

УДК 621.923.4:553.621.002.63

Е.Е.Ашкинази¹, канд.техн.наук; **В.Г.Ральченко**¹, канд.физ.-мат.наук.; **В.И.Конов**¹, член-корр. РАН; **Е.В.Заведеев**¹, **А.А.Басов**¹, **П.А.Цыганков**, канд.техн.наук; **В.Н.Мастюков**²; **И.С.Гершман**³, д-р техн.наук

¹ *Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН. г. Москва, Россия*

² *Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Россия*

³ *Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Железнодорожного Транспорта, г. Москва, Россия*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛМАЗА С ВЫСОКОНЕРАВНОВЕСНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА¹

Experiments on high-temperature annealing and friction behavior in a system “intermetallic Ti-Al and polycrystalline diamond films” have been carried out, that showed an effective catalytic interaction of the intermetallic alloys with diamond leading to diamond-graphite transition. A pilot batch of intermetallic alloys of Ti₃Al TiAl and TiAl₃ compositions used in the studies have been prepared specially for this project in Scientific Educational Center “Energomashinostroenie” of N. Bauman MGTU. To prevent an Al “burning off” effect in melting process that can disturb the alloy stoichiometry a special three-stage melting algorithm has been developed.

Tribology parameters in the friction pair are evaluated. A rapid increase in friction power was observed under certain friction conditions, related to formation of submicron size particles between sliding surfaces, which are enriched with carbon transferred from the graphitized diamond surface. The contact interaction of CVD diamond with the alloys is interesting for mechano-chemical synthesis on nanoscale powders such as metal-carbon particles. Abrading of diamond surface is revealed, assuming the potential use of this process for diamond polishing.

Введение

Метод газофазного синтеза (CVD-chemical vapor deposition) алмаза позволяет выращивать поликристаллические пленки и пластины беспрецедентно больших размеров – толщиной более 2 мм и диаметром более 150 мм [1, 2] со свойствами, приближающимися к известным для наиболее совершенных монокристаллов алмаза. Специалистами ЦЕНИ ИОФ РАН разработана технология выращивания алмазных пластин диаметром до 100 мм в плазмохимическом реакторе на основе СВЧ разряда (СВЧ мощность – 5 кВт, частота – 2,45 ГГц) со скоростью 1–8 мкм/ч. Ввиду исключительно высокой твердости, больших размеров и разориентации зерен (отсутствуют «мягкие направления» полировки) проблема обработки CVD-алмаза является актуальной, а в некоторых областях применения, например оптике, – ключевой. Методы механической обработки тонким алмазным шлифованием, основанные на диспергации, путем выкалывания с обрабатываемой поверхности микрочастиц алмаза приводят к неравномерному разрушению разориентированных зерен и границ между ними [3]. Это нарушает желаемую шероховатость на поверхностях ПА с оптическим качеством. Методы основанные на врезном шлифовании, когда доминирующим механизмом удаления материала является не хрупкое разрушение, а пластическое течение под действием упругих деформаций, критичны по росту нагрузки с увеличением площади поверхности образца [4].

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проект № 07-08-00367).

Методика экспериментов

В настоящей работе для исключения эффектов диспергации при тонком алмазном шлифовании и зависимости критической нагрузки от размеров образца исследовали механо-химическое взаимодействие алмаза и высоконеравновесных материалов на основе титана в виде сплавов Ti_xAl_y .

Опытные образцы CVD-алмаза подвергали совместному высокотемпературному отжигу и трению в контакте с интерметаллидами. Результаты анализировали с помощью методов Рамановской спектроскопии, СЭМ, АСМ, РФА, микроинтерферрометрии и оптической микроскопии.

В учебно-научном центре «Энергомашиностроение» МГТУ им. Н.Э. Баумана выплавляли опытную партию сплавов интерметаллидов с композицией стехиометрического состава Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$.

Алмазные образцы изготавливали из поликристаллических алмазных пленок, синтезированных в плазмохимическом реакторе УПСА-100 на основе СВЧ разряда (СВЧ мощность – 5 кВт, частота – 2,45 ГГц) по технологии, разработанной специалистами ЦЕНИ ИОФ РАН. В качестве рабочего газа использовали смесь метана и водорода при давлении около 100 Тор с добавлением O_2 . Осаждение алмаза проводили на нагретой до температуры 940 °С подложке кремния в виде диска диаметром 57 мкм, толщиной 400 мкм; со скоростью осаждения 5 мкм/ч. После синтеза алмаза кремниевую подложку растворяли в смеси азотной, плавиковой и уксусной кислот. Из полученного алмазного диска ИАГ:Nd³⁺ лазером вырезали 9 образцов в виде дисков диаметром $d = 4$ мм и 3 образца в виде дисков диаметром $d = 12$ мм.

Выплавку опытных сплавов интерметаллидов с композицией Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$ производили в МГТУ им. Н.Э. Баумана на малогабаритной электродуговой печи в среде низкого давления инертного газа неплавящимся вольфрамовым электродом в водоохлаждаемый медный кристаллизатор. Технологический цикл выплавки интерметаллидов состоял в подготовке шихты соответствующей весовой композиции. При этом в качестве исходного сырья использовали титан ВТ1.00 с чистотой 99,8 % и алюминий высокой чистоты 4N производства «Гиредмет». Сложность выплавки таких сплавов состоит в большой разности температур плавления и давления насыщенных паров исходных материалов, что приводит к сильному и плохо предсказуемому «выгоранию» легкоплавкого алюминия и нарушению композиционного состава сплава.

Эксперимент по отжигу контактной пары алмаз – интерметаллид был проведен в высокотемпературной вакуумной печи в среде аргона при температуре 1000 °С. Алмазные диски отжигали между дисками интерметаллидов одного состава – сэндвичами. Были поставлены два эксперимента, которые различались материалами постаментов под сэндвичи. В одном случае применяли диски лейкосапфира $\alpha-Al_2O_3$ ($d = 15$ мм, $h = 1$ мм), на которых лежали нижние пластины интерметаллида, во втором случае – сэндвичи были уложены в корытце из чистого листового циркония ($h = 0,5$ мм).

В обоих опытах образцы со сплавами разного состава отжигали в одинаковых условиях в среде аргона в течение 1 ч при температуре 1000 °С, затем охлаждали в реакторе до комнатной температуры. Для сопоставимости результатов опытов изучали только нуклеативную поверхность алмазных пластин, представляющую собой реплику полированной до оптического качества пластины кремния. После извлечения из печи визуально на всех исследуемых поверхностях интерметаллидов были обнаружены отпечатки черного цвета, повторяющие размеры контактируемых с ними алмазов. До и после отжига взвешиванием с точностью до 1 мг определяли массу исходного и прореагировавших образцов. Массу оставшегося

на поверхности прореагировавшего алмаза определяли взвешиванием образцов после отжига (при температуре 650 °С) на воздухе в течение 30 мин. Для каждого состава сплавов рассчитывали скорость графитизации. Для опыта с постаменами из лейкосапфира было установлено, что с увеличением содержания алюминия с 30 до 50 % скорость графитизации повысилась с 0,318 до 1,672 мг/мм²·ч. При содержании 70 % Al масса опытного образца алмаза не уменьшалась (исходная масса $m = 0,0174$ мг), а увеличивалась ($m = 0,0188$ мг). Отжиг на воздухе и травление в царской водке не привели к изменению массы образца. Причиной этого могли быть карбиды, образовавшиеся при графитизации алмаза. В опыте с циркониевым корытцем колебания масс алмазных образцов по сравнению с исходными до опыта составили ± 1 мг, т. е. не превышали погрешности измерений.

Результаты экспериментов

Рамановская спектроскопия. Наиболее точным методом оценки структуры алмаза и его структурных модификаций является Рамановская спектроскопия. Нами были исследованы отпечатки алмаза на интерметаллиде и неалмазные фазы на алмазных образцах обоих опытов. Рамановские спектры (рис. 1) измеряли конфокальным микрорамановским спектрометром (длина волны лазерного излучения – 532 нм, мощность на образце – 4,5 мВт, диаметр пятна, сфокусированного на образце излучения, – 2 мкм). Параметры накопления сигнала для всех образцов были одинаковы.

Результаты анализа спектров от отпечатков алмаза на всех образцах интерметаллидов и опытных образцах алмазов показали фазовые модификации алмаза вследствие его графитизации. Спектры КР, измеренные от алмазов, имеют широкий диапазон, состоящий из полос, относящихся к аморфному углероду.

Таким образом, Рамановская спектроскопия алмазных образцов после отжига (в присутствии циркония) не выявила фазовых модификаций, кроме пика алмаза 1333 см⁻¹.

РФА-съёмку образцов производили на дифрактометре «ДРОН-3М» (CuK α -излучение) с графитовым монохроматором. Снимали РФА спектры, измеренные от нуклеативной стороны алмазного диска после их отжига в интерметаллидных обкладках, и РФА спектры, измеренные от обкладок из интерметаллидов (Ti₃Al), примыкавших к алмазу в процессе отжига. Результаты анализ РФА спектров алмазных образцов показали, что вследствие отжига наблюдается фазовое превращение алмаза в графит. Содержание неалмазной фазы на алмазных образцах выявлено следующим: на TiAl – 1,94 %, на TiAl – 2,32 % и на Ti₃Al – 3,2 %; содержание графита (С) – соответственно 0,98; 0,97 и 95 %. Содержание карбидных фаз, образованных на интерметаллиде, следующее: для TiAl₃ – 22,18 %, для TiAl – 10,65 % и для Ti₃Al – 4,82 %. Отсюда следует, что с увеличением содержания в сплавах Al содержание карбидных фаз увеличивается с 4,82 % у Ti₃Al до 22,18 % у TiAl₃. Содержание неалмазной фазы на алмазах, наоборот, повышается с увеличением Ti с 1,94 % у TiAl₃ до 3,2 % у Ti₃Al.

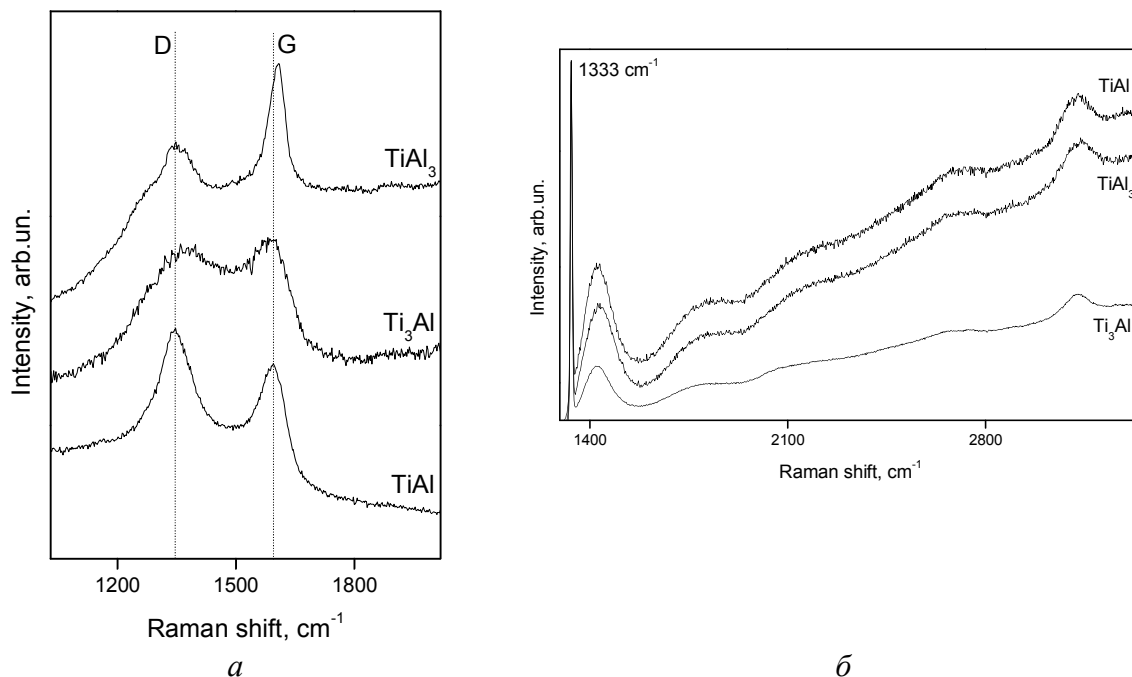


Рис. 1. Рамановская спектроскопия образцов после отжига (в присутствии лейкосапфира): а – КР спектров обкладок из интерметаллидов с обеих сторон, примыкавших к алмазу (спектры нормированы на G-полосу и разнесены по шкале интенсивности для удобства; прерывистые линии индицируют положение D и G полос на 1346 и 1595 cm^{-1} соответственно); б – КР спектров, измеренные от нуклеативных сторон алмазных дисков после их отжига в интерметаллидных обкладках (спектры нормированы на КР пик алмаза 1333 cm^{-1}).

Для исследований методами сканирующей электронной микроскопии использовался низковакуумный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6480LV фирмы “JEOL”. Определяли элементный состав отпечатков на поверхности интерметаллидов. На глубине более 1 мкм их распределение неравномерное и содержание углерода в пятнах достигает для Ti_3Al -75,54 % (по массе); TiAl -11,28% (по массе), TiAl_3 -10,5 % (по массе). Спектральный состав вне зоны комплиментарных пятен подтвердил состав исходных сплавов Ti_xAl_y .

Степень взаимодействия алмаза со сплавами при отжиге оценивали по изменению исходной шероховатости Ra, измеренной на микроинтерферометре «Zygo» (разрешение по вертикали – 1 Å). Для сплава композиции Ti_3Al по сравнению с исходной она составила 17,5 %, что в 3,5 раза больше, чем для TiAl , и в 6 раз больше, чем для сплава композиции TiAl_3 . Изучение профилей срезов на микроинтерферограммах, показало увеличение степени травления алмазных образцов от центра к периферии с увеличением в сплавах содержания Ti.

Сканирующую зондовую микроскопию рельефа поверхности образцов проводили на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Solver P47 (рис. 2). Высота рельефов показана на шкалах справа.

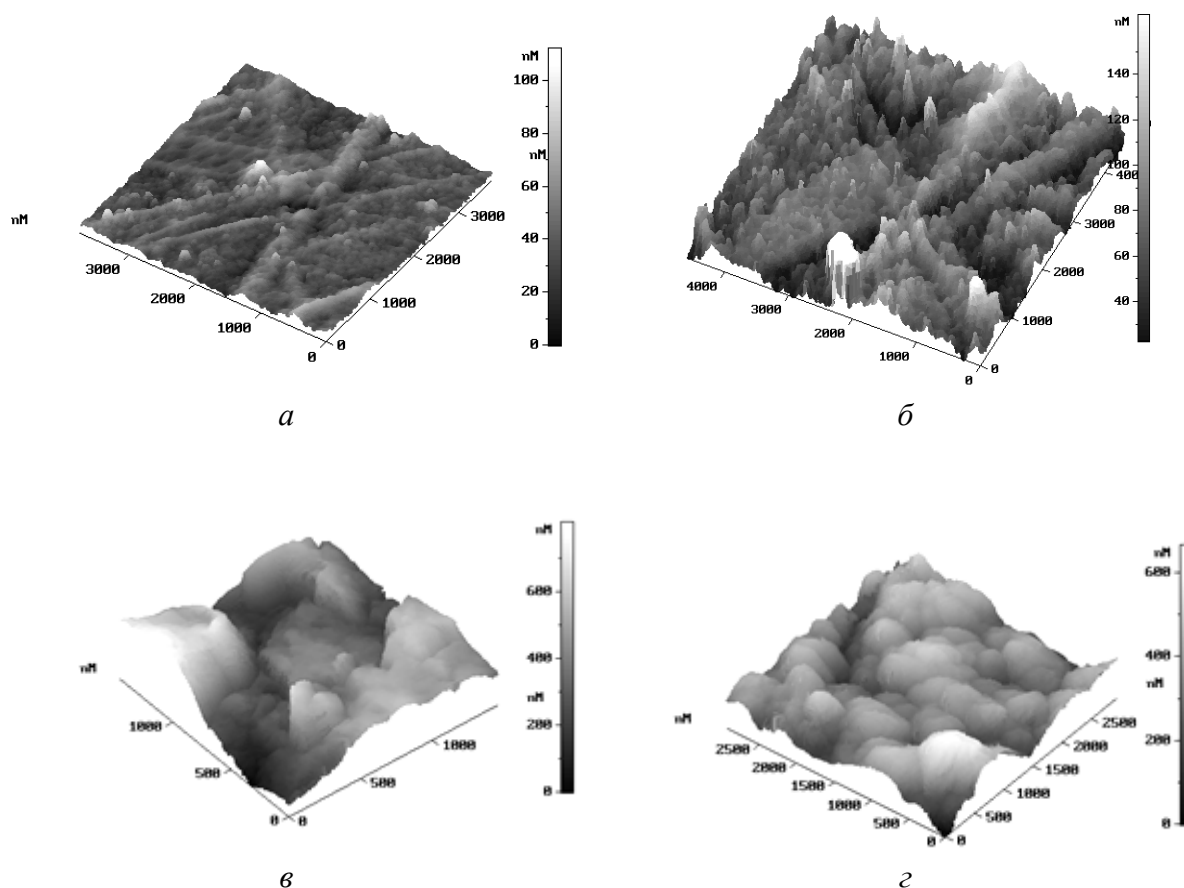


Рис. 2. СЗМ-изображения исходного участка нуклеативной поверхности алмазного диска, размер кадра 4000×4000 нм (а), после совместного нагрева с Ti_3Al , размер кадра 4500×4500 нм (б), с $TiAl$, размер кадра 1500×1500 нм (в), с $TiAl_3$, размер кадра 3000×3000 нм (г).

Из данных рис.2 видна характерная морфологическая зависимость алмаза, чувствительная к типу интерметаллида. Наименьшей деструкции подвержена алмазная поверхность, взаимодействующая с Ti_3Al .

Трибологические исследования. Силу трения на алмазе измеряли динамометром при торможении обоймы с алмазом. Коэффициенты трения рассчитывали, как отношение силы трения к нагрузке. Условная мощность трения равна произведению силы трения на линейную скорость вращения. При нагрузке 10 Н и скорости вращения 4000 об./мин на диске Ti_3Al между диском алмаза и интерметаллидом образовался черный порошок. На опытном образце алмаза с помощью оптического микроинтерферометра Линника (МИИ-4, $\times 750$) была выявлена сетка разнонаправленных рисок длиной более двух-трех зерен. Глубина рисок в СЗМ-изображении, а также в изображении сканирующего гетеродинного микроскопа [5] – 10–100 нм. Поверхность, участвовавшая в контакте с алмазом, в исследуемой точке спектра содержит $C = 58,84/75,34$ (% по массе)/(ат. %). В результате исследования элементного состава порошка на СЭМ выявлено содержание в частицах порошка углерода $19,28/32,38$ (% по массе)/(ат. %). Из кривых, изображенных на рис. 3, следует, что при трении «пары алмаз – интерметаллид Ti_3Al », вращающейся со скоростью 4000 об./мин, при нагрузке 10 Н наблюдается резкий скачок мощности с 200 до 1600 мВт. Одновременно между трущимися телами образуется особо мелкодисперсная порошковая фаза. При меньшей нагрузке (5 Н) образование порошка не зафиксировано. Съем алмаза при нагрузке в зоне трения 10 Н – 10 мкм/мин. Обнаруженные явления съема тонкого слоя алмаза при трении с интерметаллидами представляют научный и практический интерес в решении вопроса обработки алмазов. Фазовый переход в контрактных слоях алмаза при температурах трения до 50 °С (температура плавления клея-пищеина) представляет особый интерес и требует дальнейшего изучения, так как

способствует сохранению при обработке морфологической и структурной устойчивости алмаза. Зависимость условной мощности трения от скорости вращения алмаза при разных нагрузках представлена на рис.3.

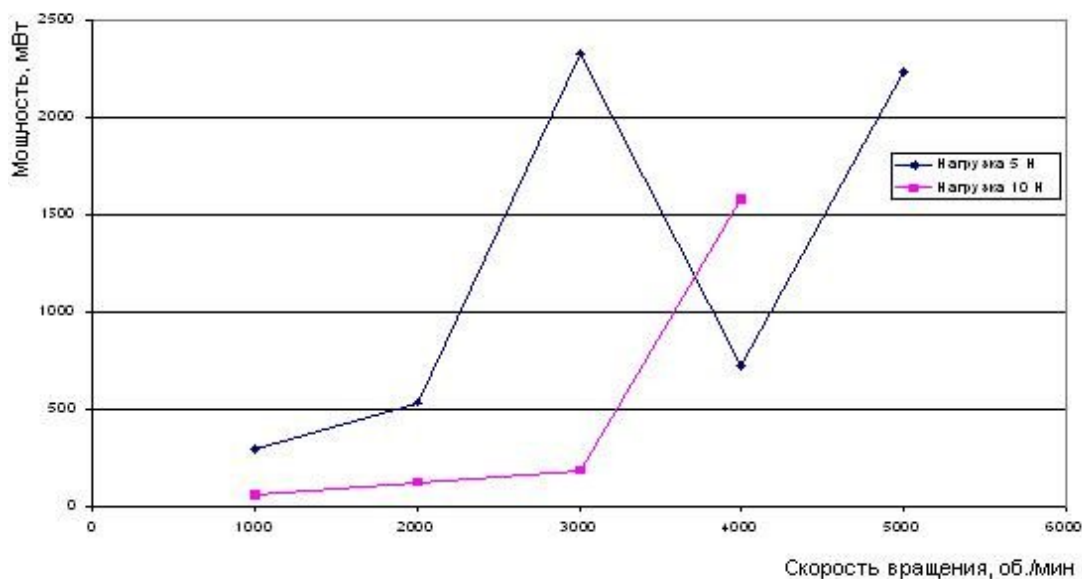


Рис. 3. Зависимость условной мощности трения алмаза по Ti_3Al от скорости вращения при разных нагрузках

Выводы

1. Установлены режимы совместного трения алмазной пластины с диском из интерметаллида Ti_3Al , сопровождаемые скачком мощности с 200 до 1600 мВт.
2. Отмечено, что в этих режимах устойчиво образуется субмикроскопическая порошковая фаза, содержащая в частицах порошка 19,28/32,38 (% по массе)/(атом.%) углерода.
3. Обнаружен рельеф следов взаимодействия интерметаллида с алмазом. Микроненормодность следов, измеренная методами СЗМ, составила от единиц до 100 нм.
4. Возможность модификации алмаза при интегральных температурах трения до 60 °С представляет интерес для дальнейшего изучения, так как способствует сохранению при обработке поликристаллических алмазов морфологической и структурной устойчивости.

Литература

1. Low-Pressure Synthetic Diamond: manufacturing and applications / Ed. by V. Dischler, C. Wild – Berlin: Springer, 1998 – 396 p.
2. Ральченко В.Г., Конов В.И., Леонтьев И.А. Свойства и применения поликристаллических алмазных пластин // Сб. тр. 7-й Междунар. науч.-техн. конф. «Высокие Технологии в Промышленности России», 29-30 июня 2001. – М.: Изд-во МГУ, 2001, – С. 246–253.
3. Ральченко В.Г., Ашкинази Е.Е. Условия синтеза, абразивная и лазерная обработка поликристаллического CVD-алмаза // Инструментальный світ. – 2005. – № 3. – С. 14–17.
4. Микрошлифование поликристаллических CVD алмазов в упругой обрабатывающей системе / Е.Е. Ашкинази, В.Г. Ральченко, А.С. Коньшин и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 8. – К. ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2005. - С. 216–220.

5. Diamond film microstructure observaiton with a scanning heterodyne microscope / I. Akhmedzhanov, E.E. Ashkinazi, D.V. Baranov, et al. // Доклад на международной конференции «Optical sensors in bio-, chemical and engineering technologies» в рамках симпозиума «Lasers, Applications, and Technologies» (LAT-2007) г. Минск, 28 Мая – 1 Июня 2007 г.

Поступила 01.07.08