

В.Н. КОВАЛЕВСКИЙ, д-р техн. наук,
И.В. ФОМИХИНА, канд. техн. наук, А.Е. ЖУК (БНТУ),
Д.Г. САЧАВА (РУП «БМЗ»)

ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КОМПОЗИЦИИ АЛМАЗ – КАРБИД КРЕМНИЯ

Высокие физико-механические свойства карбида кремния при повышенных температурах в сочетании с высокими твердостью, износостойкостью, теплопроводностью синтетических алмазов позволяют получать в композициях на их основе оптимальные удельные характеристики прочности и жесткости, стабильность свойств при повышенных температурах, высокие износостойкость и теплопроводность. По свойствам композиты алмаз – карбид кремния занимают промежуточное положение между алмазом и твердыми сплавами. Если в таком композите будет достигнут высокий показатель вязкости разрушения, это сделает материал перспективным для изготовления абразивного и формующего инструмента, тепловых труб и других изделий, работающих в условиях высоких температур, давлений, агрессивных сред. По твердости (50...55 ГПа) композиция алмаз – карбид кремния может быть отнесена к сверхтвердым материалам, теплопроводность ее превосходит теплопроводность таких металлов, как медь и серебро, по износостойкости превосходит на два порядка твердые сплавы. Широкое применение композиции алмаз – карбид кремния в промышленности ограничивается трудностями механической обработки сверхтвердого материала.

Наиболее перспективная из известных технологий получения таких композиций – пропитка пористой заготовки из кристаллов алмаза жидким кремнием, что сопровождается частичной графитацией алмаза и образованием карбида кремния, пронизывающего алмазный каркас. Особенностью технологии является реакционное спекание композита, что обеспечивает безударную технологию, исключаящую окончательную механическую обработку [1]. Несмотря на большие преимущества такой технологии, она имеет ряд недостатков, связанных с потерей массы алмаза и формированием в структуре карбида кремния свободного кремния.

Анализ строения и свойств исходных алмазных порошков марки АСМ показал, что использование крупных микрошлифовальных порошков размерами от 100 до 40 мкм позволяет гарантировать высокие абразивные свойства композиции алмаз – карбид кремния. Более мелкие фракции (менее 10 мкм) обеспечивают повышенную износостойкость материала. Сочетание крупных и мелких (как минимум в 5 раз меньше) фракций позволяет

создавать композицию с высокими износостойкостью и абразивными свойствами. Однако применение мелких фракций алмаза в технологии пропитки приводит к большой (до 50%) потере массы алмаза. Для устранения этого недостатка предложена технология реакционного спекания шихты, содержащей тщательно перемешанные следующие компоненты: кристаллы алмаза, порошки кремния и углерода, а также порошки первичного карбида кремния [2].

Реакционное спекание шихты проводится при температуре 1550 °С, при которой кремний находится в жидком состоянии. Однако при температуре выше 1000 °С алмаз активно превращается в графит. Поэтому в предложенной технологии получения композиции алмаз – карбид кремния предусматривается предварительное тонкопленочное покрытие кристаллов алмаза. Оно наносится путем магнетронного распыления композиционного катода, что позволяет получать наноструктурные покрытия из смеси атомов кремния и углерода.

Целью исследований являлось изучение процессов превращения в наноструктурных покрытиях при реакционном спекании композиции алмаз – карбид кремния, формирования структуры и свойств покрытия.

Исследования выполняли на алмазных микрошлифпорошках АСМ 7...5 и 14...10. Перед нанесением покрытия поверхность кристаллов алмаза активировали в магнетронной распылительной системе путем обработки порошка алмаза в плазме тлеющего разряда в атмосфере аргона в следующем режиме: напряжение $U = 1250$ В, сила тока $I = 0,15$ А, время обработки 300 с.

Наноструктурное (толщиной 40...120 нм) покрытие из смеси атомов кремния и углерода наносили при следующих параметрах: $I = 2,5$ А, $P = 0,5$ Па, расстояние от катода до порошка $l = 150$ мм, время нанесения покрытия 0,2...1,5 ч.

Исследование фазового состава и структуры покрытия показало, что оно состоит из свободного кремния и углерода. Фрактограмма поверхности кристаллов алмаза АСМ 14...10 с покрытием представлена на рис. 1.

Наружная поверхность кристаллов алмаза с покрытием повторяет строение поверхности исходных кристаллов алмаза. Толщина покрытия определялась на электронном микроскопе по анализу частиц, разрушенных раздавливанием на прессе. При времени напыления 0,2 ч толщина составляет 10 нм, при времени напыления 1,5 ч она равна 120 нм.

Оценку фазовых превращений в покрытии при нагреве в вакууме до температуры 1000 °С осуществляли на dilatометре. Установлено, что начало превращений, связанных с образованием карбида кремния, наблюдается при температуре 650 °С, а заканчива-

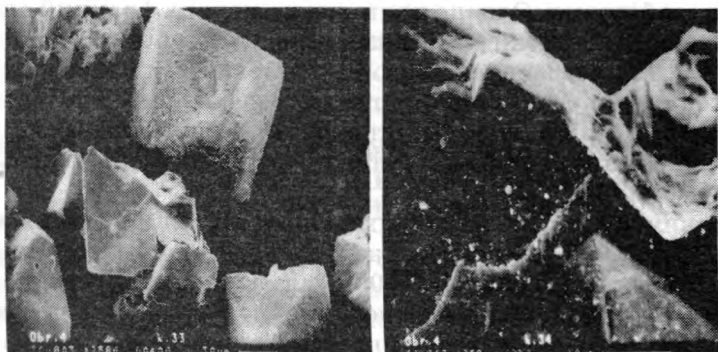


Рис. 1. Кристаллы алмаза АСМ 14...10, покрытые кремнием и углеродом: а – общий вид частиц; б – фрактограмма поверхности

ется процесс образования SiC при температуре 780 °С. Структура покрытия алмаза представлена на рис. 2.

Анализ показал, что фазовые превращения в материале завершились полностью. Структура представляет собой карбидокремниевую матрицу с кристаллами алмаза, размеры которых после термообработки не изменились.

При времени напыления 0,2 ч толщина покрытия составляет 10 нм. После термической обработки такого покрытия на поверхности алмаза формируется аморфный слой карбида кремния. Последующее напыление на этот слой кремния и углерода формирует слоистое покрытие, наружный слой которого состоит из смеси атомов кремния и углерода. Для формирования вторичного карбида крем-

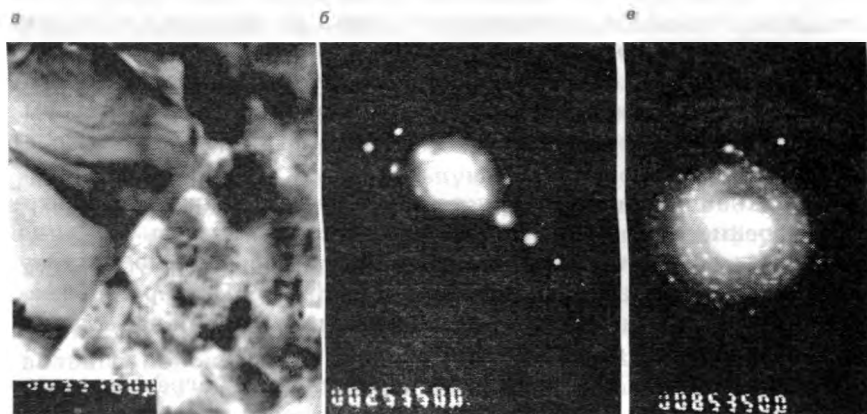


Рис. 2. Тонкая структура покрытия алмаза АСМ 14...10: а – зона соединения алмаз – SiC; б, в – фрактограммы зоны соединения

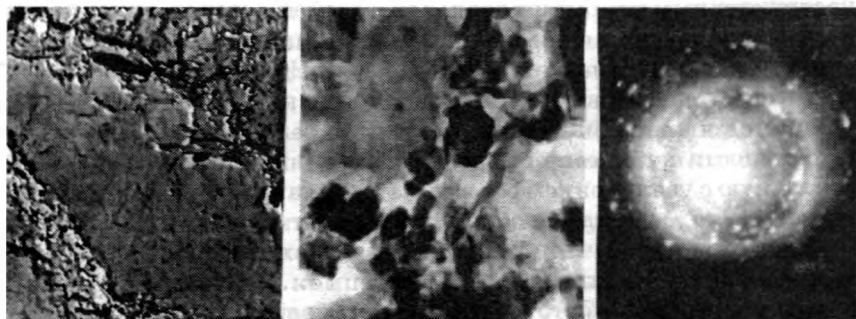


Рис. 3. Тонкая структура композиции алмаз – карбид кремния, полученная реакционным спеканием алмаза с многослойным покрытием:
 а – структура покрытия; б – зона соединения кремний – углерод – силумин; в – фрактogramма зоны соединения

ния в процессе реакционного спекания на поверхность слоистого покрытия наносят слой углерода толщиной 140 нм магнетронным или пиролитическим методом.

Для получения покрытия большой толщины проводили многослойное покрытие: первый слой – кремний + углерод толщиной 60 нм, второй – силумин (Al, Si) толщиной 10 нм, третий – кремний + углерод толщиной 80 нм, четвертый слой – алюминий толщиной 10 нм. Присутствие алюминия между слоями кремния и углерода обеспечивает более активное спекание карбида кремния.

Наружный слой алюминия на воздухе превращается в оксид алюминия и выступает активатором процесса спекания карбида кремния. Структура частиц порошка с многослойным покрытием представлена на рис. 3.

Композиционный материал алмаз – карбид кремния получен реакционным спеканием шихты, содержащей кристаллы алмаза АСМ 14...10 со слоистым покрытием и порошок первичного карбида кремния с последующим покрытием их пиролитическим углеродом (16% от массы алмаза и карбида кремния), а также свободный кремний (20% от этой же массы). Вязкость разрушения материала $K_{1c} = 10...12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, микротвердость карбидокремниевой матрицы составляла 5314 кгс/мм^2 , прочность на сжатие достигла 650 МПа.

Для композиции, полученной на основе кристаллов алмаза АСМ 7...5, вязкость разрушения составляла $K_{1c} = 10...11,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, микротвердость карбидокремниевой матрицы – 5099 кгс/мм^2 , прочность на сжатие – 510 МПа.

Анализ структуры и свойств композиционного материала с наноструктурным покрытием показал, что активные атомы кремния и углерода покрытия обеспечивают превращение SiC в покрытие при более низких температурах. При нагреве до температуры 1550 °С графитации алмазов не наблюдается, так как кристаллы алмаза находятся в прочной оболочке карбида кремния, которая не дает возможности кубической решетке алмаза перестроиться в гексагональную с увеличением объема материала. Присутствие в структуре материала оксида алюминия повышает его теплопроводность. Следует отметить, что более высокие технологические характеристики исходных алмазов АСМ 14...10 по сравнению с кристаллами АСМ 7...5 обеспечивают получение качественных наноструктурных покрытий, которые формируют более высокие свойства композиционного материала алмаз – карбид кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гордеев, С.К.* Композиты алмаз – карбид кремния – новые сверхтвердые, конструкционные материалы для машиностроения / С.К. Гордеев // Вопросы материаловедения. 2001. № 3. С. 31 – 40.
2. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния / В.Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 5. С. 8 – 14.

УДК 666.792.6

Е.С. ГОЛУБЦОВА, канд. техн. наук,
Б.А. КАЛЕДИН, канд. техн. наук,
Д.И. ПЛОТНИКОВ (БНТУ),
Н.Б. КАЛЕДИНА (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НАНОМЕТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ

Композиционные материалы с керамическими матрицами могут быть подразделены по размеру структурных единиц на две группы: микрокомпозиты и нанокомпозиты [1]. Упрочняющие фазы, имеющие линейные размеры на уровне микрометров (дисперсные частицы или нитевидные кристаллы), распределены по границам зерен основной (матричной) составляющей. Главная цель введения упрочняющих фаз состоит в повышении трещиностойкости. Нанокомпозиционные материалы по структурному признаку могут быть подразделены на интер- и интер/нано-типы [2]. Для первого и второго типов характерно распределение дисперсных частиц упрочняющей фазы в пределах или по границам