

06

Влияние кобальта на адгезионную прочность поликристаллических алмазных покрытий на твердых сплавах WC—Co

© С.А. Линник, А.В. Гайдайчук, В.В. Охотников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634034 Томск, Россия
e-mail: linniksa@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 24 мая 2017 г.)

С использованием методов растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и рентгеновского микроанализа проведены исследования влияния кобальта на фазовый состав и адгезионную прочность осаждаемых в плазме аномального тлеющего разряда поликристаллических алмазных покрытий на подложках из твердого сплава WC—Co. Установлено, что каталитическая аморфизация углерода происходит только в процессе непосредственного синтеза алмазного покрытия за счет высокого давления паров кобальта над подложкой, а деградация уже синтезированного алмаза под действием кобальта практически отсутствует.

DOI: 10.21883/JTF.2018.02.45410.2356

Введение

В настоящее время покрытия из поликристаллического алмаза, осаждаемые методом газозафазного синтеза (CVD), считаются наиболее перспективными для повышения износостойкости и эксплуатационных характеристик режущего инструмента при обработке углепластиков, графита, алюмокремниевых сплавов, древесины и др. [1,2]. Это связано с рядом уникальных свойств алмазных покрытий, таких как высокая твердость и износостойкость, исключительная теплопроводность и низкий коэффициент трения. Наибольшей износостойкостью при нанесении подобных покрытий обладает инструмент из твердых сплавов на основе карбида вольфрама и кобальта (WC—Co) [3], но на пути его массового применения стоит проблема недостаточной адгезионной прочности покрытия к подложке [4,5]. Отдельные компании (Cemecon, SP3 Diamond Technologies, Mitsubishi и др.) разработали эффективные методики (хранящиеся в режиме ноу-хау) специальной многоступенчатой подготовки подложек перед осаждением алмаза, решающие в основной степени проблему адгезии. В то же время в большом числе научных публикаций суть подготовки твердого сплава перед нанесением алмаза сводится исключительно к удалению поверхностного слоя кобальта [5–7], являющегося катализатором графитизации алмаза [8,9]. Известны работы, где авторы описывают эффект графитизации алмаза под действием кобальта не только в процессе осаждения, но и эффект графитизации уже сформированного алмаза [9,10]. Также есть работы, в которых описывается диффузия кобальта по границам алмазных кристаллитов и его негативное влияние на рост даже верхних слоев алмазного покрытия [10]. В то же время механизмы аморфизации алмаза (на различных стадиях) под действием кобальта практически не рассматриваются в литературе, что указывает на необходимость уточнения и обобщения

экспериментальных данных для правильного понимания физики происходящих процессов.

В настоящей работе проведены исследования влияния кобальта на фазовый состав и адгезионную прочность осаждаемых в плазме аномального тлеющего разряда поликристаллических алмазных покрытий на подложках из твердого сплава WC—Co, а также рассматривается экспериментально подтвержденный механизм образования слоев аморфного углерода под действием кобальта.

Техника эксперимента

Образцы твердого сплава, используемого в качестве подложек для алмазных покрытий, представляли собой полированные диски $\varnothing 20 \times 5$ mm из мелкозернистого сплава H10F (10% Co, размер зерна $\sim 0.9 \mu\text{m}$) производства Sandvik Coromant. Для развития поверхности и удаления оксидного слоя образцы подвергались абразивно-струйной обработке частицами SiC, а затем проводилась их декобальтация в растворе $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$. Для внесения центров зародышеобразования алмаза образцы обрабатывались в ультразвуковой ванне в водной наноалмазной суспензии, после чего очищались в ацетоне.

Осаждение алмазных покрытий проводилось в среде водорода (99.9999%) и метана (99.99%) в плазменном CVD реакторе на основе аномального тлеющего разряда переменного тока. Детально устройство реактора рассматривалось в работах [11,12]. Давление в процессе осаждения контролировалось прецизионным мембранно-емкостным датчиком Pfeiffer vacuum CMR 372, потоки газов — регуляторами массового расхода Bronkhorst EL-FLOW, температура образцов фиксировалась при помощи инфракрасного тепловизора ULIRvision TI170.

Температурный отжиг образцов проводился в вакуумной печи при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, что исключало их окисление и какое-либо загрязнение. Оценка

Таблица 1. Параметры подготовки и обработки образцов твердого сплава H10F

| Подготовка образцов | Абразивная обработка | Декобальтация | | | Засев алмазными зародышами | | |
|---------------------|---------------------------|---|--------------|---|--|---|--------|
| | Частицы SiC (FEPA400) | Реактив | Температура | Время | Реактив | Активатор | Время |
| | | HNO ₃ : H ₂ O -60 : 40 (по массе) | 70 ± 1 °C | 5 min | Наноалмазная (~ 5 nm) суспензия 0.1% (по массе) в H ₂ O | Ультразвук 50 kHz, 50 W | 10 min |
| Осаждение алмаза | Способ активации газа | Мощность | Давление | Состав атмосферы | Температура подложки | Скорость осаждения | |
| | Аномальный тлеющий разряд | 3 ± 0.1 kW | 150 ± 1 Torr | H ₂ CH ₄ -100 : 5 | 600–1200 °C | 0.5–5 μm/h (в зависимости от температуры подложки) | |
| Отжиг | Давление | | Температура | | Время | | |
| | 5 · 10 ⁻⁶ Torr | | 600–1200 °C | | 120 min | | |

адгезионной прочности проводилась по распространенной [13,14] методике, основанной на анализе характера разрушения пленки при уколе алмазным коническим индентором, применяемом для измерения твердости методом Роквелла. В настоящей работе нагрузка на индентор устанавливалась на уровне 590 N (60 kgf).

Растровые изображения поверхности образцов были получены на электронном микроскопе Philips SEM 515. Элементный состав поверхности образцов исследовался рентгеновским микроанализатором EDAX ECON IV. Шероховатость поверхности измерялась посредством атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima NT-MDT. Исследование фазового состава различных сторон алмазных покрытий проводилось методом рамановской спектроскопии на комплексе Centaur I HR, позволяющем получать спектры комбинационного рассеивания на образцах очень малого размера.

Детально параметры подготовки и обработки образцов твердого сплава приведены в табл. 1.

Результаты и обсуждение

Изучение влияния кобальта на фазовый состав и адгезионную прочность осаждаемых алмазных покрытий проводилось в направлении двух механизмов:

- 1) влияние кобальта непосредственно в процессе конденсации углерода, т.е в процессе образования пленки;
- 2) последующее влияние кобальта на уже синтезированную алмазную пленку.

Для исследования первого механизма алмазные пленки осаждались при различных температурах (600–1200 °C) на подвергнутые абразивной обработке образцы твердого сплава, а также на образцы, дополнительно подвергнутые операции декобальтации

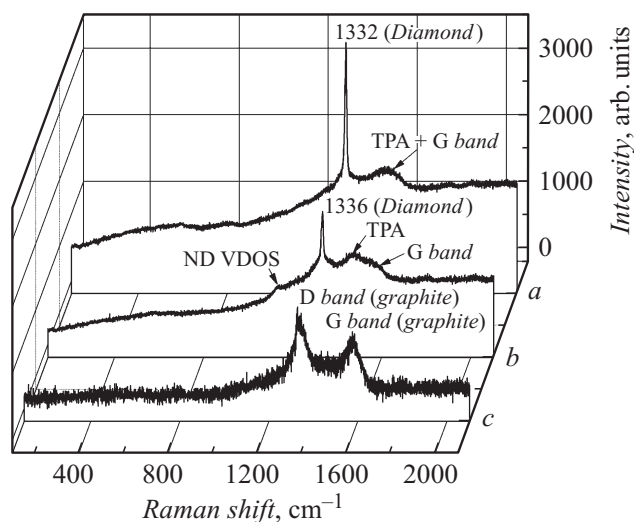


Рис. 1. Рамановские спектры прилегающих к подложке сторон алмазных пленок, осажденных на декобальтированные образцы WC–Co при температурах 700 (a, b) и 1100 °C (c). Образец (b) после осаждения подвергался отжигу в вакууме при температуре 1200 °C.

поверхности (табл. 1). После осаждения толщин, при которых происходила частичная деляминация покрытий (5–25 μm) от подложек при охлаждении, методом рамановской спектроскопии анализировался фазовый состав прилегающей к подложке стороны алмазного покрытия.

На рис. 1, а приведен рамановский спектр нижней части пленки, осажденной при температуре 700 °C на образец, подвергнутый декобальтации. Данный спектр содержит интенсивную узкую линию алмаза 1332 см⁻¹ и следы неалмазного углерода в форме графита (полоса G —

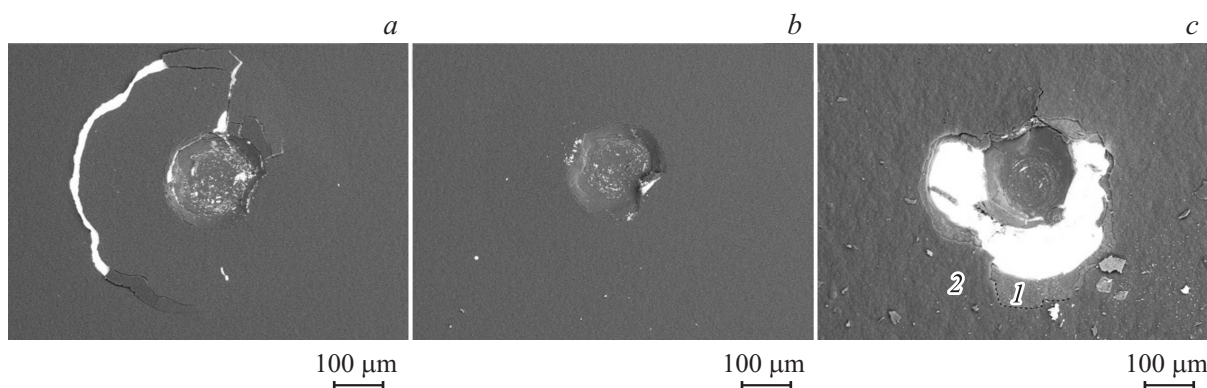


Рис. 2. РЭМ микрофотографии отпечатков алмазного конического индентора на образцах твердого сплава с алмазными покрытиями, осажденными при температуре 700°C без предварительной декобальтации (*a*) и после декобальтации (*b*) и при температуре 1100°C после декобальтации (*c*). Область 1 (*c*) — слой аморфного углерода, область 2 (*c*) — алмазная пленка.

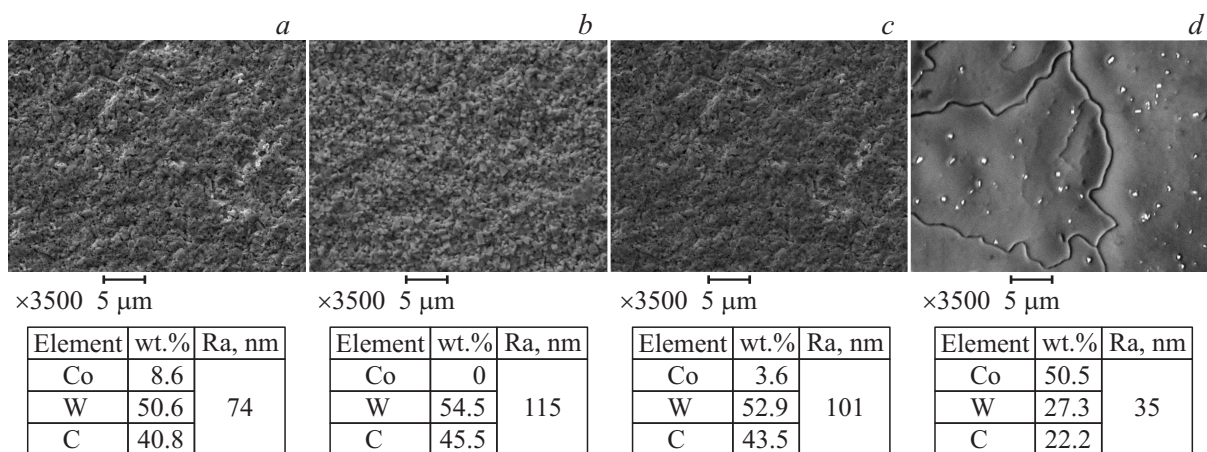


Рис. 3. Микрофотографии поверхностей, элементный состав и шероховатость поверхности образцов твердого сплава после абразивной обработки (*a*), после декобальтации (*b*), после декобальтации и последующего отжига в вакууме при 1200°C (*d*), и поверхности образца под алмазной пленкой, осажденной при 700 и отожженного при 1200°C (*c*).

1560 cm^{-1}) и трансполиацетилена (ТРА — 1450 cm^{-1}). Подобный спектр характерен для поликристаллических алмазных пленок с небольшой долей неалмазного углерода [15], что свидетельствует об отсутствии эффекта графитизации. В то же время спектр нижней части пленки (рис. 1, *c*), осажденной на аналогичный образец, но уже при температуре 1100°C, представляет собой типичную картину не алмазного углерода (полосы графита D (1355 cm^{-1}) и G (1560 cm^{-1})) [16]. При этом спектр верхней части данной пленки аналогичен спектру на рис. 1, *a*. Все это свидетельствует о блокирующем действии кобальта на образование алмазной фазы на первых стадиях роста пленки. Образование же алмазного слоя поверх неалмазного углерода свидетельствует о том, что прилегающий к подложке неалмазный слой блокирует диффузию кобальта. На рис. 2, *c* показана микрофотография области пленки на данном образце после укола алмазным индентором (метод Роквелла). Видно, что пленка состоит из двух слоев (области 1 и 2 рис. 2, *c*). Область 1 — это неалмазный углерод

толщиной 0.5–0.9 μm с содержанием кобальта от 1 до 4 mass%, а область 2 — алмазная пленка. Алмазный слой имеет крайне слабую адгезию к неалмазному и соответственно к подложке. Табл. 2 отражает экспериментальные зависимости фазового состава прилегающих к подложкам поверхностей алмазных пленок, осаждаемых при различных температурах на образцы твердого сплава с декобальтацией и без нее. Как видно, при температурах более 1000°C пленки имеют нижний слой из неалмазного углерода даже при предварительной декобальтации поверхности, а без удаления кобальта этот слой имеет аморфную структуру даже при низких температурах осаждения (710°C). Причиной роста аморфного (а не алмазного) слоя, безусловно, является негативное действие кобальта. Для образцов с удаленным слоем кобальта на поверхности данный эффект наблюдается только при высоких температурах, что указывает на его выход на поверхность. Поскольку температура плавления кобальта (т.е. появления способности перемещаться между кристаллитами карби-

да вольфрама) составляет 1495°C (что много выше температуры осаждения алмаза), причиной его выхода на поверхность при температуре свыше 1000°C может быть только сублимация при субатмосферном давлении (давление насыщенных паров кобальта при 1069°C достигает 10^{-3} Torr [17]). Наличие паров кобальта над поверхностью образца объясняет блокирование роста алмазной кристаллической фазы (из-за невозможности встраивания кобальта в решетку алмаза). Рост же алмаза поверх аморфного углерода объясняется блокированием выхода паров кобальта слоем этого же самого аморфного углерода.

На рис. 2 приведены РЭМ микрофотографии отпечатков алмазного индентора на образцах твердого сплава с алмазными покрытиями одинаковой толщины (7 μm), но с различной подготовкой поверхности и при различной температуре. Как видно, хорошей адгезией обладает лишь покрытие, осажденное при температуре 800°C на образце с предварительной декобальтацией (рис. 2, b). Покрытие на образце, не подвергавшемся декобальтации и осажденное также при температуре 800°C, обладает существенно более слабой адгезией (рис. 2, a). Рамановский спектр нижней части пленки на данном образце полностью аналогичен приведенному на рис. 1, c, т.е. представляет собой неалмазный углерод; но толщина аморфного слоя на нем не превышает 0.5 μm. Адгезия покрытия на образце, подвергшегося декобальтации, но осажденного при температуре 1100°C, также крайне низка по аналогичной причине (в этом случае толщина аморфного слоя достигала 0.9 μm). Из полученных данных можно сделать вывод, что без декобальтации давление паров кобальта над поверхностью подложки достаточно высоко даже при самых низких температурах роста алмаза (600–700°C). В случае же использования декобальтации давление паров кобальта над подложкой достигает аналогичных значений только при высоких температурах (свыше 1000°C).

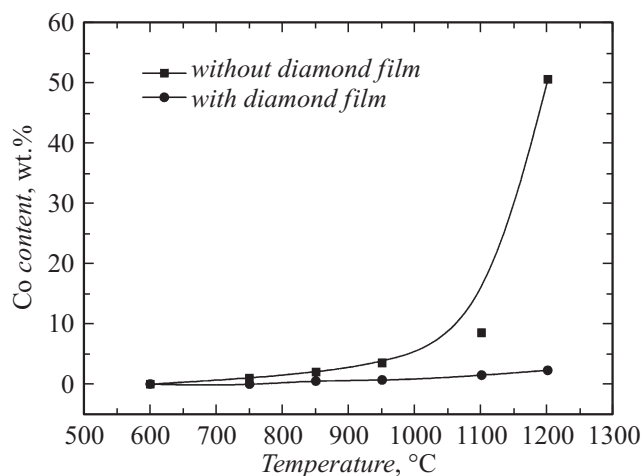


Рис. 4. Зависимости содержания кобальта на поверхности декобальтированного твердого сплава с алмазным покрытием и без него после отжига при различных температурах.

Таблица 2. Экспериментальные зависимости фазового состава прилегающих к подложкам поверхностей алмазных пленок, осаждаемых при различных температурах на образцы твердого сплава с декобальтацией и без нее

| Температура, °C | С декобальтацией | Без декобальтации |
|-----------------|------------------|-------------------|
| 710 | X | O |
| 820 | X | O |
| 900 | X | O |
| 960 | X | O |
| 1050 | O | O |
| 1110 | O | O |

Примечание. X — алмаз, O — неалмазный углерод.

Микрофотографии поверхностей, элементный состав и шероховатость поверхности данных образцов до осаждения покрытий приведены на рис. 3, a, b. Как видно, после декобальтации содержание кобальта на поверхности падает с 8.6% до 0 нуля. Шероховатость же после декобальтации возрастает (за счет частичного удаления связки между кристаллитами), что также способствует повышению адгезионной прочности покрытий. Для оценки степени выхода кобальта на поверхность декобальтированных образцов с покрытием и без него проводился их отжиг в вакуумной печи при различных температурах. Толщина покрытия на всех образцах была одинакова и равнялась 7 μm. Результаты приведены на рис. 4. Как видно, степень обогащения поверхности образцов кобальтом под покрытием и без покрытия кардинально отличается. Так, при температуре отжига 1200°C содержание кобальта на поверхности под пленкой не превышает 3.6 mass%, в то время при отжиге без покрытия его содержание достигает 50.5%. Микрофотографии, элементный состав и шероховатость поверхности данных образцов приведены на рис. 3, c, d.

Анализ рамановских спектров нижних сторон покрытий на отожженных образцах показывает, что существенной аморфизации прилегающего к поверхности подложки алмаза не наблюдается. На рис. 1, b приведен спектр нижней стороны пленки с образца, выращенного при 700°C и отожженного при температуре 1200°C. Заметно некоторое снижение интенсивности алмазного пика (1332 cm^{-1}) и увеличение доли трансполиацетилена (1450 cm^{-1}). Также наблюдается появление следов колебательных состояний, характерных для наноалмаза ($1140\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$) [18]. Такой характер изменения спектра пленок указывает на медленно проходящее ступенчатое видоизменение решетки алмаза под действием кобальта. Адгезия алмазных покрытий на всех отожженных образцах практически не изменилась, а отпечатки алмазного индентора полностью идентичны до отжига (рис. 2, b), что подтверждает незначительность уровня аморфизации прилегающих к подложкам слоев алмазных покрытий при отжиге.

Выводы

Проведенные исследования показывают, что содержание кобальта на поверхности твердого сплава существенно влияет на фазовый состав осаждаемых алмазных покрытий и процесс этот сильно зависит от температуры осаждения. Установлено, что каталитическая аморфизация углерода наблюдается в явной мере только в процессе роста углеродного покрытия и причиной этому является высокое содержание кобальта в газовой фазе над подложкой, которое и препятствует нормальному росту алмазных кристаллитов. Исследование действия кобальта на уже синтезированный алмазный слой показало, что кардинальных изменений (полной аморфизации) в фазовом составе алмаза не наблюдается даже при температуре 1200°C. Показано, что интенсивность выхода кобальта на поверхность твердого сплава с уже осажденным покрытием на порядок ниже, чем без покрытия. Это указывает на то, что осаждение алмазных покрытий на твердосплавные подложки следует проводить сначала при температурах не более 900°C, а уже после образования сплошной алмазной пленки температура может повышаться без ущерба для адгезии к подложке. Декобальтация подложек перед осаждением необходима, так как прямой контакт с кобальтом не позволяет алмазной пленке расти даже при самых низких температурах осаждения (< 700°C).

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (МК-5516.2016.8) и грантов РФФИ (№ 16-32-60018 Мол_а_дк и № 16-32-00008 Мол_а).

Список литературы

- [1] Oles E.J., Inspektor A., Bauer C.E. // *Diam. Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 617.
- [2] Tyczyński P., Lemańczyk J., Ostrowski R. // *Aircraft Engineer. Aerospace Technol.: An Intern. J.* 2014. Vol. 86. N 4. P. 312.
- [3] Polini R. // *Thin Sol. Film.* 2006. Vol. 515. N 4.
- [4] Dos Santos S.I., Balzaretto N.M., da Jornada J.A.H. // *Diam. Relat. Mater.* 2006. Vol. 15. N 9. P. 1457.
- [5] Barletta M., Rubino G., Gisario A. // *Wear.* 2011. Vol. 271. N 9-10. P. 2016.
- [6] Wei Q., Ashfold M.N.R., Mankelevich Y.A., Yu Z.M., Liu P.Z., Ma L. // *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 641.
- [7] Silva Neto J.V., Rodríguez L.A.A., Fraga M.A., Contin A., Campos R.A., Corat E.J. // *Trava Airoldi. Rev. Bras. Apl. Vac.* 2016. Vol. 35. N 1. P. 53.
- [8] Suzuki H., Matsubara H., Horie N. // *J. Jpn. Soc. Powder Metall.* 1986. Vol. 33. P. 262.
- [9] Haubner R., Lindbauer A., Lux B. // *Diam. Relat. Mater.* 1993. Vol. 2. N 12. P. 1505.
- [10] Haubner R., Schubert W.D., Lux B. *Proceedings of the 14th Intern. Plansee Seminar.* 1997. Vol. 3. P. 16.
- [11] Linnik S.A., Gaydaychuk A.V. // *Diam. Relat. Mater.* 2013. Vol. 32. P. 43.
- [12] Linnik S.A., Gaidaychuk A.V. // *Tech. Phys. Lett.* 2012. Vol. 38. P. 258.
- [13] Trava-Airoldi V.J., Corat E.J., Ferreira N.G., N.F. Leite // *Braz. J. Phys.* 1997. Vol. 27/A. N 4. P. 88.
- [14] Drory M.D., Hutchinson J.W. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 383. P. 173.
- [15] Yan X., Wei J., Guo J., Hua C., Liu J., Chen L., Hei L., Li C. // *Diam. Relat. Mater.* 2017. Vol. 73. P. 39.
- [16] Ferrari A. // *Sol. Stat. Commun.* 2007. Vol. 143. P. 47.
- [17] Кикоин И.К. *Таблицы физических величин.* М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
- [18] Kulisch W., Popov C., Rauscher H., Rinke M., Veres M. // *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 1076.