

УДК 537.534.2:679.826

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО СПЛАВА ПЕРЕД ОСАЖДЕНИЕМ АЛМАЗНОГО ПОКРЫТИЯ

© 2014 В.Н. Анциферов, Д.С. Вохмянин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Поступила в редакцию 03.06.2014

В статье рассматривается подготовка твердого сплава, с сочетанием нескольких способов воздействия на поверхность. Выявлено, что применение высокоэнергетической обработки в процессе синтеза, позволяет сформировать сплошное покрытие, а так же уменьшить размер алмазных зародышей и повысить чистоту алмазной фазы в пленке.

Ключевые слова: алмазные пленки, высокоэнергетическая обработка, твердый сплав, химическое травление.

ВВЕДЕНИЕ

Осаждение алмазного покрытия с высокой адгезией к твердому сплаву является трудной задачей из-за входящего в его состав кобальта, который является связкой зерен карбида вольфрама. При этом кобальт не образует стабильных карбидов [1] и в процессе осаждения алмазного покрытия растворяет в себе алмаз, превращая его в углерод с образованием на поверхности тонкой пленки графита, которая снижает адгезию алмазного покрытия и увеличивает время зародышеобразования. В связи со свойствами кобальта, для его удаления или уменьшения в поверхностном слое проводится предварительная обработка.

Помимо удаления кобальта с поверхности твердого сплава, не менее важной задачей является создание центров зародышеобразования на поверхности. Для увеличения скорости зарождения и роста алмазного покрытия на поверхности наносят алмазные зародыши [2]. Для этого широко применяют ультразвуковую обработку в алмазной суспензии. Чаще всего алмазные суспензии состоят из алмазных порошков, воды и различных спиртов (изопропиловый, изобутиловый) или вместо спиртов применяют ацетон [3].

Так применение предварительной обработки заключается в создание центров зародышеобразование алмаза и увеличение скорости нуклеации за счет создания дефектов на поверхности и перехода к гомогенному механизму зародышеобразования [4]. Увеличение центров зародышеобразования приводит к увеличению концентрации алмазных зародышей, что ведет к улучшению адгезии пленки к поверхности твердого сплава.

Анциферов Владимир Никитович, академик РАН, доктор технических наук, профессор, директор научного центра порошкового материаловедения. E-mail: director@prt.pstu.ac.ru
Вохмянин Дмитрий Сергеевич, аспирант кафедры материалы технологии и конструирование машин.
E-mail: dima5907@bk.ru

Цель проведенного исследования – подготовка поверхности твердого сплава, с использованием абразивной обработки, химического травления, а так же применение высокоэнергетической бомбардировки поверхности, перед осаждением алмазного покрытия.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовка поверхности твердого сплава состояла из нескольких этапов. С помощью абразивной обработки, создавались плоскопараллельные грани поверхности, и одновременно наносился микрорельеф на участки осаждения алмаза. Химическое травление производилось в кипящей концентрированной азотной кислоте и 15% натриевой щелочи комнатной температуры. Выбор концентрации и температуры растворов производился таким образом, чтобы карбид вольфрама не вступал с ними в химическое взаимодействие.

Обработка образцов после химического травления осуществлялась в алмазной суспензии в течение 30 минут в ультразвуковой ванне «B1510»(BRANSON). Алмазная суспензия состояла из 6% водного раствора поливинилового спирта и алмазного порошка с размером частиц 80 нм, по данным СЭМ.

Синтез алмазного покрытия осуществлялся на установке AX 5200S-ECR (SEKI TECNOTRON), при давлении газа в камере 25 Торр, температуре 750 °C, и концентрации метана 1%, время роста 8 часов. Часть образцов подвергалась высокоэнергетической бомбардировке поверхности (bias enhanced nucleation, BEN) углеродсодержащими ионами в процессе осаждения покрытия. Применение бомбардировки поверхности осуществлялось при напряжении смещения подаваемого на подложку равным 400 В.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры) получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния

света «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Микроструктурный анализ покрытия проводили на аналитическом автоэмиссионном растровом микроскопе ULTRA 55 «Carl Zeiss Group».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение шлифовки позволяет создать на поверхности рельеф, который служит дополнительным центром захвата алмазных зародышей из суспензии и облегчает их внедрение в поверхность. Однако при этом на поверхности остаются частицы абразива и в поверхностном слое присутствует кобальт. Химическая обработка в растворах позволяет удалить частички абразива с поверхности, а так же перевести кобальт из поверхностного слоя в раствор. Так, обработка осуществлялась в 2 стадии. Применение щелочи позволяет связать поверхностный слой кобальта в химически инертное соединение и частично перевести его с поверхности в раствор, при этом происходит пассивация зерен карбида вольфрама. Последующая обработка в кипящей азотной кислоте, переводит оставшийся гидроксид ко-

бальта с поверхности в нитрат кобальта, и производит очистку поверхности.

По данным СЭМ, пленка состоит из частиц, лежащих на поверхности в виде сферических глобул, подобные структуры в работе называют «цветная капуста» [5]. Геометрическая структура глобул в покрытии не изменяется и при применении BEN в процессе синтеза, при этом происходит измельчение алмазных частиц в сформировавшемся покрытии. Каждая глобула состоит из множества многогранников не правильной формы. Размер глобул и их составляющих 1.5 мкм, 150 нм и 2.5 мкм, 250 нм, для BEN обработки и без нее соответственно.

Применение BEN, позволяет создать сплошную пленку на поверхности с максимально плотным расположением глобул друг к другу. Происходит это вследствие дополнительного насыщения поверхности углеродными радикалами, скорость внедрения которых в поверхность выше, чем их преобразование в графитовую структуру. Таким образом, на поверхности создаются дополнительные центры зародышеобразования, которые облегчают рост пленки. При этом зерна растут не хаотично на поверхности, а имеют направленный рост, который

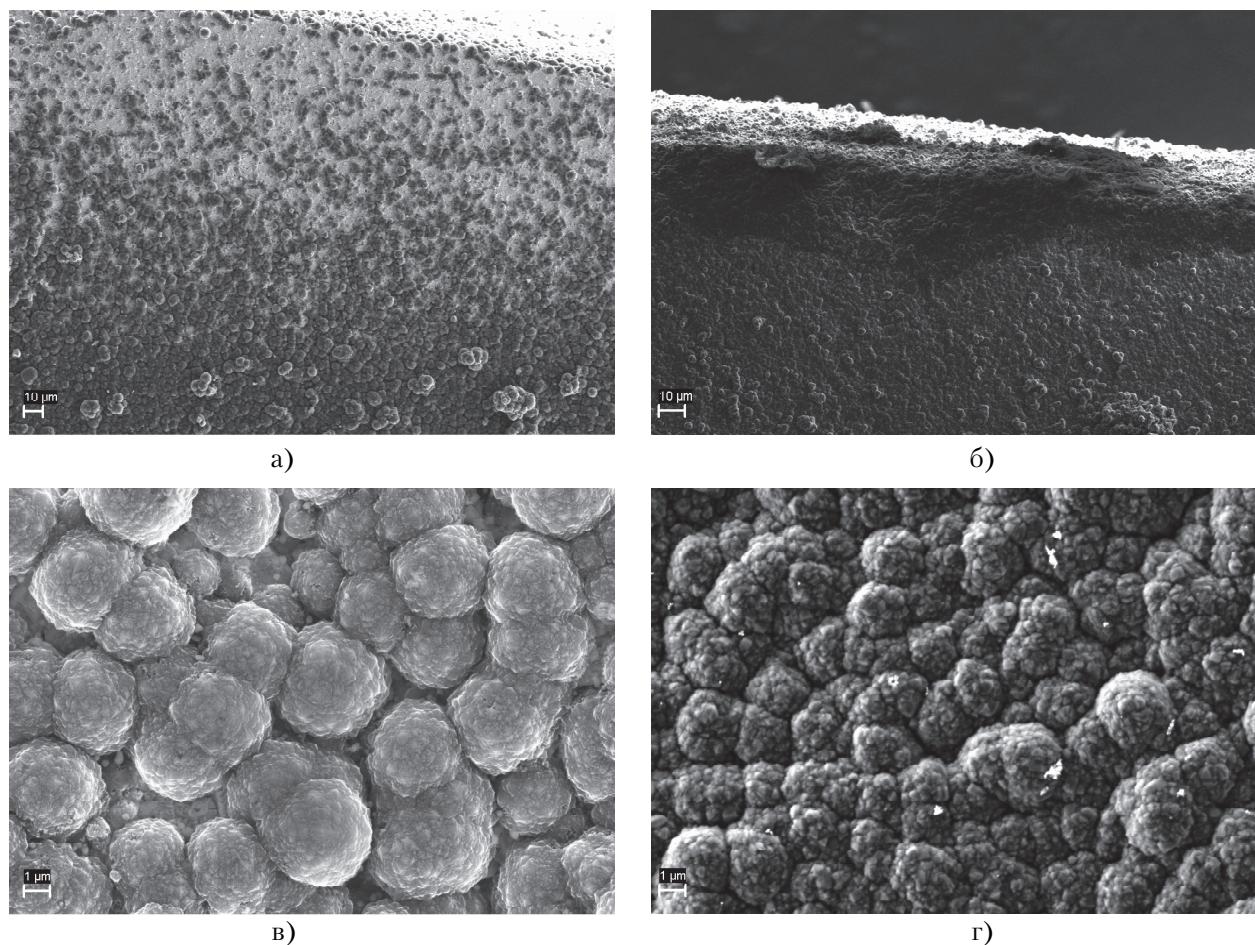


Рис. 1. СЭМ микрофотографии поверхности пленки:
а, в – образец только с химическим травлением, б, г – образец с применением BEN,
при увеличении 360 и 5000 крат

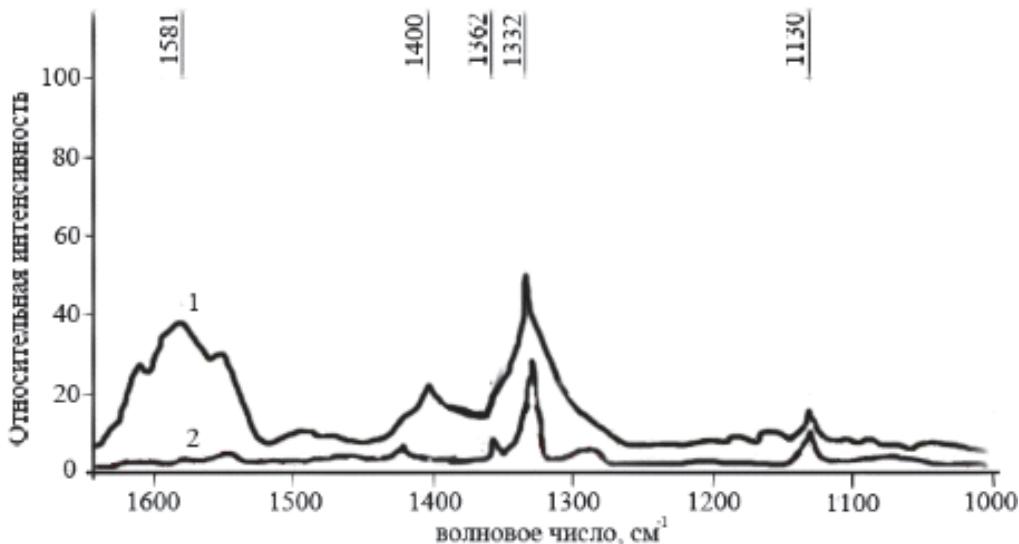


Рис. 2. KR-спектры:
1 – образец только с химическим травлением, 2 – образец с применением BEN

вероятно связан с наложением магнитного поля во время синтеза покрытия.

На рис. 2 приведены KR-спектры полученных алмазных пленок. На спектрах образцов присутствует узкий пик в окрестности 1332 cm^{-1} , который связан с монокристаллическим алмазом, что является подтверждением алмазной фазы пленки. При этом пик имеет меньшую интенсивность на пленке полученной с использованием метода BEN, связано это непосредственно с размером зерен. Малоинтенсивный пик 1362 cm^{-1} на спектре пленки полученной с использованием BEN, свидетельствует о незначительном наличии sp^2 -связанного углерода, который располагается по границам алмазных зерен и является следствием оборванных sp^3 -связей, которые появились из-за прекращения процесса синтеза. На образцах имеются пики малой интенсивности в диапазонах $1100\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ и $1430\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$, по литературным данным [6], они характеризуют нанокристаллические алмазные пленки.

На спектре образца подвергнутому только травлению, присутствует широкий пик 1580 cm^{-1} , называемый G-пик, который говорит о наличие на поверхности упорядоченного графита. Образование графита происходит в локальных участках с повышенным содержанием кобальта, который успевает восстановиться до свободного кобальта при взаимодействии с водородной плазмой, до подачи метана. В первые минуты синтеза на его поверхности образуется графит, что затрудняет дальнейший рост алмаза. При взаимодействии с водородной плазмой после прекращения подачи метана графит вытравливается, и на поверхности появляются участки без покрытия, что видно на рис.1а. При использовании BEN

поверхность принудительно модифицируется углеродными радикалами быстрее чем происходит образование графитовой составляющей на поверхности кобальта.

ВЫВОДЫ

Использование совокупности механической и химической подготовки поверхности твердого сплава не достаточно для создания на нем сплошной алмазной пленки. При контакте с водородной плазмой кобальт из химически связанного состояния восстанавливается до свободного элемента, который графитизирует осаждаемые на поверхность углеводородные соединения, тем самым затрудняя рост алмазной фазы.

Применение высокоэнергетической обработки поверхности позволяет создать однородную сплошную алмазную пленку на поверхности с меньшим размером зерна и с минимальными включениями sp^2 -фазы. Однако требуется дальнейшее изучение воздействия высокоэнергетической обработки на поверхность, в процессе формирования покрытия, что будет рассмотрено при последующих экспериментах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 томах т.1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
- Lijlma S., Aikawa S., Saba K. Early formation of chemical vapor deposition diamond films // Applied Physics Letters. 1990. Vol.57. № 25. P.2646-2648
- Седов В.С. Синтез тонких микро- и нанокристаллических алмазных пленок в СВЧ плазме: автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, 2013.
- Growth, characterization, optical and X-ray absorption

- studies of nano-crystalline diamond films / L.C. Chen, T.Y. Wang, J.R. Yang et al. // Diamond and Related Materials. 2000. Vol. 9. № 3-6. P.877-882
5. Нанокристаллические алмазные CVD-пленки: структура, свойства и перспективы применения / И.И. Выровец, В.И. Грицина, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев и др. // ФИП РСЕ, 2010. Т.8, vol.1 №1. P. 4-19.
6. Prawer S., Nemanich R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond.// Philosophical transaction of the royal society of London. A (2004) 362, P. 2537-2565.

SURFACE PREPARATION SOLID CARBIDE BEFORE TO DEPOSITION OF THE DIAMOND COATING

© 2014 V.N. Antsiferov, D.S. Vohmyanin

Perm National Research Polytechnic University

The paper explains how to prepare solid carbide with combination of several ways of influence on surface. Is revealed that the use high-energy processing in the synthesis process allows forming a continuous coating, as well as reduce the particle size of diamond and improve the purity of the diamond phase to the film.

Key words: diamond films, high-energy processing, tungsten carbide, chemical etching.

Vladimir Antsiferov Nikitovich, Academician of Russian Academy of Sciences, Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of Scientific Center of Powder Materials.

E-mail: director@pm.pstu.ac.ru

Dmitriy Vohmyanin Sergeevich, Graduate Student at the Materials Technology and Construction Machines Department.

E-mail: dima5907@bk.ru