



POLISH ACADEMY OF SCIENCES - COMMITTEE OF MATERIALS SCIENCE
SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY OF GLIWICE
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS
ASSOCIATION OF ALUMNI OF SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Conference
Proceedings

12th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE

ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Struktura przeciwzużyciowych powłok otrzymywanych w procesie CAE na spiekanych materiałach narzędziowych *

L.A. Dobrzański[#], K. Gołombek[#], E. Hajduczek

Zakład Technologii Procesów Materiałowych i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

W pracy zbadano strukturę powłok typu $TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN$ i $TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN$ naniesionych w procesie łukowego odparowania katodowego (CAE) na podłożu z węglików spiekanych i cermetali narzędziowych z wykorzystaniem skaningowego (SEM) i transmisyjnego (TEM) mikroskopu elektronowego. Wykonano również badania naniesionych powłok na dyfraktometrze rentgenowskim oraz w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego.

1. WPROWADZENIE

Jednym z najintensywniej rozwijających się kierunków badań, stymulowanych rosnącymi wymaganiami użytkowymi maszyn i urządzeń, umożliwiającymi wyraźną poprawę własności spiekanych materiałów narzędziowych jest nanoszenie na nich twardych przeciwzużyciowych powłok opartych na węglkach, azotkach lub tlenkach metali przejściowych.

Duże oczekiwania należy wiązać z powłokami wielowarstwowymi wytwarzanymi w wyniku nanoszenia na siebie kolejno warstw różnych materiałów, najczęściej powłok o różnych własnościach, a także powłok otrzymywanych na bazie metastabilnych roztworów stałych wtórnych o wieloskładnikowym i wielofazowym składzie. Powłoki te tworząc strefy przejściowe (dyfuzyjne lub pseudodyfuzyjne) między sobą powinny gwarantować płynne przejście między często odmiennymi własnościami.

Mimo bardzo dużego zainteresowania, jakie obserwuje się ze strony licznych ośrodków przemysłowych i laboratoriów naukowych, wciąż pozostaje sporo niewyjaśnionych aspektów dotyczących procesu wytwarzania powłok, w tym również wpływu warunków procesu na ich własności. Ponadto, każde zestawienie materiał podłoża - rodzaj powłoki - metoda jej otrzymywania, wymaga określenia własności pokrytego materiału i ustalenie na tej podstawie zakresu możliwych jego zastosowań. Badania prowadzone w tym kierunku skupiają się

*Autorzy uczestniczą w realizacji projektu CEEPUS Nr PL-013/03-04 kierowanego przez Prof. L.A. Dobrzańskiego.

[#] Część badań wykonano w ramach projektu "COAT-CUT" pt. "New generation PVD coatings on tools for dry on high speed cutting processes" realizowanego w ramach współpracy między rządem Polski i Słowenii, współkierowanego przez prof. L.A. Dobrzańskiego i prof. J. Kopač.

między innymi na poszukiwaniu nowych złożonych powłok zarówno wieloskładnikowych jak i wielowarstwowych oraz dodatku nowych pierwiastków do stosowanych od wielu lat kombinacji powłok np. krzemu lub wanadu do TiAlN. Stąd w niniejszej pracy badaniami objęto cermetale narzędziowe i węgliki spiekane pokrywane metodą PVD w procesie łukowego odparowania katodowego (CAE) złożonymi wielowarstwowymi powłokami III generacji typu TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN i TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN [1-6].

2. PRZEBIEG BADAŃ

Badania wykonano na węglkach spiekanych i cermetach narzędziowych pokrytych metodą PVD w procesie (CAE– Cathodic Arc Evaporation) fizycznego osadzania warstw z fazy gazowej przeciwzuzyciowymi powłokami wielowarstwowymi typu TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN i TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN. Charakterystykę badanych materiałów przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1

Charakterystyka badanych spiekanych materiałów narzędziowych

Typ materiału	Powłoka	Grubość powłoki, μm
Węglik spiekany 890 Węglik spiekany A30N Cermet CM Cermet T130A	TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN	3,5-4,5

Obserwacji powierzchni oraz struktury wytworzonych powłok wykonano na przełomach poprzecznych w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) DSM 940 firmy Opton oraz w XL-30 firmy PHILIPS. Do uzyskania obrazów przełomów wykorzystano detekcję elektronów wtórnych (Secondary Electrons SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (Back Scattered Electrons BSE) o napięciu przyspieszającym w zakresie 15-20 kV i maksymalnych powiększeniach 10000x.

Badania dyfrakcyjne oraz struktury cienkich folii wykonano w mikroskopie elektronowym prześwietleniowym JEOL 3010CX, przy napięciu przyspieszającym 300 kV i maksymalnych powiększeniach 250 000x. Dyfraktogramy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego rozwiązywano z wykorzystaniem programu komputerowego „Index”.

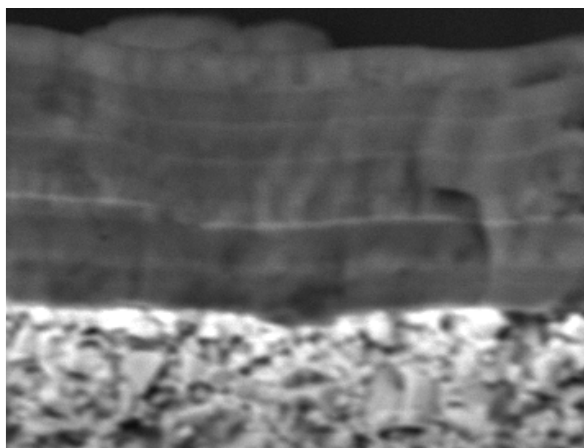
Skład fazowy badanych powłok określono na dyfraktometrze rentgenowskim DRON 2.0, stosując odfiltrowane promieniowanie lampy z anodą kobaltową, zasilaną napięciem 40 kV, przy natężeniu prądu żarzenia 20 mA. Pomiarów wykonano w zakresie kątowym 2θ : 30°–115°.

Analizę składu chemicznego w funkcji odległości od powierzchni próbki, tzw. analizę profilową oraz zmiany stężenia w strefie przejściowej między powłoką i materiałem podłoża oceniono na podstawie badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDS-750A QDP firmy Leco Instruments. W trakcie badań ustalono następujące warunki pracy lampy Grimma spektrometru: średnica wewnętrzna lampy – 4 mm, napięcie zasilające lampę – 700 V, prąd lampy – 20 mA, ciśnienie robocze – 100 Pa, czas analizy – 300 s.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

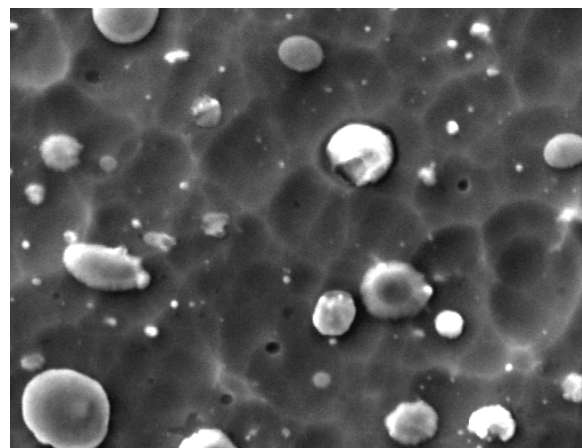
Powłoki typu $\text{TiN}+(\text{Ti,Al,Si})\text{N}+\text{TiN}$ i $\text{TiN}+\text{multi}(\text{Ti,Al,Si})\text{N}+\text{TiN}$ naniesione zarówno na podłoże z cermetali narzędziowych jak i z węglików spiekanych charakteryzują się strukturą bez porów i nieciągłości oraz szczelnym przyleganiem do siebie oraz całej wielowarstwowej powłoki do podłoża (rys. 1). Obserwowana kolumnowa struktura warstwy TiN odpowiada II strefie modelu Thorntona, natomiast w przypadku warstwy $(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ – strefie IV (T) i charakteryzuje się bardzo drobnoziarnistą, gęstą pozbawioną porów i nieciągłości budową. Występowanie struktury typu IV (T) determinowane jest stosowaniem procesu z udziałem plazmy, wpływającego na krystalizację poszczególnych warstw złożonej powłoki.

Obserwacje morfologii powierzchni wykazują niejednorodność związaną z występowaniem na powierzchni powłoki licznych mikrocząstek w kształcie kropelek (rys. 2). Niektóre z mikrocząstek przyjmują wydłużony kształt, spowodowany prawdopodobnie ich rozpryskiwaniem w wyniku uderzania o powierzchnię podłoża cermetu lub węglika spiekanego podczas procesu CAE.



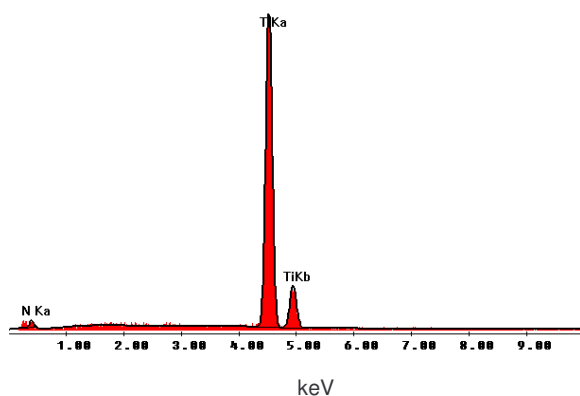
2 μm

Rys. 1. Powierzchnia przelomu powłoki $\text{TiN}+\text{multiTiAlSiN}+\text{TiN}$ naniesionej na podłoże z węglika spiekanego typu 890



5 μm

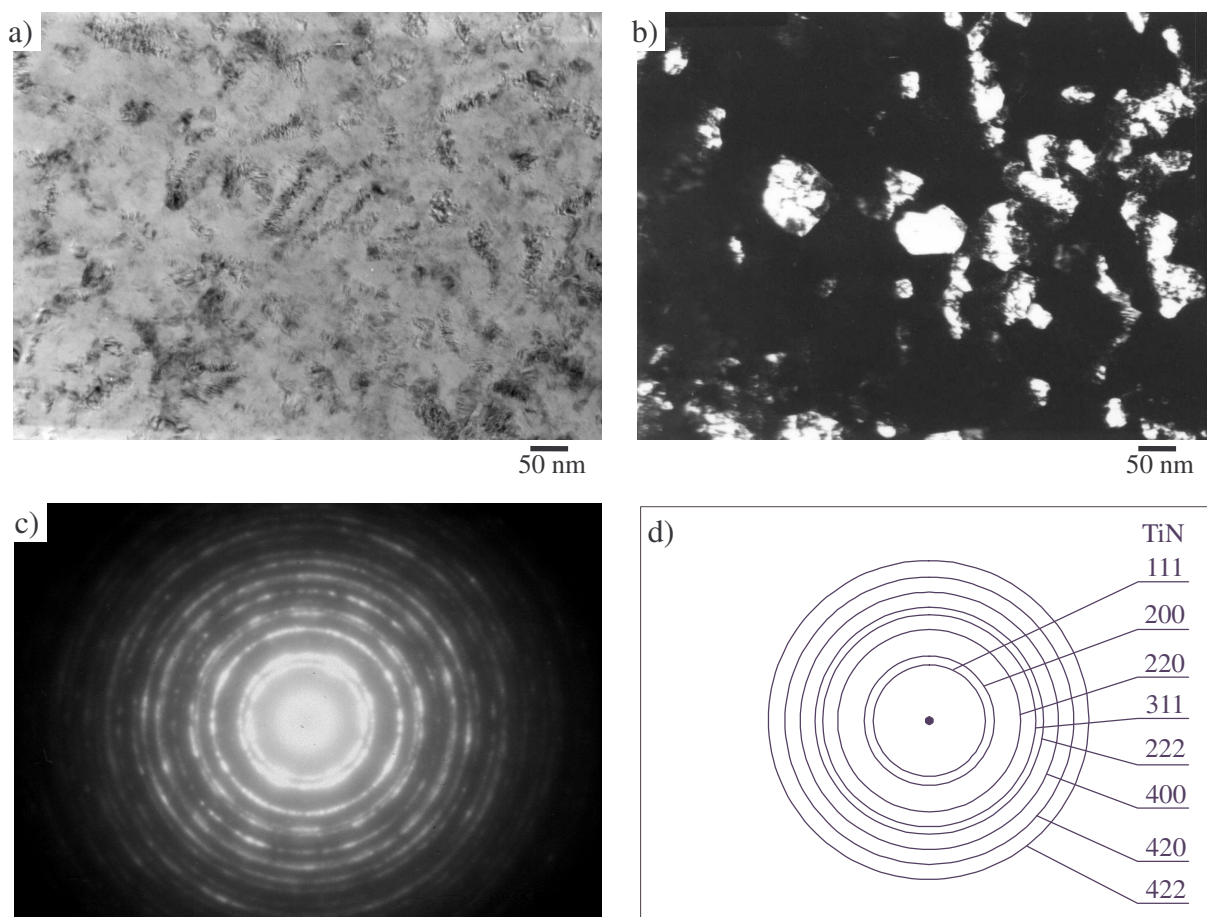
Rys. 2. Topografia powierzchni powłoki $\text{TiN}+\text{multiTiAlSiN}+\text{TiN}$ naniesionej na podłoże z węglika spiekanego typu 890



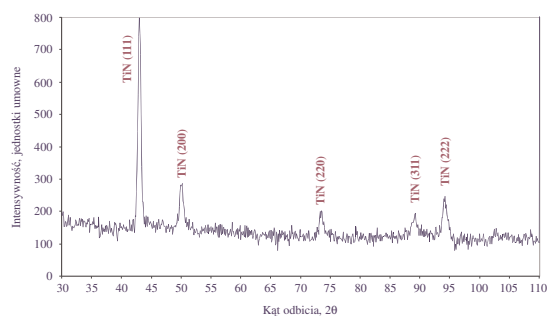
Rys. 4. Wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z mikroobszaru kropli powstałej na powłoce $\text{TiN}+\text{multiTiAlSiN}+\text{TiN}$

Ponadto zaobserwowano zagłębienia powstające w wyniku wypadania mikrocząstek tytanu już po zakończeniu procesu nanoszenia powłoki. Pojawianie się mikrocząstek na powierzchniach badanych powłok wiązać należy z charakterem samego procesu PVD-katodowego odparowania łukowego CAE, czyli osadzaniu się kropeł czystego tytanu pochodzących z rozpylanej tarczy. Badania składu chemicznego mikrocząstek w kształcie kropli przy użyciu spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS wskazują, że we wnętrzu mikrocząstek przeważa tytan, co sugeruje, że są to krople ciekłego metalu wybite z tarczy tytanowej, które osadzają się i krzepną na powierzchni podłoża.

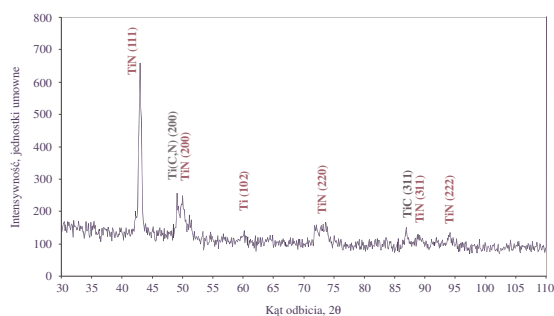
Badania cienkich folii z powłok potwierdzają, że zgodnie z przyjętymi założeniami naniesiono na podłoże z węglików spiekanych i cermetali powłoki zawierające fazy typu TiN. Ze względu na izomorficzność faz TiN oraz (Ti,Al,Si)N niemożliwe jest rozróżnienie dyfrakcyjne każdej z tych faz. Strukturę powłok naniesionych na węgliki spiekane i cermetale narzędziowe przedstawiono na rysunku 3. Wewnątrz powłok zarówno TiN+multi(Ti,Al,Si)N+TiN jak i TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN stwierdzono również występowanie monokryształów tytanu. Występowanie monokryształów tytanu w powłoce wynika z charakteru samego procesu nanoszenia powłok (katodowego odparowania łukowego).



Rys. 3. a) Struktura cienkiej folii z powłoki TiN+multiTiAlSiN+TiN naniesionej na węglík spiekany typu 890, b) pole ciemne z refleksu (111) TiN, c) dyfraktogram z obszaru jak na rysunku a, d) rozwiązanie dyfraktogramu z rysunku c



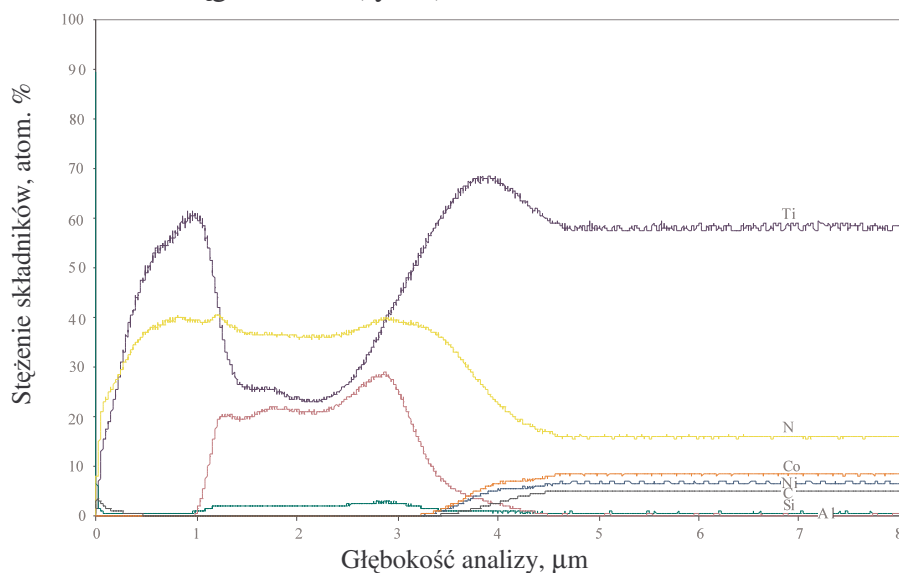
Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski powłoki TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN naniesionej na węgiel spiekany typu 890



Rys. 5. Dyfraktogram rentgenowski powłoki TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN naniesionej na cermet typu CM

Metodami rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej wykazano, że zgodnie z założeniami na powierzchni badanych cermetali i węglików spiekanych wytworzono powłoki azotku tytanu TiN, w tym najpewniej złożonego azotku (Ti,Al,Si)N (rys. 4, 5). Ponadto stwierdzono występowanie refleksów pochodzących od podłoża cermetu oraz węglików spiekanych. Rozróżnienie faz TiN oraz (Ti,Al,Si)N metodami dyfrakcyjnymi nie jest możliwe, ze względu na izomorficzność tych faz, gdyż w istocie (Ti,Al,Si)N jest roztworem stałym wtórnym na bazie azotku tytanu TiN.

Analizę profilową składu chemicznego w funkcji odległości od powierzchni próbki oraz zmiany stężenia poszczególnych pierwiastków w strefie przejściowej między powłokami TiN+multi(Ti,Al,Si)N +TiN jak i TiN+(Ti,Al,Si)N+TiN, a materiałem podłoża – węglikiem spiekany i cermetalem oceniono na podstawie badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOES. Badania te potwierdzają obecność zarówno tytanu, aluminium, krzemu, jak i azotu w badanej powłoce oraz składników podłoża między innymi tytanu, niklu, kobaltu, węgla i azotu (rys. 6).



Rys. 6. Zmiany stężenia składników powłoki TiN+TiAlSiN+TiN materiału podłoża z cermetu narzędziowego typu CM analizowanych w spektrometrze GDOES

4. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań metalograficznych (SEM), stwierdzono, że powłoki $\text{TiN}+\text{multi}(\text{Ti},\text{Al},\text{Si})\text{N}+\text{TiN}$ i $\text{TiN}+(\text{Ti},\text{Al},\text{Si})\text{N}+\text{TiN}$ wytworzone w procesie łukowego odparowania katodowego na podłożu zarówno z węglików spiekanych jak i cermetali narzędziowych charakteryzują się warstwowym ułożeniem, szczelnym przyleganiem poszczególnych warstw do siebie i całej złożonej wielowarstwowej powłoki do podłoża bez widocznych porów, pęknięć i nieciągłości.

Naniesione powłoki systemów $\text{TiN}+\text{multi}(\text{Ti},\text{Al},\text{Si})\text{N}+\text{TiN}$ jak i $\text{TiN}+(\text{Ti},\text{Al},\text{Si})\text{N}+\text{TiN}$ spełniają zatem oczekiwania związane z powłokami wielowarstwowymi wytwarzanymi w wyniku nanoszenia na siebie kolejno warstw różnych materiałów, najczęściej powłok o różnych własnościach, a także powłok otrzymywanych na bazie metastabilnych roztworów stałych wtórnych o wieloskładnikowym i wielofazowym składzie, co kwalifikuje je do wykorzystania w proekologicznych procesach skrawania na sucho bez stosowania obróbkowych cieczy chłodząco-smarujących oraz do szerokich zastosowań przemysłowych na narzędziach skrawających.

BIBLIOGRAFIA

1. L.A. Dobrzański, K. Gołombek, J. Kopač, M. Soković, Structure and properties of $\text{TiN}/(\text{Ti},\text{Al},\text{Si})\text{N}/\text{TiN}$ PVD coatings on cemented carbides and cermets, *Mat. Sci. For.*, Vols. 437-438 (2003) 41-44.
2. L.A. Dobrzański, K. Gołombek, M. Soković, *J. Mat. Proc. Techn.*, 2002, (w druku)
3. L.A. Dobrzański, K. Gołombek, J. Kopač, M. Soković, Properties of the cemented carbides and tool cermets coated with hard surface layers, 16th Brazilian Congress of Mechanical Engineering COBEM. Uberlandia (2001) Brasil.
4. M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, *Surf. and Coat. Tech.*, 120-121 (1999) 158.
5. J. Musil, *Surf. and Coat. Tech.*, 125 (2000) 322.
6. B. Navinšek, Hard coating of cutting tools, Institute of Jože Stefan, Ljubljana, 1993
7. A. Niederhofer, P. Nesládek, H.D. Männling, K. Moto, S. Vepřek, M. Jilek, *Surf. and Coat. Tech.*, 120-121 (1999) 173.
8. W.D. Sproul, *Surf. and Coat. Tech.*, 81 (1996) 1.
9. C. Subramanian, *K.N. Strafford: Wear*, 165, 1993, 85.
10. M. Wysiecki, *Nowoczesne materiały narzędziowe*, WNT, Warszawa, 1997.