

УДК 621.791.7

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

ЗАЩИТА АЛМАЗНЫХ КРИСТАЛЛОВ НАНОСТРУКТУРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КОМПОЗИЦИИ АЛМАЗ – КАРБИД КРЕМНИЯ

Алмазные синтетические микропорошки (АСМ), выпускаемые зернистостью от 60...40 до 1...0 мкм, обладают нормальной абразивной способностью и износостойкостью, имеют высокие механические и физико-химические свойства и находят применение при изготовлении композитов с органической, металлической и керамической связками. Особое место занимают композиты на основе алмаза с карбидокремниевой связкой, изготавливаемые путем реакционного спекания. Такие композиты, относящиеся к сверхтвердым материалам, позволяют получать абразивные изделия инструментального назначения, в которых сочетаются высокие удельные характеристики прочности и жесткости с высокими износостойкостью и твердостью. Трудности окончательной механической обработки сверхтвердого материала сдерживают широкое применение композита алмаз – карбид кремния в промышленности. Получение таких материалов сталкивается с трудностями окисления и графитации алмаза при нагреве, что сопровождается потерями массы алмаза и требует использования вакуумных высокотемпературных технологий [1].

Алмазные синтетические порошки производят из графита с определенными металлическими растворителями, используя устройства и камеры сверхвысокого давления. Необходимые условия для изготовления синтетических алмазов – нагрев до температуры 1500...1600 °С и обработка высоким давлением 5,5...6 ГПа. Полученные синтетические алмазы не обладают высокой стойкостью к окислению на воздухе и при 620 °С сгорают, превращаясь в диоксид углерода (СО₂), поэтому для защиты их от окисления используют покрытия. Существующие покрытия алмазных кристаллов никелем, хромом и титаном неоднородны и имеют низкую прочность.

Уровень достаточной прочности может быть достигнут на керамических покрытиях. Из керамических покрытий алмаза интерес представляют покрытия из карбида кремния, которые можно создать, например, за счет управления реакцией химического взаимодействия пара SiO и поверхности алмаза [2]. Исследование механизма нанесения покрытия на алмазные порошки размерами 40...60 и 8...16 мкм показало, что плотные слои карбида кремния толщиной 10 нм могут формироваться в процессе графитации тонких поверхностных слоев алмаза и реакции оксида кремния с углеродом. Экспериментальные данные по оценке сопротивления окислению алмазов, покрытых тонким слоем карбида кремния, при нагреве в диапазоне температур 600...1000 °С и наличии окислительной среды показали, что интенсивное окисление алмаза происходит при температуре 800 °С, что на 200 °С выше, чем для непокрытого алмаза.

В задачу данного исследования входили разработка метода нанесения тонкопленочных керамических покрытий путем отдельного синтеза на кристаллы алмаза, путем магнетронного распыления, выбор режимов напыления, оценка стойкости к окислению алмазов с покрытием и выяснение условий, обеспечивающих снижение потерь массы алмаза, связанных с графитацией при нагреве и химическом взаимодействии полученного углерода и жидкого кремния при формировании композита алмаз – карбид кремния. Раздельный синтез предполагает нанесение тонкопленочного наноструктурного покрытия из смеси атомов кремния и углерода низкотемпературной плазмой в оптимальных режимах и последующую термическую обработку покрытия в вакууме или защитной атмосфере с образованием керамического покрытия карбида кремния [3]. В процессе исследования определяли температуру синтеза ($\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$) карбида кремния в покрытии, оценивали стойкость алмаза с покрытием ($\text{Si} + \text{C}$) и алмаза с многослойным покрытием ($\text{Si} + \text{C}$)Al/C (алмаз) с тонким (10 нм) слоем алюминия к окислению и стабильность свойств покрытия при нагреве.

В качестве исходного материала использовали алмазные микрошлифовальные порошки АСМ 100...80; 80...63; 63...50; 50...40; 14...10 и 7...5 (ГОСТ 9206–80) со средним размером частиц 100...80; 80...63; 63...50; 50...40; 14...10 и 5...7 мкм, которые служили основным сырьем для получения композита алмаз – карбид кремния реакционным спеканием применительно к изделиям с повышенной износостойкостью.

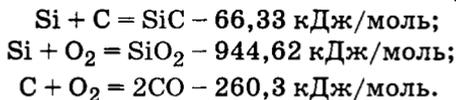
Перед нанесением покрытия поверхность кристаллов алмаза активировали путем обработки порошка алмаза в плазме тлеющего разряда (плазмирующий газ – аргон) при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ торр в режиме: напряжение $U = 1250$ В, сила тока $I = 0,15$ А, время обработки 300 с.

Для нанесения покрытия применяли композиционный распыляемый катод, который обеспечивал одновременное распыление двух компонентов (углерода и кремния). Низкотемпературной плазмой на поверхность кристаллов алмаза наносили тонкопленочное покрытие толщиной до 160 нм из смеси атомов кремния и углерода. Режим обработки: $I = 2,5$ А, давление $P = 0,5$ Па, расстояние от катода до порошка $l = 150$ мм, время обработки 1,5 ч. Непрореагировавшее покрытие из смеси атомов кремния и углерода формировалось на поверхности алмаза вследствие использования дополнительных перфорированных катодов, устанавливаемых на пути эмиссионного потока и отсекающих высокоэнергетические ионы и электроны [4]. При этом температура на поверхности кристаллов не увеличивалась более 100 °С. Для повышения степени защиты покрытия (Si + C) от окисления дополнительно наносили слой алюминия толщиной 10 нм. На воздухе наружный слой покрытия образовывал оксид алюминия (Al_2O_3).

Определение температуры реакционного спекания карбида кремния в покрытиях на кристаллах алмаза проводили путем испытания на dilatометре предварительно уплотненных порошков Si + C/C (алмаз) и (Si + C)Al/C (алмаз), осуществляя нагрев в диапазоне температур 600...1000 °С. Начало процесса спекания фиксировали по изменению линейных размеров образца.

Сопrotивление окислению исследовалось с помощью TG-DTA-измерений. Порошки SiC/C (алмаз) получали нагревом Si + C/C (алмаз) в вакууме при температуре 750 °С в течение 2 ч. Процесс окисления порошков Si + C/C (алмаз) и (Si + C)Al/C (алмаз) осуществляли, размещая их в платиновом тигле, при нагреве до 600, 800 и 1000 °С в течение 1...3 ч на воздухе с определением относительного изменения массы порошка за счет окисления.

В процессе окисления при нагреве протекают реакции, активность которых была рассчитана для температуры 800 °С:



Анализ термодинамических показателей процессов протекания реакций при окислении алмаза с покрытием Si + C/C (алмаз) показал, что наиболее активно протекают реакции окисления кремния. При температуре 800 °С возможность образования карбида кремния на воздухе невелика. Образование слоя из карбида кремния за счет реакции кремния и углерода проходило в условиях вакуумного нагрева. Оценивали стойкость алмаза с покрытием к графитации.

Для оценки термической стабильности алмазных кристаллов с покрытием изготавливали образцы диаметром 10 мм и высотой 10 мм

по технологии, описанной в работе [5]. Шихту для получения композиции алмаз – карбид кремния приготавливали из покрытых порошков алмаза, первичного карбида кремния и свободного кремния. Шихту прессовали с технологическими добавками, после удаления которых образец имел пористость 12...16%. Окончательную обработку – реакционное спекание – осуществляли в специальных засыпках. Необходимый для реакции $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ углерод вводили в исходную шихту путем покрытия порошков алмаза и карбида кремния пиролитическим углеродом (12% от массы алмаза).

Дилатометрические исследования показали, что в порошках с покрытием $\text{Si} + \text{C}/\text{C}$ (алмаз) химическое взаимодействие углерода и кремния в вакууме начинается при температуре 650 °С и заканчивается при температуре 800 °С. В порошках с покрытием $(\text{Si} + \text{C})\text{Al}/\text{C}$ (алмаз) реакция образования карбида кремния начинается при температуре 635 °С и заканчивается при температуре 780 °С. Это позволяет предполагать, что активные свободные атомы кремния и углерода требуют малой дополнительной энергии для протекания в условиях вакуума химической реакции между кремнием и углеродом.

Нагрев порошков с покрытием в окислительной среде показал, что окисление покрытия из смеси атомов кремния и углерода начинается при температуре 800 °С. Выдержка в течение 3 ч приводит к интенсивному окислению кристаллов алмаза. При температуре 1000 °С и выдержке 1 ч алмазный порошок с покрытием превращается в графит и выгорает. Для порошков $(\text{Si} + \text{C})\text{Al}/\text{C}$ (алмаз) окисление происходит при температуре 800 °С и длительной выдержке (3 ч). При температуре 1000 °С и выдержке 3 ч алмазный порошок с комбинированным покрытием превращается в графит и выгорает. Это объясняется, по-видимому, тем, что при нагреве без вакуума для образования карбида кремния требуется больше энергии, чем для окисления, и покрытие частично окисляется, не образует плотной оболочки вокруг кристалла алмаза и не препятствует его графитации.

Важной характеристикой покрытия является прочность его соединения с кристаллом алмаза. Качественную оценку прочности осуществляли испытаниями кристаллов алмаза с покрытием раздавливанием частиц на прессе. После испытаний оценивали адгезионную прочность, изучая тонкую структуру частиц с покрытием. Испытания проводили на порошках различной зернистости с покрытием атомами кремния и углерода в аналогичных режимах. Общий вид разрушенных частиц алмаза размерами 100...80 мкм представлен на рис. 1.

Сложная конфигурация кристаллов алмаза привела к тому, что на определенных участках покрытие разрушилось. Однако по основному контуру наблюдается хороший контакт со значительной адгезионной прочностью.

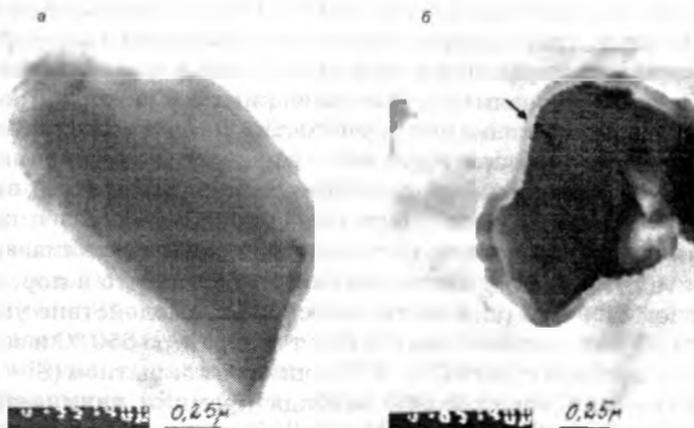


Рис. 1. Частица алмаза 100...80 с наноструктурным покрытием смеси атомов Si + C:
а - толщиной 80 нм; *б* - толщиной 100 нм

Для кристаллов алмаза размерами 80...63 мкм, на которые были нанесены наноструктурные покрытия толщиной 50...60 нм, характерно отделение покрытия от граней кристалла, имеющих сложную форму. Надо полагать, что деформация кристаллов алмаза при раздавливании на прессе сопровождается упругими напряжениями, которые приводят к отрыву покрытия от основы. На плоских поверхностях покрытие не отделяется от кристалла алма-

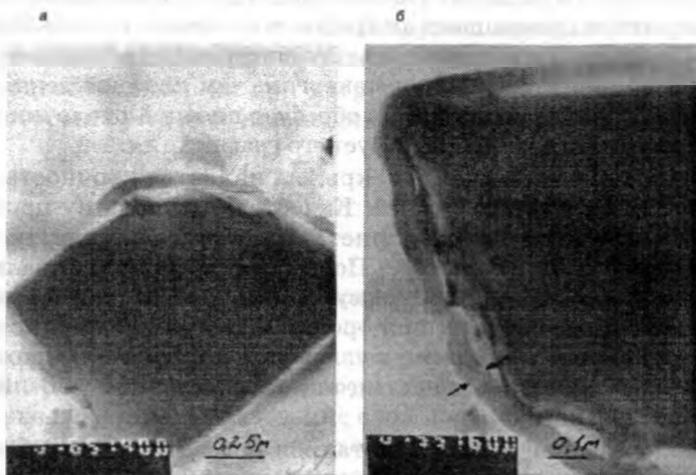


Рис. 2. Частицы алмаза АСМ 80...63 с покрытием:
а - толщиной 50 нм; *б* - толщиной 60 нм

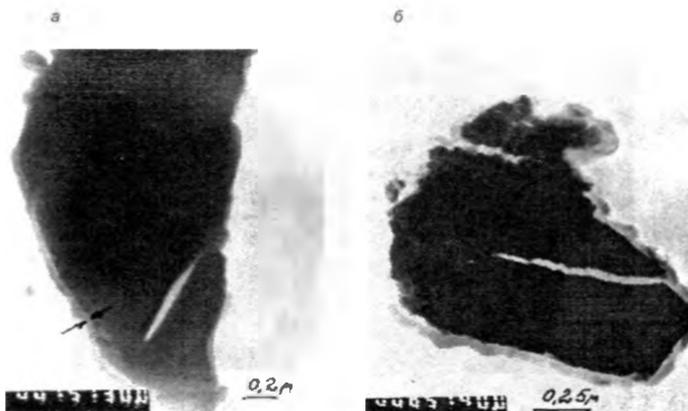


Рис. 3. Частицы алмаза 63...50, покрытые Si + C толщиной 30...60 нм

за (рис. 2). Покрытия меньшей толщины (30...60 нм) на кристаллы алмаза размерами 63...50 мкм более качественные (рис. 3, а). Разрушение связи между покрытием и основой наблюдается только в тех зонах, для которых характерны малые углы сопрягаемых поверхностей (рис. 3, б).

Частицы размерами 50...40 имеют достаточно хорошее по адгезионной прочности покрытие толщиной 60...80 нм. Покрытие наносили в течение 1 ч.

Структура разрушенных на прессе частиц алмаза с покрытием представлена на рис. 4.

Основные исследования выполнялись на порошках АСМ 14...10. Тонкая структура покрытия смеси кремния и углерода приведена на рис. 5.

Следует отметить, что оболочка покрытия состоит из кристаллов графита, расположенных на кремниевой матрице достаточно равномерно.

На рис. 6 представлена тонкая структура покрытия кристаллов алмаза после обработки тлеющим разрядом и последующим отжигом на воздухе. Она состоит из смеси частиц графита и кремния, которая в контакте с алмазом переходит в карбид кремния аморфной структуры.

Вид порошковой частицы с покрытием, обработанной тлеющим разрядом, приведен на рис. 7.

Тонкая структура таких частиц с покрытием содержит два слоя: первый на контакте с алмазом – аморфный, второй – с кристаллической структурой, что подтверждается картиной микродифракции.

Выполненные исследования показали, что химическое взаимодействие Si и C при нагреве в вакууме приводит к образованию α -

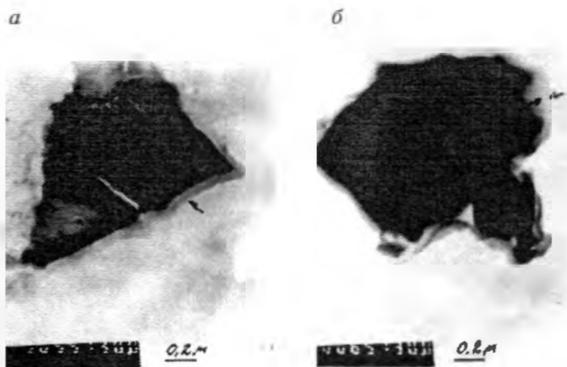


Рис. 4. Частицы алмаза 50...40 с покрытием Si + C толщиной 60 нм:
a – для частиц простой формы; *б* – для частиц сложной формы

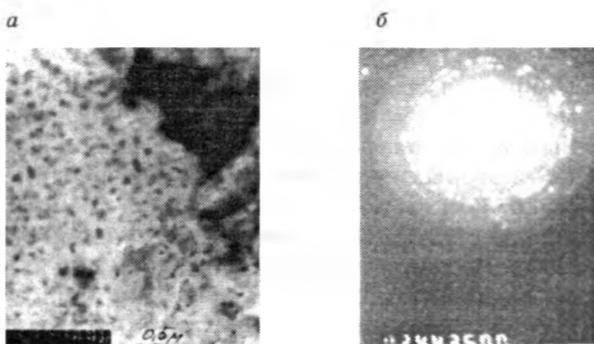


Рис. 5. Тонкая структура покрытия кремния и углерода на кристаллы алмаза АСМ 14...10:
a – структура покрытия; *б* – дифрактограмма

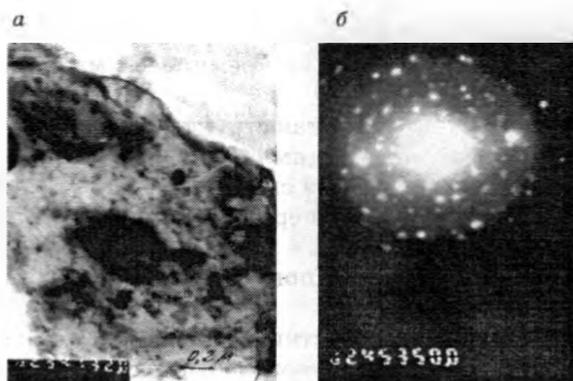


Рис. 6. Тонкая структура покрытия Si + C после обработки тлеющим разрядом и отжигом при температуре 800 °С:
a – структура покрытия; *б* – дифрактограмма

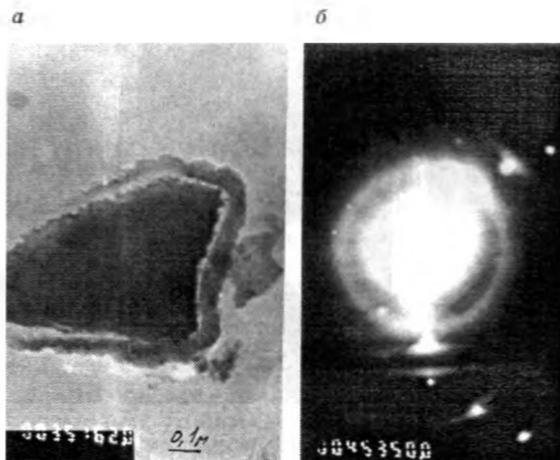


Рис. 7. Структура частицы с покрытием Si + C, обработанная плазмой тлеющего разряда:

а – структура покрытия; *б* – дифрактограмма

SiC. Карбид кремния в виде тонкой оболочки располагается на поверхности кристалла алмаза. Микродифракционные картины локальных зон спекания позволили установить, что реакция образования карбида кремния прошла полностью.

В структуре композиции присутствует 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 при нагреве происходит релаксация термических напряжений в процессе изменения объема оболочки за счет химической реакции. В зоне контакта с алмазом в оболочке наблюдается частичная аморфизация SiC, о чем свидетельствует образование дифракционных колец.

Тонкая структура порошков частиц алмаза с двойным покрытием Si + C и тонким слоем Al (10 нм) после нагрева до температуры 800 °C состоит из частиц алмаза, карбида кремния и Al_2O_3 (рис. 8).

Присутствие Al_2O_3 в виде тонких слоев между частицами карбида кремния положительно сказывается на процессе спекания алмазных частиц с покрытием между собой, так как является активирующей добавкой при спекании карбида кремния.

Исследования структуры композиционного материала алмаз – карбид кремния, полученной по второму варианту технологии (реакционное спекание в засыпке), показали, что после реакционного спекания при температуре 1500 °C формируется композиция алмаз – карбид кремния, в которой частицы алмаза сохранили свои

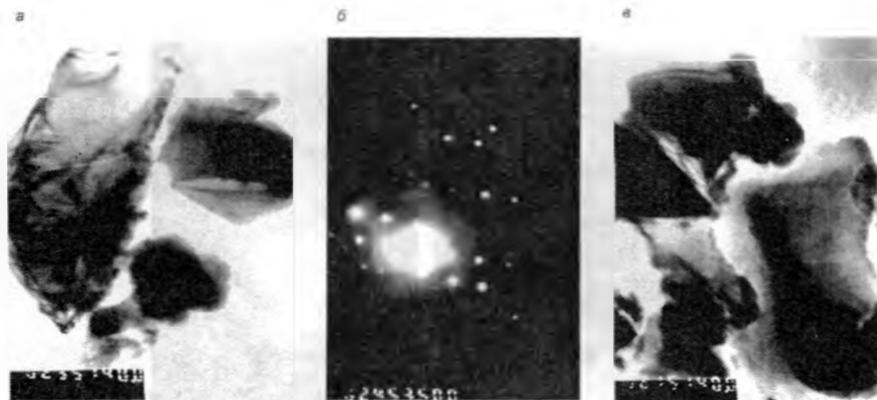


Рис. 8. Тонкая структура частиц алмаза с покрытием кремнием и углеродом с тонким слоем алюминия:

a – тонкая структура покрытия; *б* – дифрактограмма; *в* – структура зоны соединения Al_2O_3 и SiC

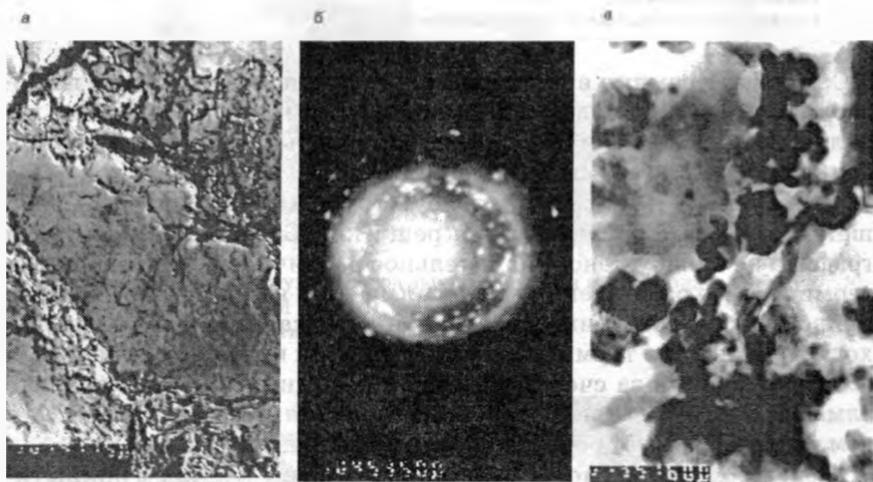


Рис. 9. Фрактограммы поверхности разрушения композиции алмаз – карбид кремния, полученной спеканием в засыпках:

a – тонкая структура покрытия; *б* – дифрактограмма; *в* – зона соединения

размеры. Они окружены оболочкой SiC , препятствующей графитизации алмаза. Фрактограммы поверхности разрушения образца композиции алмаз – карбид кремния, выполненные в виде реплик, представлены на рис. 9.

Исследования вязкости разрушения композиции алмаз – карбид кремния, выполненные инденторным методом, показали, что материал матрицы (SiC) имеет значения K_{1C} в пределах $10...12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-0,5}$.

По характеристикам вязкости разрушения материал приближается к твердым сплавам.

Таким образом, с помощью метода магнетронного распыления композиционных катодов получены тонкопленочные покрытия кремния и углерода, установлены условия образования карбида кремния аморфной структуры на кристаллах алмаза. Определена стойкость алмазов к окислению при наличии защитных покрытий. Она превышает стойкость незащищенных алмазов на 200...400 °С в зависимости от вида покрытия; более высокие значения получены при создании многослойных покрытий с формированием на поверхности оксидов алюминия. Получены порошки с многослойным покрытием, что обеспечило формирование композиции алмаз – карбид кремния с карбидокремниевой матрицей с высокой вязкостью разрушения.

Разработаны методы нанесения тонкопленочных композиционных покрытий на микрошлифпорошки алмаза, основанные на принципах раздельного синтеза. Низкотемпературная плазма и использование композиционных катодов позволяют формировать покрытие из смеси атомов кремния и углерода. Последующий нагрев до температуры 650...800 °С приводит к образованию наноструктурных покрытий карбида кремния. Стойкость алмаза с покрытием к окислению повышается на 200...400 °С. Показано, что сформированная композиция алмаз – карбид кремния с предварительно нанесенным покрытием формирует карбидокремниевую матрицу, препятствующую графитации алмаза при высоких температурах. Полученный сверхтвердый материал обладает высокими плотностью и физико-механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордеев, С.К. Новые возможности применения износостойких алмазных композиционных материалов / С.К. Гордеев, С.Г. Жуков, Л.В. Данчукова // Инструментальный світ. 2003. № 2. С. 4 – 6.

2. Гордеев, С.К. Алмазные композиционные конструкционные материалы / С.К. Гордеев // Теория и практики технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов. Тр. междунар. конф. 27 – 30 августа 2003. М.: Знание, 2004. С. 37 – 41.

3. Shimoo, T. Mechanism of Formation of SiO with Graphite and CO / T. Shimoo [et al.] // J. Japan Inst. Metals 52 3 279 – 87 19885.

4. Ковалевский, В.Н. Исследование эмиссионных процессов в плазме тлеющего разряда и их адаптация к магнетронным распылительным системам / В.Н. Ковалевский, К.Б. Фигурин, Б.Л. Фигурин // Металлургия. 2002. Вып. 26. С. 87 – 91.

5. Ковалевский, В.Н. Технологические особенности получения композиций алмаз – карбид кремния с использованием высоких давлений / В.Н. Ковалевский [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. 2005. Т. 10. № 1. С. 62 – 66.