

**В.Н. КОВАЛЕВСКИЙ**, д-р техн. наук,  
**И.В. ФОМИХИНА**, канд. техн. наук,  
**А.В. КОВАЛЕВСКАЯ**, канд. техн. наук,  
**С.В. ГРИГОРЬЕВ**,  
**А.Е. ЖУК** (БНТУ)

## **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С КАРКАСНОЙ СТРУКТУРОЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ**

**Введение.** Высокотемпературные материалы на основе карбидокремниевой матрицы и пористых каркасов углеродных и карбидокремниевых волокон или пористых заготовок из алмазных или металлических порошков могут быть использованы в качестве теплонагруженных узлов ракетно-космической техники, для изготовления узлов очистки выхлопных газов, подшипников скольжения, торцевых уплотнений в металлургической промышленности, в автомобиле- и тракторостроении.

При получении таких композитов используют технологии, в которых пористый каркас заполняется осаждением SiC при разложении  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  (метилтрихлорсилана) при 1000–1200 °С [1] или  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  (метилсилана) [2] при 650–800 °С с принудительной фильтрацией газа через каркас в течение 160 ч с формированием  $\beta$ -SiC карбидокремниевой матрицы. Прочность карбидокремниевго композита на растяжение составляет  $250 \pm 10$  МПа. Для узлов пар трения (подшипников скольжения) и торцевых уплотнений, работающих в условиях повышенных температур, давлений и агрессивной среды, используют композиты с пористым каркасом (общей пористостью до 53 %) из железного порошка с карбидокремниевой матрицей. При этом возможно получение высокоплотного металлокерамического композиционного материала с прочностью на сжатие  $350 \pm 10$  МПа.

Получение высокотемпературных композитов карбид кремния – алмаз (известных под маркой «Скелетон Д» [3]) по технологии пропитки пористого алмазного полуфабриката жидким кремнием позволяет получить материал, состоящий из пронизывающих друг друга каркасов алмазов и карбида кремния (прочность материала со-

ставляет  $830 \pm 10$  МПа, стабильность структуры гарантируется до  $1400$  °С). Аналогичные композиционные материалы, изготовленные по технологии с предварительной защитой поверхности алмаза карбидокремниевым нанопокрытием [4], обеспечило повышение значений вязкости разрушения материала алмаз – карбид кремния ( $\beta$ -SiC) с  $6,7$  до  $12$  МПа·м<sup>-0,5</sup>.

Использование магнетронного распыления катодов для получения тонких покрытий из неметаллических материалов (полупроводникового кремния и графита) сдерживается сложной конструкцией мишеней-катодов, жесткими режимами распыления материала, осаждение которого в вакууме происходит в плоскости, перпендикулярной эмиссионному потоку, что осложняет заполнение пористого полуфабриката или каркаса из углеродной ткани. Использование планарного магнетрона с электромагнитной системой позволило осуществлять зажигание при низких напряжениях за счет использования схемы автоматической стабилизации процесса напыления, что обеспечило стабильное распыление полупроводниковых материалов и графита на оптимальных режимах с высокими (до  $0,75$  Тл) значениями магнитной индукции. Возможность отключения катушки индуктивности переводит магнетрон в источник тлеющего разряда, используемый в процессе предварительной и окончательной обработки покрытия.

Для разработки технологии получения композитов на основе дисперсных частиц силицида железа с каркасной структурой карбида кремния предусматривалось изучение особенностей нанесения магнетронным распылением на частицы порошка покрытий свыше  $200$  нм, что составляет  $7$ – $10$  % от размера частиц. Это потребовало проведения исследований процессов длительного распыления катодов кремния и графита с формированием конденсата с аморфно-кристаллической структурой, в которой содержатся связи Si–Si, C–C, Si–C, его взаимодействия с материалом частиц и взаимодействия покрытий между собой в зоне контакта. В нанопокрытиях кремния, графита и комбинированных покрытий, состоящих из смеси кремния и графита, с активирующими процесс спекания в твердой фазе добавками алюминия и углерода, исследовалась морфология сопрягаемых поверхностей при формовании композиционных материалов из порошков с нанопокрытием, что позволило предло-

жить варианты управления режимами распыления и составом катода-мишени, обеспечивающими получение стабильных прослоек на границе зерен матрицы и формирование каркасной структуры карбида кремния. Решению этих вопросов посвящены исследования, результаты которых приведены в данной работе.

**Результаты исследований.** Изучали процесс магнетронного распыления плоских катодов кремния и графита и комбинированного катода кремний-графит, форма и размеры которого рассчитаны из условия, обеспечивающего стехиометрический состав карбида кремния и избыток графита в пределах 1,5 %. Распыляемые одновременно кремний и графит при низком давлении аргона 0,25–0,35 Па и высокой индукции магнитного поля (0,74 Тл) создают высокую (до 0,8 от. ед.) мощность потока ионов аргона, выбивающих эмиссионный поток, который осаждается на поверхности порошков в виде конденсата кремния и углерода с толщиной покрытия свыше 200 нм. При последующем синтезе при температуре 650–850 °С образуется  $\alpha$ -SiC модификация. Наличие избытка углерода (до 1,5 %) активирует процесс твердофазного спекания карбида кремния из простых элементов в вакууме. При большем содержании углерода формируется структура карбида кремния с дисперсными включениями графита. Структура частицы силицида железа с покрытием, картина микродифракций и структура покрытия с графитовыми включениями представлена на рисунке 1.

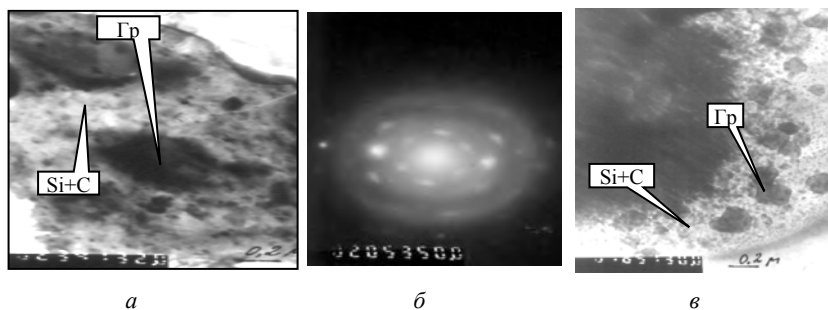


Рисунок 1 – Структура конденсата с крупными включениями графита (а), картина микродифракций (б) и структура покрытия перед нагревом в дилатометре (в)

В составе покрытия присутствует алюминий, который размещается в виде тонкой прокладки между кремниевым и графитовым катодами, обеспечивая перераспределение теплоты. Следует отметить, что крепеж катода изготавливается из алюминиевого сплава. Присутствие алюминия способствует стабилизации  $\alpha$ -SiC и активирует процесс взаимодействия компонентов при низких температурах. Структура покрытий и картина микродифракций подтверждает присутствие аморфного слоя в конденсате, образующегося в начальный момент распыления. Увеличение длительности процесса приводит к разогреву графитового катода, что затрудняет формирование аморфной структуры.

Порошки с покрытием подвергали дилатометрическим исследованиям на дилатометре «Netzsch 402 E» (Германия). Дилатограммы записывали со скоростью нагрева 5 град/мин. Морфологию поверхности порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Фазовый состав порошков с покрытиями определяли на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0 в  $\text{CuK}_\alpha$  монохроматизированном излучении, вторичная монохроматизация осуществлялась пиролитическим графитом. С помощью программы автоматизированного рентгеновского исследования «WinDif» был определен фазовый состав нанопокровтий, в который входит  $\alpha$ -SiC и графит.

Сравнение дилатограмм порошков с покрытием силицида железа Si и C, Si + C представлено на рисунке 2.

Активность протекания процессов взаимодействия углерода с поверхностными слоями силицида железа оценивали, сравнивая дилатограммы с нанесенными покрытиями кремния, графита и их смеси на активированную обработкой плазмой тлеющего разряда поверхность частиц. На дилатограмме наблюдается изменение размеров образцов до температуры 200 °С, связанное с интенсивным выгоранием технологической связки. В интервале температур

200–500 °С удлинение (укорочение) практически не происходит, а при 500 °С начинается замедление процесса изменения размеров уплотненного образца, которое, по-видимому, вызвано химическим взаимодействием (припеканием) нанометрического кремниевого покрытия с порошком основы с образованием силицида железа, которое заканчивается при 600 °С. В интервале температур 600–1000 °С происходит интенсивная усадка образца за счет спекания частиц порошка силицида железа через кремниевую прослойку. Для силицида железа, покрытого углеродом, характер дилатометрической кривой аналогичен образцу с кремниевым покрытием. На рисунке 3 приведены рентгенограммы порошка силицида железа с покрытием кремнием и углеродом после нагрева в дилатометре до температуры 1000 °С.

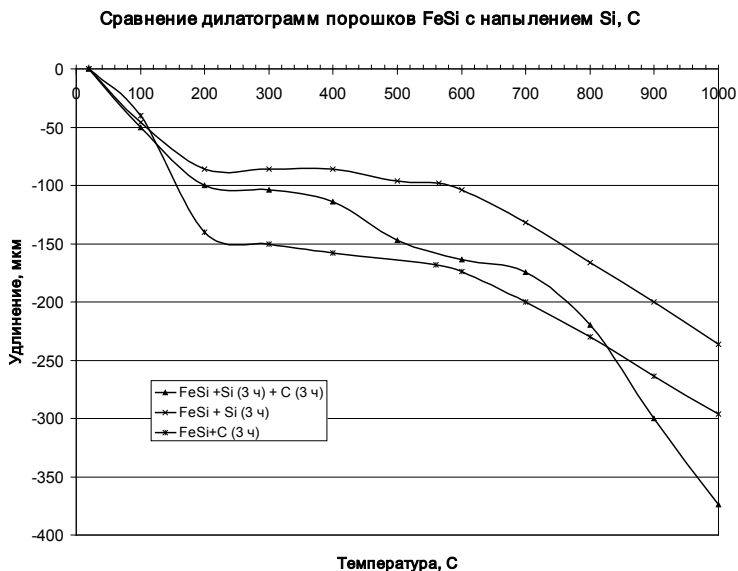


Рисунок 2 – Сравнение дилатогрaмм порошков силицида железа с покрытием кремнием, углеродом и смесью кремния с углеродом

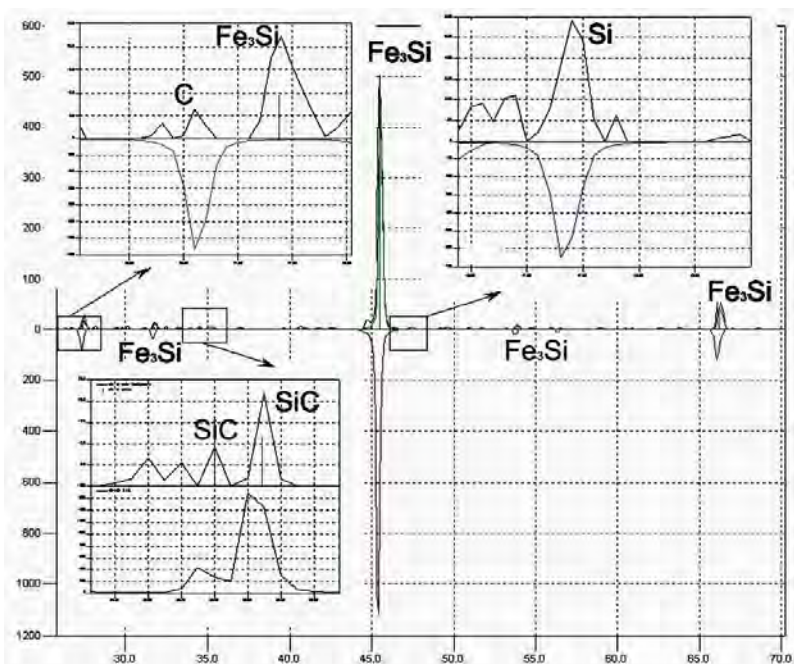


Рисунок 3 – Рентгенограммы порошков силицида железа с покрытиями

Спекание углерода к частицам силицида железа приводит к образованию сложных карбидов и происходит в том же интервале температур. На рисунке 4 представлена морфология поверхности порошка силицида железа с углеродным и кремний–углеродным покрытием.

Реакционноспеченный нанометрический SiC взаимодействует с поверхностными слоями силицида железа в интервале температур 600–1000 °С в зоне контакта частиц после нагрева в ограниченном пространстве dilatометра (до температуры 1000 °С). Морфология поверхностей покрытия углеродом в зоне их контакта подтверждает, что в процессе нагрева покрытых частиц силицида железа наблюдается перекристаллизация графита с формированием карбонизированной структуры.

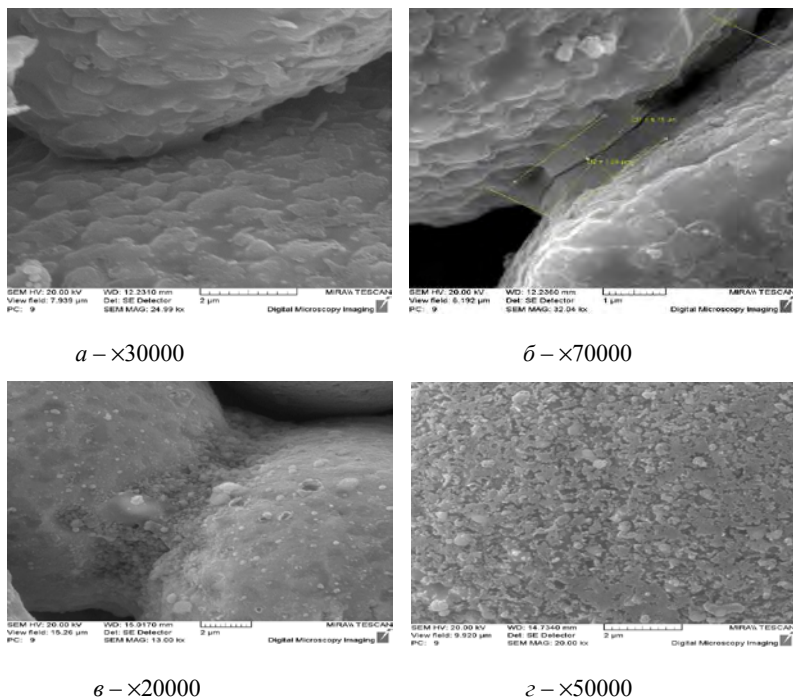


Рисунок 4 – Морфология поверхности порошка силицида железа с углеродным (*a*, *b*) и кремний–углеродным (*v*, *z*) покрытием в зоне контакта частиц после нагрева в dilatометре до температуры 1000 °С

На рисунке 5 представлена морфология поверхности карбидо-кремниевого покрытия, структура материала с каркасным расположением карбида кремния и ее изменения после повторного нагрева до 1400 °С.

Взаимодействие углерода покрытия с частицами порошка кремния можно оценить по дилатограмме, представленной на рисунке 6, *б*. На дилатограмме порошка кремния с углеродным покрытием видно, что в интервале температур 400–700 °С наблюдается замедление процесса усадки образца, вызванное реакцией активированного углерода в покрытии на поверхности частиц с образовани-

ем карбида кремния. Образование SiC на поверхности кристаллов кремния, частицы которого имеют осколочную форму, наблюдается в процессе нагрева порошка в dilatометре до 1000 °С. В интервале температур 700–1000 °С процесс усадки ускоряется, что характеризует припекание частиц кремния через карбид кремния. На рисунках 6, 7 представлены морфология поверхности порошка кремния с углеродным покрытием (рисунок 6), dilatограмма и рентгенограмма (рисунок 7) образцов из порошка кремния с углеродным покрытием после нагрева в dilatометре до температуры 1000 °С.

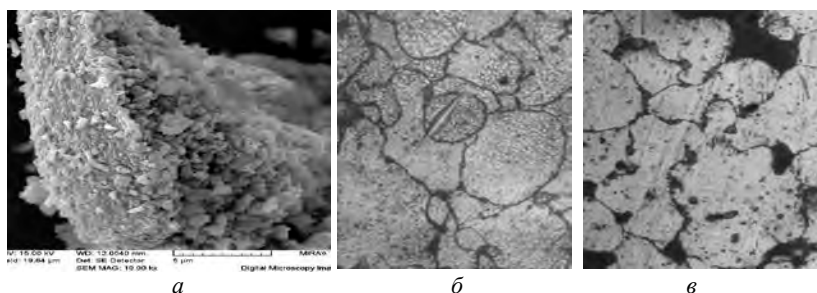


Рисунок 5 – Морфология поверхности SiC покрытия (а), структура материала с каркасным расположением SiC (б), ее изменение после повторного нагрева до 1400 °С (в)

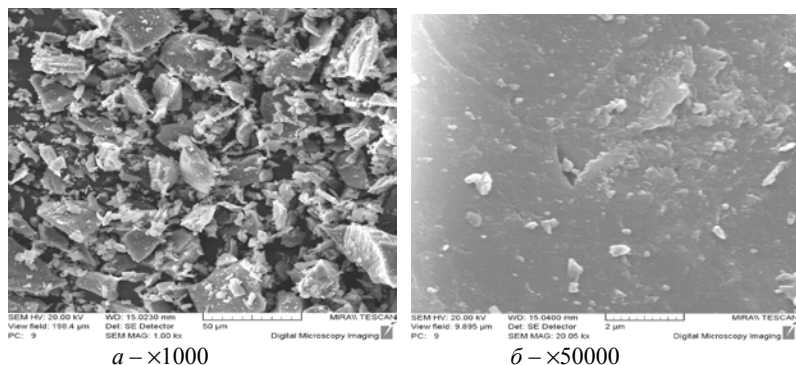


Рисунок 6 – Морфология поверхности порошка кремния с углеродным покрытием после нагрева в dilatометре до температуры 1000 °С



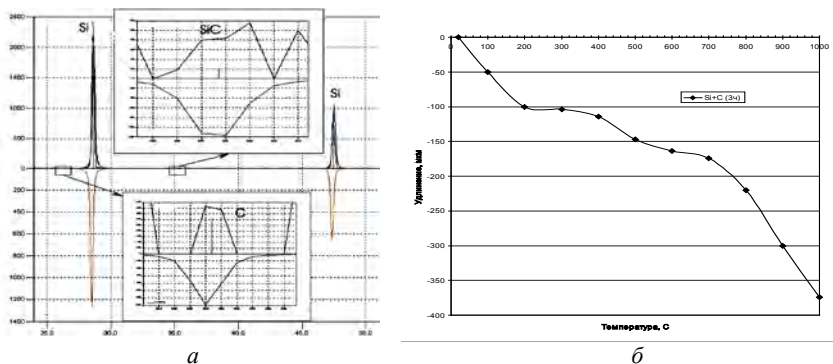


Рисунок 7 – Рентгенограмма (а) и дилатограмма (б) порошка кремния с углеродным покрытием после нагрева порошка в дилатометре до 1000 °С

Протекание таких процессов с Fe, Al, Ti с точки зрения термодинамики возможно, поскольку  $\Delta H_{298}$  реакции образования SiC из элементов составляет 51,9 кДж/моль, а энергия активации процессов взаимодействия SiC с Fe, Al, Ti не намного выше (156–264 кДж/моль). Осколочная форма частиц имеет низкие технологические свойства (сыпучесть), что не позволяет осуществить их качественное перемешивание в процессе нанесения покрытия. На рисунке 6, а отчетливо видны непокрытые поверхности частиц порошка кремния.

**Обсуждение результатов исследований.** Анализ морфологии поверхностей исследованных порошков с покрытием показал, что наиболее трудной задачей получения порошков композитов является качественное покрытие всех поверхностей частиц, поскольку попадание частиц при перемешивании в зону эмиссионного потока относится к случайным величинам и подчиняется нормальному закону Гаусса. Установлено, что для данного гранулометрического состава порошков скорость перемешивания не играет существенной роли. Для повышения качества покрытия использовали частицы округлой формы, что повышает их сыпучесть и облегчает перемешивание. Общепринятыми условиями нанесения тонкопленочных (до 20 нм) покрытий на поверхность изделия (анода) является размещение его вблизи (до 50 мм) катода, и распыление охлаждаемых катодов в течение 30–600 с. Увеличение длительности процесса распыления, как минимум на порядок (до 3 ч), толщиной свыше

100 нм и размещение напыляемых поверхностей порошка на расстоянии 150–200 мм в зоне темного фарадеевского пространства, где распыляемые потоки обладают низкой энергией, позволяет конденсировать кремний и графит или смесь кремния и графита без взаимодействия компонентов, реакционное спекание которых протекает по принципу раздельного синтеза. Полученные порошки-композиты подвергали нагреву на dilatометре до 1000 °С. Исследования морфологии поверхностей покрытия и фазового состава покрытия после нагрева на dilatометре показали, что при распылении плоских катодов кремния и углерода и комбинированного катода кремний-графит в течение 3 ч формируется покрытие, в котором наблюдаются процессы припекания частиц в зоне контакта, а также формирование фаз взаимодействия компонентов покрытия и материала частиц силицида железа. В качестве альтернативного варианта был рассмотрен процесс нанесения углеродного покрытия на осколочные частицы кремния. Основной целью работы являлось изучение особенностей длительного распыления комбинированного катода кремний-углерод, при котором возможен разогрев рабочей поверхности графитового катода и условия протекания раздельного синтеза карбида кремния в нанопокровениях. Представленные результаты позволили установить следующие закономерности:

- использование высоких значений магнитной индукции и низкого давления рабочего газа (аргона) позволило осуществлять качественное распыление полупроводникового кремния и графита с использованием охлаждаемых катодов как в виде плоского катода-мишени, распыляющего один материал, так и комбинированного Si + C с осаждением конденсата частиц (атомов, ионов, небольших зерен материала) с низким энергетическим уровнем;

- высокая активность углерода и низкая прочность связи C–C позволяет осуществлять реакционное спекание его с кремнием при низких температурах до 850 °С, что объясняется также введением при распылении комбинированного катода в осаждаемый конденсат Al (до 3 %) и избыточного C (до 1,5 %). При наличии избыточного углерода в структуре карбида кремния наблюдается включение графита;

- нанесение на силицид железа нанослоев кремния и углерода позволяет в условиях dilatометра, когда стенки кварцевой трубки

ограничивают перемещение покрытого порошка за счет термического расширения железа при нагреве только по диаметру, осуществлять припекание по активному нанесенному нанослою Si или C в зоне контакта частиц (в центральной зоне) под давлением. При этом процессы диффузии активнее протекают в смеси атомов в объеме, чем на границе покрытие – частица. В зоне контакта покрытий углерод – углерод при нагреве до 1000 °С происходит начальный процесс карбонизации графита в нанослоях покрытия;

– при распылении комбинированного катода за счет реакционного спекания в зонах по границам частиц формируется каркасная структура карбида кремния, которая при контакте с железом при температуре свыше 1000 °С разрушается с образованием пористости и включений карбида кремния, обогащенных железом. Для получения высокотемпературного композиционного материала необходимо создание барьерного слоя между карбидом кремния и железом, например, путем нанесения слоя никеля.

## Литература

1. **Stinton, D.P.** Synthesis of Fiber-Reinforced SiC Composites by Chemical Vapor Infiltration / D.P. Stinton, A.J. Caputo, R.A. Lowden // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1986. – Vol. 65, No. 2. – P. 347–350.

2. **Liu, W.** Carbon-fiber-reinforced C-SiC Binary Matrix Composites / W. Liu, Y. Wei, J. Deng // Carbon. – 1995. – Vol. 33, No. 4. – P. 441–447.

3. **Особенности** получения композиционных материалов алмаз-карбид кремния-кремний при низких давлениях / С.К. Гордеев [и др.] // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 6. – С. 691–696.

4. **Структурообразование** карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния / В.Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 8–14.

5. **Костиков, В.И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В.И. Костиков, А.Н. Варенков. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560 с.

6. **Моделирование** и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С.Г. Клопов [и др.] // Известия РАН. Серия Физическая. – 2006. – Т. 70, № 8. – С. 1204–1209.