

МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НАНОСЛОЯ ПЛОЩАДКИ ИЗНОСА КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ МИКРОЦАРАПАНИИ d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Носенко В.А., Носенко В.А., Авилов А.В., Бахмат В.И.

(ВПИ (филиал) ВолгГТУ, Россия)

Тел./Факс: +7(844)3397317; E-mail: nosenko@volpi.ru

Annotation. *With use of the last world achievements in the field of physical methods of quality control the experimental datas according to the content of metals in nanolayers of a surface of contact of silicon carbide after microscratching of the d-transitional metals (a titanium, vanadium, niobium, tantalum, molybdenum, wolfram, iron, cobalt, nickel) and aluminum are obtained. Features of formation of surfaces of contact are considered, the structure of the stuck metal and the sizes of stucks, degree of their adhering to a crystal surface is investigated. By results of a micro X-ray spectral analysis the quantitative assessment of intensity of interaction of silicon carbide with metals is given. It is established that in subgroup of the Periodic system with increase in the main quantum number of valence electrons intensity of transfer of metal to the surface layer of a crystal decreases. In the first and second half of the periods decrease in intensity of transfer of metal is observed with increase in number of valence ($s+d$) - electrons. Concentration of metal in a surface of a crystal spasmodically increases with transition from the last element of the first half of the period to the first element of the second half of the period. It is shown that a molybdenum and a wolfram as metals, less adhesion and fissile to silicon carbide, are capable to flow into the microcracks which are formed on a platform of a wear of a crystal of silicon carbide.*

Key words: *silicon carbide, d-transitional metals, microscratching, morphology, chemical composition, metal transfer, intensity of interaction.*

Прогрессивное развитие техники и технологии требует постоянного совершенствования конструкционных материалов. Повышаются требования к жаропрочности, жаростойкости, химической стойкости, устойчивости при облучении и другим эксплуатационным параметрам материалов. Добиться желаемого результата нельзя без использования таких металлов как титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, вольфрам, молибден и др., относящихся к классу d-переходных металлов. Перечисленные металлы обладают уникальными комплексами физических, химических и механических свойств, поэтому области использования и спектр их применения постоянно расширяются.

Для обработки шлифованием d-переходных металлов и сплавов на их основе широко используются абразивные инструменты из карбида кремния. В результате высоких значений температуры и давления, возникающих в зоне резания при шлифовании, происходит модифицирование контактируемых поверхностей металла и абразивного материала. Происходящие изменения существенно отражаются на эксплуатационных свойствах изготовленных деталей и абразивного инструмента. Наиболее существенные изменения происходят в тончайших поверхностных слоях на наноуровне. Поэтому изучение свойств материалов в нанослоях контактируемых поверхностей относится к числу фундаментальных проблем современной науки.

Исходя из этого, цель данной работы поставлена следующая фундаментальная задача: исследовании морфологии и химического состава нанослоев поверхности площадки износа карбида кремния, образовавшейся в результате контактного взаимодействия с d-переходными металлами при шлифовании.

Состояние рельефа и химический состав поверхности исследовали на растровом двухлучевом электронном микроскопе Versa 3D LoVac, соединившего в себе последние мировые достижения в области физических методов контроля качества. Микроскоп оснащен электронной и ионной колоннами, позволяющими осуществлять всестороннее визуальное исследование объектов и химический анализ в нанослоях поверхности. Для анализа модифицированного слоя применяли послойное травливания и изготовление микросечений методом травления ионами галлия непосредственно в камере микроскопа.

В качестве обрабатываемых материалов выбраны технические металлы: титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, железо, кобальт, никель и алюминий. Столь широкий выбор металлов обусловлен попыткой связать результаты исследования с положением металлов в Периодической системе и электронным строением их атомов (количеством валентных электронов на d -подуровне и их главным квантовым числом).

Шлифование представляет собой процесс массового микроцарапания обрабатываемого материала вершинами абразивных зерен. В работе рассмотрено взаимодействие отдельной вершины зерна по методике [1, 2]. Царапины наносили на поверхность металла до полного износа вершины кристалла на величину кратную 15 мкм.

После микроцарапания инденторы закрепляли на предметном столике, который устанавливали в камеру микроскопа. Для получения объемного изображения состояние поверхности исследовали с различных сторон, что обеспечивается поворотом столика вокруг своей оси на любой угол и наклоном в горизонтальной плоскости на угол до 60° . Используемые диапазоны увеличения от 100 до 100000?.

В связи с высокой адгезионной и когезионной активностью титана площадка износа кристалла карбида кремния покрыта налипшим металлом. Траектория главного движения вершины кристалла 1 на рис. 1а направлена снизу вверх под углом около 40° относительно вертикальной оси. Образующаяся стружка перемещается в направлении главного движения 2 и в боковых направлениях 3, 4. Состояние поверхности кристалла 2 (рис. 1б) также подтверждает интенсивное налипание титана на вершину 1 кристалла 1.

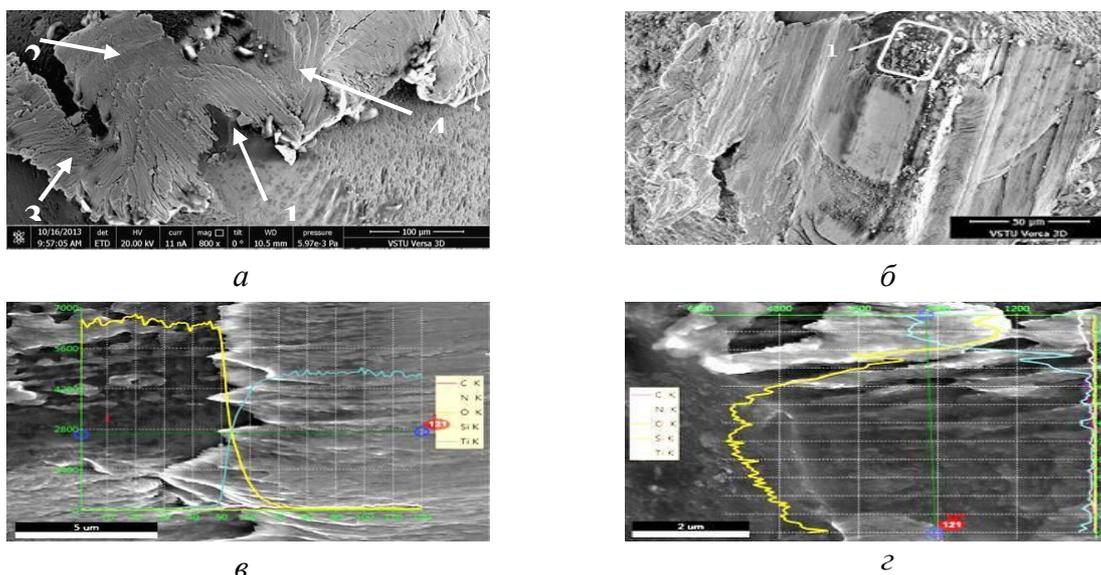


Рис.1. Вершины двух кристаллов карбида кремния (а, б) после микроцарапания титана и результаты исследования химического состава площадки износа кристалла 2 методом сканирования по линиям (в, г)

Содержание химических элементов, в том числе, титана на площадке износа карбида кремния определяли сканированием по площади 1 (см. рис. 1б) и линиям. Ускоряющее напряжение изменяли от 5 до 15 кВ. Одну из линий сканирования провели через визуально наиболее чистый участок площадки износа карбида кремния с продолжением на налипке титана в направлении главного движения вершины кристалла (рис. 1в) и перпендикулярно этому направлению в области наибольшего количества налипков. (рис. 1з). Характер изменения диаграммы интенсивности пика линий титана находится в полном соответствии с расположением визуально выделяемых налипков титана. Кроме титана определены концентрации кремния, углерода, кислорода и азота [3-5]. Аналогичные исследования проведены при микроцарапании остальных металлов. Содержание элементов определяли методом измерения в точках, сканированием по линиям и поверхности [6-10].

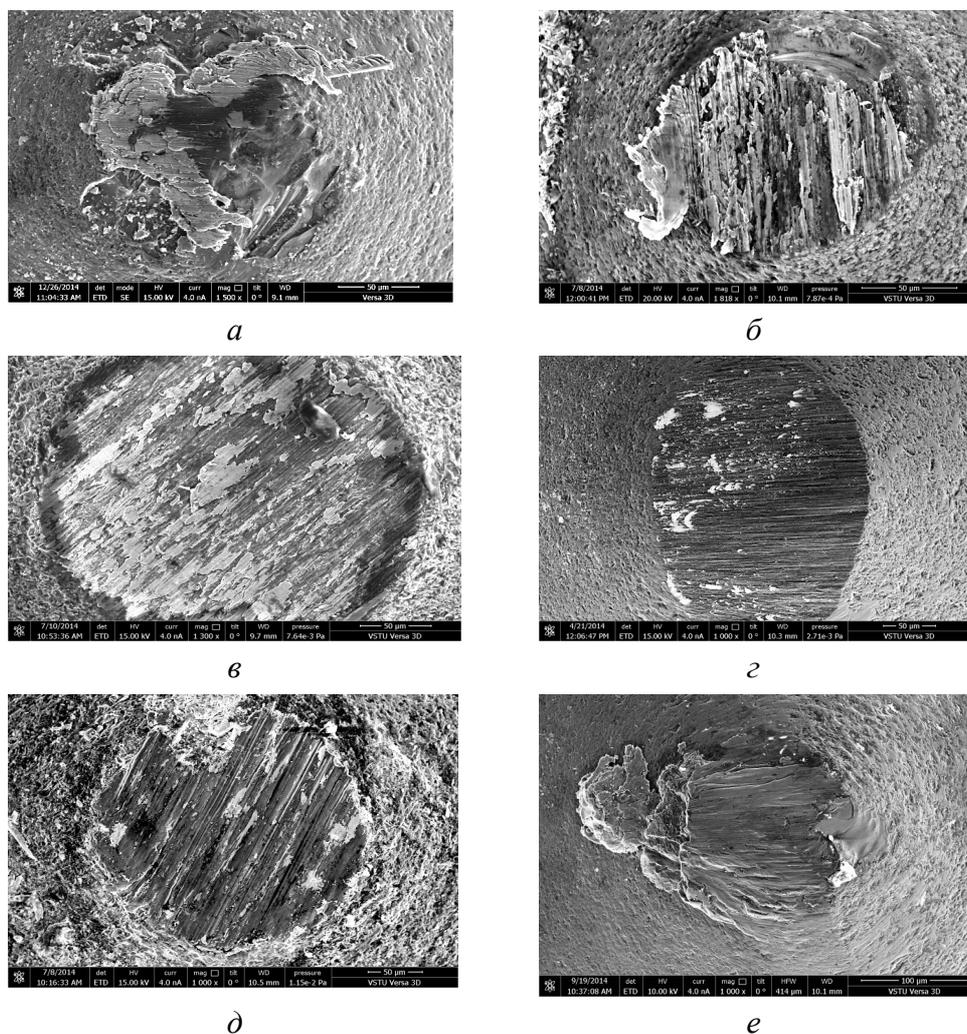


Рис.2. Состояние поверхности вершины кристалла карбида кремния после микроцарапания ванадия (а), железа (б), кобальта (в), никеля (г), вольфрама (д) и алюминия (е)

Состояние поверхности вершины кристалла карбида кремния после микроцарапания ванадия также свидетельствует о достаточно интенсивном налипании металла (рис. 2а).

С переходом во вторую половину периода к первому элементу триады – железу, интенсивность налипания металла непосредственно на площадку износа вершины кристалла даже возрастает (рис. 2б). Затем, снижается у кобальта и никеля (рис. 2в, г).

Содержание металла, перенесенного на поверхность карбида кремния, определяли методом сканирования поверхности площадки износа. На рис. 3 показаны зависимости концентрации металла на поверхности площадки износа от числа $(s+d)$ -валентных электронов для металлов каждого периода. В соответствии с разработанной методикой измерения химического состава контактных поверхностей при микроцарапании металлов 6 периода тантала и вольфрама сделаны при ускоряющем напряжении $U=20$ кВ. На рис. 3а эти результаты даны в пересчете на $U=5$ кВ по коэффициентам пропорциональности, полученным в результате обработки данных химического анализа близлежащих в Периодической системе металлов 5 периода ниобия и молибдена.

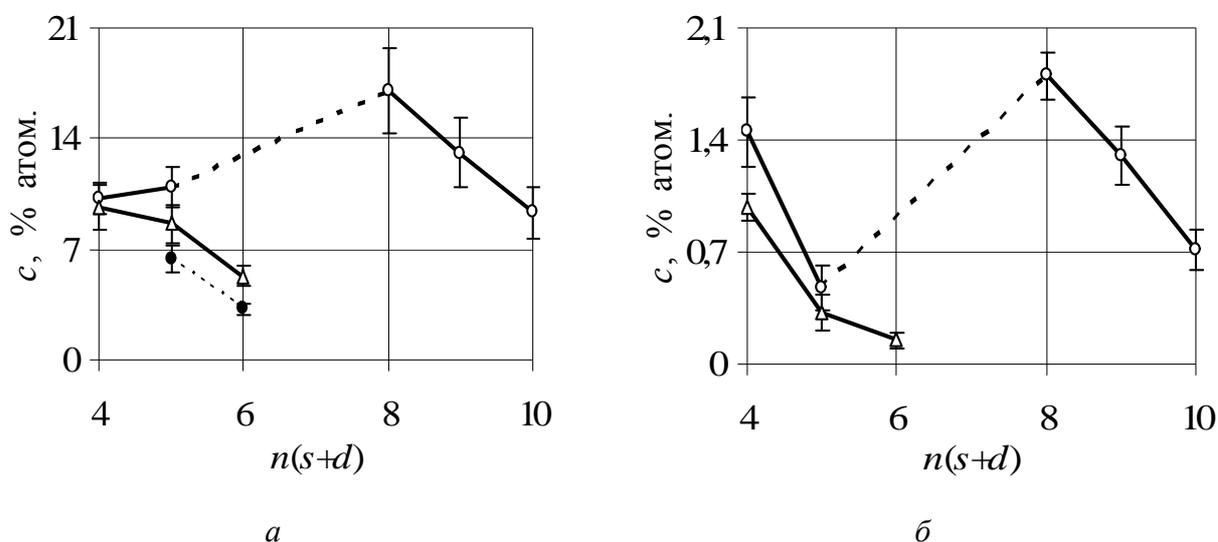


Рис. 3. Зависимость концентрации атомов металла c от числа $n(s+d)$ -валентных электронов в периодах непосредственно после микроцарапания (а) и после стравливания налипшего металла (б): ○ – 4 период; △ – 5 период; ● – 6 период

В четвертом периоде между титаном и ванадием различий в концентрации металлов, содержащихся на поверхности карбида кремния, с учетом доверительных интервалов на средние арифметические значения, нет. С переходом к элементу второй половины периода – железу, перенос металла в атомарном выражении возрастает. При дальнейшем увеличении числа валентных $(s+d)$ -электронов в направлении от железа к никелю перенос металла на поверхность кристалла снижается.

В подгруппе IVB различий между титаном и цирконием по атомарному количеству переносимого материала нет. В подгруппах VB и VIB с увеличением главного квантового числа валентных электронов атомов переносимого металла происходит снижение атомарного содержания металла.

Из всех рассмотренных металлов на поверхность карбида кремния в наибольшей степени переносится алюминий.

Интенсивность схватывания налипшего металла с кристаллом оценивали качественно по состоянию контактных поверхностей. Состояние контакта исследовали при наклоне предметного столика на угол до 52° и методом микросечений налипа и кристалла. Например, состояние торцевой части налипшего кобальта (рис. 4а) свидетельствует об отсутствии сплошного контакта металла с кристаллом и небольшой

силе сцепления с кристаллом. При микроцарапании алюминия налипший металл почти полностью покрывает вершину кристалла. Но контакт алюминия с кристаллом не плотный (рис. 4б). На микросечении налипшего алюминия можно выделить, по крайней мере, два слоя: нижний, рыхлый, неплотно прилегающий к карбиду кремния слой 1 и верхний пористый слой 2. Верхний белый слой 3 – это слой платины. На микросечении видна микротрещина, образовавшаяся в приповерхностном слое. Титан ложится на карбид кремния плотно, без зазоров (рис. 4в).

Отличительной особенностью молибдена и вольфрама является способность проникать в микротрещины кристалла (рис. 4г, д). Наличие металлов в трещинах подтверждено результатами микрорентгеноспектрального анализа.

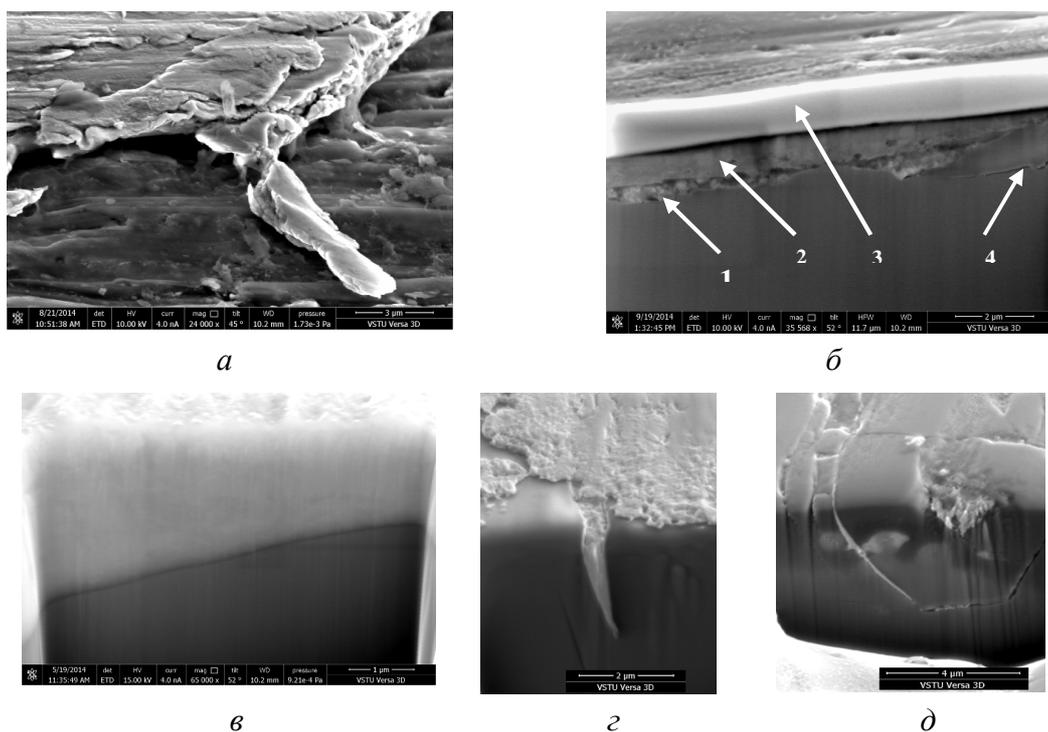


Рис. 4. Состояние поверхности карбидом кремния после микроцарапания кобальта (а), алюминия (б), титана (в), вольфрама (г) и молибдена (д)

Аналогичным образом анализировали состояние поверхности контакта карбида кремния после микроцарапания остальных металлов. По результатам исследований металлы условно разделили на две группы: группа более адгезионно-активных металлов (титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал); группа менее адгезионно-активных металлов (железо, кобальт, никель, молибден, вольфрам, алюминий).

Как следует из рис. 3а, предлагаемое деление металлов не согласуется с количеством перенесенного материала.

Методом химического травления в растворах кислот металл был удален с поверхности кристаллов. Проведены морфологические и химические исследования площадки износа, в том числе методом послойного ионного травления и изготовлением микросечений. Содержание металлов в поверхности карбида кремния показано на рис. 3б.

В целом после травления концентрация металла снижается почти на порядок. Произошли изменения закономерности переноса металла в периодах. Если между металлами подгрупп IVB и VB в периодах 4 и 5 разница в атомарном содержании металлов не наблюдалась, после травления с переходом от металлов подгруппы IVB к

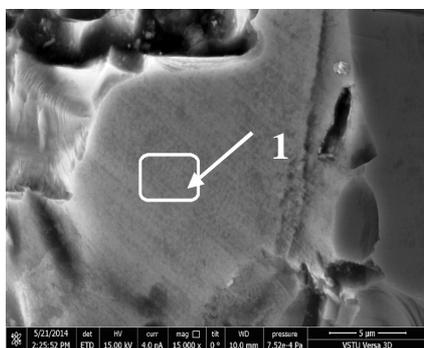
ВВ происходит снижение содержания металла в поверхности карбида кремния. Как уже отмечалось ранее, измерения концентраций тантала и ниобия выполняли при ускоряющем напряжении 20 кВ. При таком напряжении получены нулевые значения концентраций данных металлов. Соответственно их нельзя было привести с помощью поправочных коэффициентов, хотя бы оценочно, к концентрации 5 кВ. Поэтому на рис. 3б значения по данным металлам не приведены. Тем не менее, и при измерении концентрации металлов на очищенной поверхности карбида кремния сохраняется отмеченная ранее закономерность: с увеличением главного квантового числа валентных электронов в подгруппе Периодической системы перенос данных металлов в поверхность карбида кремния при микроцарапании уменьшается.

В первой половине периода с увеличением числа валентных (s+d)-электронов количество металла, оставшегося после травления в поверхностном слое площадки износа кристалла карбида кремния, снижается. С переходом от металлов первой половины 4 периода к железу наблюдается существенное повышение атомарного содержания металла в поверхности карбида кремния с последующим снижением в триаде от железа к никелю. Т.е. во второй половине периода с увеличением числа валентных (s+d)-электронов атомарная концентрация металла в поверхности карбида кремния снижается.

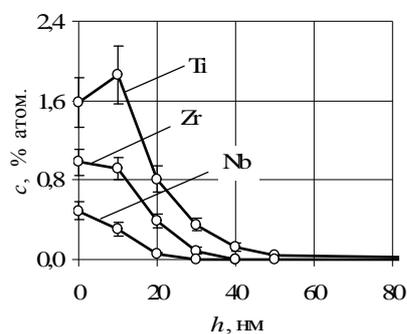
Следует ожидать, что химическое модифицирование площадки износа карбида кремния происходит в тонком поверхностном слое. Как показали расчеты, выполненные по формуле Канайя-Окаямы [10], для $U=5$ кВ максимальная глубина слоя генерации в карбиде кремния рентгеновского характеристического излучения, например, Ti La будет около 300 нм. Если послойно удалять материал с площадки износа, фиксируя после каждого слоя концентрацию титана, можно определить минимальную толщину химически модифицированной поверхности, регистрируемую методом локального микрорентгеноспектрального анализа.

Исследования проведены на площадках износа карбида кремния после микроцарапания исследуемыми металлами с последующим травлением для удаления налипшего металла. Концентрацию измеряли методом сканирования выделенной поверхности при ускоряющем напряжении – 5 кВ. В качестве примера показан фрагмент площадки износа карбида кремния после микроцарапания титана. Анализируемая поверхность обозначена стрелкой 1 (рис. 5а).

Концентрация титана на исходной поверхности – 1,6 % атом. После удаления 10 нм концентрация практически не изменяется, затем снижается и приближается к нулевому значению на уровне 40-50 нм (рис. 5б). Значимые изменения концентрации металла после микроцарапания циркония наблюдаются до уровня 30-40 нм.



а



б

Рис. 5. Анализируемая поверхность карбида кремния (а) и результаты послойного ионного травления с измерением концентрации металла (б)

Приблизительно такая же величина химически модифицированного слоя карбида кремния получена при микроцарапании железа, кобальта и никеля. Необходимо отметить, что после микроцарапания этих металлов формируется достаточно развитый рельеф площадки износа карбида кремния, что затрудняет объективную оценку толщины стравливаемого слоя.

На рис. 6а приведено микросечение площадки износа карбида кремния после микроцарапания кобальта. Толщина налипшего кобальта, достигает 3 мкм. В левой части границы раздела металл прилегает к карбиду кремния плотно, в правой – между налипом и карбидом кремния имеется зазор, ширина которого составляет 200-300 нм. В налипшем металле имеются поры, вытянутые в горизонтальном направлении, что свидетельствует о преимущественно вертикальной деформации материала при образовании налипа. Длина максимальной поры достигает 300 нм.

После стравливания кобальта (рис. 6б) на месте налипа выделяется углубление 1. При увеличении 40000^x (рис. 6в) на участке плотного прилегания налипа в центральной и левой частях фотографии поверхность более рельефная, чем в правой.

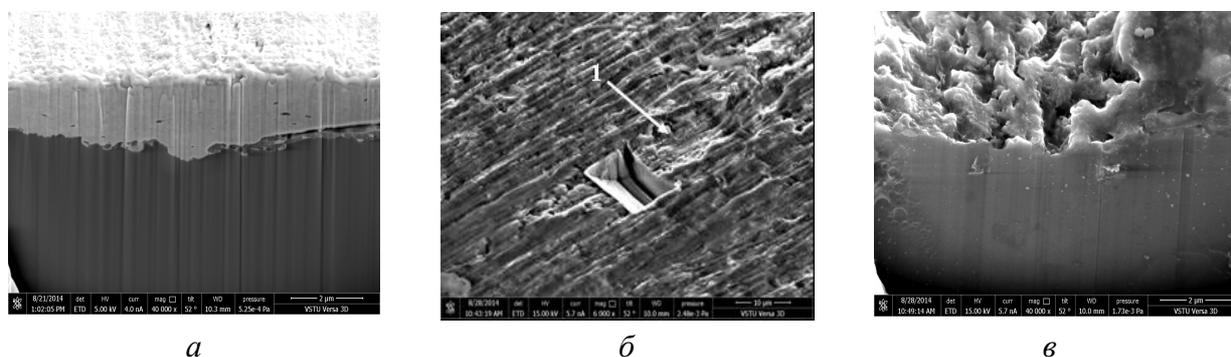


Рис. 6. Микросечение площадки износа карбида кремния после микроцарапания кобальта с налипом металла (а), поверхность вокруг микросечения после стравливания металла (б) и микросечение после стравливания налипа, $\alpha=52^\circ$ (в):
a – 40000^x; *б* – 6500^x; *в* – 40000^x

У ниобия толщина химически модифицированного слоя снижается до 20 нм, у молибдена – до 10-20 нм (см. рис. 5б). При микроцарапании тантала и вольфрама оценить толщину химически модифицированного слоя при ускоряющем напряжении 20 кВ не удалось, т.к. после травления на поверхности карбида кремния получили нулевые значения концентрации металлов.

В результате исследований, выполненных с использованием последних мировых достижений в области контроля качества, по контактному взаимодействию карбида кремния с десятью *d*-переходными металлами (титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, железо, кобальт, никель) и алюминий, в основе которых лежит изучение морфологии поверхности и химический анализ нанослоев, получены следующие основные результаты:

- установлены особенности формирования поверхностей контакта, структуры металла, переносимого на поверхность карбида кремния, и степени его прилегания к площадке износа кристалла в зависимости от электронного строения атомов *d*-переходных металлов;
- после очистки площадки износа от налипшего металла методом травления в растворе реактивов дана количественная оценка металла, содержащегося в нанослое площадки износа кристалла;

- установлено, что в подгруппе Периодической системы с увеличением главного квантового числа валентных электронов переносимого металла интенсивность переноса металла в поверхностный слой кристалла снижается; в первой и второй половинах периодов снижение интенсивности переноса металла наблюдается с увеличением числа валентных (s+d)-электронов; концентрация металла в поверхности кристалла скачкообразно повышается с переходом от последнего элемента первой половины периода к первому элементу второй половины периода;

- установлено, что при микроцарапании молибден и вольфрам, как менее адгезионно-активные к корунду и карбиду кремния металлы, способны затекать в микротрещины, образующиеся на площадке износа карбида кремния.

Выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-08-97043.

Список литературы: 1. Носенко В.А. Технология шлифования : монография / В.А. Носенко, С.В. Носенко. – ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – 424 с. 2. Носенко, В.А. Морфология поверхности корунда после микроцарапания титанового сплава / В.А. Носенко, С.В. Носенко, А.В. Авилов, В.И. Бахмат // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2014. – № 3. – С. 66-71. – Режим доступа: <http://indust-engineering.ru/issues/2014/2014-3-11.pdf>. 3. Носенко В.А. Структура и химический состав поверхности карбида кремния после микроцарапания титана / В.А. Носенко, С.В. Носенко, А.В. Авилов, В.И. Бахмат // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2014. – № 4. – С. 14-20. – URL: <http://indust-engineering.ru/issues/2014/2014-4-3.pdf>. www.science-education.ru/ 120-16952. 4. Носенко В.А. Рентгеноспектральный микроанализ поверхности карбида кремния после микроцарапания титана // В.А. Носенко, С.В. Носенко, А.В. Авилов, В.И. Бахмат / Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. Серия «Машиностроение». – 2015. – Т. 15, № 1. – С. 69-79. 5. Носенко В.А. Микрорентгеноспектральные исследования поверхности корунда после микроцарапания титана / В.А. Носенко, С.В. Носенко, А.В. Авилов, В.И. Бахмат // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2014. – Т. 12 №21 (148). – С. 29-32. 6. Носенко В.А. Электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования площадки износа карбида кремния после микроцарапания кобальта / В.А. Носенко, А.В. Авилов, А.В. Морозов, В.И. Бахмат // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6; URL: www.science-education.ru/120-15418. 7. Носенко В.А. Исследование поверхности карбида кремния после взаимодействия с кобальтом при микроцарапании / В.А. Носенко, А.В. Авилов, К.В. Афанасьева, В.И. Бахмат // Новый университет. Серия: Технические науки. – 2014. – №9(31). – С. 68-71. – Режим доступа: http://www.universityjournal.ru/docs/TN_9_14.pdf. 8. Носенко В.А. Морфология поверхности карбида кремния после взаимодействия с ниобием \ В.А. Носенко, А.В. Авилов, А.В. Кудряшова, Е.А. Амиралиева // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – URL: 9. Носенко В.А. Морфология поверхности карбида кремния после микроцарапания молибдена / В.А. Носенко, А.В. Авилов, В.О. Харламов, В.И. Бахмат // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2015. – №6. – С 66-73. 10. Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets // J. Phys. D. – 1972.-No.5. – P. 43–58.