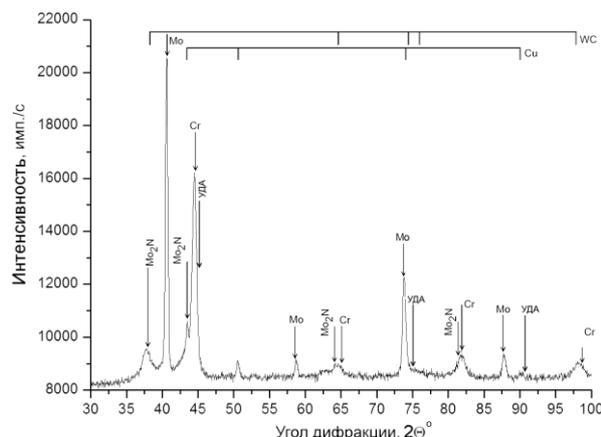
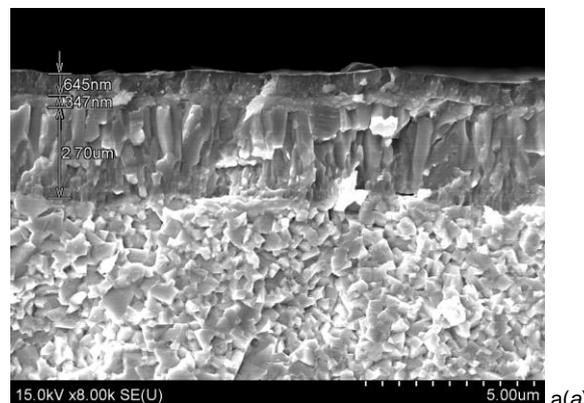


Рис. 2. Рентгенограмма Cr-УДА/Mo-N-покрытия

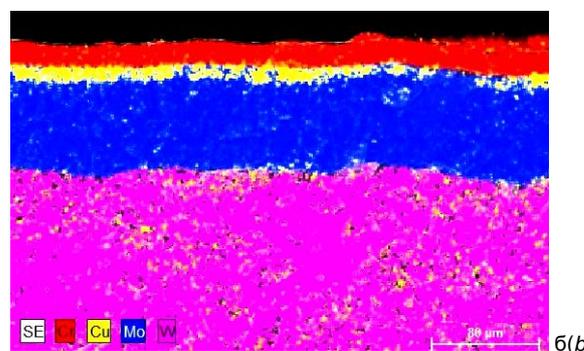
Fig. 2. XRD pattern for the Cr-UDD/Mo-N-coating

СЭМ-снимки поперечного излома (рис. 3) образца показывают, что Cr-УДА/Mo-N-покрытие имеет

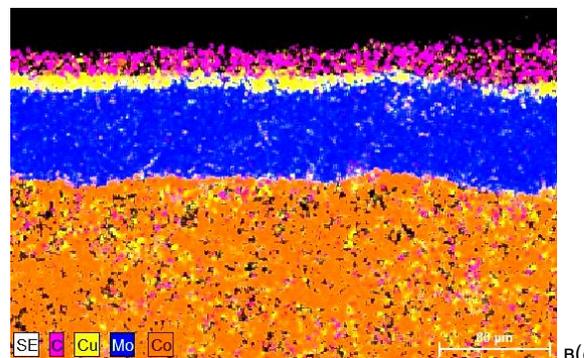
слоистую структуру. Толщина верхнего Cr-УДА-слоя составляет 0,65 мкм, нижнего Mo-N-слоя – 2,70 мкм (рис. 3а). На рис. 3а видно также присутствие промежуточного слоя толщиной 0,35 мкм между Cr-УДА и Mo-N-слоями. Рис. 3 б, в показывают, что этот промежуточный слой представляет собой металлическую медь α -Cu.



а(а)



б(б)



в(в)

Рис. 3. Микроструктура поперечного излома образца: а – СЭМ-снимок WC-Co основы с Cr-УДА/Mo-N-покрытием; б – РСМА в характеристическом рентгеновском излучении Cr, Cu, Mo, W; в – РСМА в характеристическом рентгеновском излучении C, Cu, Mo, Co

Fig. 3. Microstructure of the fracture of cross-section of the sample: а – SEM-image of the coated Cr-UDD/Mo-N substrate WC-Co; б – EDX mapping image of Cr, Cu, Mo, W; в – EDX mapping image of C, Cu, Mo, Co

Наличие медного слоя объясняется технологией осаждения Cr-УДА-КЭП, требующей токопроводящих основ для получения высокой адгезии металлалмазного КЭП. Mo-N-покрытие, на которое осаждалось Cr-УДА-КЭП, является керамикой, характеризующейся невысокой электропроводностью. Поэтому на поверхность Mo-N-слоя дополнительно

осаждался методом КИБ медный слой, обладающий высокой электропроводностью и, тем самым, увеличивающий электропроводность основы, на которую осаждалась Cr-УДА-КЭП.

Твердосплавная основа образца имеет мелкокристаллическую структуру (рис. 3а). Методом РСМА был определен состав твердого сплава: WC – 3 вес.% Co.

Установлено, что в Cr-УДА-слое комбинированного Cr-УДА/Mo–N-покрытия наблюдается повышенное поверхностное содержание углерода, которое, по-видимому, объясняется наличием вытесненных на поверхность растущим осадком не встроенных в структуру агломератов УДА Cr-УДА-покрытия в процессе его осаждения.

Заключение

Таким образом, на твердосплавной основе WC – 3 вес.% Co синтезировано методами электрохимического осаждения и КИБ комбинированное покрытие, состоящее из Cr-УДА-КЭП и ионно-плазменного покрытия γ -Mo₂N. Показано, что Cr-УДА/Mo–N-покрытие имеет слоистую структуру. Установлено, что верхний электрохимический слой Cr-УДА имеет малую толщину (~0.65 мкм) по сравнению с толщиной ионно-плазменного Mo–N-покрытия (~2.7 мкм). Между Cr-УДА- и Mo–N-слоями присутствует промежуточный слой меди α -Cu толщиной 0.35 мкм, наличие которого необходимо для получения высокой адгезии металл-алмазного КЭП к WC-Co основе. Cr-УДА слой и промежуточный слой меди не перемешиваются друг с другом и Mo–N-покрытием, которое не перемешивается с твердосплавной основой.

Библиографические ссылки

1. Kathrein M., Michotte C., Penoy M., Polcik P., Mitterer C. Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools. *Surface and Coatings Technology* 2005; 200(5-6): 1867-1871.
2. Gilewicz A., Warcholinski B. Deposition and characterisation of Mo₂N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology* 2015; 279: 126-133.
3. Pogrebnyak A.D., Bondar O.V., Zhollybekov B., Konstantinov S., Konarskie P. et al. Influence of the bilayer thickness of nanostructured multilayer MoN/CrN coating on its microstructure, hardness, and elemental composition. *Physics Solid State* 2017; 59(9): 1798-1802.

4. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике. *Физика твердого тела* 2004; 46(4): 685-692.
5. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии* 2001; 70(7): 687-708.
6. Чаевский В.В., Жилинский В.В. Обработка лезвий ножей дереворежущего инструмента формированием комбинированных Ni-УДА-ZrN покрытий. В кн.: Войтов И.В., редактор. *Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Современные электрохимические технологии и оборудование»*. (24-25 ноября 2016 года), г. Минск. Минск: БГТУ; 2016. С. 120-124.
7. Tseluikin V.N. On the Structure and Properties of Composite Electrochemical Coatings. A Review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2016; 52(2): 254-266.

References

1. Kathrein M., Michotte C., Penoy M., Polcik P., Mitterer C. Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools. *Surface and Coatings Technology* 2005; 200(5-6): 1867-1871.
2. Gilewicz A., Warcholinski B. Deposition and characterisation of Mo₂N/CrN multilayer coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology* 2015; 279:126-133.
3. Pogrebnyak A.D., Bondar O.V., Zhollybekov B., Konstantinov S., Konarskie P. et al. Influence of the bilayer thickness of nanostructured multilayer MoN/CrN coating on its microstructure, hardness, and elemental composition. *Physics Solid State* 2017; 59(9): 1798-1802.
4. Burkat G.K., Dolmatov V.Yu. Ul'tradispersnye almazy v gal'vanotekhnike. [Application of ultrafine-dispersed diamonds in electroplating]. *Physics Solid State* 2004; 46(4): 685-692. (In Russian).
5. Dolmatov V.Yu. Ul'tradispersnye almazy detonatsionnogo sinteza: svoystva i primeneniye. [Detonation synthesis of ultradispersed diamonds: properties and application]. *Uspekhi khimii* 2001; 70(7): 687-708. (In Russian).
6. Chaevskiy V.V., Zhilinskiy V.V. Obrabotka lezviy nozhey derevorezhushchego instrumenta formirovaniem kombinirovannykh Ni-UDA-ZrN pokrytiy. [Treatment of edges knives of wood-cutting tool by formation of the combined Ni-UDD-ZrN coatings]. *Voytov I.V., redaktor. Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Sovremennye elektrokhimicheskie tekhnologii i oborudovanie". (24-25 noyabrya 2016 goda), g. Minsk.* Минск: BSTU; 2016. 120-124. (In Russian).
7. Tseluikin V.N. On the Structure and Properties of Composite Electrochemical Coatings. A Review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2016; 52(2): 254-266.