



Thin-film covers of silicon and carbon are received using the method of magnetron spraying of composite cathodes, the conditions of silicon carbide formation on diamond crystals are established.

В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ, И. В. ФОМИХИНА,
С. В. ГРИГОРЬЕВ, А. Е. ЖУК, БНТУ

УДК 621.791.7

РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Разработка сверхтвердых материалов инструментального и конструкционного назначения на основе алмазных синтетических микропорошков (АСМ) и карбида кремния требует использования вакуумных высокотемпературных технологий [1]. Изготовление таких материалов осуществляется реакционным спеканием пористых заготовок из порошков алмаза путем пропитки их жидким кремнием, что сопровождается процессами графитизации алмаза при нагреве до температуры 1500 °С и приводит к потерям массы алмаза. Для микропорошков алмаза эти потери достигают 50 мас.%. Кроме того, в структуре материала присутствует свободный кремний. Достоинством технологии является отсутствие процесса усадки, что важно для сверхтвердых материалов, механическая обработка которых представляет значительные трудности. Процесс получения композита осуществляется в вакууме, так как синтетические алмазы не обладают достаточной стойкостью к окислению на воздухе и при 620 °С сгорают, превращаясь в диоксид углерода (CO₂). Для защиты их от окисления используют никелевые, хромовые и титановые покрытия, которые неоднородны и имеют низкую прочность. Для повышения прочности и создания защиты алмазов от графитизации и окисления используют керамические и прежде всего карбидокремниевые покрытия [2].

Анализ результатов исследования процессов нанесения покрытия на алмазные микрошлифовальные порошки показал, что плотные слои карбида кремния толщиной 10–100 нм могут формироваться при напылении тонких пленок из смеси атомов кремния и углерода магнетронным распылением и последующей их термической обработкой [3]. Выполненные экспериментальные исследования по оценке сопротивления окислению алмазов, покрытых тонким наноструктурным слоем карбида кремния, при нагреве в окислительной атмосфере в диапазоне температур 600–1000 °С показали, что интенсивное окисление алмаза наблюдается при нагреве свыше 800 °С, что на 200 °С выше, чем для непокрытого алмаза [4].

В задачу данного исследования входила разработка метода получения тонкопленочных карбидокремниевых покрытий отдельным синтезом на микрошлифовальных порошках алмаза магнетронным распылением с повышенной адгезионной прочностью, обеспечивающей качественное соединение компонентов композиции алмаз – карбид кремния, исключение потерь массы алмаза в процессе реакционного спекания в присутствии жидкой фазы (кремния), выяснение механизма твердофазного спекания карбида кремния в наноструктурном покрытии. Раздельный синтез предполагает нанесение тонкопленочного наноструктурного покрытия стехиометрического состава SiC из смеси атомов кремния и углерода и последующую термическую обработку покрытия плазмой тлеющего разряда с образованием карбида кремния. Выявлены условия спекания карбидокремниевой матрицы при наличии компонентов в твердой фазе и влияние давления на процесс реакционного спекания в твердой фазе.

Методика проведения экспериментальных исследований

Исследования выполняли на алмазных микрошлифовальных порошках промышленных марок АСМ 14/10 и 7/5 (ГОСТ 9206-80) со средним размером частиц 14–10 и 5–7 мкм, которые используются в качестве исходного сырья для получения композита алмаз – карбид кремния. Нанесение покрытий проводили в вакуумной установке УРМ типа 379048 с использованием комбинированного катода кремний – графит, размещенного в одной плоскости с анодом.

Перед нанесением покрытия осуществляли активацию поверхности кристаллов алмаза путем обработки порошка алмаза в плазме тлеющего разряда (плазмирующий газ – аргон) при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Торр в режимах: напряжение – 1250 В, ток – 0,15 А, время обработки – 300 с. Активацию порошка осуществляли в специальном устройстве, обеспечивающем тщательное перемешивание частиц в процессе обработки.

Для снижения температуры в зоне осаждения распыляемых потоков использовали дополнительный перфорированный катод, который устанавливали на пути эмиссионного потока, что позволяло отсекалть высокоэнергетические ионы и электроны. Распыление проводили комбинированным катодом таким образом, что на поверхность кристаллов алмаза ложился первый слой атомов углерода, а затем смесь атомов кремния и углерода. Режимы обработки при напылении тонкопленочного покрытия: ток – 2,5 А, давление – 0,5 Па, расстояние от катода до порошка – 150 мм. Время обработки – 1,5 ч.

Кинетику процесса твердофазного реакционного спекания смеси атомов кремния и углерода в карбид кремния в покрытиях на кристаллах алмаза изучали путем испытания определенных навесок, уплотненных в виде образца диаметром 6 мм и длиной 120 мм, на dilatометре. Уплотненный образец из порошка алмаза с покрытием нагревали в вакууме до 1000 °С, фиксируя изменение размеров заготовки.

Сопrotивление окислению исследовали с помощью TG-DTA измерений. Алмазные порошки с покрытием (Si+C) нагревали в вакууме при температуре 750 °С в течение 2 ч. Процесс окисления обработанных порошков Si+C (алмаз) осуществляли, размещая их в платиновый тигель, при нагреве до 600, 800 и 1000 °С в течение 1–3 ч на воздухе с определением относительного изменения массы порошка за счет окисления.

Исследования процесса уплотнения образца при твердофазном реакционном спекании в тонкопленочном покрытии кремний – углерод под давлением проводили спеканием модельного уплотненного порошка железа ПЖРВ, покрытого

кремнием и углеродом на тех же режимах, что и алмазные порошки в dilatометре.

Обсуждение результатов исследований

Исходное наноструктурное покрытие на кристаллах алмаза – это смесь кремния и углерода (рис. 1). Следует отметить, что частицы напыленного углерода могут представлять как мелкие, так и более крупные скопления.

Химическое взаимодействие углерода и кремния в твердой фазе в наноструктурном покрытии порошка АСМ 14/10 в вакууме начинается при температуре 650 °С и заканчивается при температуре 800 °С. В диапазоне температур 535–650 °С происходит изменение размеров образца за счет частичного их смещения (уплотнения) в процессе нагрева. Dilатограмма реакционного спекания покрытия (Si+C) представлена на рис. 2, а.

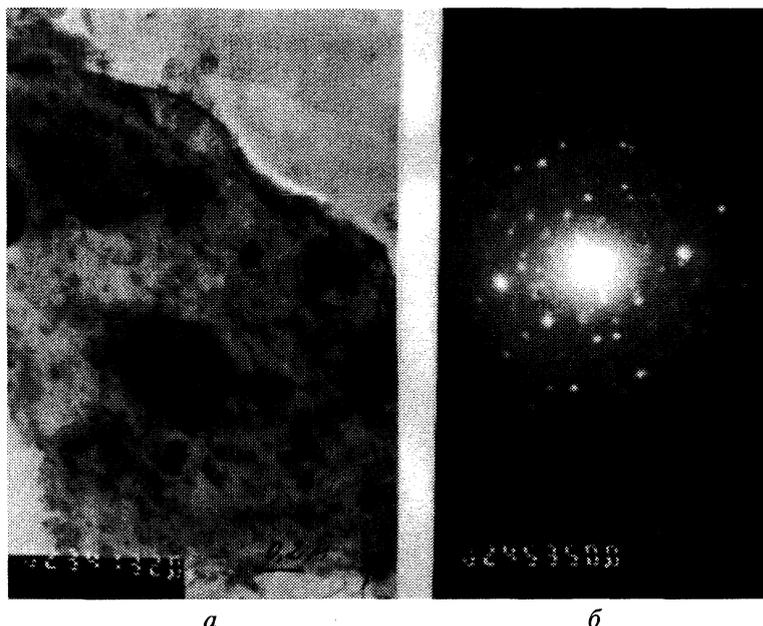


Рис. 1. Тонкая структура алмаза с покрытием (а) и микродифрактограмма этой зоны

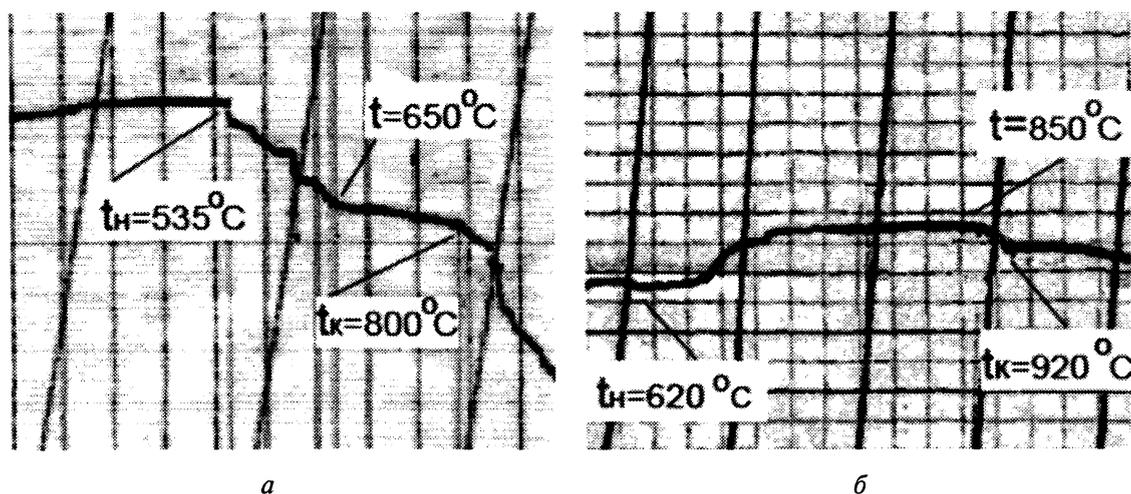


Рис. 2. Dilатограммы спекания карбида кремния в наноструктурных покрытиях: а – порошка алмаза АСМ14/10; б – порошка железа ПЖРВ

Для порошка АСМ 7/5 начало спекания отмечено при температуре 590 °С. Дальнейший нагрев до 1000 °С происходит без заметного изменения линейных размеров образца.

Для модельного железного порошка ПЖРВ с размером частиц 40 мкм, покрытого кремнием и углеродом толщиной 100–120 нм, температура начала спекания соответствует 620 °С, окончание спекания наблюдается при температуре 850 °С (рис. 2, б). В процессе нагрева железного порошка происходит увеличение линейных размеров частиц за счет термического расширения. При этом происходит уплотнение порошка и спекание в покрытии происходит в присутствии давления. Низкая температура образования карбида кремния в наноструктурном покрытии обусловлена тем, что активные свободные атомы кремния и углерода требуют малой дополнительной энергии для протекания химической реакции в условиях вакуума между кремнием и углеродом.

Выполненные исследования показали, что химическое взаимодействие Si и C при нагреве в вакууме приводит к образованию α -SiC. Карбид кремния в виде тонкой оболочки располагается на поверхности кристалла алмаза. Тонкая структура алмаза АСМ 14/10 с покрытием после реакционного спекания покрытия показана на рис. 3. Микродифракционные картины с локальных зон спекания позволили установить, что реакция образования карбида кремния прошла полностью. Образованный карбид кремния располагается в виде оболочки на кристалле алмаза.

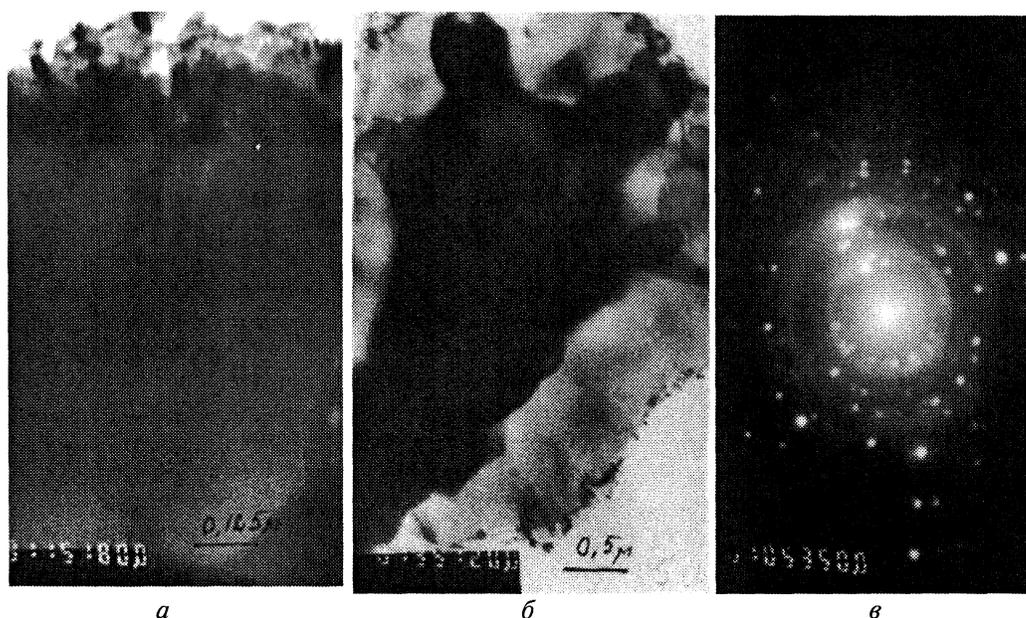


Рис. 3. Тонкая структура кристаллов алмаза с покрытием карбида кремния (а, б) и микродифрактограмма зоны соединения (в)

В структуре композиционного порошка присутствуют алмаз (кубическая решетка) и α -SiC (гексагональная решетка). Свободных кремния и графита не обнаружено. Значительное различие в

коэффициентах термического расширения между алмазом и карбидом кремния не приводит к разрушению оболочки SiC, так как в процессе нагрева происходит релаксация термических напряжений в процессе изменения объема оболочки за счет химической реакции.

Исследования окисления покрытия из смеси атомов кремния и углерода начинаются при температуре 800 °С. Выдержка в течение 3 ч приводит к интенсивному окислению кристаллов алмаза. При 1000 °С и выдержке 1 ч алмазный порошок с покрытием превращается в графит и выгорает. Для порошков, в которых в результате термообработки образовался карбид кремния, не происходит окисление алмаза при температуре 800 °С и длительной выдержке 3 ч. При 1000 °С и выдержке 3 ч алмазный порошок с покрытием превращается в графит и выгорает.

Используя метод магнетронного распыления композиционных катодов, получены тонкопленочные покрытия кремния и углерода, установлены условия образования карбида кремния на кристаллах алмаза. Определена стойкость алмазов к окислению при наличии защитных покрытий. Она превышает стойкость незащищенных алмазов на 200 °С. Получены порошки с карбидокремниевым покрытием, что обеспечит формирование композиции алмаз – карбид кремния с карбидокремниевой матрицей без потерь массы алмаза на графитизацию с высокой вязкостью разрушения.

Литература

1. Гордеев С.К., Жуков С.Г., Данчукова Л.В. Новые возможности применения износостойких алмазных композиционных материалов // Инструментальный світ. 2003. № 2. С. 4–6.
2. Гордеев С.К. Алмазные композиционные конструкционные материалы // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов: Тр. Междунар. конф. 27–30 августа 2003. М.: Знание, 2004. С. 37–41.
3. Ковалевский В.Н., Фигурин К.Б., Фигурин Б.Л. Исследование эмиссионных процессов в плазме тлеющего разряда и их адаптация к магнетронным распылительным системам // Металлургия. Мн.: Выш. шк., 2002. Вып. 26. С. 87–91.
4. Ковалевский В.Н., Гордеев С.К., Корчагина С.Б. и др. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. №5. С. 8 – 14.