

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА $\text{CuSO}_4$ НА ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК НА ТВЕРДОСПЛАВНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Вохмянин Д.С.<sup>1</sup>, Оглезнева С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29), [dima5907@bk.ru](mailto:dima5907@bk.ru)

В работе представлены результаты зависимости формирования алмазных пленок от влияния предварительной обработки твердосплавных материалов в слабых растворах  $\text{CuSO}_4$ . Фазовый состав полученной пленки исследован методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Обнаружено, что при отрицательных температурах раствора  $\text{CuSO}_4$  происходит сдвиг алмазной линии в сторону уменьшения волнового числа, что свидетельствует о лучшей кристаллизации алмазной пленки. При положительной температуре сдвиг происходит в противоположном направлении. По данным сканирующей электронной микроскопии установлено, что увеличение концентрации раствора  $\text{CuSO}_4$  влияет на размер алмазного зерна, а температура оказывает влияние на преимущественный рост алмазных граней по одному из кристаллографических направлений. При отрицательной температуре алмазный кристалл растет в направлении  $\langle 111 \rangle$ , а при положительной - в направлении  $\langle 100 \rangle$ .

Ключевые слова: алмазные пленки, химическое осаждение, медный подслои, кристаллографическая структура, Раман-спектроскопия.

## INFLUENCE OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION OF THE SOLUTIONS $\text{CuSO}_4$ ON THE DEPOSITION DIAMOND FILMS ON TUNGSTEN CARBIDE

Vokhmyanin D.S.<sup>1</sup>, Oglezneva S.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, 614990, Komsomolsky Av. 29, [dima5907@bk.ru](mailto:dima5907@bk.ru)

The paper presents the results of the formation of diamond films from the influence of the pretreatment of tungsten carbide in weak solutions  $\text{CuSO}_4$ . The phase composition of the resulting film was studied method Raman spectroscopy. It has been found that at subzero temperatures of the solution  $\text{CuSO}_4$  has been a shift line of diamond in the direction of decreasing wave number, which on indicates the best crystallization of the diamond film. At positive temperatures shift occurs at the opposite direction. According to SEM determined that increase in concentration of the solution of  $\text{CuSO}_4$  influences the size of the diamond grains. Temperature influences the priority development growth of diamond faces, one of the crystallographic directions. At subzero temperatures diamond crystal grows in the direction of  $\langle 111 \rangle$ , and with positive temperature in the direction of  $\langle 100 \rangle$ .

Keywords: diamond films, chemical deposition, copper sublayer, crystallographic structure, Raman spectroscopy.

Твердосплавные материалы получили широкое распространение в качестве режущих инструментов из-за своих уникальных свойств, сочетания высокой твердости с высокой прочностью. Для повышения эксплуатационных характеристик твердосплавных материалов применяют различные износостойкие покрытия, имеющие высокую теплопроводность и низкий коэффициент трения [2]. Однако только алмазные покрытия позволяют проводить обработку без применения СОЖ, уменьшить температуру в зоне резания, исключить дефектность и изменение структуры, уменьшить внутренние напряжения в обрабатываемых поверхностях. Нанесение алмазных покрытий стало возможным благодаря развитию метода газофазного химического осаждения (CVD-метод), который открыл путь к синтезу алмаза при низком давлении далеко за пределами границ его термодинамической стабильности [1].

Основными трудностями при осаждении алмазных покрытий на твердосплавных материалах является наличие в них металлического кобальта. Кобальт, являющийся связкой в твердом сплаве, а также катализатором перехода алмаз – графит, отрицательно влияет на адгезионную прочность между алмазным покрытием и твердосплавной подложкой [2]. Существующие методы по уменьшению содержания кобальта в поверхностном слое карбида направлены на термическое [10], химическое [6] воздействия или создание адгезионных подслоев [4]. Последние два метода при определенных условиях воздействия можно объединить в один, например травление поверхности с последующим химическим осаждением подслоя. Рассмотрен каталитический эффект использования меди при осаждении алмазной пленки на твердый сплав с использованием медного прекурсора [3], а также медного подслоя [9]. При этом отмечено, что высокая концентрация меди затрудняет процессы зарождения алмазной пленки.

**Цель** проведенной работы – изучение влияния предварительной подготовки твердосплавной подложки в слабых растворах  $\text{CuSO}_4$  на формирование алмазных пленок.

#### **Материалы и методы исследования**

Перед осаждением алмазной пленки поверхность тестовых образцов из твердого сплава Extramet марки EMT 100 (94% WC, 6% Co) подвергалась механической и химической обработке. Тестовые образцы были отшлифованы и отполированы с использованием алмазных паст. Для удаления загрязнений с поверхности образцов произведена операция очистки в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны.

Для создания шероховатости, а также увеличения адгезии алмазной пленки к твердому сплаву за счет механического зацепления поверхность образцов обрабатывали в смеси Мураками (10 г KOH : 10 г  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  : 100 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в течение 15 минут.

Для вытравливания с поверхности тестовых образцов кобальтовой связки, а также осаждения меди образцы подвергались химической обработке в 1, 2, 3%-ных растворах  $\text{CuSO}_4$  при температурах  $+25\text{ }^\circ\text{C}$  и  $-2\text{ }^\circ\text{C}$ , со временем воздействия 5 минут. Для равномерного воздействия на поверхность обработка производилась в ультразвуковой ванне. Затем образцы высушивали в потоке горячего воздуха и помещали в камеру микроволнового CVD-реактора AX 5200S-ECR (SEKI TECNOTRON).

Осаждение алмазной пленки проводили в CVD-реакторе при технологических параметрах: давление газовой смеси  $\text{H}_2:\text{CH}_4$  в камере реактора 25 Торр ( $3.3 \cdot 10^4$  Па), концентрация метана в общем объеме газовой смеси - 1%, температура нагрева пластин в процессе осаждения была  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , СВЧ-мощность 500 W. Продолжительность процесса осаждения 4 часа.

Определение процентного химического состава поверхности в процессе травления и химического осаждения меди осуществлялось с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе EDX-800HS. Фазовый состав полученной алмазной пленки исследовали методом Рамановской спектроскопии на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света SENTERRA (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Микроструктуру алмазных пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе Mira3 Tescan.

### Результаты исследования и их обсуждение

При обработке поверхности тестовых образцов в растворах  $\text{CuSO}_4$  происходило осаждение меди из раствора. Согласно ряду электрохимической активности металлов, данная реакция связана с окислением кобальта в поверхностном слое, а затем - его дальнейшее растворение. В результате обменной реакции (1) концентрация кобальта на поверхности снижается [9].

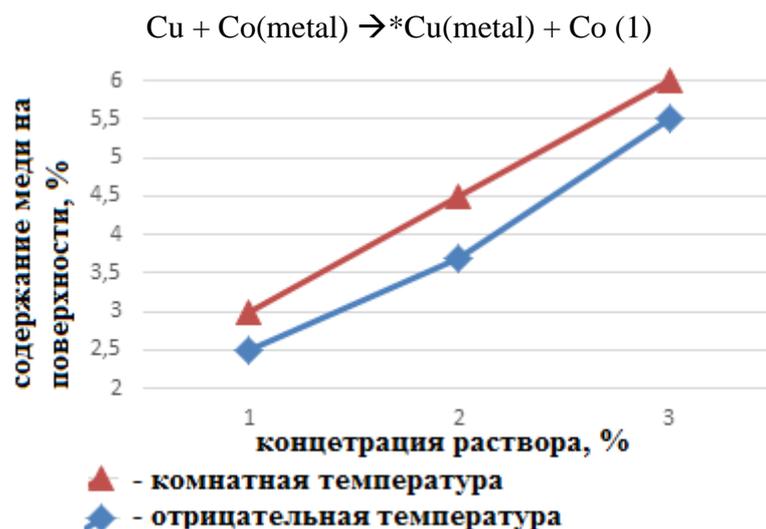
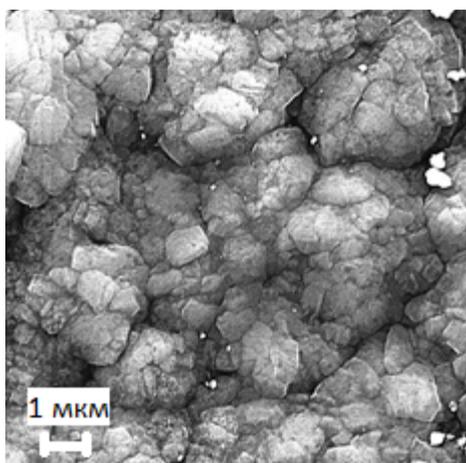
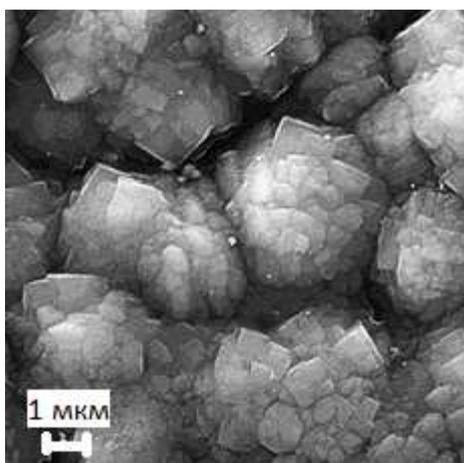


Рис. 1. Процентное содержание меди на поверхности по результатам рентгенофлуоресцентного анализа при обработке в растворе  $\text{CuSO}_4$

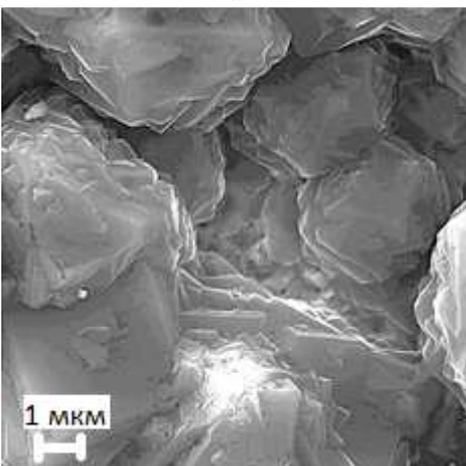
Так, на графике (рис. 1) видно, что с увеличением концентрации раствора  $\text{CuSO}_4$  процент осажденной меди на поверхность увеличивается, при этом температура раствора влияет на скорость осаждения. Скорость реакции начинает снижаться после образования диффузионного барьера на границе  $\text{Cu}/\text{Co}$ . Учитывая, что кобальт располагается только по границам зерен карбида вольфрама, сформировать сплошное медное покрытие малой толщины на поверхности реакцией обмена крайне затруднительно [9]. Для сохранения постоянной шероховатости осажденные медные кристаллы должны быть небольших размеров. Малый размер медных кристаллитов в процессе осаждения достигается за счет снижения скорости реакции обмена путем понижения температуры раствора.



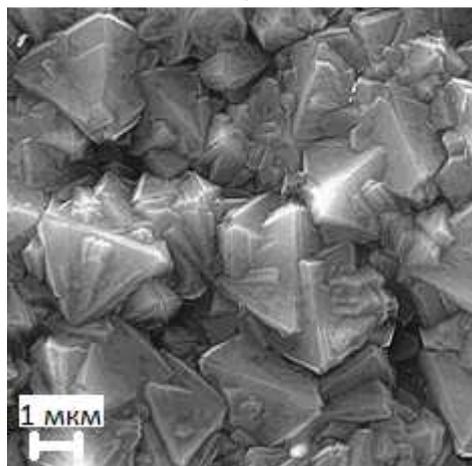
а



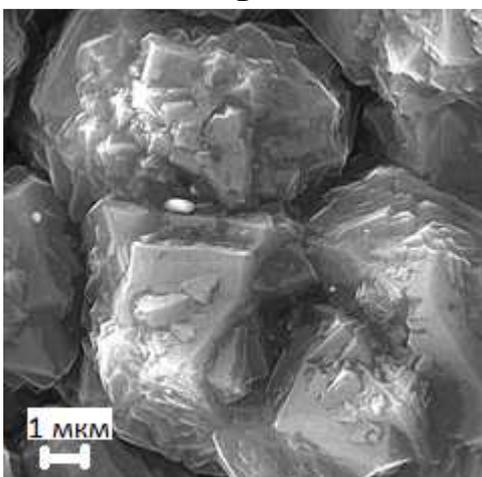
б



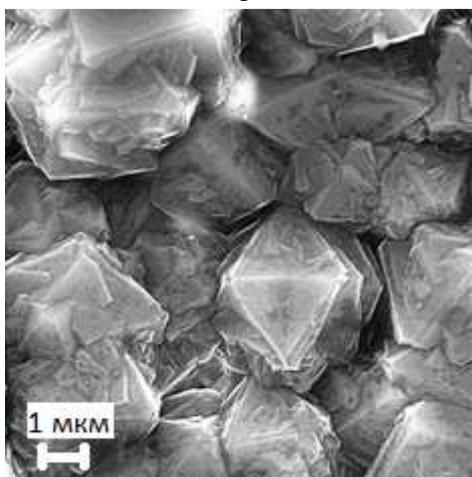
в



г



д



е

*Рис. 2. СЭМ-изображения алмазной пленки в зависимости от вариации исходной обработки в растворе  $\text{CuSO}_4$ : а, в, д – комнатная температура, концентрация 1-3%; б, г, е – отрицательная температура, концентрация 1-3%*

На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения полученных алмазных пленок в зависимости от предварительной обработки в медных растворах. На всех образцах сформирована сплошная алмазная пленка, но с разной структурой. При обработке в растворе  $\text{CuSO}_4$  с 1%-ной концентрацией алмазная пленка имеет глобулярную структуру (рис. 2а) с

размером глобулы 7 мкм. С понижением температуры раствора на глобулярной структуре начинается процесс огрубления строения глобул с образованием разветвлённой системы входящих углов по границам полусфер (рис. 2б). Появление граней {100} является следствием кристаллизации алмазных слоев в условиях частичной или полной потери морфологической устойчивости. Размер глобул при этом составляет порядка 4 мкм.

С увеличением концентрации раствора до 2% глобулярная структура пленки не идентифицируется. Изменяется форма кристаллов в пленке. Если обработка осуществлялась при комнатной температуре, то алмазный кристалл имеет октаэдрическую форму с преобладающим направлением роста по грани <100> (рис. 2в), при пониженной температуре обработки алмазный кристалл преимущественно растет в направлении <111> и имеет форму куба (рис. 2г). На гранях начинается процесс вторичной нуклеации. При обработке в 3%-ной концентрации раствора  $\text{CuSO}_4$  структура пленки сохраняется, как и при 2%-ной концентрации, только она становится более выраженной. При этом начинается процесс многократного двойникования граней.

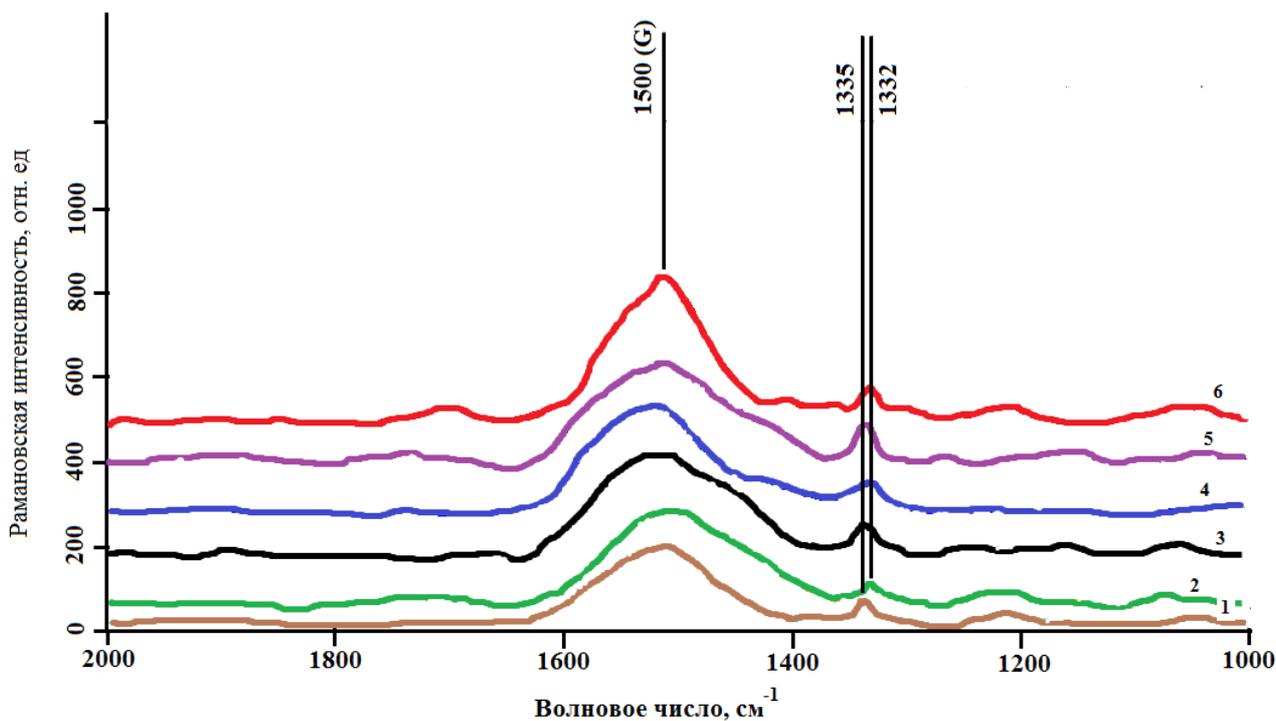


Рис. 3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света полученных пленок: 1, 3, 5 – обработка при комнатной температуре, изменение концентрации 1-3% соответственно; 2, 4, 6 – обработка при отрицательной температуре, изменение концентрации 1-3%

На рисунке 3 приведены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) алмазных пленок на тестовых образцах. На всех спектрах присутствует пик в окрестности  $1333 \text{ см}^{-1}$ , связанный с монокристаллическим алмазом, что является подтверждением формирования алмазной фазы пленки [8]. При этом для серии образцов, обработанных в растворе при комнатной температуре, пик сдвигается в направлении увеличения волнового числа ( $1335 \text{ см}^{-1}$ ), а для отрицательной температуры - в сторону уменьшения волнового числа

(1332  $\text{см}^{-1}$ ). Так как положение пика зависит от кристаллической структуры алмазной пленки, то смещение в разные направления подтверждает преимущественный рост алмазного кристалла по двум направлениям.

В спектре КРС алмазных пленок могут быть пики как алмазной, так и не алмазной компоненты. Не алмазные включения дают характерные особенности в спектре КРС, к которым относится линия G – широкая полоса при волновых числах 1500-1550  $\text{см}^{-1}$ , проявляющаяся в случае аморфного  $\text{sp}^2$ -углерода [7; 8]. Кристаллическое качество алмазных пленок обычно оценивают по соотношению интегральных интенсивностей алмазной линии (1333  $\text{см}^{-1}$ ) и линии G (1500  $\text{см}^{-1}$ ):  $I_{1333}/I_{1500}$  [5; 7]. Так, для серии образцов, обработанных при комнатной температуре раствора, данное соотношение уменьшается 0,27 – 0,23 – 0,14, а для отрицательной температуры 0,18 – 0,16 – 0,09. Таким образом, содержание алмазной фазы больше в образцах, где обработка была при пониженной температуре.

### **Выводы**

Концентрация раствора оказывает влияние на форму и размер алмазного кристалла в пленке. При 1%-ной концентрации раствора  $\text{CuSO}_4$  алмазная пленка имеет глобулярную структуру, при этом для отрицательных температур начинается процесс огрубления строения глобул. С повышением концентрации раствора изменяется форма алмазного кристалла: с глобулярной на октаэдрическую или кубическую.

Температура раствора влияет на преимущественный рост алмазного кристалла по одному из кристаллографических направлений. При отрицательных температурах алмазный кристалл преимущественно растет в направлении  $\langle 111 \rangle$ , а при комнатных рост осуществляется в направлении  $\langle 100 \rangle$ .

В КР-спектре алмазный пик образцов, обработанных при комнатной температуре, сдвинут в сторону увеличения волнового числа (1335  $\text{см}^{-1}$ ), а для отрицательных температур - в противоположную сторону и приближен к значению 1332  $\text{см}^{-1}$ , что связано с лучшей окристаллизацией алмазной структуры, что подтверждает и отношение интегральных интенсивностей  $I_{1333}/I_{1500}$ .

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках реализации проектной части государственного задания №11.1913.2014/К.*

### **Список литературы**

1. Сергейчев К.Ф., Душик В.В., Иванов В.А., Лаптева В.Г., Лахоткин Ю.В., Лукина Н.А., Борисенко М.А., Поддубная Л.В. Газофазный плазмохимический синтез поликристаллического алмазного покрытия рабочей поверхности твердосплавных режущих инструментов в плазме факельного СВЧ-разряда // Успехи прикладной физики. – 2014. – Т.

2, № 5. - С. 453-473.

2. Степаненко Е.В. Разработка научных и технологических принципов формирования адгезионных подслоев на твердосплавном инструменте для осаждения алмазных покрытий : автореф. канд. дис. – М. : Изд-во НИТУ «МИСИС», 2011. - 142 с.

3. Chakk Y., Brener R., Hoffman A. Enhancement of diamond nucleation by ultrasonic substrate abrasion with a mixture of metal and diamond particles // Applied Physics Letters. - 1995. - Vol. 66. - № 21. - P. 2819-2821.

4. Diamond deposition on hard metal substrate after pre-treatment with aluminum or aluminum-compounds / M. Sommer, R. Haubner, B. Lux // Diamond and Related Materials. - 2001. - Vol. 10, № 3-7. - P. 790-796.

5. Giacomo Messina, Saveria Santangelo Gnsr 2001: State of Art and Future Development in Raman Spectroscopy and Related Techniques. - 2002. - P. 290.

6. Murakami and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pretreatment of WC-Co hard metal substrate to increase the adhesion of CVD diamond coatings / R. Haubner, S. Kubelka, B. Lux et al. // Proceedings of the Tenth European Conference on Chemical Vapour Deposition. Journal de physique IV. - 1995. - Vol. 5, № C5. - P. 753-760.

7. Praver 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.

8. Shenderova O.A., Gruen D.M. Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications. - 2007. - P. 620.

9. Sommer M., Haubner R., Lux B. Diamond deposition on copper treated hardmetal substrates // Diamond and Related Materials. - 2000. - № 9. - P. 351-357.

10. Ulram S., Haubner R. Temperature pre-treatments of hardmetal substrate to reduce the cobalt content and improve diamond deposition // Diamond and Related Materials. - 2006. - Vol. 15, № 4-8. - P. 994-999.

#### **Рецензенты:**

Ханов А.М., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Материалы, технологии и конструирование машин» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь;

Порозова С.Е., д.т.н., профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.