

# Properties of selected materials with non-stoichiometric compounds used for wear-resistant coatings

## Właściwości wybranych materiałów o składzie niestechiometrycznym stosowanych na powłoki przeciwzużyciowe

MACIEJ JAN KUPCZYK\*

DOI: <https://doi.org/10.17814/mechanik.2019.11.104>

The article analyzes the influence of fill ratio of interstitial positions by nitrogen or carbon on technological and functional properties of transition metals of groups from IVb to VIb. In addition to literature data, the results of own comparative studies on the durability of cutting edges coated with transition metal nitrides with stoichiometric and non-stoichiometric composition are presented.

**KEYWORDS:** wear-resistant coatings, cutting edges, homogeneous range

W artykule analizowano wpływ stopnia obsadzenia pozycji międzywęzłowych przez azot lub węgiel na właściwości technologiczne i eksploatacyjne azotków i węglików metali przejściowych grup od IVb do VIb. Oprócz danych literaturowych przedstawiono wyniki własnych badań porównawczych dotyczących trwałości ostrzy skrawających, powleczonych azotkami metali przejściowych o składzie stechiometrycznym i niestechiometrycznym.

**SŁOWA KLUCZOWE:** powłoki przeciwzużyciowe, ostrza skrawające, obszary homogeniczności

### Wprowadzenie

Azotki i węgliki metali przejściowych, tworzące trudno topliwe związki o znacznej twardości, wzbudzają zainteresowanie ze względu na możliwość ich zastosowania na powłoki przeciwzużyciowe osadzone na ostrzach skrawających [1–8, 10–14]. Dzięki swoim właściwościom mechanicznym azotki i węgliki metali przejściowych z grup od IVb do VIb dobrze przenoszą naprężenia ściskające, lecz charakteryzują się dużą wrażliwością na naprężenia zginające i skręcające (tabl. I). Przede wszystkim jednak odznaczają się wysoką twardością,

TABLE I. Mechanical properties of transition metal nitrides and carbides from groups IVb–VIb [3, 6, 9, 12]

TABLICA I. Właściwości mechaniczne azotków i węglików metali przejściowych z grup IVb–VIb [3, 6, 9, 12]

Węgliki	$R_m$ [MPa]	$R_c$ [MPa]	$R_g$ [MPa]	Azotki	$R_m$ [MPa]	$R_c$ [MPa]	$R_g$ [MPa]
TiC	65	1380	15	TiN	–	1298	240
ZrC	76	834	75,1	ZrN	–	1000	–
HfC	–	–	–	HfN	–	–	–
VC	–	620	70	VN	–	–	–
NbC	67	2423	–	NbN	15,3	–	–
TaC	–	–	–	TaN	–	–	–
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	50	1048	–	CrN	–	–	–
MoC	–	–	–	MoN	–	–	–
WC	350	3600	350	WN	–	–	–

$R_m$  – wytrzymałość na rozciąganie  
 $R_c$  – wytrzymałość na ściskanie  
 $R_g$  – wytrzymałość na zginanie

która istotnie wpływa na ich dużą odporność na zużycie ściernie.

Dzięki wiązaniom metaliczno-kowalencyjnym te związki w większości przypadków łączą w sobie wysoką twardość z odpornością na kruche pękanie – znacznie większą w porównaniu ze związkami o wiązaniach kowalencyjnych, a zwłaszcza jonowych.

W tabl. II i III przedstawiono dane dotyczące właściwości fizycznych wybranych azotków i węglików metali przejściowych. Warto jednak podkreślić, że te związki w zależności od stopnia obsadzenia pozycji międzywęzłowych przez azot lub węgiel dla danej stechiometrii mogą się charakteryzować innymi właściwościami niż związki o składzie stechiometrycznym [5, 6, 9]. Dalej przedstawiono rozważania dotyczące tego zagadnienia.

TABLE II. Selected properties of transition metal carbides from groups IVb–VIb [3, 6, 9, 12, 13]

TABLICA II. Wybrane właściwości węglików metali przejściowych z grup IVb–VIb [3, 6, 9, 12, 13]

Pierwiastek	Grupa przejściowa	Związek	Twardość HV [GPa]	Moduł Younga [GPa]	Współczynnik Poissona
Ti	IV	TiC	31,7+32	322+460	0,19
Zr	IV	ZrC	25,6+29,5	355+380	0,19
Hf	IV	HfC	27+28,3	350+461	0,18
V	V	VC	20,1+27,6	430+434	–
		V <sub>2</sub> C	28	–	–
Nb	V	NbC	19,5+27	276+345	0,22
		Nb <sub>2</sub> C	19,2+23,2	–	–
Ta	V	TaC	17,4	440	–
		Ta <sub>2</sub> C	17,2	291	0,24
Cr	VI	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	12,7+20	380+400	–
		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	18,8+22	350+380	–
Mo	VI	MoC	15	–	–
		Mo <sub>2</sub> C	17,6	544	–
W	VI	WC	23+23,5	700+710	0,19
		W <sub>2</sub> C	20+29,4	428	–

TABLE III. Selected properties of transition metal nitrides from groups IVb–VIb [3, 6, 9, 12, 13]

TABLICA III. Wybrane właściwości azotków metali przejściowych z grup IVb–VIb [3, 6, 9, 12, 13]

Pierwiastek	Grupa przejściowa	Związek	Twardość HV [GPa]	Moduł Younga [GPa]	Współczynnik Poissona
Ti	IV	TiN	21+28	256+590	0,25
Zr	IV	ZrN	16+20	400	0,24
Hf	IV	HfN	15+20	333+480	0,28
V	V	VN	15,6	–	0,25
		NbN	14,6	493	0,26
Nb	V	Nb <sub>2</sub> N	17,2+21,2	–	–
		TaN	13+32,4	576	0,25
Ta	V	Ta <sub>2</sub> N	12,2+30	–	–
		CrN	10,9+21	310	0,26
Cr	VI	Cr <sub>2</sub> N	15,4+25	314	–
		Mo <sub>2</sub> N	6,3	–	–
Mo	VI	Mo <sub>2</sub> N	6,3	–	–
W	VI	W <sub>2</sub> N	–	–	–

\* Prof. dr hab. inż. Maciej Jan Kupczyk, maciej.kupczyk@put.poznan.pl, <https://orcid.org/0000-0001-7656-0643> – Instytut Technologii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej, Poznań, Polska

## Obszary homogeniczności azotków i węglików metali przejściowych

Niemal wszystkie metale przejściowe mają jeden z czterech typów struktury krystalicznej: regularną – płasko lub przestrzennie centrowaną, heksagonalną albo heksagonalną ściśle upakowaną. Reakcje metali przejściowych z grup IVb–VIb z wolnym azotem lub węglem, zachodzące już poniżej temperatury topnienia metalu, prowadzą do powstania azotków lub węglików. W trakcie tworzenia się tych związków atomy węgla lub azotu zajmują tzw. pozycje międzywęzłowe [5, 6, 9]. Na rys. 1 przedstawiono cztery podstawowe typy struktur metali przejściowych z zaznaczeniem pozycji dostępnych do umiejscowienia się w nich azotu lub węgla (punkty zaczernione). Związki, w których azot obsadza właśnie te pozycje, są nazywane azotkami międzywęzłowymi. Powstają wtedy, gdy stosunek promieni atomowych azotu do metali przejściowych jest mniejszy niż 0,59. Ta reguła jest nazywana warunkiem Hägga [9]:

$$\frac{R_N}{R_{Me}} < 0,59$$

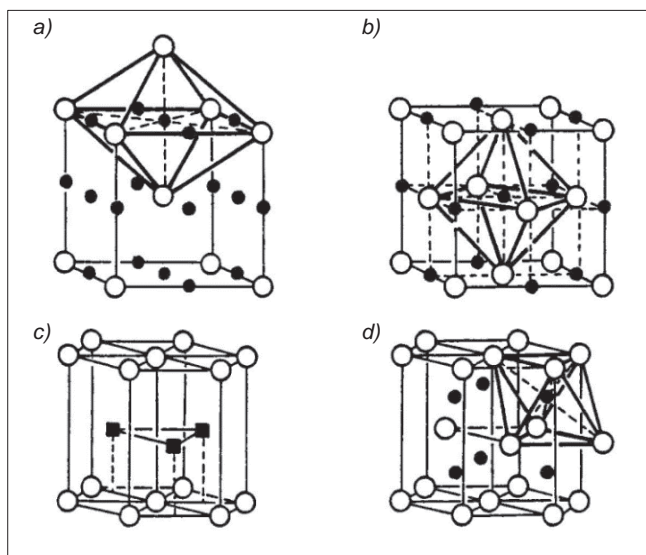


Fig. 1. Crystal structures of transition metals: a) regular space-centered, b) regular wall-centered, c) hexagonal, d) compact hexagonal [5, 6, 9]  
Rys. 1. Struktury krystaliczne metali przejściowych: a) regularna przestrzennie centrowana, b) regularna ściennie centrowana, c) heksagonalna, d) heksagonalna zwarta [5, 6, 9]

Związek międzywęzłowy powstały w ten sposób może mieć inną strukturę niż metal wyjściowy, przy czym jest to jeden z typów struktury podanych na rys. 1. Pozycje dostępne dla azotu lub węgla mogą być obsadzone w całości lub części. Znanych jest kilka rodzajów azotków lub węglików międzywęzłowych. Jeżeli azot lub węgiel zajmuje wszystkie miejsca międzywęzłowe, to azotek ma skład MN, a węgiel MC. W przypadku obsadzenia połowy miejsc międzywęzłowych powstaje  $M_2N$  lub  $M_2C$ , a w przypadku obsadzenia jednej trzeciej miejsc –  $M_3N$  lub  $M_3C$  [6, 9].

Niemal wszystkie azotki międzywęzłowe wykazują obszar homogeniczności, co oznacza, że związek zachowuje swoją strukturę krystaliczną – mimo zmian składu pierwiastkowego – w określonym zakresie [3, 6, 9, 12]. W tabl. IV przedstawiono dane liczbowe dotyczące zakresu homogeniczności monoazotków i monowęglików metali przejściowych, wyrażone procentowym udziałem atomów N lub C oraz względem masy. W tabl. V przedsta-

wiono natomiast dane dotyczące zakresu homogeniczności niewymienionych w tabl. IV azotków i węglików metali przejściowych.

Na rys. 2 zaprezentowano obszary homogeniczności węglików metali przejściowych wyrażone procentowym udziałem atomów C, a na rys. 3 – obszary homogeniczności azotków metali przejściowych wyrażone procentowym udziałem atomów N.

Wskazane braki w obsadzeniu miejsc międzywęzłowych świadczą o niedoborze azotu lub węgla w stosunku do związków o składzie stechiometrycznym. W tych związkach nie są bowiem obsadzone wszystkie dozwolone dla danej stechiometrii pozycje międzywęzłowe.

TABLE IV. Areas of homogeneity of transition metal monocarbides and mononitrides from groups IVb–VIb [3, 6, 9, 12]

TABLICA IV. Obszary homogeniczności monowęglików i monoazotków metali przejściowych z grup IVb–VIb [3, 6, 9, 12]

Węgiel	Obszary homogeniczności		Azotek	Obszary homogeniczności	
	% atomów N	% masy		% atomów C	% masy
TiC	32÷48,8	11÷20	TiN	29÷52	14,9÷22,6
ZrC	37,5÷49,4	6,6÷11,6	ZrN	35÷50	7,6÷13,3
HfC	37,5÷49,5	3,8÷6,3	HfN	42÷52	5,4÷7,85
VC	41÷47	14,7÷17	VN	42÷50	16÷21,6
NbC	30÷49	8,6÷11,5	NbN	47÷49	13,1÷13,3
TaC	36÷49	3,1÷3,2	TaN	50	5,8÷6,5
–	–	–	CrN	50	11,8
MoC	39÷41	7,4÷8,6	MoN	50	6,4 + 6,7
WC	–	2,54÷3,2	WN	50	–

TABLE V. Areas of homogeneity of transition metal carbides and nitrides from groups IVb–VIb [3, 6, 9, 12]

TABLICA V. Obszary homogeniczności węglików i azotków metali przejściowych z grup IVb–VIb [3, 6, 9, 12]

Węgiel	Obszary homogeniczności	Azotek	Obszary homogeniczności
	% atomów N		% atomów C
Ti <sub>2</sub> C	33	Ti <sub>2</sub> N	33
V <sub>2</sub> C	33	V <sub>2</sub> N	27÷33
Nb <sub>2</sub> C	33	Nb <sub>2</sub> N	28÷33
Ta <sub>2</sub> C	33	Ta <sub>2</sub> N	29÷33
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	–	Cr <sub>2</sub> N	29÷33
Mo <sub>2</sub> C	33	Mo <sub>2</sub> N	29÷34
W <sub>2</sub> C	33	W <sub>2</sub> N	33

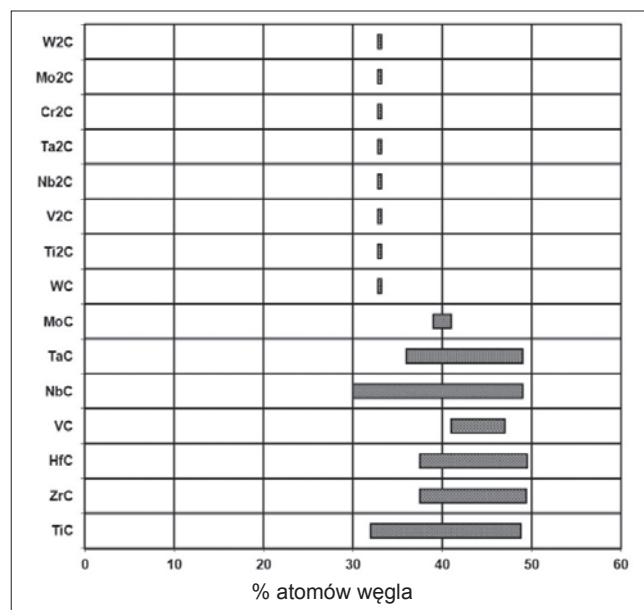


Fig. 2. Areas of homogeneity of transition metal carbides from groups IVb–VIb [3, 6, 9, 12]

Rys. 2. Obszary homogeniczności węglików metali przejściowych z grup IVb–VIb [3, 6, 9, 12]

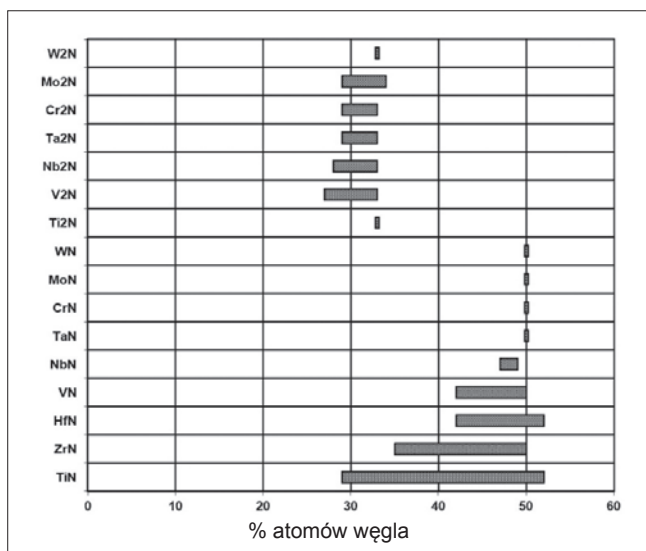


Fig. 3. Areas of homogeneity of transition metal nitrides of groups IVb–Vlb [3, 6, 9, 12]

Rys. 3. Obszary homogeniczności azotków metali przejściowych grup IVb–Vlb [3, 6, 9, 12]

### Wyniki badań porównawczych

Omówiona budowa azotków i węglików metali przejściowych ma ścisły związek z właściwościami fizycznymi związków MeX, co pokazano na przykładzie pomiarów mikrotwardości (rys. 4).

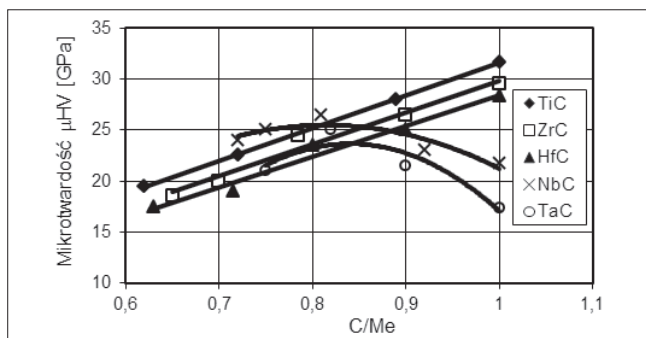


Fig. 4. Change of microhardness of transition metal carbides in the area of homogeneity [3, 5, 6]

Rys. 4. Zmiana mikrotwardości węglików metali przejściowych w obszarze homogeniczności [3, 5, 6]

Badania własne [5, 6] potwierdziły zmianę właściwości, m.in. mikrotwardości azotku tytanu, w zależności od stosunku liczby atomów azotu do tytanu. W badaniach Schillera, Hollecka i własnych [3, 5, 10] wykazano, że spośród azotków metali przejściowych najszybsze zastosowanie do wytwarzania powłok przeciwzużyciowych na ostrzach skrawających mogą mieć zwłaszcza azotki z IV grupy, o składzie zbliżonym do stechiometrycznego, mające największą twardość i tym samym największą odporność na zużycie ściernie.

Należy jednak podkreślić, że istnieją wyjątki od tej zasady. Nie tylko twardość decyduje o właściwościach użytkowych powłok osadzonych na ostrzach skrawających. Jak dowiodły badania własne [5, 6], przy dłutowaniu kół zębatych na te właściwości wpływa w pewnym stopniu charakter obciążenia ostrza podczas obróbki. Spośród narzędzi pracujących w warunkach uderzeniowych większą trwałość wykazywały bardziej ciągliwe i mniej twarde (bardziej odporne na kruche pęknięcie) powłoki na bazie azotku tytanu, charakteryzujące się niedoborem azotu w stosunku do składu stechiometrycznego (tabl. VI). Takie powłoki są

wytwarzane m.in. metodą impulsowo-plazmową, opracowaną w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej [7, 8, 11].

TABLE VI. Selected examples of the use of TiN coatings with a composition close to stoichiometric ( $Ti/N = 1.0/0.98$ ) and significantly different from it ( $Ti/N = 1.0/0.85$ ) with an indication of durability measured by the fold increase average durability compared to uncoated edges [6]

TABLICA VI. Wybrane przykłady zastosowania powłok TiN o składzie zbliżonym do stechiometrycznego ( $Ti/N = 1,0/0,98$ ) i znacznie różniącym się od niego ( $Ti/N = 1,0/0,85$ ) z podaniem trwałości mierzonej krotnością wzrostu średniej trwałości w stosunku do ostrzy niepowleczonych [6]

Narzędzie		Rodzaj powłoki	Barwa powłoki	Obrabiany materiał	Wzrost średniej trwałości
rodzaj	wymiar				
dłutaki modułowe SW7M/HS6-5-2	NNMb 3/20°	TiN <sub>0,85</sub>	srebrna	40H/ /1.7035	2,2
		TiN <sub>0,98</sub>	złota		1,6
	NNMb 2,5/20°	TiN <sub>0,85</sub>	srebrna		2,0
		TiN <sub>0,98</sub>	złota		1,5

### Podsumowanie

Przeprowadzone przez autora badania wskazują, że istnieje konieczność precyzyjnego doboru powłok przeciwzużyciowych osadzonych na ostrzach skrawających, uwzględniającego warunki skrawania. Nie zawsze wystarczającym wymogiem jest zapewnienie składu stechiometrycznego materiału powłoki. Węgliki i azotki metali przejściowych z grupy IVb o składzie stechiometrycznym – mimo że charakteryzują się największą twardością, a więc także dużą odpornością na zużycie ściernie – w warunkach pracy uderzeniowej nie zapewniają największej trwałości. Ważniejsza jest w tym przypadku odporność na kruche pęknięcie [6]. Z drugiej strony, nie zawsze skład stechiometryczny materiału powłoki wiąże się z uzyskaniem najwyższej twardości związku. W przypadku węglików metali przejściowych z grupy Vb najwyższa ich twardość występuje przy obniżonej zawartości węgla (od 75% do 85%) w stosunku do składu stechiometrycznego. Należy więc wnioskować, że w warunkach dominacji zużycia ściernego ostrzy podczas skrawania ciągłego powinny się one charakteryzować największą trwałością.

### LITERATURA

- [1] Burakowski T. „Rozważania o synergizmie w inżynierii powierzchni”. Radom: Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, 2004.
- [2] Dobrzański L.A. „Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo”. Gliwice–Warszawa: WNT, 2002.
- [3] Holleck H. „Binäre und ternäre Carbide- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle”. Berlin–Stuttgart, 1984.
- [4] Khrushhov M., Babichev M. „Abrazivnoe iznashivanie”. Moskwa, 1970.
- [5] Kupczyk M. „Jakość technologiczna i użytkowa ostrzy skrawających z powłokami przeciwzużyciowymi”. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 1997.
- [6] Kupczyk M. „Wytwarzanie i eksploatacja narzędzi skrawających z powłokami przeciwzużyciowymi”. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2009.
- [7] Michalski A. „Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powłok z fazy gazowej”. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2000.
- [8] Olszyna A. „Twardość a kruchość tworzyw ceramicznych”. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004.
- [9] Podsiadło S. „Azotki”. Warszawa: WNT, 1991.
- [10] Schiller S., Hesing U., Beister G., Steinfelder K., Strümpfel J. „Deposition of hard wear-resistant coatings by reactive d.c. plasmatron sputtering”. *Thin Solid Films*. 118 (1984): 255.
- [11] Sokolowska A. „Niekonwencjonalne środki syntezy materiałów”. Warszawa: PWN, 1991.
- [12] Vereshhaka A.S., Tretjakov I.P. „Rezhushhie instrumenty s iznosostojkimi pokrytijami”. Moskwa: Mashinostroenie, 1986.
- [13] Wysiński M. „Nowoczesne materiały narzędziowe”. Warszawa: WNT, 1997.
- [14] Zdunek K. „IPD Plazma impulsowa w inżynierii powierzchni”. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004. ■