

УДК 674.055, 539.23, 621

**А. К. Кулешов, В. В. Углов, Д. П. Русальский**Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь,  
+ 375 (17) 226 58 34, kuleshak@bsu.by**ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ СЛОИСТЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА НА ТВЕРДОСПЛАВНОМ ИНСТРУМЕНТЕ**

Ионно-плазменным методом при использовании молибденового катодно-дугового источника и метана как плазмообразующего газа сформированы покрытия из  $\text{Mo}_2\text{C}$  с подслоем из  $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$ , толщина которого регулируется временем ионной бомбардировки. Твердость слоистого покрытия увеличивается по отношению к твердому сплаву от 18 до 45...55 ГПа в зависимости от толщины слоистого покрытия; объемный износ уменьшается до 20 раз.

**Ключевые слова:** катодно-дуговой источник молибдена; ионно-плазменные карбидные покрытия; фазовый, элементный состав; твердость; износостойкость.

Табл. 1 Рис. 5. Библиогр.: 6 назв.

**A. K. Kuleshov, V. V. Uglov, D. P. Rusalsky**Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Av., 220030 Minsk, the Republic of Belarus,  
+375 (17) 226 58 34, kuleshak@bsu**FORMATION OF WEAR RESISTANT LAYERED COATINGS OF MOLYBDENUM CARBIDES, TUNGSTEN AND COBALT ON A HARD ALLOY TOOL**

Using the ion-plasma method with molybdenum cathode arc source and methane as a plasma-forming gas,  $\text{Mo}_2\text{C}$  coatings with a  $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$  sublayer are formed, the thickness of which is regulated by the ion bombardment time. The hardness of the layered coating increases with respect to the hard alloy from 18 to 45...55 GPa, depending on the thickness of the layered coating, and the volume wear decreases to 20 times.

**Keywords:** cathode arc source of molybdenum; ion-plasma carbide coatings; phase, elemental composition; hardness; wear resistance.

Table 1. Fig. 5. Ref.: 6 titles.

**Введение.** Из литературы известно, что современные подходы для увеличения износостойкости твердосплавного дереворежущего инструмента на основе карбида вольфрама состоят в применении слоистой архитектуры плазменных покрытий химически стойких нитрида хрома или титана. Для обеспечения хорошей адгезии покрытия к инструменту формируется подслоя из металлического хрома или титана. В качестве верхнего слоя исследуются возможности применения оксида хрома, алмазоподобного углерода или других типов антифрикционных слоев, обеспечивающих низкий коэффициент сухого трения [1—4]. Также исследуются другие виды более твердых керамических покрытий на основе боридов вольфрама, карбида бора [1], или аморфные слои углерода в WC и иные с хорошими фрикционными свойствами при сухом трении [3]. Создание таких композиционных или слоистых покрытий требует последовательного или одновременного применения нескольких типов вакуумно-плазменных технологий, в сочетании с несколькими типами катодов или многоэлементных катодов, что значительно увеличивает стоимость применяемого оборудования и, соответственно, создаваемого инструмента с формируемыми покрытиями. В работе [5] для увеличения адгезионной стойкости и износостойкости TiN были созданы слоистые покрытия с подслоями в виде азотированного слоя и слоя Ti в несколько мкм, что позволило уменьшить объемный износ покрытия TiN на стали до 7 раз.

Перспективными покрытиями для увеличения износостойкости твердосплавного дереворежущего инструмента могут быть слоистые высокотвердые карбидные тугоплавкие покрытия, формируемые в одном технологическом цикле ионного воздействия и плазменного осаждения. Так, авторами работы [6] было показано, что при ионном воздействии и плазменном осаждении Nb в среде метана на поверхности твердосплавного инструмента формируются покрытия NbC, имеющие твердость не менее 50 ГПа, а максимальное значение достигает 70 ГПа. Молибден, как и ниобий, обладает высоким химическим сродством к углероду, его карбиды образуют твердые растворы с карбидом вольфрама, поэтому предполагается, что при использовании катодно-дугового источника Mo в режиме ионной бомбардировки и последующего плазменного синтеза в среде метана на поверхности твердого сплава будут образовываться слоистые высокотвердые карбидные покрытия молибдена и вольфрама.

Целью данной работы было исследование фазового состава, твердости покрытий на твердом сплаве, полученных при использовании катодно-дугового источника Mo в зависимости от длительности ионной бомбардировки (1 и 2 минуты) и последующего плазменного синтеза в среде метана. Также исследовались изменения элементного состава и микроструктуры по глубине твердого сплава с формируемыми покрытиями.

**Методика эксперимента.** Твердый сплав, на который наносились покрытия, представлял собой промышленные образцы ножей для фрезерного деревообрабатывающего инструмента. Фазовый состав сплава состоял из карбида WC и связующего Co (3 ат. %), сплав имел среднее значение твердости 17 ГПа.

Формирование покрытий проводилось с помощью катодно-дугового источника Mo как в режиме ионной бомбардировки в течение 1 и 2 минут, при токе горения дуги источника 180 А, так и в режиме осаждения покрытий при давлении метана  $10^{-1}$  Па в течение 5 минут и потенциале смещения 150 В на образце. Исследованные образцы покрытий далее обозначаются в зависимости от времени ионной бомбардировки молибденом: 1 минута — Mo\_1\_мин; 2 минуты — Mo\_2\_мин; параметры плазменного синтеза для образцов одинаковы.

Фазовый состав образцов с покрытиями исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Ultima IV в  $\text{CuK}_\alpha$  излучении при скользющем падении рентгеновских лучей в 5 градусов. Определение концентрации металлов в покрытии проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием прибора LEO 1455 VP. Микротвердость поверхностных слоев измерялась методом Кнуппа и Виккерса на приборе Wilson Instruments 402MVD при нагрузке 0,5...1,5 Н.

Для определения удельного объемного износа твердосплавного инструмента применялась следующая методика. На установке «скрэтч-тестер» алмазный индентор с закруглением 0,5 мм под нагрузкой 20 Н совершал возвратно-поступательное движение по поверхности инструмента длиной 7 мм со скоростью 20 мм / мин в течение 30 минут. Сформированный трек износа на поверхности инструмента измерялся профилометром, и затем по 10 профилограммам из разных мест трека рассчитывался усредненный удельный объемный износ.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** На рисунке 1 представлены дифрактограммы покрытий, осажденных вакуумно-дуговым методом на твердый сплав при использовании катода из молибдена с временем ионной бомбардировки 1 (Mo\_1\_мин) и 2 минуты (Mo\_2\_мин), с режимами осаждения, описанными в методике эксперимента. Из полученных данных следует, что в обоих случаях формируются покрытия, содержащие  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Сравнение дифрактограмм образцов Mo\_1\_мин (см. рисунок 1, а) и Mo\_2\_мин (см. рисунок 1, б) показывает отличие структурного состояния  $\text{Mo}_2\text{C}$  в обоих этих образцах. Для образца Mo\_2\_мин наблюдается увеличение уширения дифракционных пиков  $\text{Mo}_2\text{C}$  и уменьшение их интенсивности, что означает увеличение разупорядочения кристаллитов этого карбида. В фазовом составе образца Mo\_2\_мин присутствует карбид (Mo,W)C, так как соответствующий этому карбиду дифракционный пик находится между положениями

карбидов MoC и WC, имеющих одинаковую структуру. Также в образце Mo\_2\_мин наблюдается формирование сложного карбида  $Co_3W_6C$ .

Представим РЭМ-изображения микроструктуры, а также распределения по глубине содержания элементов поперечного шлифа покрытий Mo\_1\_мин (рисунок 2) и Mo\_2\_мин (рисунок 3).

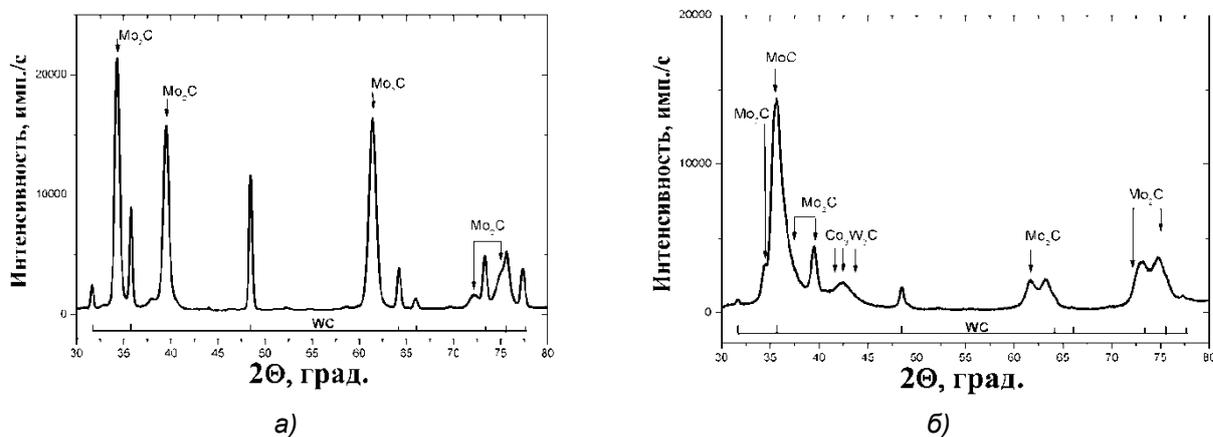


Рисунок 1. — Дифрактограммы образцов твердого сплава с покрытиями Mo\_1\_мин (а) и Mo\_2\_мин (б)

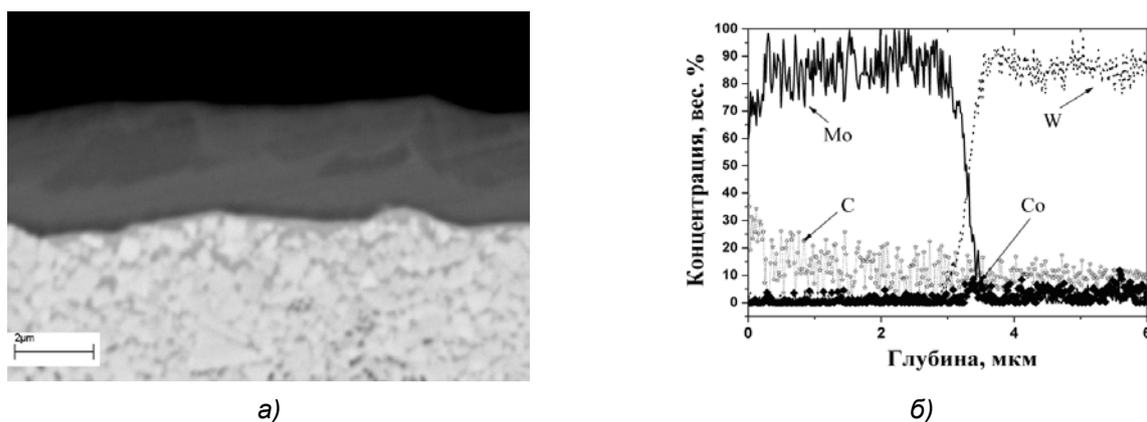


Рисунок 2. — РЭМ-изображение микроструктуры (а) поперечного шлифа покрытия Mo\_1\_мин и распределение по глубине содержания элементов (б)

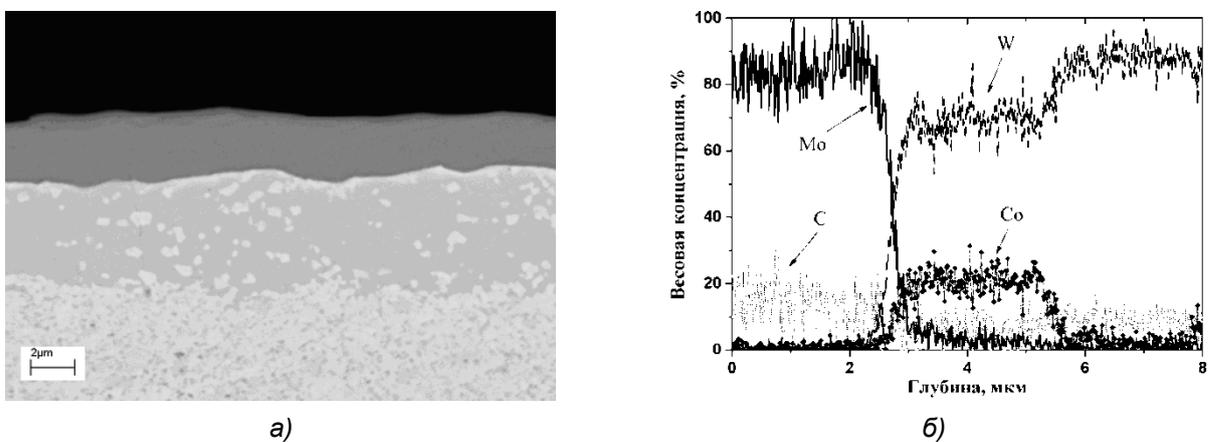


Рисунок 3. — РЭМ-изображение микроструктуры (а) поперечного шлифа покрытия Mo\_2\_мин и распределение по глубине содержания элементов (б)

Из сравнения данных, представленных на рисунках 1—3, следует, что ионная бомбардировка Мо в течение 1 и 2 минут и последующее плазменное осаждение молибдена в атмосфере метана в течение 5 минут создает систему слоистых покрытий. Верхний слой толщиной порядка 3 мкм представляет собой карбид молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$ , под ним расположен слой сложного карбида  $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$ , толщина которого очень мала (0,1...0,2 мкм) в случае ионной бомбардировки в течение 1 минуты. При увеличении времени бомбардировки до 2 минут толщина подслоя  $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$  достигает 3,0...3,5 мкм.

Ионная бомбардировка с использованием дугового источника позволяет нагревать поверхность образцов до температур 1 000...1 300°C. Предполагается, что именно высокая температура нагрева при ионной бомбардировке является основной причиной формирования карбида  $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$ .

Представим результаты изменения твердости образцов твердосплавного инструмента с нанесенными покрытиями в зависимости от режима нанесения, величины нагрузки, метода измерений (таблица 1).

Т а б л и ц а 1. — Твердость покрытий на основе карбида молибдена на твердом сплаве в зависимости от вида покрытия, величины нагрузки, метода измерений (Виккерс, Кнупп)

Образец	Нагрузка, г			
	100 (Виккерс)	100 (Кнупп)	150 (Виккерс)	200 (Виккерс)
	Твердость, ГПа			
Исходный сплав	19 ± 3	19 ± 2	17 ± 2	17 ± 2
Ионная обработка Мо (2 минуты)	34 ± 4	32 ± 2	32 ± 4	27 ± 3
Покрытие Мо_1_мин	54 ± 3	51 ± 3	43 ± 3	41 ± 3
Покрытие Мо_2_мин	58 ± 3	52 ± 3	47 ± 3	46 ± 3

Из полученных результатов по измерению твердости следует, что формирование слоистых покрытий из карбидов молибдена с подслоем из  $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$  позволяет увеличить твердость всего покрытия по отношению к твердому сплаву от 18 до 45...55 ГПа в зависимости от толщины слоистого покрытия.

Рассмотрим профилограммы треков износа и соответствующие им значения удельного объемного износа покрытий (рисунки 4 и 5). Из этих данных следует, что формирование слоистых покрытий из карбидов молибдена с подслоем из  $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$  позволяет уменьшить объемный износ до 20 раз по сравнению с исходным твердым сплавом и до 15 раз по сравнению с известным покрытием TiN. Значительного влияния времени воздействия ионами молибдена на значение удельного объемного износа покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$  не наблюдается. Это связано с тем, что глубина треков износа для этих образцов не превышает 2 мкм, т. е. в этих экспериментах в большей степени измеряется износ покрытия  $\text{Mo}_2\text{C}$ , а не всего слоистого покрытия, например, в случае образца Мо\_2\_мин толщина слоистого покрытия составляет порядка 4...5 мкм.

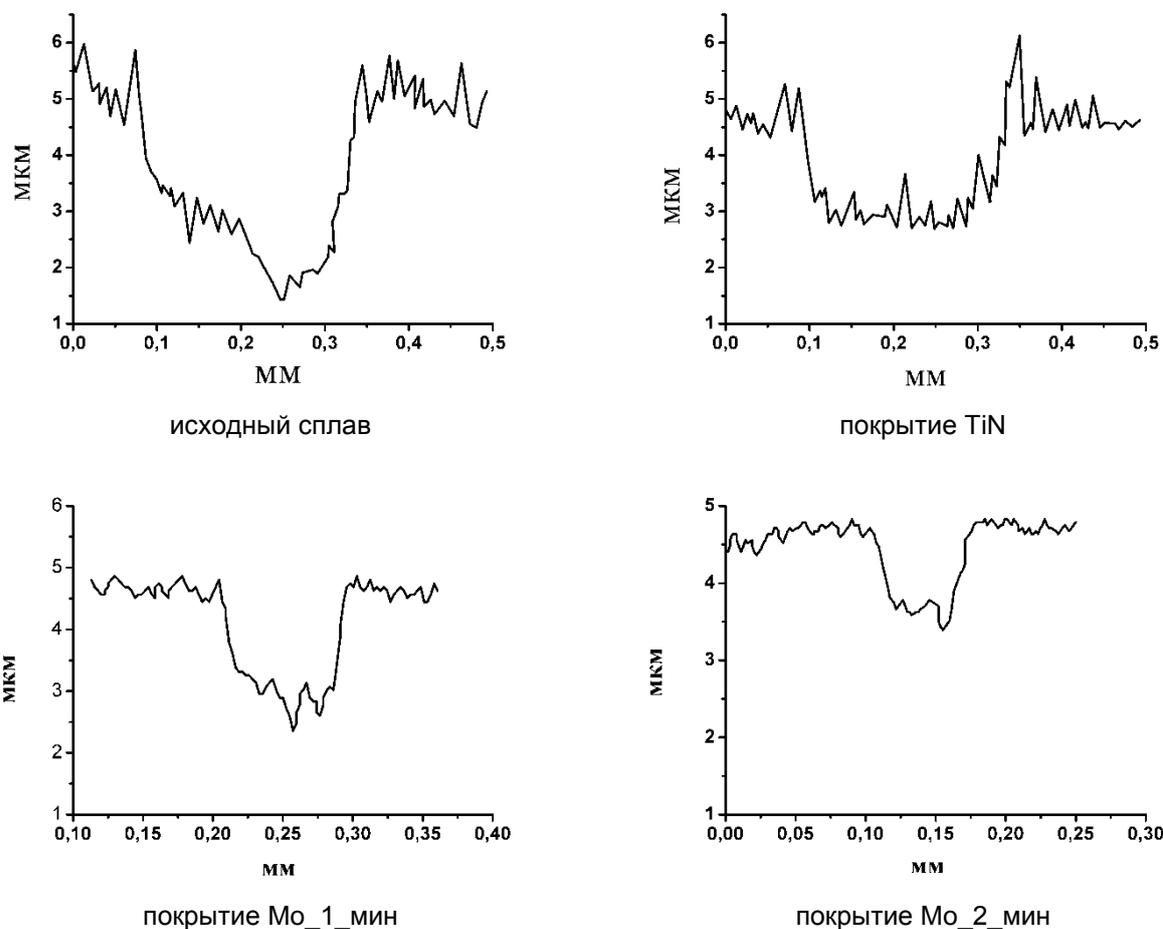


Рисунок 4. — Профилограммы треков износа твердого сплава и покрытий TiN, Mo<sub>1</sub>\_мин и Mo<sub>2</sub>\_мин, сформированных на твердосплавном инструменте

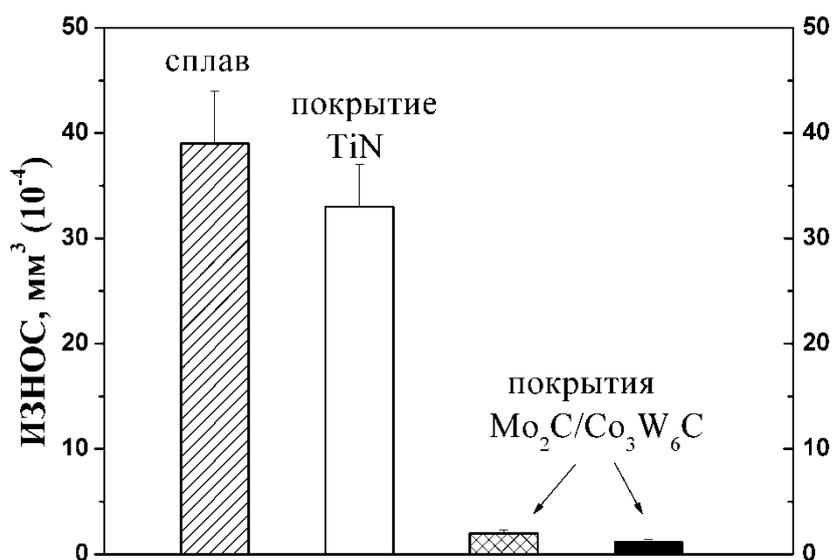


Рисунок 5. — Объемный износ твердого сплава и покрытий TiN, Mo<sub>2</sub>C/Co<sub>3</sub>W<sub>6</sub>C (Mo<sub>1</sub>\_мин, Mo<sub>2</sub>\_мин), сформированных на твердосплавном инструменте, соответствующий их трекам износа

**Заключение.** Вакуумно-дуговое осаждение при использовании катода из молибдена с временем ионной бомбардировки 1 или 2 минуты в среде метана позволяет формировать на твердом сплаве слоистые покрытия из  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$ . Формирование этих слоистых покрытий позволяет увеличить твердость по отношению к исходному сплаву с 18 до 45...55 ГПа в зависимости от толщины слоистого покрытия, а также уменьшить объемный износ при лабораторных испытаниях до 20 раз по сравнению с сплавом и до 15 раз по сравнению с известным покрытием TiN.

#### Список цитируемых источников

1. *Tkadletz, M.* Advanced characterization methods for wear resistant hard coatings: A review on recent progress / M. Tkadletz, N. Schalk, R. Daniel, J. Keckes, C. Czettel, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — V. 285. — P. 31—46.
2. *Gilewicz, A.* CrCN/CrN, Ta-C multilayer coating for applications in wood processing / A. Gilewicz, B. Warcholinski, W. Szymanski, W. Grimm // *Tribology International*. — 2013. — V. 57. — P. 1—7.
3. *Erdemir M., Urgan F., Cakir K.* Hard and low friction nitride and methods for forming the same : Patent № US 7,211,323 B2. — Date of Patent: May 1, 2007.
4. *Eriksson, A. O.* Arc deposition of Ti-Si-C-N thin films from binary and ternary cathodes / A. O. Eriksson, N. Ghafoor, J. Jensen, L.-A. Näslund, M. P. Johansson, J. Sjölen, M. Odén, L. Hultman, J. Rosen // *Surface and Coatings Technology*. — 2011. — V. 213. — P. 145—154.
5. Наноструктурные покрытия и наноматериалы. Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии / Н. А. Азаренков [и др.]. — М. : Либроком, 2013. — 368 с.
6. Структура, состав, твердость ионно-плазменных покрытий на основе NbC на твердом сплаве / А. К. Кулешов [и др.] // *Изв. высш. учеб. заведений. Физика*. — 2018. — Т. 61. — № 8/2. — С. 183—187.

Поступил в редакцию 03.05.2019