

Для цитирования:

Вохмянин Д.С. Влияние медного подслоя на зарождение алмазных кристаллов на поверхности карбида вольфрама. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 85–89.

For citation:

Vokhmyanin D.S. Influence of copper sublayer on nucleation of diamond crystals on surface of tungsten carbide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 85–89.

УДК 537.534.2:679.826

Д.С. Вохмянин

Дмитрий Сергеевич Вохмянин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, научный центр порошковой металлургии, Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская федерация, 614000

E-mail: dima5907@bk.ru, d_voh@me.com

**ВЛИЯНИЕ МЕДНОГО ПОДСЛОЯ НА ЗАРОЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ КРИСТАЛЛОВ
НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА**

Химическим осаждением из водных растворов солей получен буферный подслоя на поверхности карбида вольфрама. Методами СЭМ, АСМ, XRF установлено, что при температуре осаждения подслоя в 23 °С его структура является пористой, что не наблюдается при отрицательных температурах. Структура подслоя оказывает влияние на характер зарождения алмазных кристаллов и их форму. Методом КР-спектроскопии установлен фазовый состав, в спектре которого идентифицируются линии алмаза (1334 см⁻¹), sp² углерода и транс-полиацетилена (1170 см⁻¹).

Ключевые слова: медный подслоя, алмазные пленки, карбид вольфрама, криохимическая обработка

UDC 537.534.2:679.826

D.S. Vokhmyanin

Dmitriy S. Vokhmyanin

Perm National Research Polytechnic University, Scientific Center of Powder Metallurgy, Komsomolsky ave., 29, Perm, 614000, Russia

E-mail: dima5907@bk.ru, d_voh@me.com

**INFLUENCE OF COPPER SUBLAYER ON NUCLEATION OF DIAMOND CRYSTALS
ON SURFACE OF TUNGSTEN CARBIDE**

The buffer copper sublayer on the surface of tungsten carbide was obtained with the chemical deposition from aqueous solutions. With the using the methods of SEM, AFM, XRF it was established that at temperature of 23 °C the layer structure is porous that do not observed at negative temperatures. The sublayer structure influences the character of nucleation of diamond crystals and their form. The phase composition was determined with Raman spectroscopy. The spectrum shows the lines of diamond (1334 cm⁻¹), sp² of carbon and trans-polyacetylene (1170 cm⁻¹).

Key words: copper sublayer, diamond film, tungsten carbide, cryochemical processing

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз обладает рядом уникальных физических и химических свойств, таких как высокая твердость и износостойкость, низкий коэффициент трения, химическая инертность, теплопроводность. Использование алмаза на твердосплавном режущем инструменте в качестве тонких пленок, полученных химическим осаждением из паровой фазы, значительно увеличивает его производительность и срок службы. На сегодняшний день хорошо известно, что входящий в состав твердого сплава металлический кобальт препятствует образованию алмазных кристаллов, являясь графитизатором в системе С-Н. Для его удаления с поверхностного слоя проводят предварительную подготовку [1]. Существует множество различных вариаций подготовки: механическая полировка [2], селективное химическое травление [3], высокотемпературная обработка [4], создание подслоев [5]. Последний метод является популярным, обеспечивающим связывание кобальта в химически инертное соединение по отношению к углероду, что предотвращает его дальнейшую диффузию из объема материала к поверхности.

Целесообразно использовать в подслое материалы, проявляющие каталитические свойства в процессе осаждения алмазной пленки. В методе высокое давление – высокая температура в качестве каталитически-активной добавки, применялись сплавы на основе меди [6]. Возможность использования Cu-подслоя на поверхности WC затруднена из-за несоответствия КТЛР, что вызовет отслоение алмазной пленки в процессе охлаждения, а также из-за ограниченной растворимости углерода в меди, что затрудняет образование Cu-C связей. В работе [7] предложено решение, позволяющее осаждавать алмазные пленки на поверхность меди без нарушения адгезионных свойств.

Создание медного подслоя, с целью удаления кобальтовой связки в поверхностном слое твердосплавных пластин, реакцией химического осаждения из водных растворов солей было рассмотрено авторами [8]. Данный вариант обработки приводит к формированию Cu/Co композиции в поверхностном слое. Избирательное осаждение меди только в местах присутствия Co-связки затрудняет создание равномерного подслоя на всей протяженности твердосплавной пластины.

В работе рассматривается влияние параметров формирования медного подслоя из водных растворов солей CuSO_4 на характер зарождения алмазных кристаллитов.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для нанесения алмазной пленки использовались твердосплавные образцы Extramet EMT 100 (состава: 93% WC 6% Co 1% другие карбиды). Создание медного подслоя на поверхности осуществлялось реакцией химического обмена в 1, 2, 3% водных растворах CuSO_4 при температурах 23 °С и -2 °С.

Осаждение алмазной пленки проводили в MW CVD реакторе AX5200S-ECR Seki Technotron (Япония). Процесс осаждения осуществлялся при технологических параметрах: давление газовой смеси водород – метан ($\text{H}_2:\text{CH}_4$) 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 составляла 750 °С, СВЧ мощность 500 Вт. Продолжительность процесса осаждения 30 мин. На подложку подавалось напряжение смещения 250 В.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с целью определения химического состава поверхности твердосплавных образцов после операции осаждения подслоя на спектрографе EDX-800HS. Фазовый состав образцов исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на многофункциональном спектрометре «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм и мощности возбуждающего лазера 10 мВт. Микроструктуру материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе Mira 3 Tescan с возможностью энергодисперсионного анализа, а также методом атомно-силовой микроскопии на приборе Solver Next (MT NDT).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанесение медного подслоя

Согласно механизму реакции химического обмена, в процессе обработки твердосплавной пластины в водном растворе CuSO_4 осуществляется замещение металлического кобальта с поверхности на медь из раствора. Подробный механизм протекания реакции был рассмотрен в работе [8]. Для получения однородного гомогенного покрытия изменялась скорость осаждения путем понижения температуры раствора, а также варьировалась концентрация.

При температуре осаждения 23 °С и 1% концентрации раствора, медный подслоя имеет неоднородную пористую структуру с разветвлен-

ной сетью каналов. С повышением концентрации пористая структура сохраняется, но происходит сокращение диаметра пор. С понижением температуры раствора до $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ медный подслоя формируется однородно при всех используемых концентрациях. Такое различие связано с изменением скорости реакции, протекающей на границе диффузионного барьера между раствором и поверхностью твердого сплава.

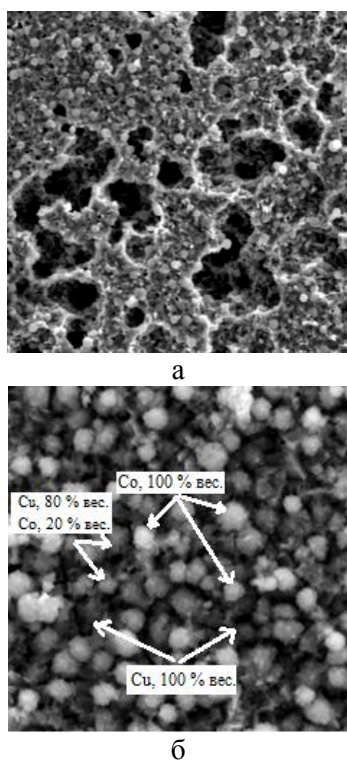


Рис.1. СЭМ изображения структуры медного подслоя, полученного при температуре раствора, $^{\circ}\text{C}$: а – 23, б – -2 .

Fig.1. SEM images of copper structures sublayer obtained from solution at a temperature, $^{\circ}\text{C}$: а – 23, б – -2

Согласно результатам рентгенофлуоресцентного (таблица) и энергодисперсионного анализа (рис. 1), на поверхности подслоя происходит формирование глобул, имеющих разный химический состав. Так идентифицируются кобальтовые структуры, которые являются результатом переосаждения из раствора, медные глобулы и их композиция (Cu/Co) с разным процентным составом. Максимальное количество глобул Cu/Co в подслое достигается при 1% концентрации и отрицательной температуре. Понижение температуры оказывает влияние на скорость десорбции кобальта с поверхности в раствор. В результате формирования медного слоя происходит захват иона кобальта с образованием двойной глобулы Cu/Co. О возможности формирования подобного соединения сделано предположение в работе [8].

Методами СЭМ и АСМ произведено исследование глобулярной структуры в покрытии. Установлено, что глобулярная структура представляет собой агломераты из нанометровых зерен. Температура осаждения оказывает влияние на размер и агломератов (1% CuSO_4 : 1,2 мкм при $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,4 мкм при $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$), и зерен (1% CuSO_4 : 80 нм при $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 нм при $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$), при отрицательной температуре они имеют меньший размер. С ростом концентрации происходит срастание агломератов (2% CuSO_4 : 1,7 мкм при $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 мкм при $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$) и увеличение размеров зерен (2% CuSO_4 : 100 нм при $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 130 нм при $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$). При 3% концентрации, вне зависимости от температуры, в медном подслое идентифицируется поликристаллическая структура с направлением роста по граням $\langle 100 \rangle$. Необходимо отметить, что равномерности в создании медного подслоя удалось достигнуть путем снижения скорости реакции обмена.

Таблица

Элементный анализ поверхности
Table. Elemental analysis of surface

Параметры обработки	Содержание элементов на поверхности, %	
	Co	Cu
1% CuSO_4 , $t = -2^{\circ}\text{C}$	4,7	9,5
2% CuSO_4 , $t = -2^{\circ}\text{C}$	0,9	20
3% CuSO_4 , $t = -2^{\circ}\text{C}$	0,7	21,5
1% CuSO_4 , $t = 23^{\circ}\text{C}$	1,5	16
2% CuSO_4 , $t = 23^{\circ}\text{C}$	0,7	17
3% CuSO_4 , $t = 23^{\circ}\text{C}$	0,7	21,3

Зарождение алмазных кристаллитов

Структура и свойства сплошных пленок зависят от начальной стадии зарождения алмазных кристаллов. Коэффициент формы кристалла зависит от соотношения скорости роста по кристаллографическим направлениям $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, и описывается формулой $\alpha = V_{\langle 100 \rangle} / V_{\langle 111 \rangle}$ [9]. Учитывая различия в формировании медного подслоя, необходимо оценить его влияние на зарождение алмазных кристаллов.

Применяя модель Ван дер Дрифта к форме зародыша, можно сделать выводы о последующей структуре пленки. В случае, когда медный подслоя наносили при отрицательной температуре, значение параметра α для формы алмазного зародыша (рис. 2а) будет больше 3, что соответствует кристаллитам алмаза правильной пирамидальной формы. В другом случае на сферах начинается процесс огрубления структуры с появлением граней $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ (рис. 2б), и значение параметра

α необходимо принять равным 1,5, в этом случае алмазный скелет имеет форму усеченной пирамиды при вершине. В соответствии с принятыми значениями микрокристаллического параметра α , при $\alpha = 3$ пленка будет состоять из кристаллов с октаэдрической формой, а при $\alpha = 1,5$ с кубооктаэдрической, что согласуется с ранее полученными результатами, представленными в работе [10].

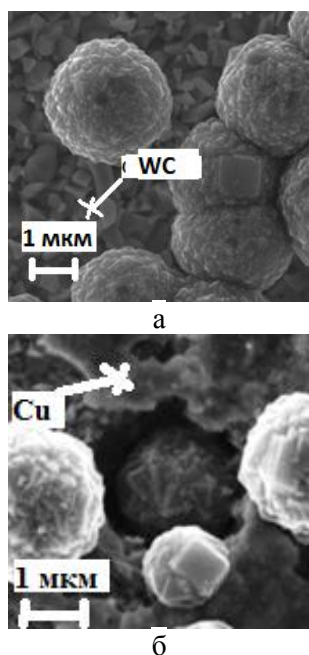


Рис. 2. СЭМ изображения структуры алмазных кристаллитов при 1% CuSO_4 и температуре, °C: а – -2, б – 23
Fig. 2. SEM images of structure of diamond crystals at 1% CuSO_4 and temperature, °C: а – -2, б – 23

Проведенный EDX-анализ позволил определить элементный состав поверхности, на которой осуществляется рост алмазного зерна. Если медный подслоя был получен при $t = -2$ °C, то спустя 30 мин синтеза он полностью отсутствует на поверхности карбида. Противоположная ситуация наблюдается, если подслоя наносили при $t = 23$ °C. В этом случае медь присутствует на поверхности при всех используемых концентрациях, однако ее содержание уменьшается с увеличением концентрации раствора. Зарождение алмазных кристаллов преимущественно начинается в дефектных местах поверхности, т.е. в порах, которые создаются при осаждении подслоя. Присутствие меди на поверхности оказывает влияние на скорость роста алмазных кристаллитов, геометрические размеры которых значительно больше (при 1% CuSO_4 2,2 мкм для $t = -2$ °C и 3,5 мкм для $t = 23$ °C). Наличие медного подслоя объясняется тем, что алмазные кристаллы перекрывают поры и

затрудняют диффузию Cu с поверхности карбида в процессе синтеза.

На рис. 3 представлен характерный КР-спектр алмазных кристаллитов, состоящий из широкой полосы в интервале $1000\text{--}1700$ cm^{-1} . Разложение полученного контура методом Левенберга-Марквардта аппроксимацией функции Лоренца, позволяет определить частоты колебаний Рамановского спектра и оценить их общий вклад. В спектре всех полученных образцов идентифицируется алмазный пик в районе 1333 cm^{-1} [11]. При 1% концентрации CuSO_4 , происходит смещение алмазного пика в сторону больших углов 1335 cm^{-1} , если обработка была при температуре 23 °C, и в сторону меньших углов 1332 cm^{-1} при температуре -2 °C. В остальных случаях алмазный пик принимает положение 1334 cm^{-1} . В работе [12] произведен анализ отклонения от стандартного положения, связанного с возникающими напряжениями в алмажном кристалле. Отклонение в сторону меньших углов характеризует растягивающие напряжения, в противоположную – сжимающие.

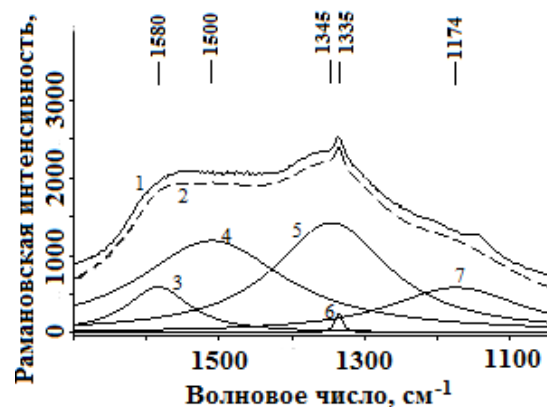


Рис. 3. КР-спектр алмазных кристаллитов, при обработке поверхности в 1% CuSO_4 и $t=23$ °C, аппроксимированный функцией Левенберга-Марквардта: 1 – исходный спектр, 2 – результирующая кривая, 3, 4 – G пик, 5 – D пик, 6 – алмазный пик, 7 – транс-полиацетилен
Fig. 3. Raman spectrum of diamond crystals at the surface treatment in 1% CuSO_4 and $t = 23$ °C, approximated with the Levenberg-Markvardt function: 1 – initial spectrum, 2 – resulting curve, 3, 4 – G peak, 5 – D peak, 6 – diamond peak, 7 – trans-polyacetylene

Кроме алмазного пика, полученный КР-спектр состоит из G ($1500\text{--}1600$ cm^{-1}) и D (1345 cm^{-1}) углеродных линий, характеризующих sp^2 аморфный углерод, а также линии транс-полиацетилена (1170 cm^{-1}) [11]. Появление линий D, G, а также транс-полиацетилена обусловлено несовершенством алмазных кристаллитов на этапе зарождения: границы зерен состоят из недостроенных уг-

леродных цепочек, оборванные связи которых вносят дополнительный эффект. Положение линий D (1345 см^{-1}) и G (1580 см^{-1}) зависит как от концентрации изначальных растворов, так и от температуры. Соотношение интегральных интенсивностей I_{1345}/I_{1580} , позволяющих оценить образование sp^2 аморфного углерода, изменяется в меньшую сторону с ростом концентрации исходного раствора и составляет 1,55; 1,18; 0,90 и 2,40; 1,34; 1,00 соответственно для температур $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ и $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Отношение интегральных интенсивностей I_{1333}/I_{1500} , характеризующих содержание алмазной фазы, остается постоянным $I_{1333}/I_{1500} = 0,26$ для $t = -2 \text{ }^\circ\text{C}$ и $I_{1333}/I_{1500} = 0,21$ для $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$.

ВЫВОДЫ

Структура подслоя на поверхности карбида вольфрама зависит от температуры осаждения меди из водного раствора соли. Применение отрицательных температур позволяет снизить скорость осаждения, что приводит к образованию равномерного медного подслоя с мелкозернистой структурой, который испаряется с поверхности в процессе синтеза алмазной пленки. Повышенные

температуры осаждения формируют пористую структуру подслоя, присутствие которого сохраняется на протяжении всего синтеза.

Форма алмазных кристаллитов, соотношение скоростей роста кристаллографических граней и их геометрические размеры зависят от наличия медного подслоя в процессе зарождения. В отсутствие медного подслоя алмазные кристаллиты имеют меньшие размеры, и их скелет состоит из октаэдрического каркаса с меньшим содержанием sp^2 примесей в составе, что наглядно подтверждается Раман-спектроскопией. Если зарождение осуществляется в присутствии медного подслоя, алмазные кристаллиты имеют кубооктаэдрическую форму с характерным проявлением огранки, происходит увеличение их размеров, а также увеличение sp^2 примесей в составе, что говорит об их увеличенной дефектности.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Степаненко Е.В. Разработка научных и технологических принципов формирования адгезионных подслоев на твердосплавном инструменте для осаждения алмазных покрытий. Дис. ... к.т.н. М.: МИСИС. 2011. 142 с.
2. Mitura S. J. *Cryst. Growth*. 1987. V. 80. N 2. P. 417-424.
3. Haubner R., Kals W. *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials*. 2010. N 28. P. 475-483. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2010.03.004.
4. Ullram S., Haubner R. *Diamond and Relat. Mater.* 2006. N 15. P. 994-999.
5. Buijnsters J.G., Shankar P., Fleischer W., van Enckevort W.J.P., Schermer J.J., ter Meulen J.J. *Diamond. Relat. Mater.* 2002. N 11. P. 536-544.
6. Костиков В.И., Шипков Н.Н., Калашников Я.А., Дымов Б.К., Шевяков В.П., Бубненко И.А. Графитизация и алмазообразование. М.: Metallurgiya. 1991. 224 с.
7. Hartsell M.L., Piano L.S. *J. Mat. Res.* 1994. V. 9. N 4. P. 921-926. DOI:10.1557/JMR.1994.0921
8. Sommer M., Haubner R., Lux B. *Diamond Relat. Mater.* 2000. N 9. P. 351-357.
9. Копылов П.Г. Исследование структурно-морфологических свойств поликристаллических углеродных пленок. Дис. ... к.т.н. М.: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. 2010. 136 с.
10. Вохмянин Д.С., Оглезнева С.А. *Современ. пробл. науки и образования*. 2015. Т. 2. Вып. 2.
11. Praver S., Nemanich R.J. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2537-2565. DOI: 10.1098/rsta.2004.1451
12. Dychalska A., Popielarski P., Frankow W. *Materials Science-Poland*. 2015. V. 33. N 4. P. 799-805. DOI: 10.1515/msp-2015-0067

REFERENCES

1. Stepanenko E.V. Development of scientific and technological principles of adhesive sublayers formation on hardmetal instrument for deposition of diamond coating. Candidate dissertation for engineering science. M.: National Research Technological University "MISIS". 2011. 142 p. (in Russian)
2. Mitura S. J. *Cryst. Growth*. 1987. V. 80. N 2. P. 417-424.
3. Haubner R., Kals W. *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials*. 2010. N 28. P. 475-483. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2010.03.004.
4. Ullram S., Haubner R. *Diamond and Relat. Mater.* 2006. N 15. P. 994-999.
5. Buijnsters J.G., Shankar P., Fleischer W., van Enckevort W.J.P., Schermer J.J., ter Meulen J.J. *Diamond. Relat. Mater.* 2002. N 11. P. 536-544.
6. Kostikov V.I., Shipkov N.N., Kalashnikov Ya.A., Dymov B.K., Shevyakov V.P., Bubnenkov I.A. Graphitization and diamond formation. M.: Metallurgiya. 1991. 224 p. (in Russian).
7. Hartsell M.L., Piano L.S. *J. Mat. Res.* 1994. V. 9. N 4. P. 921-926. DOI:10.1557/JMR.1994.0921
8. Sommer M., Haubner R., Lux B. *Diamond Relat. Mater.* 2000. N 9. P. 351-357.
9. Kopylov P.G. The study of structural and morphological properties of polycrystalline carbon films. Candidate dissertation for engineering science Mosk. Gos. Univ name. MV Lomonosov. 2010. 136 p. (in Russian)
10. Vokhmyanin D.S., Oglezneva S.A. *Sovrem. Problemy Sci. Obraz.* 2015. V. 2. N 2. (in Russian)
11. Praver S., Nemanich R.J. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2537-2565 DOI: 10.1098/rsta.2004.1451
12. Dychalska A., Popielarski P., Frankow W. *Materials Science-Poland*. 2015. V. 33. N 4. P. 799-805. DOI: 10.1515/msp-2015-0067