

ПОЛУЧЕНИЕ CVD АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Мельникова В.А.*

Технический центр НАНУ
ул. Покровская 13, Киев, 04070 Украина
E-mail: nano@imp.kiev.ua

Введение

Кристаллизация алмазных пленок из газовой фазы методом химического осаждения (CVD) дает возможность получать покрытия на инструментальных материалах любого геометрического профиля, однако низкая адгезия и высокая шероховатость внешней поверхности являются препятствием на пути их успешного внедрения.

Недостаточная адгезия обусловлена большими макронапряжениями, возникающими в покрытии при охлаждении от высокой температуры синтеза из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения (к.т.р.) пленки и подложки. Высокая степень шероховатости является следствием реализации специфического механизма роста алмаза из газовой фазы.

Инструментальные материалы из минералокерамики Al_2O_3 -20%TiC-10%(ZrO₂, WC, MgO) и силалона SiAlON широко используются для обработки стали и чугуна. Оптимальные скорости резания этими инструментальными средствами - 100-200 м/мин и 50 м/мин соответственно. При резании в контактной зоне температура может повыситься до 1200-1400°C, что способствует развитию ползучести, увеличению износа и, в конечном итоге, приводит к разрушению. Для упрочнения заманчиво получить сверхтвердые покрытия из алмаза. В данной работе были проанализированы адгезионные свойства алмазных покрытий к различным подложкам.

Материалы и экспериментальные методы

Для понимания принципов адгезии CVD покрытий были исследованы процессы осаждения алмазных пленок на различные подложки W, Si, SiO₂, B₄C, Si₃N₄, SiC, Al₂O₃, Al₂O₃-20%TiC-10%(ZrO₂, WC, MgO) and SiAlON. Они отличаются по химическому средству к углероду и значениям к.т.р. Алмазные пленки толщиной 5-100 мкм были выращены со скоростью 1-10 мкм/ч методом CVD с активацией газовой фазы горячей нитью при давлении 15-60 мм рт.ст, концентрации

метана в водороде 0.5 - 6 об.%, температуре W-нити накала 1900-2200°C, температуре подложки (T_s) 600 -1000°C.

Структура покрытий изучалась методом рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Качественный анализ адгезии проводился методом индентирования.

Результаты и обсуждение

Кинетика зародышеобразования алмаза определяется, главным образом, температурой подложки, от которой зависит степень переохлаждения и соответственно плотность распределения зародышей на единицу поверхности. Количество алмазных частиц на подложке равно 10⁷ см⁻² при 600°C и 10⁵ см⁻² при 800°C. Давление и концентрация метана в водороде влияют на дефектную структуру алмаза, более совершенные кристаллы растут при давлении 5-10 мм рт.ст. и CH₄/H₂ = 0.5 - 1.0%.

По результатам исследования влияния типа подложки на процессы кристаллизации алмаза было установлено, что все подложки можно разделить на две группы: взаимодействующие и не взаимодействующие с углеродом из газовой реакционной среды. К первым относятся W и Si, на поверхности которых на начальных стадиях кристаллизации образуются карбиды WC+W₂C и β-SiC соответственно. Характерно, что β-SiC является фазой высокого давления, но методом CVD ее удается синтезировать при давлениях, ниже атмосферного. Карбидные слои толщиной 1 мкм имеют мелкозернистую структуру с размером частиц меньше 0,5 мкм. Зарождение алмаза начинается на карбидном слое. Инкубационный период составляет около 1 ч. Из-за карбидизации уменьшается степень Пересыщения, поэтому плотность зарождения на W и Si меньше, чем на Al₂O₃-TiC, Si₃N₄, B₄C в равных условиях эксперимента. Высокая плотность распределения частиц алмаза (10⁸ см⁻²) позволяет получать сплошные пленки при толщине меньше 5 мкм.

CVD синтез был использован для осаждения покрытий на режущем инструменте из

минералокерамики и сиалона. Материалы для режущего инструмента были получены методом горячего прессования. Режущие кромки нужного профиля на пластинах формировались механической обработкой и полировкой алмазным инструментом. При напылении установлено, что покрытия растут одновременно на режущей кромке и прилегающих трех сторонах резца с плотностью распределения 10^6 см^{-2} и размером зерна 5 мкм и 10^8 см^{-2} и 1 мкм соответственно, копируя все морфологические особенности рельефа.

Потенциальная применимость покрытий зависит от величины адгезии к подложке. Можно назвать наиболее значимые пути увеличения адгезии:

1. соответствие коэффициентов теплового расширения для уменьшения макронапряжений на границе раздела;
2. образование химического соединения между покрытием и подложкой;
3. активация межфазной диффузии.

При отсутствии двух последних факторов адгезия определяется Ван-дер-ваальсовыми силами. Фазовым анализом установлено, на границе раздела с минералокерамикой не активируется ни химическое взаимодействие, ни взаимная диффузия. Оценка адгезии, проведенная методом индентирования по Виккерсу, показала, что при нагрузке 3 Н покрытие отслаивается от подложки. Причиной служат высокие термомеханические напряжения ($>6 \text{ GPa}$).

Как правило, алмазные покрытия характеризуются высокими напряжениями сжатия. В таблице приведены рассчитанные напряжения в алмазных пленках на разных подложках.

Таблица

Термические напряжения (σ) в алмазных покрытиях, полученных на разных подложках, после охлаждения от температуры осаждения, равной $T_s=850^\circ\text{C}$

Подложка	К.т.р., $10^{-6}/\text{K}$	$\sigma(\text{GPa})$
Si	2.6	1.7
$\beta\text{-SiC}$	4.7	3.7
W	4.4	3.3
WC	3.8	2.7
SiAlON	2.7	1.7
Al_2O_3	6.3	5.2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\%TiC}$	7.7	6.6

SiAlON не взаимодействует с алмазом, но имеет место диффузия углерода в сиалон и образование адгезионно активного промежуточного нанослоя, к тому же уровень напряжений не высок, поэтому алмазные покрытия хорошо адгезионно связаны с подложкой.

Выводы

Исследованы технологические и структурные аспекты выращивания алмазных покрытий методом CVD на минералокерамике $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20 \%TiC - 10\% (ZrO}_2, \text{WC, MgO)}$ и сиалоне SiAlON. В зависимости от степени переохлаждения были получены покрытия с полиэдрической и глобулярной структурой. Распределение кристаллитов на режущей кромке отличается от такового на прилегающих сторонах режущих пластин. Расчетные напряжения при сжатии алмаза на различных подложках составляют 1-7 GPa. Установлено, что покрытия на сиалоне обладают рядом преимуществ: шероховатость на сиалоне меньше, чем на минералокерамике, а адгезия значительно выше, поэтому практически значимыми могут быть покрытия на инструменте из сиалона.