



*The possibility of elimination of diamond loss on graphitization by application of thin-film SiC-covering on the surface of diamond with magnetron sputtering of combined cathode Si + C is shown.*

А. Е. ЖУК, БНТУ

УДК 621.793

## ТЕХНОЛОГИЯ, КОНСТРУИРОВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПОРОШКОВ-КОМПОЗИТОВ АЛМАЗ-SiC

### Состояние проблемы и задачи исследования

Высокие физико-механические свойства и стойкость к агрессивным средам при повышенных температурах карбида кремния, реализуемые в слоистых композиционных покрытиях, позволяют использовать их не только для защиты от окисления и графитации алмазов, но и как технологические покрытия для активации процессов формования и спекания композиционных материалов. Поэтому такие покрытия используются при создании композитов алмаз  $D$ -SiC марки «Скелетон  $D$ », которые относятся к сверхтвердым материалам и изготавливаются реакционным спеканием при температуре 1500 °С в процессе пропитки пористых (30–60%) заготовок из кристаллов алмаза жидким кремнием [1]. Свойства композитов  $D$ +SiC, твердых сплавов, алмазов  $D$  и SiC приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства твердых сплавов, алмазов [2], SiC [3] и композиционных материалов  $D$ +SiC [1],  $D^*$ +SiC [4]

Свойства	SiC	$D$	$D$ +SiC	Твердый сплав	$D^*$ +SiC
$E$ , ГПа	350	1100	700	620	700
$H_K$ , ГПа	25	100	55	10–25	52–56
$V$ , отн. изн.	330	–	1–3	810	4
$K_{1c}$ , МПа/м <sup>-0,5</sup>	4–6	–	6–7	8–17	10–12
$\sigma_{изг}$ , МПа	650	–	720	1100	700–730
$\lambda$ , Вт/(м·К)	8,38	800	360–600	168	380–600

Созданный материал обладает уникальными свойствами, однако потери массы алмаза на графитацию значительные, структура его состоит из проникающих друг в друга каркаса алмаза и SiC и хрупких включений кремния. Повышенная твердость и износостойкость в сочетании с теплопроводностью делают композиционный материал  $D$ +SiC перспективным при создании инструмента, теплоотводящих деталей микроэлектроники, размольных тел, пар трения и т. д. Поэтому усовер-

шенствование технологии изготовления и конструирование такого материала с применением защитных покрытий должны опираться на критерии процесса разрушения, что позволит повысить вязкость разрушения и прочность материала.

Устранение потерь алмаза возможно нанесением магнетронным распылением комбинированного катода Si+C на поверхность алмаза тонкопленочного SiC-покрытия. Износостойкость композита превышает более чем в 30 раз износостойкость твердого сплава, уступая последнему в вязкости разрушения и локальной прочности. Материал имеет высокую теплопроводность до 600 Вт/(м·К). Низкие прочностные характеристики мелких фракций алмазных шлифовальных порошков серийного производства обусловлены наличием примесей и отклонением формы зерен от изометрической. Содержание зерен с номинальной нагрузкой на зерно 15–35%. Для деформационного инструмента размер фракций алмаза должен быть менее 14/10 мкм. Жесткие условия эксплуатации инструмента требуют создания покрытия, способного не только защищать алмаз от графитации, но обеспечить его работоспособность при интенсивном нагружении. В качестве связки, способной релаксировать внутренние напряжения при эксплуатации инструмента, предлагается использовать металлическую (Co или Ni) связку. Нанесение технологического покрытия-конденсата (Si+C) обеспечивает совместимый контакт с алмазом и позволяет за счет конструирования комбинированного катода получить соотношения компонентов, близкие к стехиометрическому SiC, а в качестве активирующей спекание добавки на (Si+C) наносится Al (силумин АК9), что дает возможность снизить содержание свободного кремния и повысить свойства материала; обеспечить сопряжение между поверхностями конденсата-покрытия и материала основы

за счет создания условий формирования аморфно-кристаллической структуры  $\text{SiC}_{\text{ам}}$  и смеси  $(\text{Si}-\text{C})\text{Al}$  с формированием каркасной или агрегатной структуры в зоне сопряжения, что позволит активировать процесс формования и спекания. При использовании в шихте гранул твердого сплава на сопрягаемые поверхности наносили слой сплава кобальта.

Для нанесения карбидокремниевых покрытий на микрошлифовальные порошки алмаза разработана конструкция комбинированного катода из  $(\text{Si}+\text{C})\text{Al}$ , что вызвало необходимость создания условий для отдельного синтеза  $\text{SiC}$  при его распылении в МРС. Низкие технологические характеристики алмазных порошков мелких фракций (способность к агломерированию или выносу из перемешивающего барабана в процессе воздействия эмиссионного потока) вызвали необходимость сепарирования порошков размещением на пути потока перфорированного катода и сетчатого анода с размещением порошка в зоне плазменной тени на расстоянии 150 мм от катода, где поток обладает низкой энергией. С учетом свойств и геометрии катодов был выбран критерий (ток индукционной катушки), позволяющий управлять процессом распыления (параметрами электрического и магнитного полей) при низком давлении рабочего газа (0,25–0,35 Па).

Анализ полученных результатов должен позволить найти методы управления строением и свойствами покрытия и решить вопросы технологического характера получения порошков-композиций и оценить влияние слоистого композиционного покрытия-конденсата на основе  $\text{SiC}$  на прочность и работоспособность зерен алмаза.

### Методика и результаты исследований

Дилатометрические исследования проводили на дилатометре «Netzsch 402 E» (Германия) с записью скорости нагрева 5 град/мин. Разработана методика испытаний, позволившая определять температуру спекания и исследовать процесс спекания, делая выдержку при температуре спекания с запирающим исследуемого порошка по торцам реактора слоем железного порошка, покрытого смесью молибдена и кремния, нагрев которого способствует превращению смеси в дисилицид молибдена с увеличением объема, запирающего исследуемый порошок, по аналогии с процессом формования (рис. 1). Для уплотнения порошка АСМ с покрытием перед загрузкой в реакторе его смешивали в аттриторе с порошком ПЖРВ. По температуре перегиба кривых определяли температуру фазовых превращений (рис. 2).

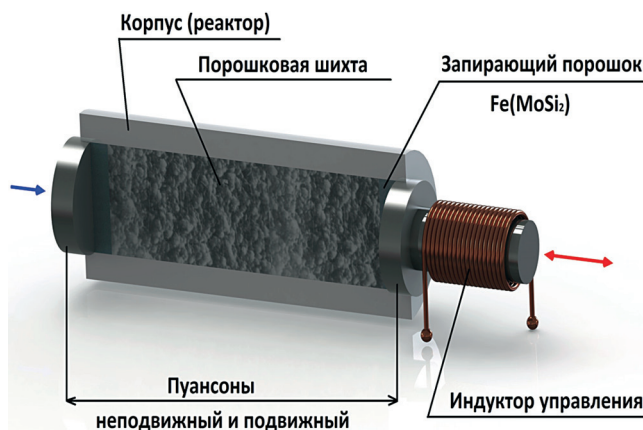


Рис. 1. Схема испытаний на дилатометре

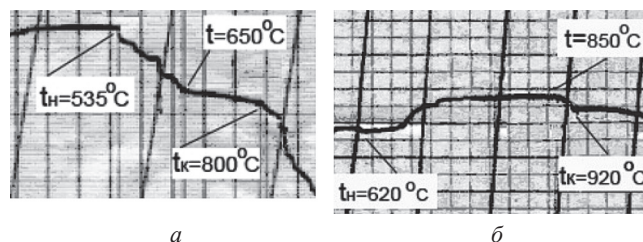


Рис. 2. Дилатограммы испытания порошков АСМ 14/10 с покрытием  $(\text{Si}+\text{C})\text{Al}$  (а) и  $(\text{Si}+\text{C})$  (б) после нагрева до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Исследование морфологии поверхности порошков проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Определение фазового состава порошков с покрытиями проводили на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0 в  $\text{CuK}_\alpha$  монохроматизированном излучении.

Конденсат  $(\text{Si}-\text{C})$  наносили на кристаллы алмаза в перемешивающем устройстве в вакуумной камере с использованием МРС, в которой замена постоянных магнитов на индукционную катушку с арочной формой магнитного поля с магнитной индукцией до 100 мТл и саморегулированием мощности индукции позволила одновременно распылять полупроводниковый  $\text{Si}$  и графит. Активирование поверхности алмазного порошка осуществляли обработкой плазмой тлеющего разряда при выключенной магнитной системе, что приводило к удалению адсорбированных газов и оксидных пленок.

При распылении комбинированного катода  $(\text{Si}-\text{C})$  в течение 20 мин формировали покрытие толщиной 10–20 нм, которое обрабатывали плазмой тлеющего разряда в течение 15 мин с формированием  $\text{SiC}$  с аморфной структурой. При длительном распылении ( $\geq 1$  ч) наносили слоистый конденсат  $(\text{Si}-\text{C})$  толщиной свыше 300 нм, что приводило к нагреву графитового катода в зоне эрозии до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и вызывало изменение его свойств (теплопроводности и прочности связи). Схема технологических операций нанесения конденсата приведена на рис. 3.

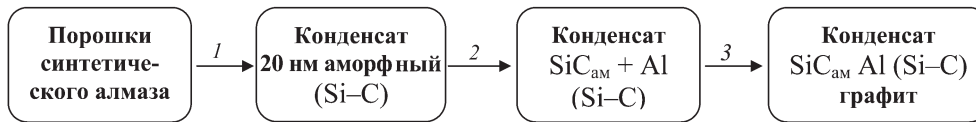


Рис. 3. Схема стадий процесса нанесения слоистого конденсата на кристаллы алмаза: 1 – активирование поверхности алмаза плазмой тлеющего разряда; 2 – нанесение тонкого слоя конденсата (до 20 нм) аморфного (Si-C) с обработкой его плазмой тлеющего разряда; 3 – нанесение слоя конденсата (> 100 нм) (Si-C) и его термообработка (нагревом > 850 °С) с образованием α-SiC проводится при изготовлении КМ (на поверхность конденсата наносят слой Al или АК 9); 4 – нанесение слоя графита (содержание которого соответствует Si)

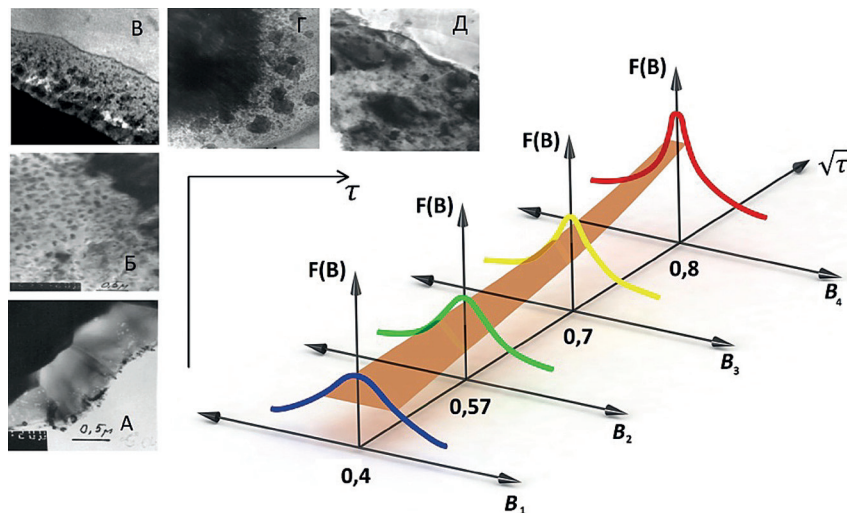


Рис. 4. Изменение структуры конденсата с ростом времени распыления: А – аморфная структура SiC (0,4); Б – структура Si-C (0,57); В – структура Si-C (0,7 белые области Al); Г – структура Si-C (0,8); Д – структура Si-C + SiC аморфный (0,8)

Попадание частиц в зону действия потока – величина случайная и подчиняется нормальному закону распределения с дисперсией, которая уменьшается с ростом времени обработки. Вероятность качественного покрытия зависит от условий осаждения, времени и режимов распыления, коэффициента загрузки барабана, свойств порошка. На рис. 4 показано изменение дисперсии вероятности нанесения покрытия заданной толщины и структуры конденсата с ростом времени осаждения  $\sqrt{\tau}$ . Строение конденсата представляет собой сочетание аморфной и кристаллической фаз  $\alpha$ -SiC толщиной свыше 300 нм, слоя Al (до 20 нм) и слоя графита, толщина которого определялась суммарным содержанием кремния.

Для оценки роли покрытия в композиционных порошках алмаз – SiC проводили испытания на сжатие отдельных зерен. Показателем прочности алмазных кристаллов принята средняя нагрузка  $P_{cp}(H)$ , при которой происходит разрушение кристаллов. Внешний вид приспособления для испытания кристаллов алмаза с покрытием приведен на рис. 5.

Прочность алмазов определяется состоянием их поверхности, наличием примесей, характером спаев. По данным [2], для фракций свыше 100/80 методом экстраполяции были определены показатели прочности  $P_{cp}(H)$  для порошков АСМ. Со-

стояние границы алмаз–покрытие оценивали после испытаний на раздавливание порошков-композитивов. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Обработка плазмой TP<sub>3</sub> в условиях распыления комбинированного катода Si+C в течение 60

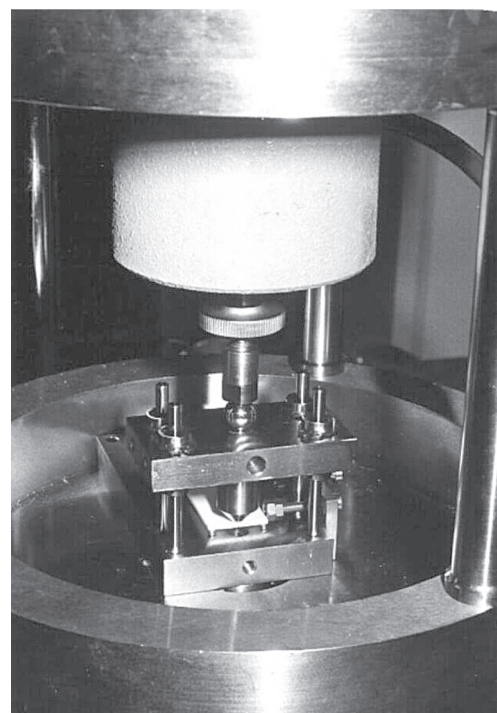


Рис. 5. Приспособление для испытаний порошков алмаза с покрытием на сжатие

Таблица 2. Характеристики покрытия алмазных порошков после раздавливания на прессе

Характеристика покрытия порошка алмаза	АСМ 14/10	АСМ 50/40	АСМ 63/50	АСМ 80/63	АСМ 100/83
Режим: Тл. разряд (15 мин). Покрытие Si+C $\tau = 60$ мин; $\tau = 90$ мин; $K_{зас} < 0,3$ $\tau = 60$ мин; $K_{зас} < 0,6$	$B$ , нм 30–70 80–100 30–60	$B$ , нм 60–80 90–200	$B$ , нм 30–60	$B$ , нм 30–60 60–90	$B$ , нм 50–80 100–140
Масса алмаза, г	30,2	318,0	647,0	1536,1	2551,5
Удельная поверхность $S_{уд}$ , $см^2/г$	3,36	0,70	0,27	0,23	0,18
Относительное изменение массы $m_{п}/m_D$ %; $\tau = 60$ мин $\tau = 90$ мин	5,60 8,40	2,67 6,24	2,06 4,38	1,62 3,07	1,40 2,10
Показатель прочности $P_{ср}$ , Н	75	81	93	118	132
Состояние границы алмаз–покрытие (нанослой)	Плотно облегает $D$	Частичное отслаивание $D$	Частичное отслаивание $D$	Частично облегает $D$	Частично облегает $D$

Примечание: на алмазных частицах больших размеров наблюдаются мостики отрыва нанослоя от алмазных частиц.

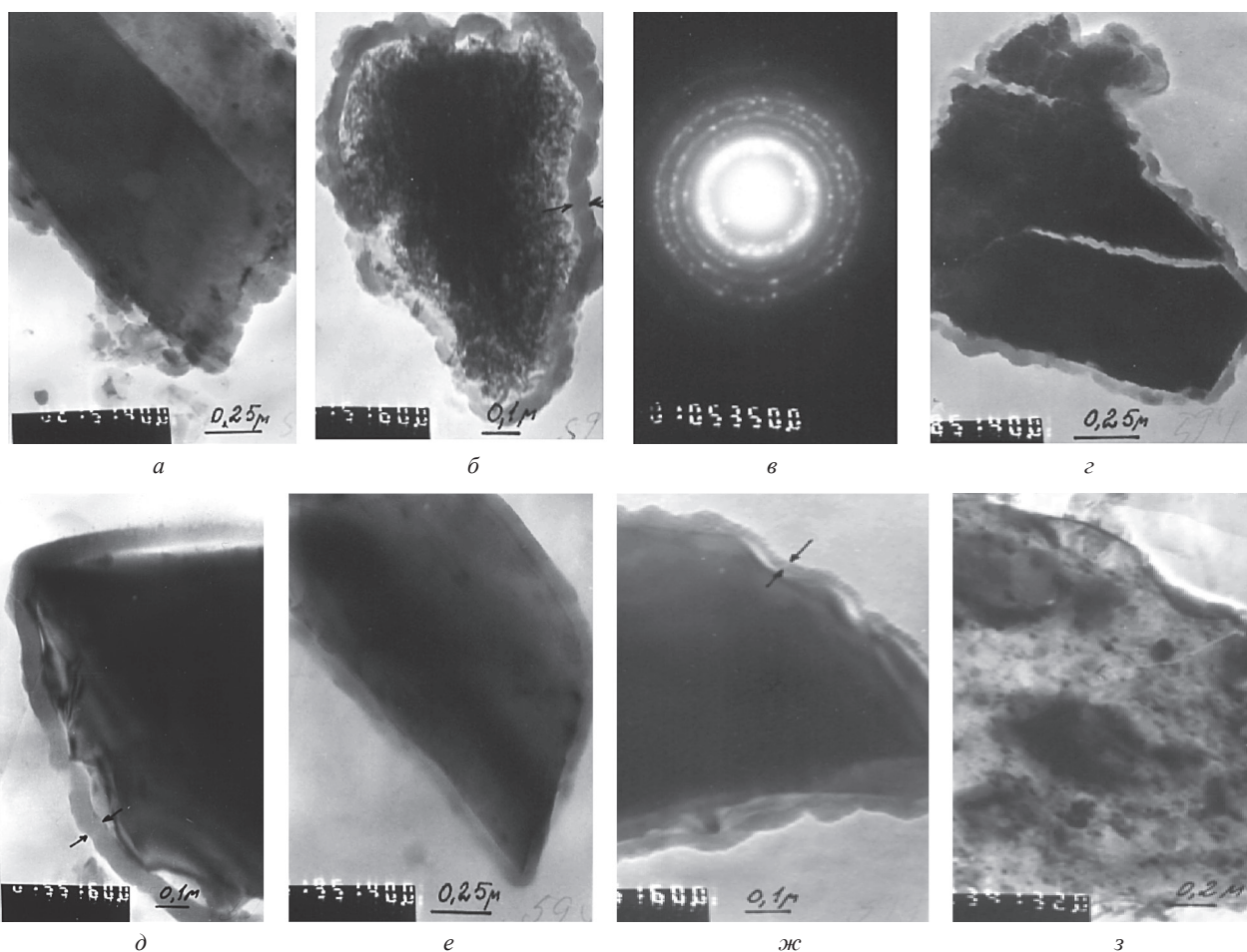


Рис. 6. Морфология поверхности разрушения порошков-композигов на основе АСМ 14/10 (а), 50/40 (б), 63/50 (г), 80/63 (д), 100/80 (е) и (SiC) и порошков АСМ 80/63 (ж) и 14/10 (з) с конденсатом (Si+C) и картины микродифракций порошков АСМ 50/40 (б) образцов, разрушенных на прессе

и 90 мин с коэффициентом засыпки  $K_{зас} = 0,3$  и  $0,6$  устраняет влияние остаточных напряжений при разгерметизации. С увеличением размера частиц алмаза прочность на сжатие повышается. Покрытие, доля которого с увеличением удельной поверхности повышается, обеспечивает рост вязкости разрушения и снижает скорость падения прочности с уменьшением размера частиц алмаза.

Характерный вид разрушенной частицы порошка-композигов с покрытием SiC ( $SiC_{ам}$ ), (Si+C) и картина микродифракций приведены на рис. 6.

Наличие более мелких фракций порошка с покрытием при пористости  $>20\%$  для пропитки требует высокой температуры до  $1700\text{ }^{\circ}C$  либо спекания в засыпке при наличии в шихте свободного Si.

Приготовление шихты, формирование гранул и их прессование, термообработка для удаления

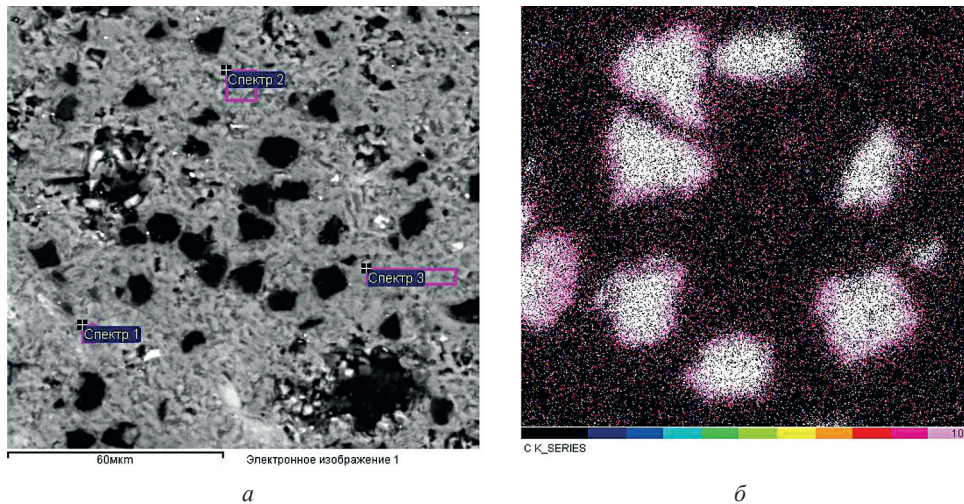


Рис. 7. Морфология поверхности образца алмаз–SiC после шлифования (а), присутствие по контуру кристаллов алмаза нанослоя (б)

связующего с последующим реакционным спеканием позволили получить образцы композиционного материала, поверхность которого после шлифования представлена на рис. 7.

Из рис. 7, а видно, что крупные кристаллы вырываются из поверхности, на рис. 7, б прослеживается присутствие покрытия на зернах алмаза.

После испытаний на раздавливание порошков-композиатов на основе АСМ 14/10 изучали тонкую структуру и по картинам микродифракции оценивали фазовый состав покрытия. Предельной плотностью карбидокремниевых покрытий является плотность  $\alpha$ -SiC монокристаллов, равная  $3,214 \text{ г/см}^3$ . Плотность покрытий регулируется силой тока (0,9–1,0 А) разряда, напряжением на катоде (0,6–0,7 кВ), давлением газа в камере (0,2–0,35 Па), расстоянием между обрабатываемой поверхностью и распыляемым катодом (150 мм).

#### Обсуждение результатов и выводы

Установлено, что реакционное спекание в твердой фазе  $\alpha$ -SiC из смеси атомов кремния и углерода состава, соответствующего стехиометрическому, протекает при температурах 540–890 °С, что приводит к уменьшению объема и повышению плотности покрытия. Исследования, выполненные при нагреве уплотненных порошков-композиатов на dilatометре, показали, что в процессе нагрева происходит изменение линейных размеров образца, которое наблюдается при синтезе новой фазы в материале. На слой аморфного (Si+C) и Al наносили слой из смеси атомов или кластеров Si+C толщиной 160–200 нм.

Испытаниями на раздавливание порошков-композиатов алмаз АСМ от 100/80 до 14/10 выявлено, что уменьшение размера алмаза способствует нанесению относительно большей толщины по-

крытия при одинаковой длительности распыления и коэффициенте засыпки. Скорость вращения перемешивающего барабана в пределах 20–30 об/мин не влияет на толщину покрытия. При нагрузке 1000 Н наблюдается разрушение кристаллов алмаза с отслоением покрытия при наличии на поверхности спаев и фрагментации поверхности, что вызывает высокий уровень упругих напряжений и отрывает покрытие. Наличие аморфного покрытия обеспечивает хорошую адгезию и даже после отслоения покрытия оно хрупко не разрушается. Для алмазов мелких фракций <14/10 относительная доля массы покрытия к массе алмаза значительная, что способствует повышению прочности материала.

Установлены обоснованно повышенные значения индукции магнитного поля 75–78 мТл (критерий процесса) с саморегулированием мощности при пониженном давлении рабочего газа Ar (0,25–0,3 Па), обеспечивающие напряжение зажигания 1000 В и стабильное горение разряда в магнетронной распылительной системе, в которой постоянные магниты заменены на индукционную катушку, что позволило расширить номенклатуру распыляемых материалов от Si (полупроводникового) до графита. Расположение порошка в перемешивающем устройстве в зоне плазменной тени (фарадеево пространство) на расстоянии 200 мм от катода создает условия осаждения конденсата с низким уровнем энергии, обеспечивая отдельный синтез распыляемых взаимодействующих компонентов. Процесс распыления протекает при рабочем напряжении 500–600 В и величине ионного тока 0,6–0,9 А. Плотность тока с единицы площади мишени  $1,5\text{--}5,0 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$  на границе ТКП темного катодного пространства достигает  $200 \text{ А/м}^2$  при больших величинах напряженности электрического поля.

Экспериментальными измерениями (датчиками Холла) установлен коэффициент неоднородности магнитного поля, для комбинированной (Si-C) мишени Si  $d = 110$  мм,  $h = 7$  мм, для C  $d = 72$  мм,  $h = 4$  мм, с зазором между поверхностью, образующей магнитное поле, и мишенью  $\Delta = 1$  мм, составил  $k = e = 2,718$  (трансцендентное число). Подача охлажденного аргона при давлении 10 Па в зону катода обеспечивает его охлаждение и возможность получения большего слоя аморфного SiC.

Разработаны комбинированная технология и технологическая оснастка для ее осуществления, что позволило получить слоистые нанопокртия – конденсат из смеси Si+C с аморфным слоем SiC, совместимым с алмазом и технологическим слоем (Si+C), обеспечивающим переход между алмазом и жидкой матрицей  $\beta$ -SiC.

Показано, что повышение давления до 8–10 Па при отключении катушки индукции превращает магнетрон в источник тлеющего разряда, обеспечивающий активирование поверхности и термическую обработку для снятия внутренних напряжений в покрытии.

Установлены закономерности осаждения конденсата до 20 нм на алмазе при распылении ка-

тода (Si-C) Al в условиях отдельного синтеза, при которых высокая температуропроводность алмаза формирует аморфную структуру и связи Si-Si, Si-C, C-C, обработка конденсата плазмой тлеющего разряда при давлении аргона  $p = 8$ –10 Па вызывает поверхностные волны, которые разрушают наиболее слабую связь C-C, перемещение углерода и образование аморфного SiC. Процесс подчиняется закону нормального распределения случайных величин и математическое ожидание, что все поверхности будут покрыты возрастает с ростом скорости и времени распыления.

Установлено, что при длительном распылении ( $\geq 1$  ч) комбинированного катода повышается неоднородность эмиссионного потока, графитовый катод нагревается в зоне активной эрозии до 600 °С, с изменением свойств осаждение его проходит в виде кластеров и дисперсных частиц, а кремния – в виде атомов или кластеров, что формирует слоистый композит из кремния с включениями графита. Дилатометрическими исследованиями впервые установлен диапазон температур реакционного спекания карбида кремния в твердой фазе 650–850 °С в вакууме.

### Литература

1. Gordеев С. К. Advanced diamond based composites for engineering applications// in Diamond Based Composites, Kluwer, Dordrecht, 1997. P. 1–11.
2. Физические свойства алмаза: Справ. Киев: Наукова думка, 1987.
3. Гнесин Г. Г. Исследования и разработка неоксидных керамических материалов в Украине // Новые материалы и технологии. Киев: Наукова думка, 1998. С. 519–528.
4. Ковалевский В. Н., Гордеев С. К., Корчагина С. Б., Фомихина И. В., Жук А. Е. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз–карбид кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 5. С. 8–14.
5. Клопов С. Г., Лесневский Л. Н., Тюрин В. Н., Ушаков А. М. Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне // Изв. РАН. Сер. физическая. 2006. Т. 70. № 8. С. 1204–1209.