

## ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА АПУ/TiN ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

В.В. Чаевский<sup>1)</sup>, В.В. Жилинский<sup>1)</sup>, В.П. Казаченко<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный технологический университет,

ул. Свердлова 13а, Минск 220006, Беларусь, chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru

<sup>2)</sup>Государственное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»,

ул. Сурганова 37/1, Минск 220013, Беларусь, kazachenko@park.bntu.by

В данной работе двухслойные покрытия из алмазоподобного углерода и нитрида титана (АПУ/TiN) были получены на фрезерных дереворежущих ножах из твердого сплава карбида вольфрама (WC – 3 мас.% Co) методом катодного вакуумно-дугового осаждения из паровой фазы (КИБ) и импульсным методом КИБ с графитовым катодом для осаждения слоев TiN и углерода, соответственно. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), рентгеноструктурного анализа (РСА) и метода микроиндентирования были изучены структурно-механические свойства полученных покрытий, такие как, микроструктура, элементный, фазовый состав и микротвердость. АПУ/TiN покрытия состоят из двух отдельных слоев АПУ (верхний) и TiN (нижний). Верхний АПУ слой не смешивался с нижним TiN слоем. Измеренная толщина верхнего АПУ слоя составила ~198 нм, а толщина TiN слоя – ~2.39-2.75 мкм, при общей толщине покрытия ~2.59-2.95 мкм. Полученные покрытия характеризовались отдельными фазами  $\gamma$ -TiN,  $\alpha$ -Ti, графита и синтетического алмаза. Показано, что АПУ/TiN покрытия обладают высокой твердостью 38.7-40.4 ГПа, что позволяет увеличить срок службы дереворежущего инструмента.

**Ключевые слова:** алмазоподобное углеродное покрытие; нитрид титана; карбид вольфрама.

## FORMATION AND PROPERTIES OF DLC/TiN COATINGS ON HARD ALLOY

Vadzim Chayeuski<sup>1)</sup>, Valery Zhyliniski<sup>1)</sup>, Victor Kazachenko<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State Technology University,

13a Sverdlova Str., 220006 Minsk, Belarus, chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru

<sup>2)</sup>Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic",

37/1 Surganova Str., 220013 Minsk, Belarus, kazachenko@park.bntu.by

In this work, the diamond-like carbon and titanium nitride (DLC/TiN) two-layer coatings were prepared on mill wood-cutter knives made from a cemented tungsten carbide (WC – 3 wt.% Co) using the cathodic vacuum arc physical vapor deposition (Arc-PVD) method and pulsed Arc-PVD method with a graphite cathode for the deposition of TiN and carbon layers, respectively. The structural and mechanical properties of the prepared coatings were studied, and different techniques, such as scanning electron microscope (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), and microindentation technique investigated their microstructure, elemental and phases composition. The DLC/TiN coatings consist of two distinct layers of DLC (top) and TiN (bottom). The top layer of DLC has not been mixed with the bottom layer of TiN. The thickness of the top DLC layer was measured to be approximately 198 nm, while that of the TiN layer was measured to be around 2.39-2.75  $\mu$ m, with a total coating thickness of roughly 2.59-2.95  $\mu$ m. The prepared coatings were characterized by the distinct phases of  $\gamma$ -TiN,  $\alpha$ -Ti, graphite, and synthetic diamond. It had been demonstrated that the DLC/TiN coatings had a high hardness of 38.7-40.4 GPa, which can help to extend the wood-cutting tools' life.

**Keywords:** diamond-like carbon coating; titanium nitride; tungsten carbide.

### Введение

Деревообрабатывающие инструменты страдают от проблем сильного трения, огромного теплового удара и высокотемпературного окисления в зоне резания в про-

цессе работы [1]. Дубильные вещества и клеи в деревянных изделиях легко вызывают коррозию твердосплавных режущих инструментов [2]. Таким образом, все это сокращает срок службы режущих инструмен-

тов. В связи с этим разработка новых концепций и прогрессивных технологий получения покрытий для режущих инструментов является одним из основных направлений по повышению их эксплуатационных свойств. В последние годы активно ведутся исследования покрытий с нанометрической структурой, многослойных композитных и градиентных, а также многокомпонентных покрытий [3, 4]. Разработанные покрытия обеспечивают стойкость инструмента, которая в среднем на 50 % больше, чем стойкость инструмента с однослойными покрытиями при фрезеровании стали. Исследования многослойных покрытий, синтезированных комбинированным методом гальванической обработки и конденсации с ионно-плазменной бомбардировкой (КИБ), показали, что пленки обладают высокими физико-механическими свойствами, а наличие наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) в составе покрытий улучшает их характеристики [5]. Доказано, что обработка твердосплавных (WC – 4 мас.% Co) ножей комбинированным методом обеспечивает увеличение стойкости режущих инструментов с покрытиями ZrC/Ni-ДНА и Cr-ДНА/Mo-N в 1,5–1,6 раза и в 1,8–2,0 раза соответственно по сравнению с инструментами без покрытий при фрезеровании ламинированных древесностружечных плит.

В настоящее время алмазоподобные углеродные (АПУ) покрытия являются одними из наиболее применяемых для достижения низкого износа и трения. Кроме того, высокая химическая стойкость АПУ покрытий делает их привлекательными в качестве защитных [6, 7]. АПУ покрытия использовались также для повышения прочности керамических инструментов [8]. Однако до сих пор не сообщалось о АПУ покрытиях на подложке из твердого сплава WC-Co для резки древесины. В связи с этим целью данной работы было сформировать АПУ/TiN покрытия на ножках дереворежущего инструмента из твердого сплава WC-Co и исследовать их структуру, элементный состав и физико-механические свойства.

## Методика эксперимента

В качестве подложек использовались ножи фирмы Leitz (Германия). Предыдущие исследования показали, что эти ножи были изготовлены из твердого сплава (WC – 3 вес.% Co) [5]. Процесс нанесения покрытия осуществлялся на специальной установке ВП-02 (ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», г. Минск) [9] методом КИБ для формирования TiN покрытий в атмосфере азота по стандартной методике [5]. Затем на TiN покрытия из плазмы импульсного катодо-дугового разряда с графитовым катодом в вакууме осаждались пленки АПУ с частотой импульсов разряда 3 Гц и скорость осаждения 15 нм/мин [9]. Время нанесения АПУ покрытия составляло 45 мин.

Фазовый состав полученных соединений исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rigaku) в  $Cu-K\alpha$  излучении. Фрактографические исследования образцов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-4800, который применялся для определения элементного состава образцов методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Твердость покрытий измеряли на микротвердомере AFFRIMVDM8 (Италия) с алмазным индентором Vickers. Измерения проводились под нагрузкой 0.5-3.0 Н с точностью  $\pm 15$  HV.

## Результаты и их обсуждение

РСА образцов с покрытием показывает (рис. 1), что наиболее интенсивные дифракционные пики соответствуют фазе  $\gamma$ -TiN. Образец содержит незначительное количество фазы  $\alpha$ -Ti, которая может принадлежать следам микрочастиц титана на поверхности покрытия. Кроме того, обнаружена фаза WC подложки.

На дифрактограмме присутствуют пики, соответствующие кристаллографическим плоскостям (111), (220) и (311) синтетического алмаза [10]. Положения ре-

флексов также указывают на наличие графитовой фазы, существование которой объясняется искаженной структурой синтезированных алмазов, характеризующейся окруженной неупорядоченными (аморфными) графитовыми оболочками атомов углерода [11].

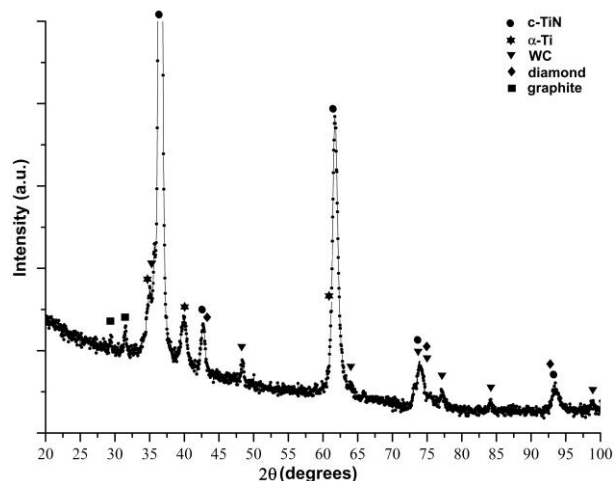


Рис. 1. Рентгенограмма АПУ/TiN покрытия

АПУ/TiN покрытие имеет двухслойную структуру и состоит из двух отдельных фаз (рис. 2а), соответствующих верхнему слою на основе углерода (рис. 2б) и нижнему слою TiN (рис. 2б, в, г). Основа из карбида вольфрама (WC-Co) также показана на рис. 2. TiN покрытие не смешивается с верхней пленкой на основе углерода и подложкой. На верхней поверхности тонкий слой углерода толщиной ~198 нм покрывает TiN слой и повторяет его рельеф. На рис. 2а показано, что TiN пленка имеет плотную и однородную микроструктуру со столбчатыми характеристиками роста, и эта пленка демонстрирует хорошо закрепленную поверхность раздела на карбидной подложке. Такая структура характерна для покрытий, полученных методом КИБ [3-5]. Однако толщина нанесенного TiN покрытия неравномерна (рис. 2а) и составляет около 2,39–2,75 мкм, а общая толщина сформированного покрытия варьируется от 2,59 до 2,95 мкм.

Для АПУ/TiN и TiN покрытий наибольшее значение микротвердости составило 40.4 и 35.6 ГПа, соответственно. Микротвердость TiN слоя и АПУ/TiN по-

крытия превышают микротвердость подложки из сплава карбида вольфрама (23.5–25.4 ГПа).

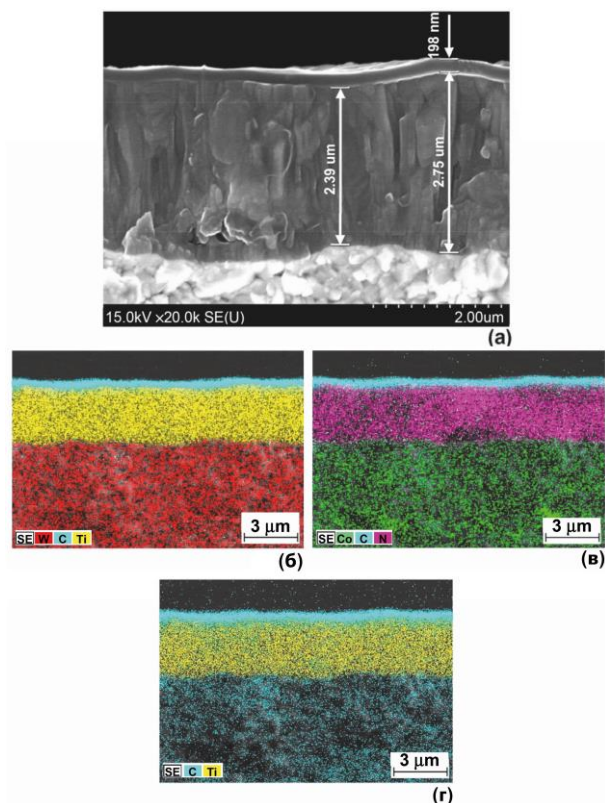


Рис. 2. Микроструктура поперечного излома образца: а – СЭМ-снимок WC-Co основы с АПУ/TiN покрытием; РСМА в характеристическом рентгеновском излучении: б – Ti, C, W; в – Co, C, N; г – Ti, C

Кроме того, значение микротвердости АПУ/TiN покрытия в 1.2-1.4 раза и в 1.6 раза выше, чем у TiN слоя и подложки, соответственно. Значения микротвердости, полученные для АПУ/TiN покрытия, выше, чем микротвердость АПУ-пленок W-C:H (15,20 ГПа) [12] и чистого АПУ покрытия (15,9 ГПа) [13], синтезированных на кремниевых пластинах из газа C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> методами магнетронного напыления и ионной имплантации, соответственно. АПУ пленка АПУ/TiN покрытия имеет высокую плотность, которая согласно исследованиям [6] улучшает ее механические свойства и, тем самым, способствует увеличению микротвердости АПУ/TiN покрытия.

### Заключение

На ножах из твердого сплава WC-3 вес.

% Со дереворежущего инструмента сформированы с использованием метода КИБ и метода импульсной плазмы катодного разряда АПУ/TiN покрытия. Полученные покрытия состоят из двух отдельных слоев (верхнего – АПУ и нижнего – TiN), которые не перемешиваются друг с другом и с твердосплавной основой. При общей толщине покрытия ~2.59-2.95 мкм толщина АПУ слоя составила ~198 нм, а TiN слоя – ~2.39-2.75 мкм. Кроме того, TiN слой показал плотную и однородную микроструктуру со столбчатыми характеристиками роста и хорошо связанным интерфейсом с карбидной подложкой. АПУ/TiN покрытие характеризуется наличием отдельных фаз  $\gamma$ -TiN,  $\alpha$ -Ti, графита и синтетического алмаза. АПУ/TiN покрытие показало высокую микротвердость 38.7-40.4 ГПа.

#### Библиографические ссылки:

1. Montenegro P., Gomes J., Rego R., Borille A. Potential of niobium carbide application as the hard phase in cutting tool substrate. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2018; 70: 116-123.
2. Sommer F., Kern F., Gadow R. Injection molding of ceramic cutting tools for wood-based materials. *Journal of the European Ceramic Society* 2013; 33: 3115-3122.
3. Grigoriev S.N., Vereschaka A.A., Fyodorov S.V., Sitnikov N.N., Batako A.D. Comparative analysis of cutting properties and nature of wear of carbide cutting tools with multi-layered nano-structured and gradient coatings produced by using of various deposition methods. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2017; 90: 3421-3435.
4. Vereschaka A.A., Vereschaka A.S., Bublikov J.I., Aksenenko A.Y., Sitnikov N.N. Study of properties of nanostructured multi-layer composite coatings of Ti-TiN-(TiCrAl)N and Zr-ZrN-(ZrNbCrAl)N. *Nano research* 2016; 40: 90-98.
5. Chayeuski V., Taleb A., Zhylinski V., Kuleshov A., Shtempluk R. Preparation and Characterization of the Cr-Nanodiamonds/MoN Coatings with Performant Mechanical Properties. *Coatings* 2022; 12 (7): 1012.
6. Zou C.W., Wang H.J., Feng L., Xue S.W. Effects of Cr concentrations on the microstructure, hardness, and temperature-dependent tribological properties of Cr-DLC coatings. *Applied Surface Sciences* 2013; 286: 137-141.
7. Sun H., Yang L., Wu H., Zhao L. Effects of Element Doping on the Structure and Properties of Diamond-like Carbon Films: A Review. *Lubricants* 2023; 11 (4): 186.
8. Grigoriev S., Volosova M., Fyodorov S., Lyakhovetskiy M., Seleznev A. DLC-coating Application to Improve the Durability of Ceramic Tools. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2019; 28: 4415-4426.
9. Kazachenko V., Dvorak A., Razanau I., Li H. Structure, chemical composition, mechanical properties of fluorinecontaining coatings based on diamond-like carbon. *Journal of Physics: Conference Series* 2018; 1121: 012016.
10. Shen X., Wang X., Sun F., Ding C. Sandblasting pretreatment for deposition of diamond films on WC-Co hard metal substrates. *Diamond and Related Materials* 2017; 73: 7-14.
11. Mykhaylyk O.O., Solonin Yu.M., Batchelder D., Brydson R. Transformation of nanodiamond into carbon onions: a comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, X-ray diffraction, small-angle x-ray scattering and ultraviolet Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 2005; 97 (7): 074302.
12. Jun, Z.; Hui, Z.; Zhi-hua, W.; Rui-peng, S. Structure and mechanical properties of tungsten-containing hydrogenated diamond like carbon coatings for space applications. *Phys. Procedia* 2011; 18: 245-250.
13. Moolsradoo, N.; Watanabe, S. Influence of Elements on the Corrosion Resistance of DLC Films. *Advances in Materials Science and Engineering* 2017; 2017: 3571454.