

Lei Zhang*, Fuming Deng, Zhenhai Guo

School of Mechanical Electronic and Information Engineering,
China University of Mining and Technology, Beijing, P. R. China

*15036638883@163.com

Підвищення адгезії алмазного покриття до твердого сплаву попередньою обробкою структури поверхні підкладки лазером

Досліджено миттєвий вплив високої температури лазера на поверхню підкладки, яку готують для вивчення топографії мікроструктури, що спричиняє плавлення структури поверхні, охолодження та відновлення, викликаючи зміни топографії поверхні та поверхневої мікроструктури підкладки. Показано, що після лазерної та ультразвукової попередньої обробки шорсткість поверхні інструменту значно збільшується і з'являється регулярна хвиляста текстура, кількість і розмір дефектів в зоні відновлення неглибокої структури підкладки значно збільшуються, утворюючи унікальну стереоскопічну дефектну і хвилясту ступінчасту структури, збільшуючи щільність і кількість зародків на дефектах. Структура зв'язності отворів підсилює умови зростання зародків кристалів, покращує механічне зчеплення покриття та підкладки, знімає залишкові напруги в поверхневому шарі підкладки.

Ключові слова: попередня обробка лазером, топографія мікроструктури, CVD алмазне покриття, відновлення мікроструктури, адгезія покриття.

ВСТУП

Інструменти з алмазним CVD тонкоплівковим покриттям отримали широке визнання і застосовуються при різанні та обробці високоміцних композиційних матеріалів з високою в'язкістю [1–4]. Однак найбільш критичним фактором, що обмежує продуктивність інструментів з алмазним CVD тонкоплівковим покриттям, є міцність зв'язку між плівкою та основою [6]. Велику кількість відповідних наукових досліджень проведено щодо поліпшення міцності зчеплення плівки з підкладкою, наприклад, відносно збільшення кількості зародків алмазу на підкладці, посилення впливу механічного зчеплення алмазного плівкового покриття з підкладкою, посилення міцності зчеплення пластинчастої основи та підвищення продуктивності інструментів, покритих плівкою [5–9].

Найпоширеніші методи збільшення кількості зародків алмазу та підвищення міцності зчеплення підкладок для плівок включають травлення на поверхні підкладки для збільшення шорсткості дефектів [10], введення кристалів – зародків алмазу [11], осадження проміжних перехідних шарів [12–19] і збільшення негативного тиску на стадії зародкоутворення [20]. Yang та ін. [21] показали, що введення дефектів на поверхню підкладки суттєво впливає на зародження алмазу, а енергія зародження алмазу на дефектах нижча, ніж у графіту, що приводить до відносної зміни енергії зв'язку між алмазом і графі-

том на дефектах, що полегшує ріст алмазу. Атоми водню в дефектах на поверхні підкладки мають сильніший вплив на селективне травлення sp^2 -зв'язків, що еквівалентно збільшенню швидкості зародженню sp^3 -зв'язків та кількості зародків [22]. Різні морфологічні та поверхневі дефекти в підкладці по-різному впливають на зародження алмазу, і щільність ядер алмазу найбільша, коли фрактальна розмірність становить $\sim 1,5$ [22–23].

Лазерна попередня обробка при введенні дефектів є більш прийнятною через її суттєво вищу ефективність обробки та екологічність. Порогом енергії для видалення за допомогою лазера сполучного Co з карбиду вважають 134 Дж/мм^2 , при збільшенні енергії до 218 Дж/мм^2 частинки WC плавляться і відновлюються, а коли енергія перевищує 250 Дж/мм^2 WC–Co одночасно плавиться, охолоджується і відновлюється лазером. Оскільки сполучна фаза Co не може повністю випаруватися, невелика її кількість залишається у відновленій структурі і не впливає на структуру WC, що також вимагає подальшого кислотного травлення для видалення Co [24, 25]. При лазерному впливі отримання тонких плівок з алмазним покриттям на поверхні підкладки досягають на дефектах в шарі графіту або на краях зародження алмазу за рахунок спільної дії радикалів OH і лазера [26]. Вплив лазера змінює концентрацію Co в WC–Co і структуру текстури на поверхні підкладки, що поліпшує адгезію алмазного покриття [27–28]. Хвиляста топографія складається з WC, але все ще залишається невелика кількість Co в отворах навколо хвилястої топографії, яка реагує з киснем, утворюючи невелику кількість оксидів W і Co, що вимагає подальшої обробки [29].

Згідно з вище вказаними дослідженнями, збільшення дефекту шорсткості поверхні підкладки під дією лазера зазвичай розглядають як один із важливих факторів підвищення міцності зчеплення підкладки для плівки. Однак вплив видалення CO з шорсткої поверхні після лазерної попередньої обробки на структуру поверхні та вплив відновленої поверхневої структури на адгезію алмазної плівки рідко обговорюють. Тому в представленій роботі досліджено вплив обробки лазером на шорсткість поверхні та мікроструктуру твердо-сплавної підкладки. Спочатку поверхню твердого сплаву обробляють лазером, потім проводять кислотно-лужну двоступеневу попередню обробку і вводять за допомогою ультразвукової вібрації алмазний порошок для аналізу ефекту зародження та зростання алмазу в мікроструктурі за різної попередньої обробки.

Також обговорюється міцність зв'язку між алмазним плівковим покриттям та твердосплавною підкладкою під дією лазерної попередньої обробки та розтріскування та осипання алмазного покриття під напруженням.

ЗРАЗКИ МАТЕРІАЛІВ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

Експериментальним матеріалом у якості матеріалу основи було обрано твердий сплав WC/Co. Параметри експлуатаційних характеристик інструментального матеріалу наведено в табл. 1. Розмір інструменту – $16 \times 16 \times 4 \text{ мм}$, радіус дуги R підкладки – $0,8 \text{ мм}$, а задній кут – 10° . Вміст WC становить 94% , а CO – 6% . Параметри продуктивності наведено в табл. 1.

Зразки поміщали в розчин ацетону на 15 хв для очищення ультразвуковими вібраціями, а потім сушили. Мікроструктуру зразків неодноразово обробляли на передній поверхні інструменту імпульсно-періодичним ексимерним лазером (модель: SY-20, $\lambda = 308 \text{ нм}$, $\tau = 20 \text{ нс}$, 450 мДж для кожного імпульсу). Ширина канавки мікротекстури – 200 мкм , відстань між канавками – 500 мкм , а напрямком канавок – 45° за годинниковою стрілкою від

напрямку осі обертання. Діаграму (графік) розміру мікротекстури представлено на рис. 2, а.

Таблиця 1. Властивості твердосплавних матеріалів

Склад, % (за масою)	Густина, г/см ³	Твердість, HRA	Міцність під час згинання, МПа	В'язкість руйнування, МПа·м ^{1/2}	Теплопровідність, Вт/(м·К)
WC + 6Co	15	89,5	2300	14,8	75,4

Після попередньої обробки лазером зразок поміщали у розчин деіонізованої води і ацетону на 30 хв для ультразвукового очищення, потім проводили двоступеневу попередньо кислотно-лужну обробку [30] і, нарешті, поміщали у суміш алмазного порошку та ацетону і обробляли протягом 30 хв ультразвуковою вібрацією. Особливі параметри: частота ультразвуку – 50–60 Гц, потужність – 110 Вт, співвідношення порошку алмазу – W0,5:W1,5:W2,5:W3,5:W5 = 1:1:1:1:1, порошок алмазу:ацетон – 15 мг:30 мл.

Алмазне покриття наносили методом хімічного осадження з парової фази з гарячим дротом (HFCVD). Реакційними газами були ацетон і водень у реакційній камері з нержавіючої сталі. Нагрівальні елементи було виготовлено з жовто-коричневого дроту. Було розподілено чотири гарячі дроти, відстань між якими становила 17 мм.

Гарячий дріт утримувався високотемпературною пружиною, щоб зберегти стан натягу. Фіксована відстань між двома дротами і верхньою поверхнею підкладки становила 7 мм. Під час зародження об'ємне співвідношення концентрації вуглеводнів дорівнювало $C/h = 2,5\%$, тиск – 3 кПа, струм зміщення – 0,4 А, тривалість – 30 хв, а температура підкладки – 700 °С; під час росту об'ємне співвідношення концентрації вуглеводнів становило $C/h = 1\%$, тиск – 3 кПа, температура підкладки – 750 °С, час росту – 6 год. Принципову схему формування морфології лазерної мікроструктури і нанесення алмазного покриття на поверхні інструменту показано на рис. 1.

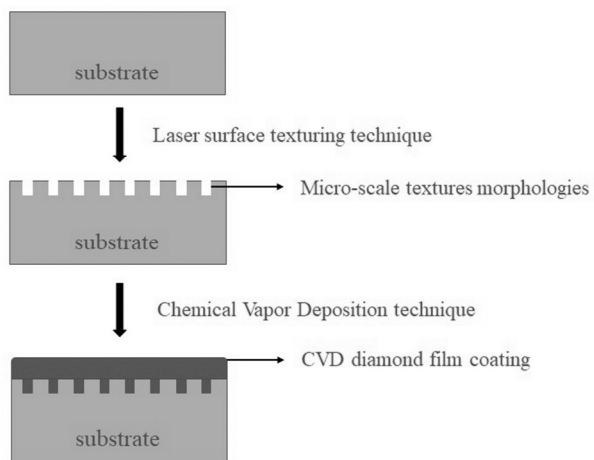


Рис. 1. Принципова схема, що демонструє процедуру обробки поверхні підкладки на твердому сплаві.

Мікроскопічні зміни рельєфу та шорсткості до і після попередньої обробки поверхні твердосплавних пластин було досліджено за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) HIROX SH-40 00M (Японія) і світлового інтерферометра Talysurf CCI6000 ("Taylor Hobson", Великобританія). Поперечний переріз інструменту спостерігали до і після попередньої обробки, щоб проаналізувати структуру утворення отворів в підкладці та стан зростання алмазного покриття на поверхні інструменту. Раманівські спектри алмазних плівок було досліджено за допомогою раманівського спектрометра U1000 (Jobin Yvon, Франція), для аналізу різниці напружень при зростанні алмазних плівкових покриттів при різних попередніх обробках.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Морфологічні характеристики мікроструктури, сформованої лазером, представлено на рис. 2. Кут і розмір теоретично розробленого інструменту показано на рис. 2, *a*. Однак через неминучі невеликі помилки при обробці двовимірні параметри реального інструменту змінюються (див. рис. 2, *б*). Характеристики тривимірної топографії інструменту показано на рис. 2, *в*, видно, що поверхня без попередньої обробки гладка і з низькою шорсткістю. Поверхня твердого сплаву, попередньо оброблена лазером, має помітну структуру канавок і більшу шорсткість порівняно з поверхнею без лазерної обробки (див. рис. 2, *з*).

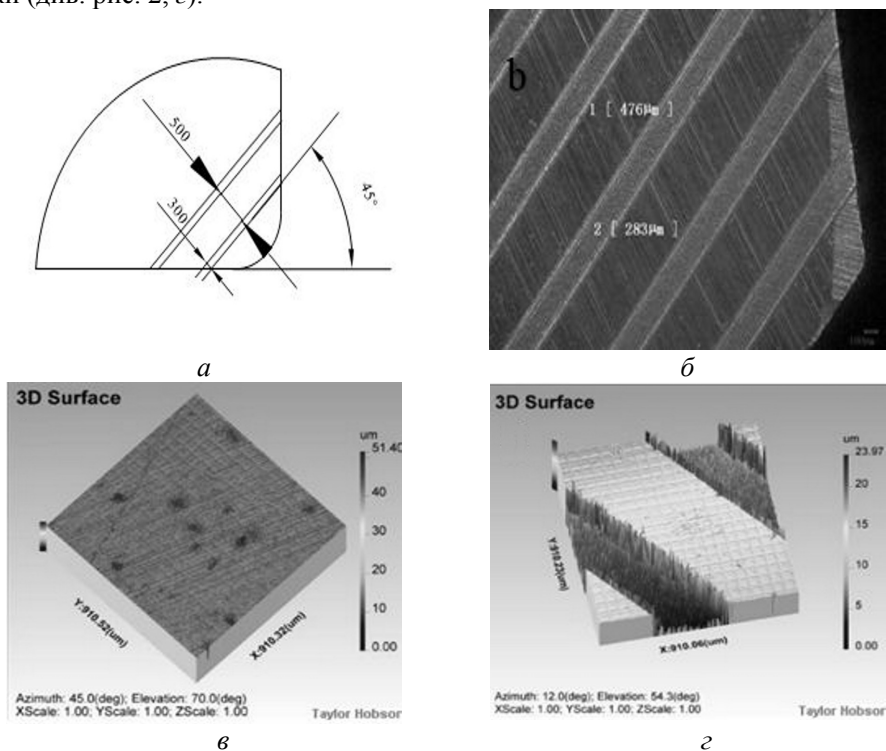


Рис. 2. Теоретичний розрахунок (*a*) та 2D (*б*) і 3D (*в*, *з*) топографії мікроструктур на твердосплавних поверхнях.

Авторами проведено перевірку шорсткості для різного використання зразків інструменту. На СЕМ-топографії твердосплавної підкладки після лазерної обробки (рис. 3, *a*) показано точки *S* і *W*, де визначали шорсткість і дефекти канавок, значення шорсткості в цих точках отримано за допомогою інтерферометрії білого світла (рис. 3, *б* і 3, *в*). Значення шорсткості необробленої

поверхні підкладки (точка *S*) становить 0,05 мкм, що дуже мало, тоді як значення шорсткості паза після лазерної обробки (точка *W*) становить 0,146 мкм. У порівнянні з поверхнею без обробки (точка *S*), шорсткість канавки після лазерної обробки значно збільшилася, що супроводжувалося появою мікрорельєфу і мікрорельєфу. Це вказує на те, що причиною великої зміни шорсткості є різниця висот між мікрорельєфами і мікрорельєфами (рис. 3, *з*).

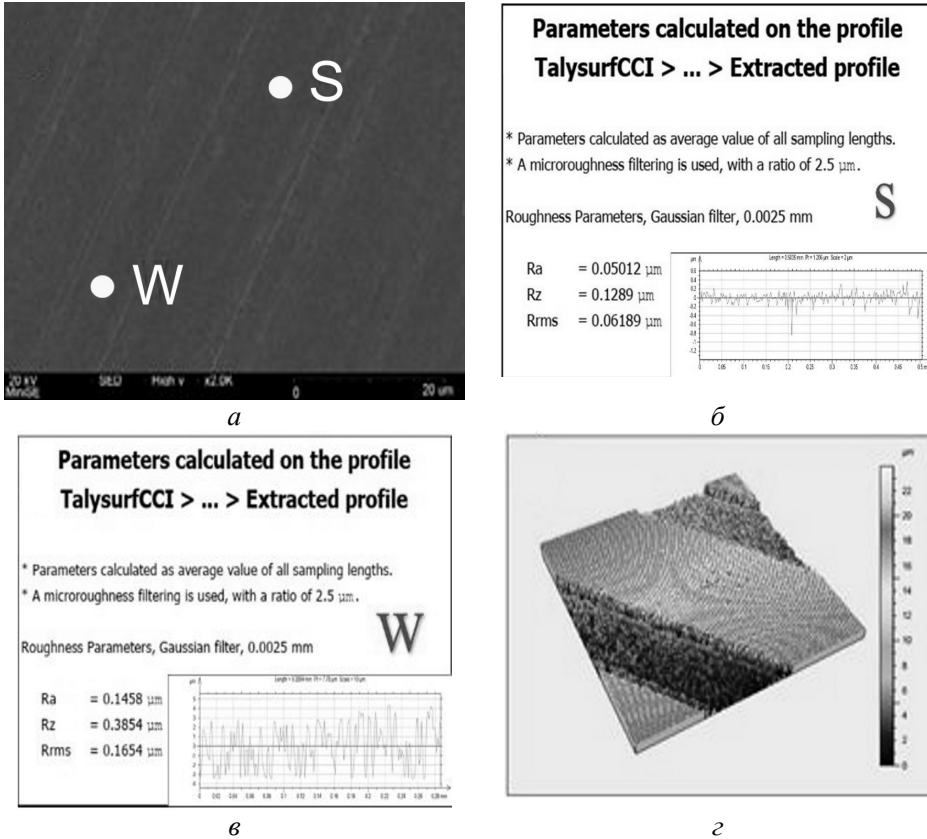


Рис. 3. Шорсткість і топографія поверхні підкладки після попередньої лазерної (точка *W*) та безлазерної (точка *S*) обробки.

Для спостереження специфічних змін, що відбуваються на поверхні підкладки після дії лазера, в різних місцях попередньо обробленої поверхні проводили спостереження за допомогою СЕМ. На рис. 4 показано мікрорельєф поверхні карбідних підкладок після лазерної обробки з подальшою двоступеневою попередньою обробкою кислотою і лугом. Шорсткість поверхні карбідної підкладки після двоетапної попередньої обробки кислотою і лугом збільшується в порівнянні з поверхнею без такої обробки, а також значно збільшуються поверхневі мікроскопічні дефекти, пов'язані з порожнинами (рис. 4, *а*). Можна спостерігати сліди канавок і зони обробки, що залишилися після лазерної обробки, а також граничну взаємодію між ділянками, обробленими лазером і не обробленими.

Локальне збільшення області лазерної обробки (рис. 4, *а*) показано на рис. 4, *б*, де можна спостерігати хвилясту текстуру поверхні твердосплавного матеріалу з великою кількістю дефектів, пов'язаних з дірками, що виникають під дією лазерної обробки. Також існує невелика різниця у висоті кожного шару хвилювої текстури, ці текстури здаються пластинчастими і тісно взає-

мопов'язаними – явище, подібне до поверхневого плавлення–охладження–відновлення, яке відбувається під час зварювання. При миттєвій високотемпературній дії лазера енергія збудження досягає температури плавлення підкладки, поряд із рухом лазерної плями та охолодженням повітря виникає явище теплового плавлення–охладження–відновлення матеріалу на поверхні підкладки за короткий час. Визначене інтерферометром білого світла значення шорсткості обробленої лазером області з двоступеневою попередньою кислотно-лужною обробкою становить 0,212 мкм. У порівнянні з обробленою лазером областю без двоступеневої попередньої обробки кислотою і лугом, шорсткість збільшується на 45,21 %, що може бути пов'язано зі зміною шорсткості через різницю висоти мікроставупів-мікробпадін після реконструкції і формування глибини діркового дефекту.

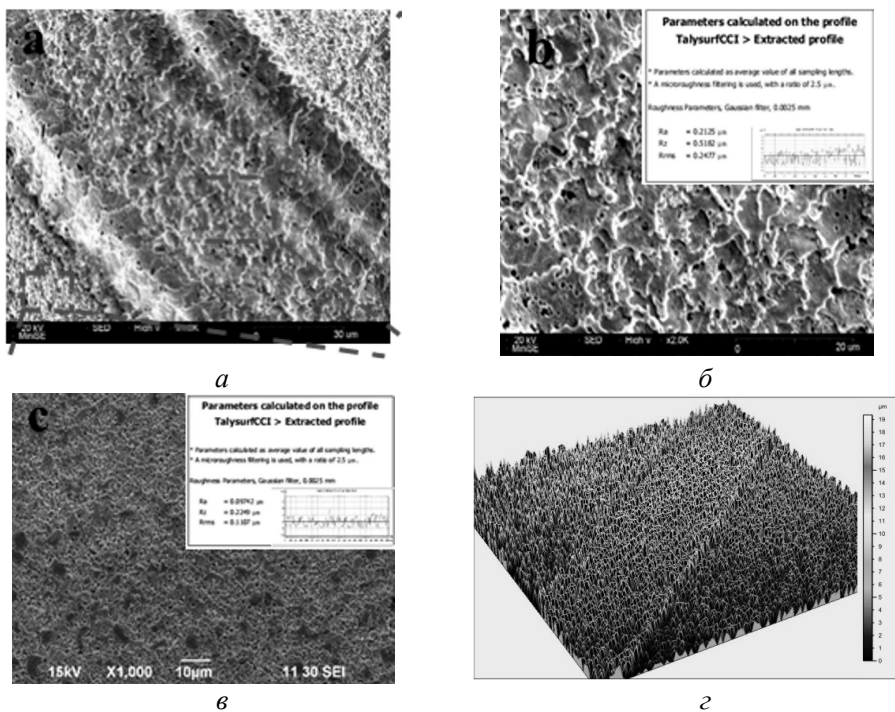


Рис. 4. Мікротопографія шорсткості поверхні підкладки при двоступеневій кислотно-лужній обробці після попередньої лазерної (б) і безлазерної (в) обробки.

Збільшене зображення області в нижньому лівому куту рис. 4, а представлено на рис. 4, в і показує топографію поверхні підкладки, сформованої без лазерної обробки після двоступеневої кислотно-лужної попередньої обробки підкладки. Порівняно з рис. 4, б, морфологія поверхні після лазерної обробки значно відрізняється, вона не має типової хвилястої текстури, характерної для лазерного плавлення–охладження–відновлення. Натомість видно морфологічні характеристики звичайної двоступеневої кислотно-лужної попередньої обробки твердого сплаву. Сполучна фаза Co піддається кислотному травленню, що виявляє наявність об'ємної твердої фази WC, а дефекти, що залишилися після видалення Co, є основною причиною збільшення шорсткості. Шорсткість поверхні підкладки становить 0,097 мкм після лише двоступеневої кислотно-лужної попередньої обробки, що набагато нижче, ніж за лазерну обробку і кислотно-лужну попередню обробку. Це вказує, що лазерна оброб-

ка може збільшити шорсткість поверхні та сприяти досягненню ефекту шорсткої поверхні. На рис. 4, *з* показано тривимірну топографію після двоступеневої кислотно-лужної попередньої обробки, відмінність між ними можна побачити візуально за різними відтінками.

Для покращення ефекту утворення дефектів здійснюють ультразвукову вібраційну обробку алмазним мікропорошком. На рис. 5 показано мікроскопічну топографію твердосплавної підкладки, утвореної двоступеневою попередньою обробкою кислотою і лугом після лазерної обробки, а потім ультразвукової вібраційної обробки алмазним мікропорошком. Видно (рис. 5, *а*), що кількість дефектів, пов'язаних з дірками, та ступінь шорсткості значно збільшилися порівняно з рис. 4, *а*. Часткове збільшення площі лазерної обробки (див. рис. 5, *а*) показано на рис. 5, *б*; видно, що після ультразвукової вібраційної обробки алмазного мікропорошку його мікрорельєф і структура поверхні сильно змінилися, кількість дефектів, об'єм і площа отвору в порівнянні з рис. 4, *б* збільшилася, особливо в зв'язку з глибоким отвором, дефектне з'єднання і поперечне подовження отвору значно збільшилася. Істотні зміни також можна помітити у різниці висоти шарів, яка збільшується між кожним новим шаром хвилястої текстури, з більш чіткими контурними межами та збільшенням кількості границь між шарами хвилястої текстури, що сприяє утворенню зародків алмазу [26]. Значення шорсткості для алмазного порошку після ультразвукової вібраційної обробки досягає 0,348 мкм, що на 64,15 % вище, ніж на рис. 4, *б*, тобто є значне покращення, і отримана краща шорсткість.

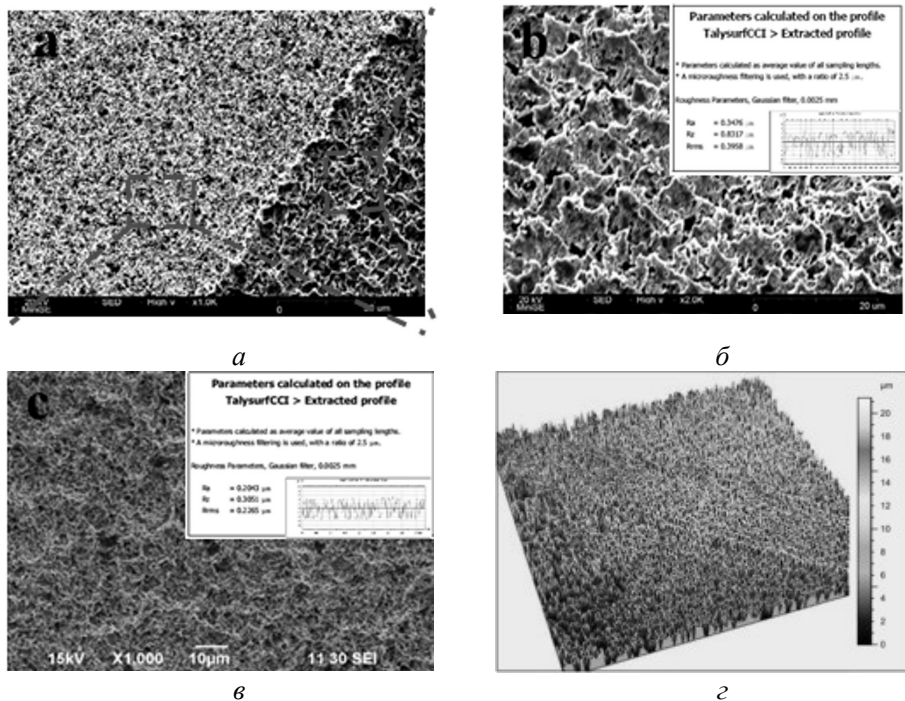


Рис. 5. Мікротопографія шорсткості поверхні підкладки при двоступеневій кислотно-лужній і ультразвуковій вібраційній обробці алмазного порошку після попередньої лазерної (*б*) та безлазерної (*в*) обробки.

На рис. 5, *в* показано морфологію поверхні без лазерної обробки, яка є гіршою, ніж після лазерної обробки. Однак порівняно з рис. 4, *в* (без ультразвукової вібраційної обробки алмазного порошку), значення шорсткості

після ультразвукової вібраційної обробки дорівнює 0,204 мкм, а ступінь укрупнення дещо збільшується, особливо на твердій фазі в зруйнованому блоці WC. Зі спостереження за 3D топографією (див. рис. 4, з), також можна побачити зміни в розподілі відтінків, зміна шорсткості канавок після лазерної обробки більш виражена, а внесення дефектів на поверхню підкладки є більш ефективним.

Як зазначалося вище, різні попередні обробки демонструють суттєві відмінності в мікроскопічній топографії поверхні підкладки. Для більш ретельного дослідження структурних змін поверхової топографії підкладок при лазерній обробці аналізували поперечні перерізи підкладок.

На рис. 6, а показано топографію поперечного перерізу після попередньої лазерної обробки. У верхній частині області (до пунктирної лінії) видно, що кореневидні структури з'являються на тонкій підкладці, попередньо обробленій лазером. Об'єм дефектів, пов'язаних з дірками, та ступінь розширення пор навколо кореневидної структури великі, а простір дефектів високий і широко розподілений зі стереоскопічним зв'язком між порами і дефектами, пов'язаними з дірками. Ця дефектна структура стереоскопічного зв'язку має дуже важливий вплив на ядро алмазу, що не тільки збільшує кількість точок зародження, але й значно підвищує тривимірну міцність зчеплення між алмазною плівкою і підкладкою після зростання алмазної плівки, а також покращує адгезію плівки.

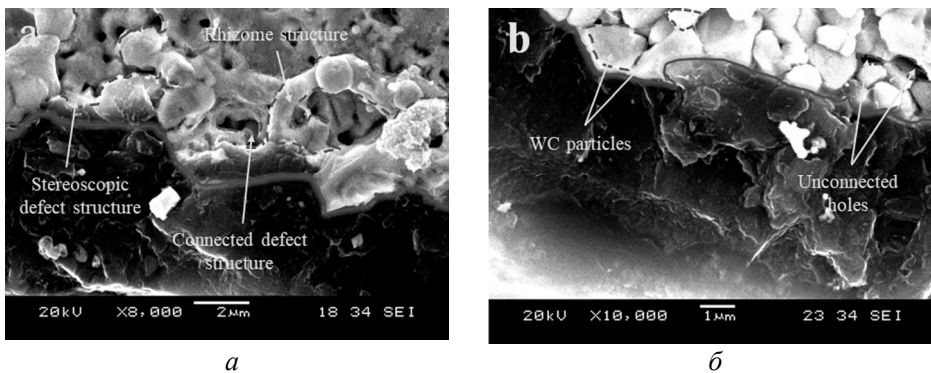


Рис. 6. Мікротопографія поперечного перерізу підкладки після лазерної (а) і безлазерної (б) попередньої обробки.

Це явище в основному є результатом відновлення плавлення WC при випаровуванні CO під дією високої температури лазера. Оскільки час лазерної обробки дуже короткий, швидкість поглинання енергії лазера, температура кипіння і температура плавлення WC і Co різні, більшість CO на поверхні підкладки випаровується лазером при високій температурі, а невелика кількість CO залишається в WC. Оскільки швидкість випаровування CO набагато вища, ніж швидкість потоку WC після плавлення, розплавлений WC має явище відновлення-охладження за короткий час, тому отвори, залишені через випаровування CO, не заповнюються розплавленим WC вчасно, в результаті це призводить до дефектів, пов'язаних з дірками, з'єднаної конструкції. З подальшою кислотно-лужною двоступеневою попередньою обробкою невелику кількість Co знову видаляли кислотним травленням і в результаті утворювалися дефекти, пов'язані з дірками. Водночас ультразвукова вібрація алмазного мікропорошку впливає на об'ємне розширення і структурну зв'язність відновленої структури підкладки. Завдяки невеликому розміру алмазного мікропорошку, він може потрапити у внутрішню частину крихіт-

ного отвору під дією ультразвукової вібрації і навколишнього тонкого дефектного шару стінки для ударного подрібнення, а також додатково розширити початковий об'єм дефекту для збільшення отвору через розширення поздовжньої глибини і вплив на розвиток поперечного з'єднання, а також посилення мікроструктури взаємозв'язуючою дією між плівкою та підкладкою.

На рис. 6, б зображено топографію поперечного перерізу підкладки, отриманого за допомогою звичайної кислотно-лужної двоступеневої попередньої обробки, а морфологію пор і масивні частинки WC, що залишилися після кислотного травлення Co, спостерігали у верхній частині над суцільною лінією. Частинки WC мають міцний зв'язок, а отвори розподіляються навколо частинок WC в ізолюваному стані, зрідка зв'язуючись між отворами, але відносний ступінь зв'язку низький. Порівняно зі стереоскопічною структурою дефектів, пов'язаних з дірками в підкладці з рис. 6, а, зв'язок утворення дефектів, пов'язаних з дірками на рис. 6, б не настільки ефективний, як перший.

Вплив лазерної обробки на морфологію поверхні підкладки можна побачити на рис. 7, а, де на підкладці утворюється хвилясте текстуроване алмазне покриття з чітким розподілом сходинок по висоті та граничною структурою між хвилястими текстурами.

Щільне і дуже рівномірне розташування зерен алмазу в одному покритті з хвилястою текстурою вказує на те, що ступінь утворення зародку алмазу високий у хвилявій структурі, а швидкість зростання плівки близька до тієї ж.

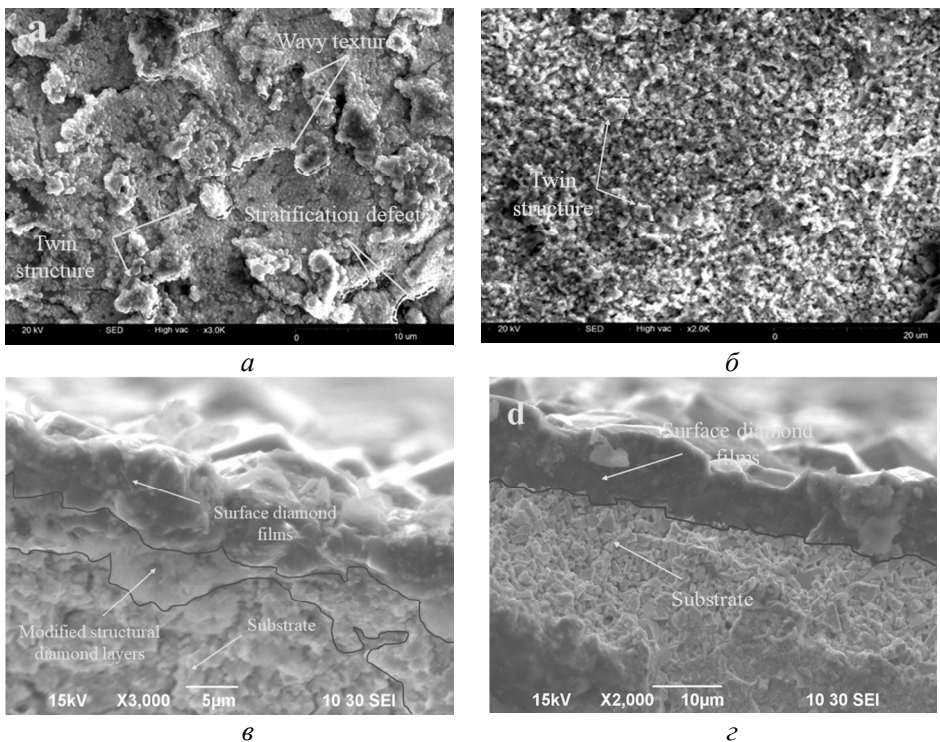


Рис. 7. Покриття алмазною плівкою та мікротопографія поперечного перерізу з лазерною (а, в) і безлазерною (б, г) попередньою обробкою.

Помічено, що в кінці хвилявої текстури виникає невелике двійникування, що пов'язано з низькою енергією упаковки структури алмазу, $\sim 0,29$ Дж·м⁻², а енергія границі двійників становить $\sim 0,14$ Дж·м⁻², що дорівнює половині енергії дефектів упаковки, тому невелику кількість двійників легко отримати

в процесі осадження плівки [30]. Між тонкими плівковими покриттями виникає невелика кількість дефектів розшарування, що може бути спричинено різницею в швидкостях росту між різними хвильовими текстурованими шарами та нездатністю частинок алмазу в плівці постійно та рівномірно зростати, щоб заповнити проміжки між шарами, що призводить до дефектів зміщення шарів. Однак, оскільки дефектів розшарування мало, вони в основному розташовані в кінці хвильової текстури, тому менше впливають на загальну міцність щеплення покриття.

На рис. 7, б покриття не має будь-якої хвилястою текстури, видно відносно неушкоджену площину без висот сходинок і дефектів шарів, однак також є невелика кількість двійників на поверхні плівки покриття. На рис. 7, в, г показано поперечний переріз топографії алмазних покриттів після попередньої обробки різними методами. На рис. 7, в видно поперечний переріз алмазного плівкового покриття, нанесеного після лазерної попередньої обробки. Порівняно з поверхневою алмазною плівкою, зв'язок між модифікованим структурним алмазним покриттям і підкладкою після лазерної попередньої обробки є більш щільним і складним, що показує кращу механічну міцність зчеплення. Однак через складний простір розподілу модифікованого структурного алмазного шару ріст алмазних частинок певною мірою обмежений, а його щільність не така добра, як у поверхневої алмазної плівки. На рис. 7, г представлено зображення зразка без лазерної обробки, поверхнєве алмазне покриття і границя розділу підкладки більш зрозумілі, але відсутній модифікований структурний шар на плівковому покритті й підкладці для посилення впливу зчеплення, міцність зчеплення покриття та підкладки не така гарна як на рис. 7, в.

Алмазні покриття, вирощені з попередньою лазерною обробкою та без неї (рис. 8), мали різні спектральні піки комбінаційного розсіювання світла (КРС) – 1335 і 1338 cm^{-1} відповідно. Спектральний пік КРС природного алмазу становить 1332 cm^{-1} , який зміщений на 3 і 6 cm^{-1} праворуч порівняно з вирощеним алмазом відповідно. Розрахунок залишкового напруження в алмазних плівках CVD здійснюється за рівняннями [31]

$$\rho = k\Delta v ; \quad (1)$$

$$\Delta v = v_s - v_0 , \quad (2)$$

де ρ – залишкова напруга; k – коефіцієнт; пов'язаний з матеріалом підкладки та умовами росту; які зазвичай приймаються від'ємними; Δv – зміщення піку; v_s – вимірюваний пік алмазу; v_0 – пік природного алмазу.

Негативне значення ρ для різних характеристичних розрахунків піків вказує на те, що алмазні плівки, отримані двома різними методами попередньої обробки, містять залишкові стискаючі напруження, при цьому залишкові стискаючі напруження в необробленому лазером алмазному плівковому покритті вищі, ніж у алмазному плівковому покритті, обробленому лазером. Причина полягає в тому, що відновлена мікроструктура підкладки після лазерної обробки вивільняє поверхнєві залишкові стискаючі напруги. Зерна алмазу ростуть у напрямку порожнин, де напруження стиску менше, що зменшує екструзію між зернами і, отже, залишкове напруження стиску.

Випробування на адгезійне інденування алмазного покриття проводили з використанням твердоміра за Роквеллом (HRS-150) під навантаженням 1000 Н. На рис. 9 показано руйнування алмазного покриття в поперечному напрямку вздовж границі розділу покриття–підкладка. Показано, що ця площа поперечного розтріскування залежить від адгезії покриття, і покриття з

поганою адгезією демонструють більшу площу розтріскування при випробуванні на інденування [32]. Площа розтріскування покриття змінюється залежно від адгезії. Хоча випробування на інденування не дає прямих даних про адгезію, але це простий та ефективний метод опосередкованої оцінки адгезії.

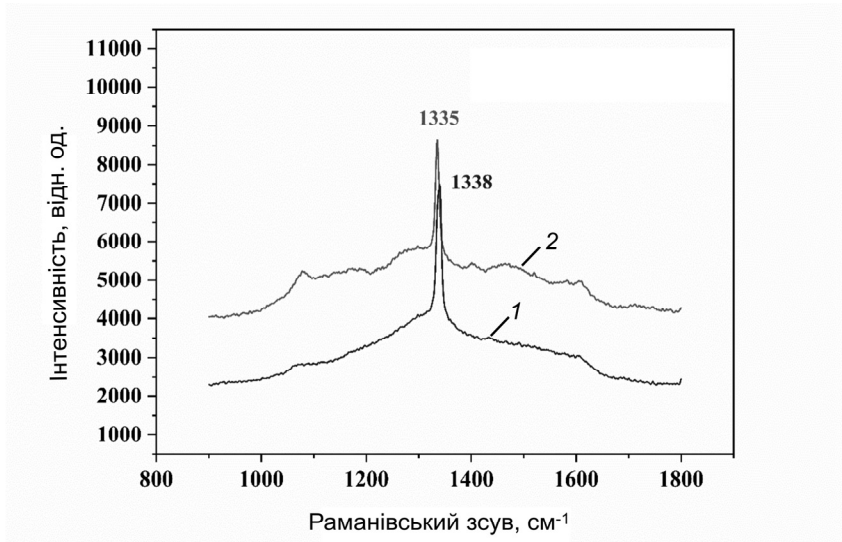


Рис. 8. Раманівські спектри алмазних покриттів за різними методами попередньої обробки: звичайна (1) і лазерна (2) попередні обробки.

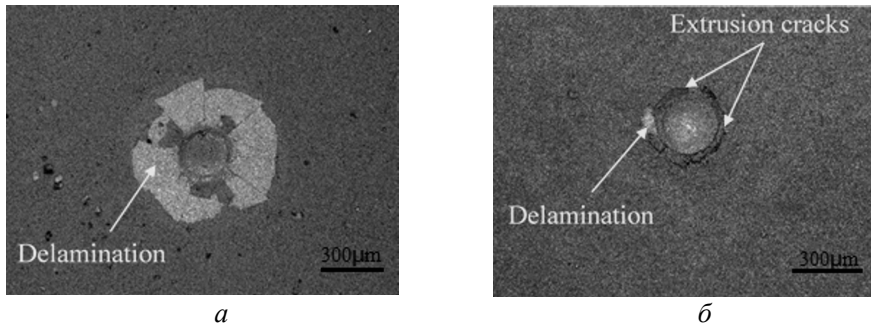


Рис. 9. Мікротопографія інденування алмазного покриття, отриманого за різними методами попередньої обробки: безлазерна (а) та лазерна (б) попередні обробки.

Отже, нанесення алмазних покриттів на підкладки з різними методами попередньої обробки може призвести до різної морфології інденування і картини розтріскування покриттів. Випробування на інденування алмазного покриття, нанесеного на твердосплавну підкладку (рис. 9, а), без попередньої обробки лазером призвело до значного розтріскування покриття і повного розшарування підкладки. На противагу цьому, алмазне покриття, нанесене після попередньої лазерної обробки (рис. 9, б), показало лише кільцеві екструзійні тріщини навколо вм'ятини без значних розтріскувань і розшарувань, і мала місце лише незначна частина екструзійного відшарування покриття, що вказує на те, що сила розтріскування на алмазному плівковому покритті від безперервного тиску виникала лише навколо інденатора. Тріщина не поширювалася навколо, і зчеплення алмазного покриття навколо інденатора було сильнішим, ніж напруження, яке виникало при розтріскуванні та розтягуванні

покриття, демонструючи кращу здатність до зчеплення плівки і підкладки. Попередньо оброблене лазером алмазне покриття має значно меншу площу тріщин, ніж алмазне покриття без попередньої лазерної обробки. Цей ефект вказує на те, що адгезія алмазного покриття більше залежить від попередньої обробки лазером при відновленні мікроструктури підкладки.

На рис. 9, в, г представлено результати випробування при однакових параметрах інdentування на з'єднаннях з алмазним покриттям, вирощеним з лазерною та зі звичайною попередньою обробкою. Результати показують, що інdentування і після звичайної, і після лазерної попередньої обробки викликає розтріскування та відшарування у місцях з'єднання алмазного покриття, а великі ділянки розтріскування і відшарування спостерігали тільки після звичайної попередньої обробки. Це свідчить, що після попередньої обробки лазером адгезійна здатність основи плівки вища, ніж після звичайної попередньої обробки, і алмазне покриття, отримане за допомогою лазера на відновленій базовій структурі, може краще протистояти деформації, розповсюдженню тріщин і відшаруванню, викликаному інdentором.

ВИСНОВКИ

Запропоновано метод підвищення міцності зв'язку алмазних плівок і підкладок за допомогою лазерної попередньої обробки поверхні карбіду для зміни мікроструктури поверхні підкладки.

Після лазерної попередньої обробки твєрдосплавної підкладки виникає унікальне явище – плавлення–охолодження–відновлення, за якого структура поверхні стає просторовою із множинними отворами зі значно збільшеною глибиною та складністю порожнин, а також зі стереоскопічними зв'язками між множинними отворами, що збільшує міцність багатовимірною зчеплення між алмазною плівкою та підкладкою.

Збільшення шорсткості поверхні та утворення мікрохвильової текстури не тільки збільшують питому поверхню та обсяг дефектів отворів, але й кількість і щільність зародження алмазу.

ПОДЯКИ

Цю роботу було профінансовано Національним фондом природничих наук Китаю (U20A20238).

Lei Zhang, Fuming Deng, Zhenhai Guo
School of Mechanical Electronic and Information Engineering,
China University of Mining and Technology, Beijing, P. R. China
Enhancement of adhesion of diamond coating on cemented
carbide by laser modified substrate surface structure
pretreatment

The bond strength between the thin film diamond coating and the substrate has an extremely important influence on the thin film coating tool. Improving the microstructure of the surface of carbide substrates not only promotes the diamond nucleation but also increases the bond strength between the film and the substrate. In this paper, we investigate the effect of laser's instantaneous high heat on the surface of the substrate to prepare the microstructure topography, which causes the surface structure to melt, cool, and reconstruct, causing the surface topography and superficial microstructure changes of the substrate. The conclusion shows that after laser and the ultrasonic pretreatment, the surface roughness of the tool increases significantly and appears regular wavy texture, the number, and size of defects in the reconstruction area of the substrate shallow structure increases significantly, forming a unique stereo-

scopic defect structure and wavy step height structure, enhancing the density and number of nuclei at the defects, the hole connectivity structure strengthens the growth conditions of crystal nuclei and improves the mechanical interlocking of the coating and substrate and releases the residual stresses in the substrate surface layer.

Keywords: laser pretreatment, microstructure topography, CVD diamond coating, microstructure reconstruction, coating adhesion

1. Hauert R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. *Tribology Int.* 2004. Vol. 37, no. 11–12. P. 991–1003.
2. Alaluf M., Appelbaum J., Klibanov L., Brinker D., Scheiman D., Croitoru N. Amorphous diamond-like carbon films—a hard anti-reflecting coating for silicon solar cells. *Thin Solid Films.* 1995. Vol. 256, no. 1–2. P. 1–3.
3. Luo J.K., Flewitt A.J., Spearing S.M., Fleck N.A., Milne W. I. Normally closed microgrippers using a highly stressed diamond-like carbon and Ni bimorph structure. *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, no. 23. P. 5748.
4. Sullivan J.P., Friedmann T.A., Hjort K. Diamond and amorphous carbon MEMS. *MRS Bulletin.* 2001. Vol. 26, no. 04. P. 309–311.
5. Casiraghi C., Robertson J., Ferrari A.C. Diamond-like carbon for data and beer storage. *Mater. Today.* 2007. Vol. 10, no. 1–2. P. 44–53.
6. Singh R.K., Gilbert D.R., Fitz-Gerald J., Harkness S., Lee D.G. Engineered interfaces for adherent diamond coatings on large thermal-expansion coefficient mismatched substrates. *Science. New Series.* 1996. Vol. 272, no. 5260. P. 396–398.
7. Jiang X., Wu G., Zhou J., Wang S., Du Z. Nanopatterning on silicon surface using atomic force microscopy with diamond-like carbon (DLC)-coated Si probe. *Nanoscale Res. Lett.* 2011. Vol. 6, no. 1. P. 518.
8. Bewilogua K., Hofmann D. History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 242, no. 4. P. 214–225.
9. Thema F.T., Beukes P., Ngom, B.D., Manikandan E., Maza M. Free standing diamond-like carbon thin films by PLD for laser based electrons/protons acceleration. *J. Alloys Comp.* 2015. Vol. 648. P. 326–331.
10. Bar-Yam Y., Moustakas T.D. Defect-induced stabilization of diamond films. *Nature.* 1989. Vol. 342, no. 6251. P. 786–787.
11. Makita H., Nishimura K., Jiang N., Hatta A., Ito T., Hiraki A. Ultrahigh particle density seeding with nanocrystal diamond particles. *Thin Solid Films.* 1996. Vol. 281–282. P. 279–281.
12. Ender I., Leonhardt A., Scheibe H.J., Born R. Interlayers for diamond deposition on tool materials. *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 299–303.
13. Nesladek M., Spinnewyn J., Asinari C., Lebout R., Lorent R. Improved adhesion of CVD diamond films to steel and WC–Co substrates. *Diamond Relat. Mater.* 1994. Vol. 3, no. 1–2. P. 98–104.
14. Cappelli E., Pinzari F., Ascarelli P., Righini G. Diamond nucleation and growth on different cutting tool materials: influence of substrate pre-treatments. *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5, no. 3–5. P. 292–298.
15. Lin C.R., Kuo C.T., Chang R.M. Improvement in adhesion of diamond films on cemented WC substrate with Ti–Si interlayers. *Diamond Relat. Mater.* 1998. Vol. 7, no. 11–12. P. 1628–1632.
16. Fan W.D., Chen X., Jagannadham K., Narayan J. Diamond-ceramic composite tool coatings. *J. Mater. Res.* 1994. Vol. 9, no. 11. P. 2850–2867.
17. Wright J.K., Williamson R.L., Maggs K.J. Finite element analysis of the effectiveness of interlayers in reducing thermal residual stresses in diamond films. *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. Vol. 187, no. 1. P. 87–96.
18. Silva S., Mammana V.P., Salvadori M.C., Monteiro O.R., Brown I.G. WC–Co cutting tool inserts with diamond coatings. *Diamond Relat. Mater.* 1999. Vol. 8, no. 10. P. 1913–1918.
19. Polini R., Kumashiro S., Jackson M.J., Amar M., Ahmed W., Sein H. A study of diamond synthesis by hot filament chemical vapor deposition on Ni coatings. *J. Mater. Eng. Perform.* 2006. Vol. 15, no. 2. P. 218–222.
20. Yugo S., Kanai T., Kimura T., Muto T. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 1991. Vol. 58, no. 10. P. 1036–1038.

21. Yang G.W. Study of the nucleation mechanism of concave defects on the substrate surface in low pressure vapor phase grown diamond thin film systems. *Chin. J. High Press. Phys.* 1994. Vol. 3. P. 229–236.
22. Mandelbrot B.B., Wheeler J.A. The fractal geometry of nature. *Am. J. Phys.* 1983. Vol. 51, iss. 3. P. 286–287.
23. Farin D., Avnir D. The fractal nature of molecule-surface chemical activities and physical interactions in porous materials. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988. Vol. 39. P. 421–432.
24. Barletta M., Rubino G., Gisario A. Adhesion and wear resistance of CVD diamond coatings on laser treated WC–Co substrates. *Wear.* 2011. Vol. 271, no. 9–10. P. 2016–2024.
25. Li, T., Lou, Q., Dong, J., Wei, Y., and Liu, J., Modified surface morphology in surface ablation of cobalt-cemented tungsten carbide with pulsed UV laser radiation. *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 172, no. 3–4. P. 331–344.
26. Han Y.X., Ling H., Sun J., Zhao M., Gebre T., Lu Y.F. Enhanced diamond nucleation on copper substrates by graphite seeding and CO₂ laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254, no. 7. P. 2054–2058.
27. Singh R.K., Gilbert D.R., Fitz-Gerald J., Harkness S., Lee D.G. Engineered interfaces for adherent diamond coatings on large thermal-expansion coefficient mismatched substrates. *Science. New Series.* 1996. Vol. 272, no. 5260. P. 396–398.
28. Li T., Lou Q., Dong J., Wei Y., Liu J. Modified surface morphology in surface ablation of cobalt-cemented tungsten carbide with pulsed UV laser radiation. *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 172, no. 3–4. P. 331–344.
29. Peters M.G., Cummings R.H. Methods for coating adherent diamond films on cemented tungsten carbide substrates. US Patent 5236740, 1993.
30. Blank E. Thin-Film Diamond Structural imperfections in CVD diamond films. *Semicond. Semimet.* 2003. Vol. 1, no. 76. P. 249–144.
31. Yoshikawa M., Katagiri G., Ishida H., Ishitani A., Ono M., Matsumura K. Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 55, no. 25. P. 2608–2610.
32. Jindal P.C., Quinto D.T., Wolfe G.J. Adhesion measurements of chemically vapor deposited and physically vapor deposited hard coatings on WC–Co substrates. *Thin Solid Films.* 1987. Vol. 154, no. 1–2. P. 361–375.

Надійшла до редакції 25.08.20

Після доопрацювання 18.11.20

Прийнята до опублікування 23.11.20