

Krzysztof Biesiada¹, Marek Kostecki², Andrzej Olszyna³

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

SUPERTWARDE WARSTWY WĘGLOWE I AZOTKU BORU NA PŁYTKACH NARZĘDZIOWYCH Al_2O_3 -Mo

W pracy zbadano wpływ supertwardych warstw ceramicznych (węglowych i azotku boru), nanoszonych metodą plazmy impulsowej na płytki skrawające wykonane z kompozytów warstwowych NCD (c-BN)/ Al_2O_3 / $Al_2O_3+x\%$ obj.Mo, na właściwości skrawnościowe tak syntetyzowanych płytek narzędziowych. Podłoża kompozytu warstwowego otrzymywano metodą odlewania folii. Maksymalne zagęszczenie spieków (96%), a także maksymalną wytrzymałość na zginanie (819 MPa) oraz współczynnik intensywności naprężeń ($7,75 \text{ MPam}^{1/2}$) uzyskano dla kompozytu warstwowego $Al_2O_3/Al_2O_3+14\%$ obj.Mo. Proces nanoszenia supertwardych warstw prowadzony był jedynie na nakładkach skrawających, wykonanych z tego kompozytu. Skład fazowy nanoszonych powłok badano metodą Ramana. Nanoszone warstwy węglowe identyfikowano jako nanokrystaliczny diament (NCD) zanieczyszczony superdrobnoziarnistym grafitem, zaś warstwy azotku boru jako mieszaninę „grubokrystalicznej” fazy c-BN oraz nanokrystalicznych faz h-BN i E-BN. Przeprowadzono badania grubości powłok, a także ich chropowatości, adhezji do podłoża, współczynnika tarcia oraz twardości. Wyniki badań właściwości skrawnościowych płytek narzędziowych NCD (c-BN)/ $Al_2O_3/Al_2O_3+14\%$ obj.Mo przedstawiono w postaci zużycia V_{Bmax} w funkcji drogi skrawania L stopu aluminium PA16. Badania wskazały, że otrzymane w wyniku nanoszenia metodą plazmy impulsowej PACVD warstwy węglowe oraz azotku boru na płytkach narzędziowych $Al_2O_3/Al_2O_3+14\%$ obj.Mo mają dobre właściwości skrawnościowe przy obróbce stopu aluminium PA16. Dla próbki NCD/ $Al_2O_3/Al_2O_3+14\%$ obj.Mo wzrost trwałości ostrza w porównaniu do płytki niepokrytej wynosi 65%, zaś dla próbki c-BN/ $Al_2O_3/Al_2O_3+14\%$ obj.Mo wynosi on 40%.

Słowa kluczowe: nanokrystaliczny diament, regularny azotek boru, materiały supertwarde

SUPER-HARD CARBON AND BORON NITRIDE LAYERS PRODUCED ON THE Al_2O_3 -Mo CUTTING EDGES

The aim of the study was to examine how the cutting properties of tool blades are affected by super-hard ceramic (carbon and boron nitride) coatings produced by the impulse plasma method (PACVD). The cutting plates were made of layered NCD (c-BN)/ $Al_2O_3/Al_2O_3+x\%$ Mo composites produced by foil casting. The highest density (96%), the greatest bending strength (819 MPa) and the highest stress intensity factor ($7.75 \text{ MPam}^{1/2}$) were obtained with the layered $Al_2O_3/Al_2O_3+14 \text{ vol.}\%$ Mo composite, and, thus, it was only this composite which was used for further experiments with depositing the super-hard coatings. The phase composition of the coatings was examined by Raman spectroscopy. The deposited carbon layers were identified to be nanocrystalline diamond (NCD) contaminated with super-finegrained graphite, whereas the boron nitride layers appeared to be a mixture of the 'coarsegrained' c-BN phase with the nano-crystalline h-BN and E-BN phases. The thickness, roughness, adhesion to the substrate, friction coefficient and hardness of the coatings were examined. The results of examination of the cutting properties of the NCD (c-BN)/ $Al_2O_3/Al_2O_3+14\text{vol.}\%$ Mo tool plates in cutting the PA16 aluminium alloy are presented as the wear V_{Bmax} versus cutting path L . The results evidently show that, when tested in cutting hard aluminium alloys, the carbon and boron nitride coatings deposited on the $Al_2O_3/Al_2O_3+14\text{vol.}\%$ Mo cutting plates by PACVD have good cutting properties. The service life of the coated plates compared to that of uncoated plates increased by 65% with the NCD coatings and by 40% with c-BN coatings.

Key words: nanocrystalline carbon, cubic boron nitride, superhard materials

WPROWADZENIE

Jednym z podstawowych zastosowań ceramiki narzędziowej jest wykonywanie z niej wkładek skrawających. Ze względu na charakter pracy ostrza skrawającego, mechanizmy jego zużywania się oraz na fakt, że finalna jakość obrabianego przedmiotu zależy od materiału, z jakiego wykonane jest ostrze, jakość materiałów narzędziowych musi spełniać odpowiednie wymagania [1]. Jednym z podstawowych wymogów jest duża odporność na zużycie fizyczne i chemiczne, odporność na kruche pękanie oraz duża wytrzymałość na zginanie.

Jednym ze sposobów poprawy właściwości ceramiki narzędziowej jest „uplastycznienie” jej poprzez wprowadzenie do osnowy ceramicznej fazy - składnika podwyższającego właściwości użytkowe kompozytu [2]. Sposobem na wyeliminowanie fizycznego i chemicznego zużywania się ceramiki nietlenkowej czy też kompozytowej w wysokich temperaturach skrawania jest modyfikacja powierzchni ostrza skrawającego. Oryginalnymi i perspektywicznymi materiałami są warstwy ceramiki supertwardej. W ostatnich latach są prowadzone dość in-

^{1,2} mgr inż., ³ prof. dr hab. inż.

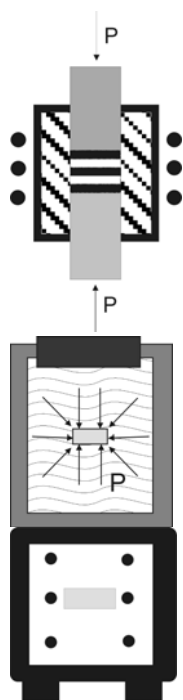
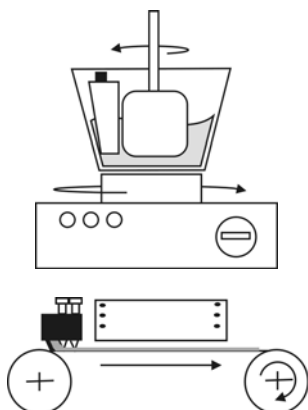
tensywne próby zastosowania między innymi warstw węglowych (nanokrystaliczny diament - NCD i węgiel diamentopodobny - DLC) oraz regularnego azotku boru (c-BN) [3-5].

Praca jest kontynuacją wcześniej podjętych badań [6-8], dotyczących ceramiki narzędziowej. Celem pracy było zbadanie wpływu twardych powłok węglowych oraz azotku boru nanoszonych metodą plazmy impulsowej na podłoża ceramiczne Al₂O₃-Mo na właściwości skrawnościowe tak syntetyzowanych kompozytów.

EKSPERYMENT

Do wykonania kompozytów ceramicznych użyto proszku α -Al₂O₃ AKP-50 firmy Sumitomo Chemical Co. Ltd. oraz proszku Mo MO006020 wytworzonego przez Goodfellow Advanced Materials. Badania przeprowadzono na kompozytach warstwowych (rys. 1) - typu: .../Al₂O₃/Al₂O₃+x%Mo/Al₂O₃/... o następującej zawartości molibdenu w warstwie: x = (10, 20, 30, 40, 50)% wag. = (4, 9, 14, 21, 28)% obj. [6].

Spieki z kompozytów warstwowych wykonano, stosując następującą technikę wytwarzania:



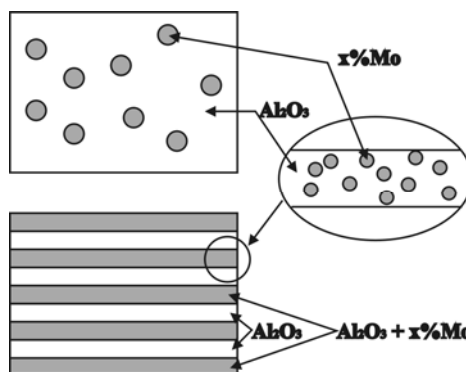
1. Mieszanie mas lejnych - w młynku agatowym RETSCH; skład mas lejnych: proszek (Al₂O₃ lub Al₂O₃+x%Mo) + spoiwo + plastyfikator + rozpuszczalnik + upłynniacz

2. Odlewanie folii, suszenie i wykrawanie - folie odlewano metodą „tape casting” w układzie „doctor - blade” (grubość folii po odlaniu $g = 1$ mm); suszenie folii w temperaturze otoczenia; folie wykrawano wykrojnikami o wymiarach 12x12x6 mm

3. Laminowanie folii - wycięte folie ułożono w pakiety (po 8 warstw Al₂O₃ i po 9 warstw kompozytowych Al₂O₃+x%Mo, przy czym warstwami pierwszą i ostatnią była warstwa kompozytowa) w formie i ogrzano do temperatury $T = 80^{\circ}\text{C}$, a następnie laminowano przez prasowanie jednoosiowe pod ciśnieniem $p = 10$ MPa

4. Dogęszczanie izostaticzne laminatów w autoklawie ciśnieniowym AUTOCLAVE ENG ERS INSTRUMENT, $p = 120$ MPa

5. Spiekanie - w piecu LENTON-THERMAL w temperaturze $T = 1700^{\circ}\text{C}$, w czasie $t = 1$ h, w atmosferze N₂



Rys. 1. Model kompozytu warstwowego .../Al₂O₃/Al₂O₃+x%Mo/Al₂O₃/...

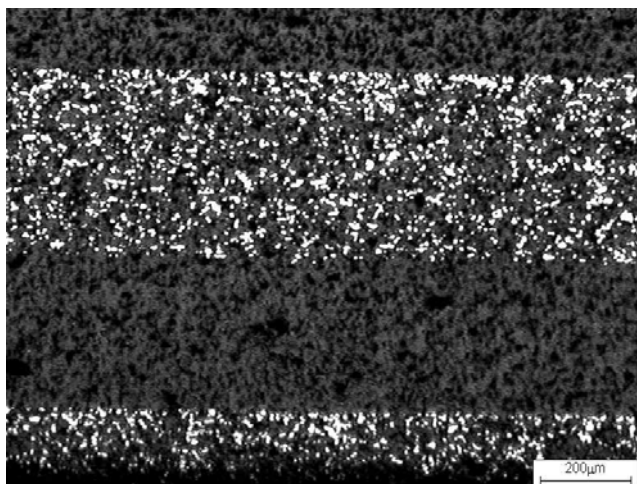
Fig. 1. Model of the layered .../Al₂O₃/Al₂O₃+x%Mo/Al₂O₃/... composite

Uzyskane wyniki gęstości względnej d_w i porowatości P_c (metoda Archimedes), modułu Younga E (metoda ultradźwiękowa), wytrzymałości na zginanie σ_g (metoda zginania trójpunktowego belek), współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} (metoda zginania trójpunktowego belek z karbem) przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Wybrane właściwości kompozytów warstwowych
TABLE 1. Selected properties of the layered composites

Materiał	d_w %	P_c	E GPa	σ_g MPa	K_{Ic} MPam ^{1/2}
Al ₂ O ₃	99	1	400	380	3,5
Al ₂ O ₃ +4%obj.Mo	94	6	336±14	418±76	4,73±0,39
Al ₂ O ₃ +9%obj.Mo	90	10	313±4	586±74	5,99±0,67
Al₂O₃+14%obj.Mo	96	4	297±4	819±28	7,75±0,56
Al ₂ O ₃ +21%obj.Mo	96	4	287±8	559±54	6,48±0,86
Al ₂ O ₃ +28%obj.Mo	97	3	276±7	346±26	6,02±0,73

Ze względu na kryterium maksymalnego zagęszczenia spieków narzędziowych, maksymalną wytrzymałość na zginanie oraz max. współczynnik intensywności naprężeń proces nanoszenia supertwardych warstw prowadzony był jedynie na nakładkach skrawających wykonanych z kompozytu warstwowego Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.Mo. Przykładową strukturę kompozytu warstwowego Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.Mo przedstawiono na rysunku 2.

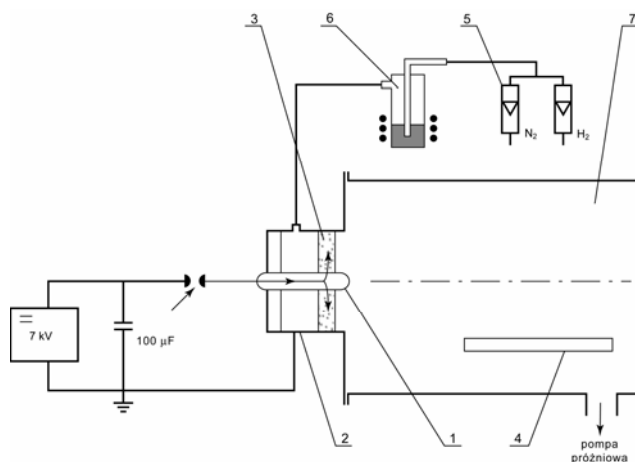


Rys. 2. Struktura kompozytu warstwowego Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.Mo
Fig. 2. Structure of a layered Al₂O₃/Al₂O₃+14vol.%Mo composite

TABELA 2. Parametry procesu nanoszenia warstw na nakładki skrawające metodą PACVD
TABLE 2. Parameters of the PACVD deposition process of the coatings on cutting tool plates

Parametry procesu	Warstwa węglowa	Warstwa azotku boru
Elektroda wewnętrzna	Grafit	Tantal
Gaz nośny	H ₂	N ₂
Źródło boru lub węgla	CH ₄	BH ₃ · NH ₃
Ciśnienie, Pa	10	30
Energia wydzielona w impulsie, J	1250	900
Częstotliwość impulsów, Hz	0,1	0,1
Temperatura podłoża, K	500	500
Grubość warstwy, μm	1,1	1,0

Do wytworzenia warstw wykorzystano metodę plazmy impulsowej z wykorzystaniem generatora koaksjalnego (PACVD) [7]. Schemat aparatury oraz parametry procesu nanoszenia warstw przedstawiono na rysunku 3 oraz w tabeli 2.



Rys. 3. Schemat aparatury do nanoszenia warstw metodą plazmy impulsowej (PACVD): 1 - wewnętrzna elektroda, 2 - zewnętrzna chłodzona wodą elektroda, 3 - dysk plazmy, 4 - podłoże, 5 - rotametry, 6 - źródło B - boru lub C - węgla, 7 - komora próżniowa

Fig. 3. Schematic representation of the apparatus for depositing coatings by the impulse plasma method (PACVD): 1 - internal electrode, 2 - water cooled external electrode, 3 - plasma disc, 4 - substrate, 5 - rotameters, 6 - source of boron (B) or carbon (C), 7 - vacuum chamber

Badania powłok obejmowały w pierwszym rzędzie identyfikację składu fazowego nanoszonych warstw metodą spektroskopii Ramana. Badano również takie właściwości fizyczne powłok, jak: nanotwardość (metoda Vickersa) oraz adhezję i współczynnik tarcia (metoda scraach-test). Pomiar chropowatości powierzchni podłoża ceramicznego przed i po procesie nanoszenia warstw węglowych wykonano z użyciem testera chropowatości Hommel Tester T-1000. Obserwacje mikrostruktury powłok węglowych przeprowadzono z użyciem mikroskopu skaningowego (SEM) LEO-1530.

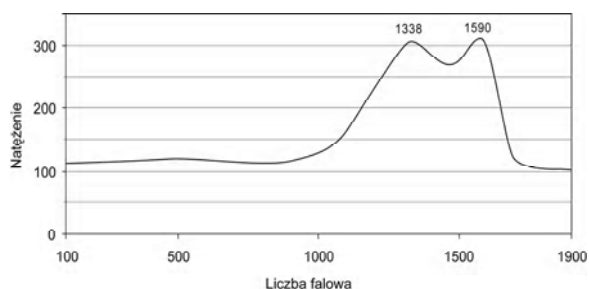
Przeprowadzono również badania skrawności ostrzy kompozytu warstwowego Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.Mo/warstwa węglowa (warstwa azotku boru). Ustalono, że reprezentatywną miarą zużycia ostrza będzie szerokość VB (szerokość wytarcia na powierzchni przyłożenia). Do badań eksperymentalnych wytypowano stop aluminium PA16 o twardości 120 HB. Parametry badań skrawnościowych zestawiono w tabeli 3.

TABELA 3. Parametry skrawania
TABLE 3. Parameters of the cutting test

Prędkość skrawania v_c , m/min	23±25,5
Posuw f , mm/obr	0,3
Głębokość skrawania a_p , mm	0,4
Chłodzenie	Brak

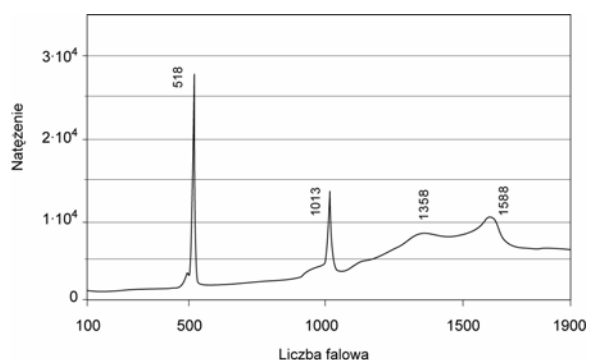
WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań wybranych właściwości fizycznych kompozytów warstwowych Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.Mo zestawiono w tabeli 1. Wyniki badań składu fazowego nanoszonych powłok węglowych przeprowadzone metodą spektroskopii Ramana przedstawiono na rysunkach 4 i 5.



Rys. 4. Widmo Ramana warstwy węglowej

Fig. 4. Raman spectrum obtained on the surface of a carbon coating



Rys. 5. Widmo Ramana warstwy azotku boru

Fig. 5. Raman spectrum obtained on the surface of a boron nitride coating

Na rysunku 4, przedstawiającym widmo Ramana dla powłoki węglowej nanoszonej z atmosfery CH₄, widoczne są dwa piki o liczbie falowej 1338 i 1590 cm⁻¹. Piki te można identyfikować jako te pochodzące od nanokrystalicznego diamentu (NCD) zanieczyszczonego grafitem [3]. Natomiast skład fazowy powłoki azotku boru (rys. 5) można identyfikować jako mieszaninę „grubokrystalicznej” fazy c-BN (1013 cm⁻¹) oraz nanokrystalicznych faz h-BN (1358 cm⁻¹) i E-BN (1588 cm⁻¹) [7].

Wyniki badań chropowatości, adhezji, współczynnika tarcia oraz twardości powłok węglowych NCD oraz azotku boru c-BN zestawiono w tabeli 4.

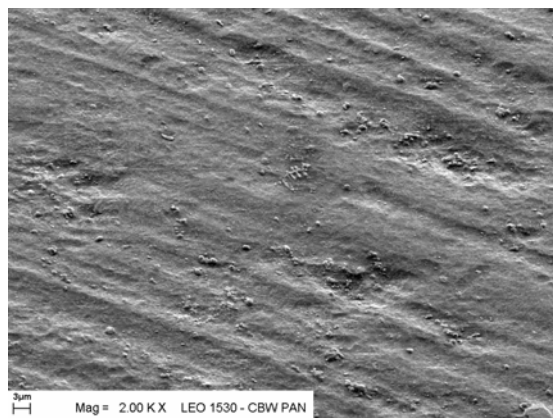
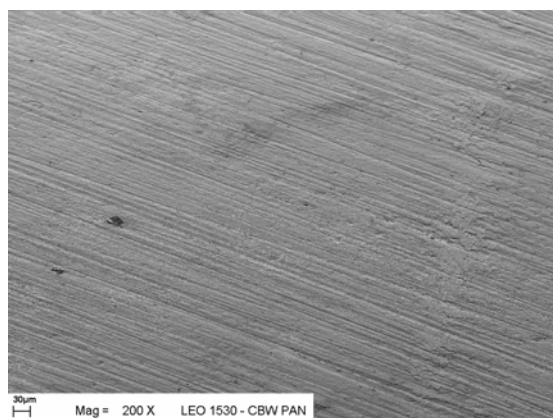
TABELA 4. Wybrane właściwości powłok NCD i c-BN nanoszonych metodą plazmy impulsowej

TABLE 4. Selected properties of the NCD and c-BN coatings produced by the impulse plasma method

	Grubość μm	Chropowatość μm R _a /R _z /R _t	Adhezja N	Współczynnik tarcia (scrach-test)	Twardość HV GPa
Podłoże		0,28/1,80/1,30		0,77	11,1
Warstwa NCD	1,1	0,34/2,44/3,01	110	0,10	20,3

c-BN	1,0	0,30/2,15/2,80	99	0,07	15,1
------	-----	----------------	----	------	------

Typowe obrazy powierzchni warstw węglowych oraz azotku boru uzyskane z użyciem mikroskopu skaningowego zestawiono na rysunkach 6 i 7.

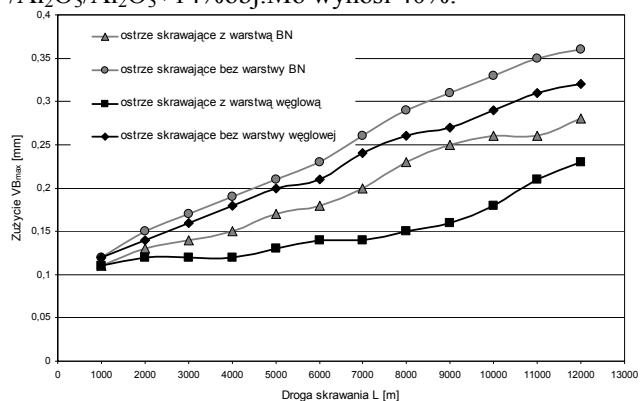
Rys. 6. Obraz powierzchni warstw NCD/ Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.MoFig. 6. Typical morphology of the surface of a NCD/Al₂O₃/Al₂O₃+14vol.%Mo tool plateRys. 7. Obraz powierzchni warstw c-BN/ Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.MoFig. 7. Typical morphology of the surface of a c-BN/Al₂O₃/Al₂O₃+14vol.%Mo tool plate

Powierzchnie powłok zarówno węglowych, jak i azotku boru są jednorodne i pozbawione zagłębień, pęknięć czy też innych defektów takich jak m.in. pory i mikropęknięcia.

Wyniki badań właściwości skrawnościowych płytek narzędziowych NCD (c-BN)/Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.Mo w postaci zużycia V_{Bmax} w funkcji drogi skrawania L przedstawiono na rysunku 8.

Dla próbek z NCD/Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.Mo, jak i c-BN/Al₂O₃/Al₂O₃+14%obj.Mo zużycie ostrzy pokrytych powłoką węglową jest wyraźnie mniejsze w porównaniu do zużycia ostrzy bez pokrycia. W obu przypadkach w trakcie skrawania powstający narost, typowy dla procesów skrawania stopów aluminium, był znacznie mniejszy niż w przypadku skrawania narożnikami bez pokrycia. Tak więc dla próbki NCD/Al₂O₃/Al₂O₃+

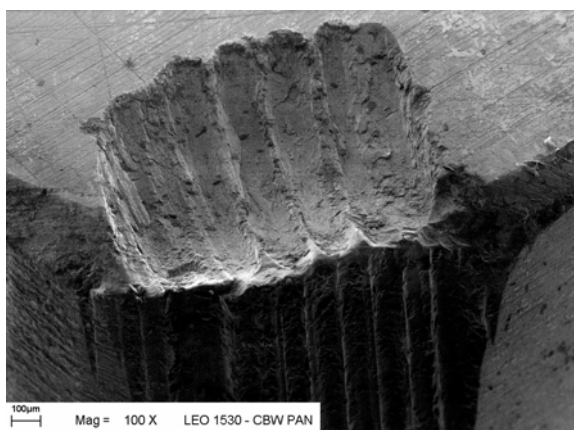
+14%obj.Mo wzrost trwałości ostrza w stosunku do płytki niepokrytej wynosi 65%, zaś dla próbki c-BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\% \text{obj.Mo}$ wynosi 40%.



Rys. 8. Zużycie się ostrzy nakładek skrawających NCD (c-BN)/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\% \text{obj.Mo}$ w funkcji drogi skrawania

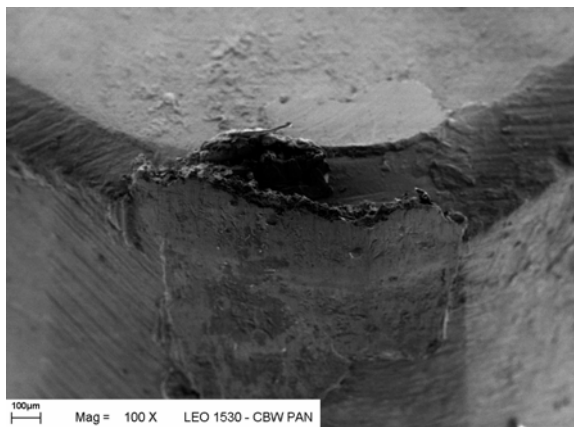
Fig. 8. Wear rate of the NCD (c-BN) / $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\text{vol.}\% \text{Mo}$ cutting tool plates as a function of the cutting path

Obserwacja przy użyciu mikroskopu skaningowego naroży ostrzy skrawających pokrytych i niepokrytych (rys. rys. 9-11) warstwą supertwardą po próbie skrawania przynosi potwierdzenie faktu wzrostu trwałości ostrzy z warstwą węglową.



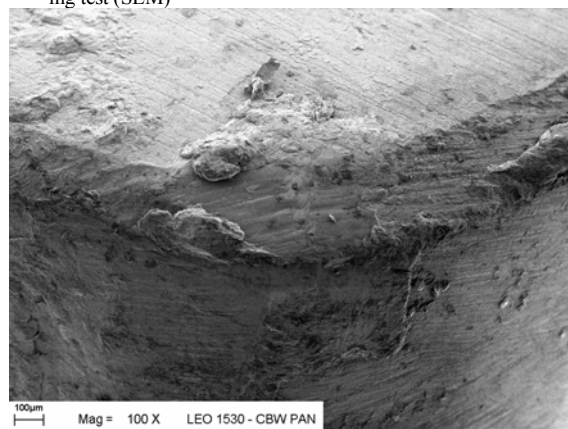
Rys. 9. Naroże próbki $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\% \text{obj.Mo}$ niepokryte warstwą po próbie skrawania (SEM)

Fig. 9. Corner of an uncoated $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\text{vol.}\% \text{Mo}$ sample after a cutting test (SEM)



Rys. 10. Naroże próbki NCD/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\% \text{obj.Mo}$ po próbie skrawności (SEM)

Fig. 10. Corner of a NCD/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\text{vol.}\% \text{Mo}$ sample after a cutting test (SEM)



Rys. 11. Naroże próbki c-BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\% \text{obj.Mo}$ po próbie skrawności (SEM)

Fig. 11. Corner of a c-BN/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\text{vol.}\% \text{Mo}$ sample after a cutting test (SEM)

Zarówno w przypadku próbki z warstwą węglową, jak i azotku boru zużycie ostrza skrawającego pokazuje, że zużycie ostrza jest nieznaczne oraz widoczny jest niewielki narost aluminium.

PODSUMOWANIE

Badania jednoznacznie wskazały, że warstwy węglowe oraz azotku boru na płytkach narzędziowych NCD (c-BN)/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\% \text{obj.Mo}$ otrzymane w wyniku nanoszenia metodą plazmy impulsowej PACVD mają dobre właściwości skrawnościowe przy obróbce twardej stopów aluminium.

Na podstawie wyników spektroskopii Ramana można stwierdzić, że w procesie PACVD otrzymano warstwy będące mieszaniną nanokrystalicznego diamentu, zanieczyszczonego superdrobnoziarnistym grafitem, lub warstwy azotku boru będące mieszaniną grubokrystalicznej fazy c-BN oraz nanokrystalicznych faz h-BN i E-BN.

Osadzenie powłok zarówno węglowych, jak i azotku boru daje poprawę trwałości nakładek skrawających w porównaniu do nakładek wykonanych z ceramiki/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+14\% \text{obj.Mo}$. Większą odporność na zużycie mają nakładki z powłoką węglową niż azotku boru. Otrzymane wyniki badań zachęcają do dalszych prac nad polepszeniem właściwości skrawnościowych nakładek skrawających z ceramiki narzędziowej ze zmodyfikowaną warstwą wierzchnią.

Praca była finansowana z grantu KBN nr 7 T08C 03921.

LITERATURA

- [1] Olszyna A., Ceramika supertwarda, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2001.
- [2] Wysiecki M., Nowoczesne materiały narzędziowe, WNT, Warszawa 1997.
- [3] Mitura S., Mitura A., Niedzielski P., Couvrayt P., Nanocrystalline diamond coatings. *Chaos Solitons & Fractals* 1999, 10, 2165-2176.
- [4] Robertson J., Diamond-like amorphous carbon, *Mat. Sci. & Eng.* 2002, 37, 129-181.
- [5] Sholzenko A.A., Bozko S.A, Sokolov A.N., Cubic Boron Nitride Synthesis, Sintering and Properties, Wyd. Naukowa Dumka, Kiev 1993.
- [6] Matysiak H., Kompozyty Al₂O₃ o podwyższonej odporności na pękanie, Rozprawa doktorska, Warszawa 2003.
- [7] Olszyna A., E-BN, otrzymywanie i właściwości, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 1996.
- [8] Szafran M., Bobryk E., Kukla D., Olszyna A., Si₃N₄-Al₂O₃ composites intended for the edges of cutting tools, *Ceramics International* 2000, 26, 579-782.

Recenzent
Jan Sieniawski