МОЛОДЕЖНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК

Издатель ФГБОУ ВПО "МГТУ им. Н.Э. Баумана". Эл No. ФС77-51038.

УДК 62-761: 620.22

Исследование химического состава и механических свойств алмазоподобных покрытий, полученных с использованием электродуговых методов физического осаждения из паровой фазы

06, июнь 2012

Токарев Д.А.

Студент, Кафедра «Технология приборостроения»

Научный руководитель: Башков В.М., к.т.н., доцент кафедры «Технология приборостроения»

> МГТУ им. Н.Э. Баумана bauman@bmstu.ru

С помощью Раман спектроскопии и наноиндентирования были изучены, соответственно химическая структура и механические свойства, многослойных покрытий на микроразмерном режущем инструменте (твердый сплав WC-Co), которые формировались последовательным нанесением наноразмерных слоев титана и алмазоподобного углерода дуговым и импульсно-дуговым методом соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Основным преимуществом алмазоподобных покрытий (АПП) перед другими видами покрытий является высокая твердость материала (в 3-5 раз более высокая, чем у WC), низкий коэффициент трения (является самосмазывающимся). Такие покрытия увеличивают эксплуатационный срок режущего инструмента в 10-15 раз.

Вначале рассмотрим некоторые определения, и теоретические аспекты исследования в соответствии с которыми проводился анализ, и делались выводы о структуре покрытий [1]. Определим понятие алмазоподобный углерод (АПУ) как аморфный углерод (а-С) или гидрогенизированный аморфный углерод (а-С:Н) со значительной частью sp3 решеток. АПУ с большим содержанием sp3гибридизаций называется тетраэдрический аморфным углеродом (ta-C). Популярным методом неразрушающего контроля для структурного анализа углерода является Раман спектроскопия. Традиционно, в качестве возбуждающего излучения для получения спектра рамановского излучения выбирают видимое излучение, точнее, его синезеленый диапазон (488-514 нм). Раман спектр любой аллотропной формы углерода лежит в диапазоне 800-2000 см⁻¹, и имеет особенности в этой области, так называемые пики. В настоящее время различают пики G и D, лежащие около 1560 и 1360 см⁻¹ соответственно, для видимого возбуждающего излучения, и, T пик, видимый в УФ возбуждающем свете, лежащий около 1060 см⁻¹. G и D пики соответствуют только sp2 гибридизациям. G пик соответствует растяжению всех пар

77-51038/476049

sp2 гибридизации атомов как в кольцах, так и в цепочках. D пик соответствует дыхательным модам цепочек атомов. Т пик соответствует вибрациям sp3 гибридизаций углерода и обнаруживается только в УФ излучении.

Одним из эффективных методов модифицирования поверхности является нанесения алмазоподобных покрытий. В случаях, где недопустимо проведение процесса нанесения при высоких температурах (изменение структуры основного материала, укрупнение зерна твердого сплава, фазовые превращения стали), которые необходимы для самого распространенного химического метода осаждения из паровой фазы (CVD), используется метод физического осаждения из паровой фазы (PVD), который не требует высокотемпературного нагрева среды и, в частности, подложки.

Целью данной работы является анализ структуры покрытия, определение количественного соотношения содержания в покрытии sp2 и sp3 гибридизаций углерода, его влияния на механические свойства покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

В качестве подложек для нанесения АПП использовались микроразмерные сверла диаметром 0,105 мм и длиной 15 мм, из твердого сплава WC. Перед нанесением покрытия образцы проходили технологический процесс отмывки вУЗ ваннах.

АПП получали с помощью источника плазмы импульсного катодно-дугового разряда с катодом, выполненным из графита. Для стимуляции процесса поджига дуги графитового катода использовалось импульсное лазерное излучение. Слои титана и подслой нитрида титана формировали вакуумным электродуговым методом с сепарацией потока металлической низкотемпературной плазмы. Технологический процесс нанесения АПП покрытия состоит из 5 основных этапов.

1) загрузка отмытых деталей в установку. Нагрев камеры с изделиями до 70°С. Откачка до вакуума 10⁻³ Па;

2) очистка поверхности деталей от загрязнений бомбардировкой ионами Ar в течение двух минут при напряжении смещения 700 B;

3) дополнительная очистка поверхности и частичная полировка с помощью ионного травления ионами Ті в течение двух минут с большими напряжениями смещения на подложке;

4) создание подслоя титана на деталях с помощью ионной бомбардировкой Ті в течение четырех минут при напряжении смещения 70 В;

5) испарение и осаждение материала, многослойная структура, на поверхности которой формируется слой АПП;

6) охлаждение камеры с изделиями, повышение давления в камере до атмосферного, выемка готовых изделий.

Покрытие образцов были получены на промышленной установке CreepService Sarl. Схема установки представлена на рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная схема установки CreepService. 1,5 - соленоид, 2 – камера фильтрации, 3,4 - титановая мишень, 6,7 - ловушка для частиц, 8,12 – соленоиды для удержания плазмы (катушки Гельмгольца), 9,11 – водяное охлаждение, 10 – ионная пушка, 13- камера фильтрации, 14 – углеродный фильтры, 15 – анод, 16 – графитовый катод, 17 – окно для лазера, 18, 19 – система фильтрации.

Анализ химической структуры полученных покрытий проводился с помощью спектрометра NT-MDT ИНТЕГРА Спектра (Россия) при возбуждении неполяризованным излучением полупроводникового диодного лазера на длине волны λ_{exc}= 488 нм. В измерениях использовался стандартный объектив 10х. Фокусировка оптической системы спектрометра осуществлялась при помощи встроенной видеокамеры. При измерениях использовался конфокальный режим работы прибора, что позволило повысить точность измерения спектра материала. Спектральная разрешающая способность прибора при измерении покрытий не хуже 5 см⁻¹, а при математическом разложении и приближении гауссовыми кривыми – не хуже 10 см⁻¹.

Исследование механических свойств образцов проводилось на наноинденторе «НаноСкан-3D»(г. Троицк). Оценивались такие механические характеристики как микротвердость (согласно ISO14577), рассчитывался модуль Юнга.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 показан Раман спектр сверла с АПП, снятый на участке цилиндрической поверхности диаметром 1,2 мм. На рисунке ярко выражены пики, расположенные в области от 1000 см⁻¹ до 2000 см⁻¹, что говорит о наличии аморфного углерода в покрытии материала. Рассмотрим подробнее участок (Рис.3.), который соответствует углероду на спектре, т.е. участок от 800 до 2000 см-1 и попробуем определить некоторые физические параметры из анализа полученного спектра.



Рис. 2. Раман спектр АПП на сверле. Получен на длине волны возбуждающего излучения 488 нм.



Рис. 3. Область спектра соответствующая колебаниям углерод-содержащих молекул.

При анализе изображения отчетливо виден один пик, так называемый G-пик, и, можно наблюдать некое плечо на левой стороне G-пика – это D-пик. Чтобы получить количественные данные о пиках (высоту, положение, полуширину) была

проведена аппроксимация кривойспектра гауссовыми кривыми. Программный анализ показал наличие двух пиков, их количественные характеристики приведены в таблице 1.

Покрытие	I_D/I_G	D-пик			G-пик		
		Высота	Положение	Полуширина	Высота	Положение	Полу-
							ширина
АПП	0,19	291	1398	168	1522	1604	224

Таблица 1. Количественные характеристики АПП

Получив экспериментальные данные можно провести расчеты таких параметров покрытия как размер кристаллов нанографита, коэффициент теплопроводности покрытия и, наконец, приблизительно определить долю sp3 гибридизаций углерода в массе аморфного АПП. Расчет размеров кристаллов нанографита по результатам исследования на Раман спектрометре проведен согласно публикации L.G. Cancado и др.[2]. Согласно их исследованиям, получив соотношение интенсивностей пиков G и Dможно рассчитать размер кристалликов L_a по формуле:

$$L_{a} = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_{l}^{4} \left(\frac{I_{D}}{I_{G}}\right)^{-1} (\text{hm}),$$

где λ_l длина волны возбуждающего лазерного излучения в нм, I_D и I_G это интенсивности пиков D и G соответственно.

При подстановке в это выражение полученных нами данных для нашего покрытия мы получили $L_a=71.6$ нм. Таким образом, можно говорить о наличие наноструктур в исследуемом АПП.

Одним из важнейших параметров для покрытий режущего инструмента является возможность выдерживать высокие рабочие температуры и эффективно производить отвод и рассеивание тепла от зоны резания. Произведем расчет коэффициента теплопроводности. Расчет производился согласно методике, описанной М. Shamsa и др.[3]. В соответствии с их изысканиями в области определения свойств АПП можно написать формулу для определения коэффициента теплопроводности, в которой используются результаты исследования на Раман спектрометре и компьютерного анализа полученных пиков: K=-1,397++0,0168×FWHM(G) (Вт/мК), где FWHM(G) – это полуширина G-пика.

К сожалению, нет никаких сведений в публикации о точности формулы для определения коэффициента теплопроводности при использовании длин волн возбуждающего лазера, отличных от 244 нм, использованного в исследовании М. Shamsa и др.[3].

Подставив значение FWHM(G) полученное в нашем исследовании после компьютерного моделирования получим значение коэффициента теплопроводности для исследуемого АПП: **K=2,37 Вт/мК**.

Сравнив полученное значение коэффициента с данными из таблицы 2 можно сделать вывод о том, что исследуемой АПП относится к ta-C и значение коэффициента вписывается в допустимые пределы для этого материала. В связи с этим можно считать полученные данные достоверными.

Таблица 2.

Hapano pbi min.				
Пленка	Плотность,	Модуль упругости	Коэффициент теплопроводности	
	г/см ³	(Юнга), ГПа	при 20°С, Вт/мК	
ta-C:H	2,4	300	1,3	

Параметры АПП.

77-51038/476049

ta-C single	3	397	2,7	
ta-C Sbend	3	700	2,2	

Определение твердости и упругости образца проводились с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» [4] методом измерительного индентирования [5]. Была проведена серия измерений для различных значений нагрузки на индентор. Результаты приведены в Таблице 3.

Таблица 3.

№ серии измерений	Максимальная	Максимальная	Твердость, ГПа	Модуль упругости
измерсний	тлубина, нм	пагрузка, мп	111a	
1	68	5	36,4	594,8
2	106	10	31,7	663,1
3	183	20	23,0	704,8
4	211	30	26,1	754,5

Измерение твердости и модуля упругости АПП

После обработки полученных данных статистическими методами было получено среднее значение твердости 30,8±6,5 ГПа и модуля упругости 675±105 ГПа.

При этом твердость участка без пленки составила **8,2±2.0** ГПа, а модуль упругости **420±65** ГПа. Можно сделать вывод о высоких значениях твердости покрытия и модуля упругости. Сочетание высокой твердости и упругости покрытия критически важно для режущего инструмента из-за жестких режимов работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был представлен анализ химической структуры покрытия с помощью методов Раман спектроскопии. Произведено вычисление размеров кристаллов углерода в аморфной фазе покрытия, было показано наличие наноструктурного углерода. Обсуждался расчет и значение коэффициента теплопроводности АПП. В статье оценивалась микротвердость и модуль упругости покрытия. Покрытие обладает высокой механической прочностью наряду с высоким модулем упругости, которая обеспечивается за счет аморфности покрытия и наличия в нем большого количества прочных sp3 гибридизованных молекул углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1) A.C. Ferrari and J. Robertson. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous and diamondlike carbon. Physical Review 64, 075414, 2001.

2) L.G. Cancado, K. Takai. General equation or determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, AP letters 88, 163106, 2006.

3) M. Shamsa, W.L. Liu and A.A. Balandin. Thermal conductivity of diamond-like carbon films. AP Letters 89, 161921, 2006.

4) Усеинов А.С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан» // Приборы и техника эксперимента – 2004 – № 1 – с. 134-138

5) ISO/FDIS 14577-1:2002; Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.