

Абляция сплава WC–Co при воздействии мощными наносекундными ультрафиолетовыми лазерными импульсами с целью модификации поверхности перед нанесением алмазного покрытия

© В.Ю. Железнов¹, Т.В. Малинский¹, В.Е. Рогалин^{1,¶}, Ю.В. Хомич¹, Е.Е. Ашкинази^{2,4},
Д.Н. Сovyк^{2,4}, Е.В. Заведеев², С.В. Федоров³, А.П. Литвинов^{3,4}

¹ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² ФИЦ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

³ Московский государственный технологический университет „СТАНКИН“,
Москва, Россия

⁴ Московский политехнический университет,
Москва, Россия

¶ E-mail: v-rogalin@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 мая 2023 г.

В окончательной редакции 26 июня 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Проведена модификация поверхности твердого сплава WC–Co сканированным излучением сфокусированных пучков наносекундного ультрафиолетового (УФ) лазера. После воздействия проведено химическое травление по методу Мураками и Каро и последующее магнетронное напыление слоя вольфрама толщиной 600 nm. Определен оптимальный режим предварительной лазерной термообработки сплава WC–9%Co с целью предстоящего нанесения алмазного покрытия. Это $We = 1–2 \text{ J/cm}^2$.

Ключевые слова: лазерная термообработка, твердый сплав (WC–Co), карбид вольфрама, модификация поверхности, алмазное покрытие (АП).

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56754.5170k

Для механической обработки различных материалов широко применяются износостойкие инструменты на основе карбида вольфрама (WC). Для улучшения механических свойств WC создан сплав с кобальтом (WC–Co) [1]. Для его упрочнения используют различные методы, например, путем радиационной [2], плазменной [3], а также лазерной обработки [4]. Упрочнение достигается путем изменения фазового состава [5] приповерхностного слоя и его микро- и наноструктуры.

Развитие промышленных технологий стимулирует использование новых, перспективных материалов, например, усиленные углеродным волокном полимерные материалы; силумин с высоким содержанием кремния (до 20%) и др. Из-за сложности механической обработки для этих материалов часто используют инструмент на основе WC–Co, с прочным поликристаллическим алмазным покрытием (АП). Использование АП заметно увеличивает срок службы инструмента [6]. Однако процесс нанесения АП сопряжен с рядом значительных проблем, связанных с наличием Co, который взаимодействуя с углеродом, катализирует образование графитовой фазы. В работе [6], подробно рассмотрены различные методы подготовки поверхности WC–Co к процессу нанесения АП, вызванные необходимостью изоляции алмаза от контакта с кобальтом. Процесс состоит из нескольких довольно сложных технологических операций, поэтому ведутся поиски его оптимизации, например, в работе [7]

сообщается об удачном применении ионной имплантации ниобием и цирконием перед нанесением АП.

Лазерные технологии активно используются для обработки материалов [4,8]. Известно, что существует два режима воздействия, заметно изменяющих свойства поверхности. При плотности энергии $\geq 1 \text{ J/cm}^2$ происходит хорошо изученный оптический пробой с кратерообразованием на поверхности [9]. В работе [10] сообщается об обнаружении гораздо менее заметного оптикопластического эффекта, наблюдаемого при плотности энергии $\sim 0.1–1.0 \text{ J/cm}^2$. Там подробно исследовано влияние воздействия мощными наносекундными УФ лазерными импульсами на термомеханические процессы, происходящие в конденсированном состоянии металла.

В работе [11] был исследован процесс воздействия на WC–Co УФ лазерными импульсами в режиме одиночных пятен. Выбран оптимальный режим воздействия. В данной работе сообщается о предварительной модификации поверхности WC–Co с помощью воздействия мощными наносекундными УФ лазерными импульсами в режиме сканирования с целью увеличения эффективной площади поверхности. Предполагается, это должно привести к улучшению адгезии АП.

Как и в работах [12,13], термообработка проводилась Nd:YAG лазером (третья гармоника, длина волны $\lambda = 355 \text{ nm}$, длительность импульса $\lambda = 10 \text{ ns}$, плотность энергии в импульсе $We \sim 0.2–2.0 \text{ J/cm}^2$). Излучение со-

Элементный состав (в весовых процентах)

Зона-Спектр	We, J/cm ²	C	O	Al	V	Cr	Co	W	Итог
1–1	0.2	3.18	24.14	3.85	2.65	23.17	0.03	45.63	100.00
1–2	0.2	10.91	2.01	3.85	2.65	1.02	0.01	83.40	100.00
2–1	0.34	10.51	5.03			1.17	0.04	83.25	100.00
3–1	1.035	10.54	3.80			0.82	0.02	84.83	100.00
3–2	1.035	10.31	4.68			0.91	0.02	84.09	100.00
4–1	2.02	10.68	2.88		0.69	0.62	0.01	85.12	100.00

биралось на полированный образец WC–9%Co линзой из кварца с фокусным расстоянием 250 mm в пятно размером 100–200 μm .

Воздействие производилось серией импульсов при частоте $f = 100$ Hz. Образец перемещался на компьютерно управляемом трехкоординатном столике в неподвижном луче по растровой траектории („змейка“). Коэффициент перекрытия пятен обработки $K = S/D = 0.1$, где шаг между пятнами $S = 20$ μm , а диаметр пятна $D = 200$ μm [14]. В этом случае, один и тот же участок подвергался воздействию ~ 30 лазерных импульсов.

Обработка WC–9%Co контролировалась оптическим профилометром Zygo NewView 7300 и растровым электронным микроскопом (РЭМ) JSM-7001F, JEOL. После лазерной термообработки в едином процессе было проведено химическое травление всех исследованных образцов WC–9%Co по методу Мураками и Каро и последующее магнетронное напыление слоя вольфрама толщиной 600 nm. Время травления — 552 s (Мураками) и 4 s (Каро). Это позволило снизить концентрацию Co на поверхности (см. таблицу), и создать барьерный слой, препятствующий диффузии Co из объема. Толщина барьерного слоя $W = 600$ nm найдена экспериментально, по результатам осаждения АП и натуральных испытаний образцов [6,7]. При нанесении W исходили из скорости магнетронного напыления на выбранных режимах, измеряемой в десятках ангстрем в секунду. Эксперименты проведены в диапазоне 200–1200 nm на установке для холодного магнетронного напыления (50°C).

На рис. 1 приведены зависимости шероховатости поверхности от плотности энергии в диапазоне 0.2–2.0 J/cm². Величина шероховатости (S_a) [15] возрастает при увеличении плотности энергии. После травления и нанесения слоя W величина (S_a) поверхности заметно снизилась. Это расширяет технологические возможности подготовительного процесса перед осаждением алмазной пленки, и позволяет получать требуемую шероховатость путем выбора оптимального режима лазерного воздействия, делая метод лазерной абляции более перспективным по сравнению с механическими методами, такими как широко распространенная

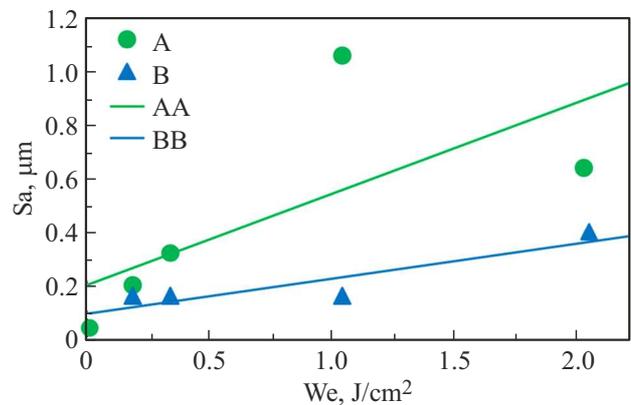


Рис. 1. Зависимость средней шероховатости WC–Co по площади S_a от плотности энергии излучения. А — после лазерного воздействия, В — после последующего травления и нанесения слоя вольфрама.

пескоструйная обработка. Одновременно создается возможность контролируемо профилировать поверхность WC–Co, создавая каналы, в которых при осаждении образуются ребра жесткости заданных размеров и глубины, наличие которых может положительно влиять на адгезию алмазного покрытия.

На рис. 2 показаны места съемки спектров для элементного анализа после химического травления кобальта реагентами Мураками и Каро с учетом эволюции морфологии поверхности в изображении РЭМ после воздействия серией лазерных импульсов; содержание кобальта, вес.%, зона-спектр: (a) 1–1 — 0.03, 1–2 — 0.01; (b) 2–1 — 0.04; (c) 3–1 — 0.02, 3–2 — 0.2 (d) 4–1 — 0.01; плотность энергии излучения, (J/cm²): (a) 0.2; (b) 0.34; (c) 1,035; (d) 2.02. Следует учесть, что вследствие особенности работы РЭМ, содержание углерода в приведенных данных является несколько завышенным [16], поэтому реальная концентрация Co будет немного выше. Так как влияние элементов кислорода, алюминия, хрома не являлось решающим на процесс плазмохимического осаждения АП, их наличие детально не рассматривалось. Наличие их заметного количества

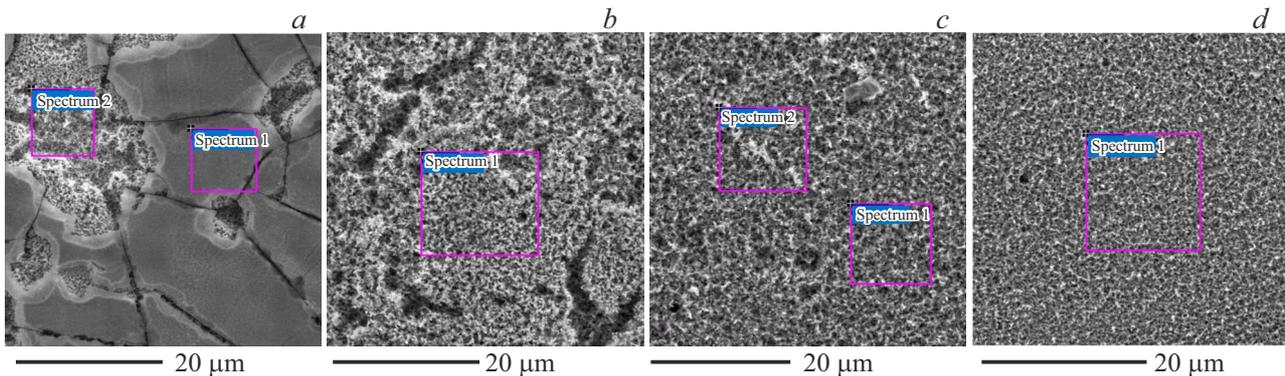


Рис. 2. Области регистрации спектров для элементного анализа после химического травления кобальта реагентами Мураками и Каро с учетом эволюции морфологии поверхности в изображении РЭМ после воздействия серией лазерных импульсов; (а–d) зона-спектр, содержание кобальта, wt%: (а) 1–1 — 0.03, 1–2 — 0.01; (b) 2–1 — 0.04; (с) 3–1 — 0.02, 3–2 — 0.2; (d) 4–1 — 0.01; плотность энергии излучения, (J/cm²): (а) 0.2, (b) 0.34, (с) 1.035, (d) 2.02.

может быть связано с загрязнением поверхности после обработки.

Исследования профилограмм поверхности WC–Co, обработанной лазером, показали, что она имеет однородный, по площади, характер. Шероховатость поверхности Sa после обработки монотонно растет с увеличением плотности энергии лазерного излучения. Элементный анализ изображений РЭМ после химического травления кобальта показал, что оптимальный режим лазерного воздействия, рекомендуемый для подготовки поверхности WC–Co к нанесению алмазного покрытия, может находиться в диапазоне $We = 1 - 2 \text{ J/cm}^2$.

Финансирование работы

Лазерное воздействие проводилось в ИЭЭ РАН в рамках государственного задания по научной деятельности № 75-03-2022-056; выбор методов и проведение последующей обработки поверхности твердого сплава для нанесения алмазного покрытия, исследование состава и морфологии поверхности выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-19-00694.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.А. Фальковский, Л.И. Клячко. Твердые сплавы. Руда и металлы, М. (2005). 368 с.
- [2] П.В. Петренко, Н.П. Кулиш, Н.А. Мельникова, А.Л. Грицкевич, О.П. Мищенко. Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение **1**, 55, 105 (1991).
- [3] С.С. Самотугин, Е.В. Кудинова, Ю.С. Самотугина, В.И. Лавриненко. Упрочняющие технологии и покрытия **5**, 137, 25 (2016).
- [4] С.И. Ярьеско, Т.Н. Осколкова, С.Н. Балакиров, Модификация структуры и свойств вольфрамокобальтовых твердых сплавов. Инфра-Инженерия, М., Вологда (2023). 400 с.
- [5] А.С. Курлов, А.И. Гусев. Успехи химии **75**, 7, 687 (2006).
- [6] Е.Е. Ашкинази, А.В. Хомич, В.Е. Рогалин, А.П. Большаков, Д.Н. Сovyк, М.А. Мытарев, И.И. Кошельков, П.М. Васильев, В.И. Конов. Физика и химия обработки материалов **5**, 42 (2019).
- [7] Е.Е. Ашкинази, С.В. Федоров, А.К. Мартыанов, В.С. Седов, О.И. Обрезков, Р.А. Хмельницкий, О.П. Черногорова, В.Е. Рогалин, А.А. Зверев, В.Г. Ральченко, С.Н. Григорьев. Деформация и разрушение материалов **5**, 14 (2023).
- [8] В.Ю. Хомич, В.А. Шмаков. УФН **185**, 5, 489 (2015).
- [9] С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко. Действие излучения большой мощности на металлы. Наука, М. (1970). 272 с.
- [10] Т.В. Малинский, В.Е. Рогалин. ЖТФ **92**, 2, 268 (2022).
- [11] Ю.А. Железнов, Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Е. Рогалин, Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков, И.А. Каплунов, А.И. Иванова. Деформация и разрушение материалов **11**, 11 (2020).
- [12] В.Ю. Железнов, Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Е. Рогалин, С.А. Филин, Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков, И.А. Каплунов, А.И. Иванова. Изв. вузов. Материалы электронной техники **23**, 3, 203 (2020).
- [13] Ю.А. Железнов, Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Н. Токарев, Р.Р. Хасая, Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков. Прикладная физика **3**, 83 (2014).
- [14] В.С. Коваленко, Л.Ф. Головкин, Г.В. Меркулов, А.И. Стрижак. Упрочнение деталей лучом лазера / Под ред. В.С. Коваленко. Техніка, Киев (1981). 131 с.
- [15] ГОСТ Р ИСО 25178-2-2014. Геометрические характеристики изделий (GPS). Структура поверхности. Ареал. Ч. 2. Термины, определения и параметры структуры поверхности.
- [16] В.В. Галушка, Д.И. Биленко. Вестн. Саратовского гос. тех. университета **4**, 3, 20 (2010).

Редактор Ю.Э. Кутаев