

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТЫХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Докт. техн. наук, проф. КОВАЛЕВСКИЙ В. Н., инж. ЖУК А. Е.

Белорусский национальный технический университет

Способы получения тонкопленочных керамических покрытий с использованием процессов испарения и конденсации с участием химических реакций различают по диффузионному и бездиффузионному механизмам их образования. Аморфные керамические покрытия с межатомным строением, в котором отсутствует дальний порядок, имеют гомогенную структуру с повышенными изотропными свойствами. Формирование тонкого (до 20 нм) слоя SiC с аморфной структурой при магнетронном распылении композиционного катода (Si + C) позволяет реализовать высокие свойства карбида кремния (SiC). Наличие такого слоя в слоистых карбидокремниевых покрытиях на кристаллах алмаза обеспечило повышение вязкости разрушения материала за счет бездефектного сопряжения поверхности алмаза и карбидокремниевой матрицы [1].

Образование SiC в тонких покрытиях с аморфной и кристаллической структурой описывается с помощью известных моделей [2–4]. Выполненные исследования процессов конденсации и реакционного спекания в тонкопленочных (до ~20 нм) и слоистых (свыше 100 нм)

покрытиях на кристаллах алмаза в условиях отдельного синтеза дали возможность оценить адекватность моделей применительно к данному методу получения покрытий. Покрытия наносились на модернизированном оборудовании, в котором использовалась электромагнитная система вместо постоянных магнитов. Это позволило осуществлять обработку поверхности плазмой тлеющего разряда при отключении электромагнитной системы на всех этапах получения покрытий (подготовка поверхности алмаза, обработка аморфного тонкопленочного покрытия и слоистого покрытия, нанесение слоя алюминия и его обработка с образованием Al_2O_3). Управляя режимами процесса распыления и условиями конденсации, осуществляли осаждение кремния и углерода с низким уровнем энергии без химического взаимодействия компонентов с образованием аморфного слоя в зоне контакта с алмазом. Исследование морфологии поверхности порошков проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения. Строение поверхности исходных покрытий после нанесения и нагрева в dilatометре приведено на рис. 1.

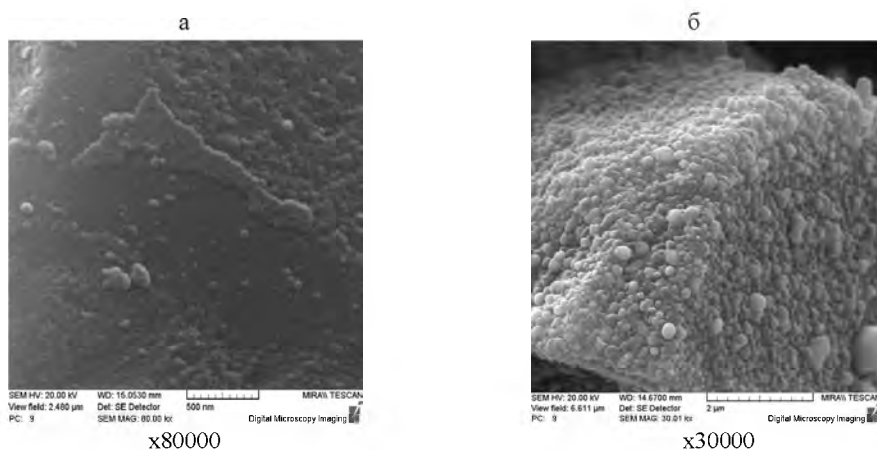


Рис. 1. Морфология поверхности частиц порошка АСМ 14/10 после:
а – нанесения покрытия; б – нагрева в dilatометре до 1400 °С

Определение фазового состава порошков с покрытием проводилось на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0 в CuK_α монохроматизированном излучении, что позволило установить фазовый состав исходного порошка с покрытием в виде конденсата ($\text{Si} + \text{C}$) и после нагрева в dilatометре с образованием SiC-кристаллического с аморфным слоем. Dilатометрическими исследованиями порошка с покрытием определен диапазон температур, в котором наблюдается химическое взаимодействие кремния и углерода, что приводит к уменьшению объема покрытия (усадке). Установлено, что при одновременной конденсации кремния и углерода реакционное спекание протекает в диапазоне температур 650–850 °С. Если использовать покрытие углеродом частиц кремния, то диапазон температур их взаимодействия снижается до 400–700 °С.

Образование структуры аморфного материала может быть описано кристаллической моделью [2], согласно которой аморфный материал формируется из мелких неориентированных, с отсутствием дальнего порядка кристаллов, содержащих дефекты. Однако модель не объясняет различия в плотности аморфного и кристаллического материала. Более адекватным экспериментальным результатом следует признать кластерную модель [3], в которой образование аморфного материала рассматривается как формирование кластеров – группировок с сильными внутренними связями с повышенной упорядоченностью взаимного расположения и разупорядоченными переходными областями. Однако представленная модель затрудняет описание трехмерной кристаллической решетки. Образование аморфного состояния для тонкопленочных покрытий хорошо согласуется с поровой моделью [4], которая предполагает отсутствие взаимного проникновения атомов. Атомы занимают вершины систем пустых полиэдров (пор), ребра которых образованы связями между соседними атомами. Образование SiC рассматривается как построение пяти типов полиэдрических пор, соединяющихся произвольным образом. Поры типа тетраэдр и октаэдр характерны для кристаллических плотноупакованных структур.

Образование аморфного строения покрытия достигалось изменением одного параметра – температуры осаждения конденсата (~70 °С) – при постоянном давлении аргона (0,3–0,5 Па). Пониженная кинетическая активность и зарядность достигались за счет расположения перемешивающего устройства с частицами порошка алмаза в области темного фарадеевого пространства [5]. Для повышения однородности распыляемого потока и равномерности нанесения покрытия на порошки алмаза на пути эмиссионного потока размещали дополнительный полый и сетчатый катоды и сетчатый анод, а также регулировали скорость перемешивания порошка. Выбор скорости вращения перемешивающего барабана определяли исходя из технологических характеристик порошка: сыпучести, дисперсности, формы, плотности, состояния поверхности (удельной поверхности) частиц.

Использование модернизированного оборудования позволило расширить диапазон распыляемых материалов – от металлов до графита и полупроводникового кремния. Большую роль в создании структуры слоистого покрытия играет инженерия поверхности. Формирование поверхности осуществляли обработкой плазмой тлеющего разряда (ОПТР) порошка. На этапе подготовки порошков ОПТР использовали для дегазации поверхности, что позволяет повысить адгезионную прочность между покрытием и поверхностью частиц алмаза. При повышенном давлении аргона (до 4–8 Па) наблюдается рост плотности тока разряда при низком напряжении с отключенной магнитной катушкой и возрастает уровень температуры поверхности кристаллов алмаза до подложки (рис. 2).

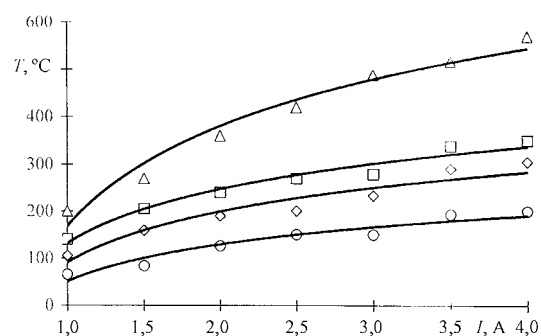


Рис. 2. Зависимость температуры подложки от тока разряда и остаточного давления в камере: Δ – $P = 8\text{--}10$ Па, $l = 50$ мм; \diamond – $8\text{--}10$ Па, 100 мм; \square – $0,2\text{--}0,7$ Па, 50 мм; \circ – $0,2\text{--}0,7$ Па, 100 мм

Нанесение тонкопленочного конденсата Si + C и последующая ОПТР позволили получить покрытие SiC с аморфным слоем. Нанесение слоя толщиной свыше 100 нм может сопровождаться образованием столбчатых кристаллов конденсата Si + C, что обусловлено изменением температурных и скоростных условий осаждения смеси атомов и кластеров кремния и углерода с внедренными атомами алюминия. ОПТР конденсата проводилась с целью снижения уровня напряжений и стабилизации поверхности перед разгерметизацией камеры для установки нового катода. ОПТР проводилась в режимах $U = 1100\text{--}1200$ В; $I = 0,01$ А; $P = 3\text{--}4$ Па; плазмирующий газ – аргон (азот или кислород).

Используя методику расчета параметров электрического разряда [6] и согласуя их с экспериментальными данными исследований, полученными на модернизированном оборудовании [7], установлены оптимальные режимы нанесения комбинированного покрытия (Si + C) на поверхность алмаза: $I = 0,6\text{--}0,9$ А; $U = 550\text{--}600$ В; $P = 0,3\text{--}0,5$ Па; $L = 150$ мм. Определены размеры и расположение активной зоны эрозии катодов из Si, C, Al и Si + C.

Нагрев при значительной неоднородности электронных потоков и локализованной плазме в скрещенных магнитном и электрическом по-

лях изменяет условия конденсации, снижает уровень напряжений в покрытии, но требует использования периферийных экранирующих устройств для обеспечения зарядной нейтральности конденсируемого потока. С поверхностью алмаза покрытие связано хемосорбцией и образованием связи по типу C–C (со связями аморфной алмазоподобной структуры sp^3) между покрытием и льюисовскими центрами междоузлий алмаза либо Si–C с образованием аморфной структуры соединения.

Анализ процессов конденсации и обработки тонкого (~ 20 нм) слоя конденсата плазмой тлеющего разряда, представляющей собой высокоэнергетичный поток электронов и ионы Ag, показал, что конденсат содержит смесь атомов, в которой присутствуют связи Si–Si, C–C и Si–C. Бомбардировка каскадом частиц низкотемпературной плазмы поверхности атомарных слоев конденсата приводит к нагреву и механическому воздействию на атомарные слои и, прежде всего, на активные конденсированные атомы углерода, что вызывает их миграцию и формирование более прочной связи Si–C. Можно предположить, что термомеханическое воздействие приводит к образованию поверхностных (продольных) волн Рэлея с амплитудой $a = \lambda b$, где λb – длина волны, по меньшей мере, равная межатомному расстоянию углерода, находящегося в возбужденном состоянии. Схема образования поверхностных волн представлена на рис. 3.

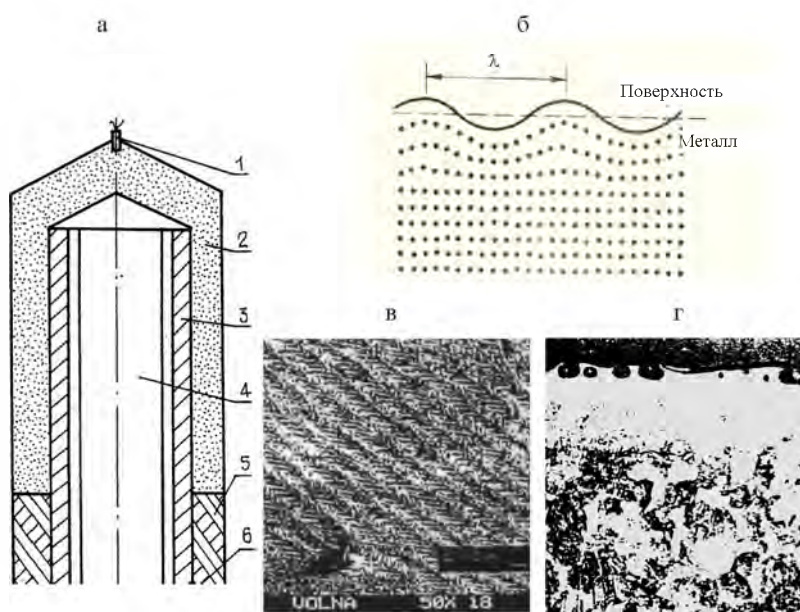


Рис. 3. а – схема проведения эксперимента; б – профиль поверхностных волн; в – фрактограмма поверхности; г – структура стали 38ХНЗМФА в зоне воздействия ударно-сжатого потока газа

Появление поверхностных волн Рэлея зафиксировано в аморфном слое, сформированном при локальном расплавлении приповерхностных слоев под воздействием ударно-сжатого газового потока, возникающего при сварке взрывом труб [7]. Схема процесса сварки взрывом трубной заготовки с фиксированием остановки процесса на оптимальных режимах сварки приведена на рис. 3. Инициирование с помощью электродетонатора 1 заряда взрывчатых веществ 2 сопровождается обжимом трубы 3 на оправку 4, установленную на основании 6. При выходе на стабильный режим сварки в нижней части трубы размещали засыпку из песка.

В процессе обжима и соударения под углом возникает не только ударно-сжатый газовый поток, но и выдавливание частиц поверхностного слоя (самоочистка поверхности) из точки контакта, которые, соударяясь с расплавом стальной трубы, формируют поверхностные волны. Высокая скорость отвода теплоты в стенку трубы значительной толщины (8 мм) создает условия образования слоя с аморфной структурой.

Измерения температуры в зоне сварки подтвердили нагрев приповерхностных слоев до температуры плавления стали (~1500 °С) при воздействии ударно-сжатого газового потока. В нанослоях внутренней поверхности метаемой трубы наблюдается плавление стали. Соударение расплава с частицами, выдавленными из точки контакта, возбуждает в слое поверхностные волны, которые зафиксированы исследованиями этой поверхности на сканирующем электронном микроскопе (рис. 2 в). Механизм образования карбида кремния в тонкопленочном покрытии связан, в большей степени, с бездиффузионным перемещением атомов углерода под воздействием плазмы тлеющего разряда. Поверхностные волны способствуют перемещению активных атомов углерода, образованию более сильной связи Si–C. Атомы образуют связь между соседними перемещенными атомами, занимая полиэдрические поры соседей (бездиффузионный механизм), а высокая скорость отвода теплоты ($v = 60$ °С/моль) из зоны взаимодействия сохраняет аморфную

структуру покрытия, которая характеризуется высокой диффузионной активностью, способностью к самоуплотнению, низким уровнем дефектности и внутренних напряжений [4].

В покрытиях Si + C большой толщины (свыше 100 нм) реакция $Si + C = SiC$ протекает с поглощением теплоты (эндотермическая реакция), что вызывает изменение механизма формирования карбидокремниевое слоистого покрытия (диффузионный механизм). При отжиге 850 °С в покрытии протекают диффузионные процессы перемещения подвижных атомов углерода с образованием SiC с гексагональной плотно упакованной решеткой (α -фазой) и сохранением в структуре аморфного слоя. Тонкая структура и картина микродифракций покрытия Si + C на кристалле алмаза приведены на рис. 4.

Кристаллический SiC рассматривается как совокупность слоев из атомов углерода и кремния, смещенных друг относительно друга и чередующихся так, что образуется кубическая либо гексагональная упаковка из тетраэдрических структур, в которых атомы каждой решетки занимают тетраэдрические пустоты другой [4]. Для карбидов область гомогенности на диаграмме состояния распространяется от стехиометрического состава, когда заполнены все поры, в сторону меньшего содержания C (SiC_4), и когда имеются свободные поры. Для устранения свободных пор осуществляли одновременно с нанесением покрытия (Si + C) нанесение Al до 1,5 %.

Картина микродифракций подтвердила присутствие аморфной фазы в покрытии, о чем свидетельствуют размытые линии Гало, а рентгеноструктурный анализ и результаты исследования электропроводимости покрытия показали, что исходное покрытие Si + C является токопроводящим за счет наличия графита, но после термообработки имеет высокое удельное электросопротивление за счет формирования α -SiC и наличия аморфной прослойки. В структуре содержатся зоны свободных кремния и графита. На границе между зонами кремния и углерода образуется тонкая прослойка со связью Si–C, для преодоления которой необхо-

дим нагрев температуры до 850 °С. Наличие аморфной структуры в многослойном покры-

тии делает вероятным повышение вязкости разрушения карбида кремния.

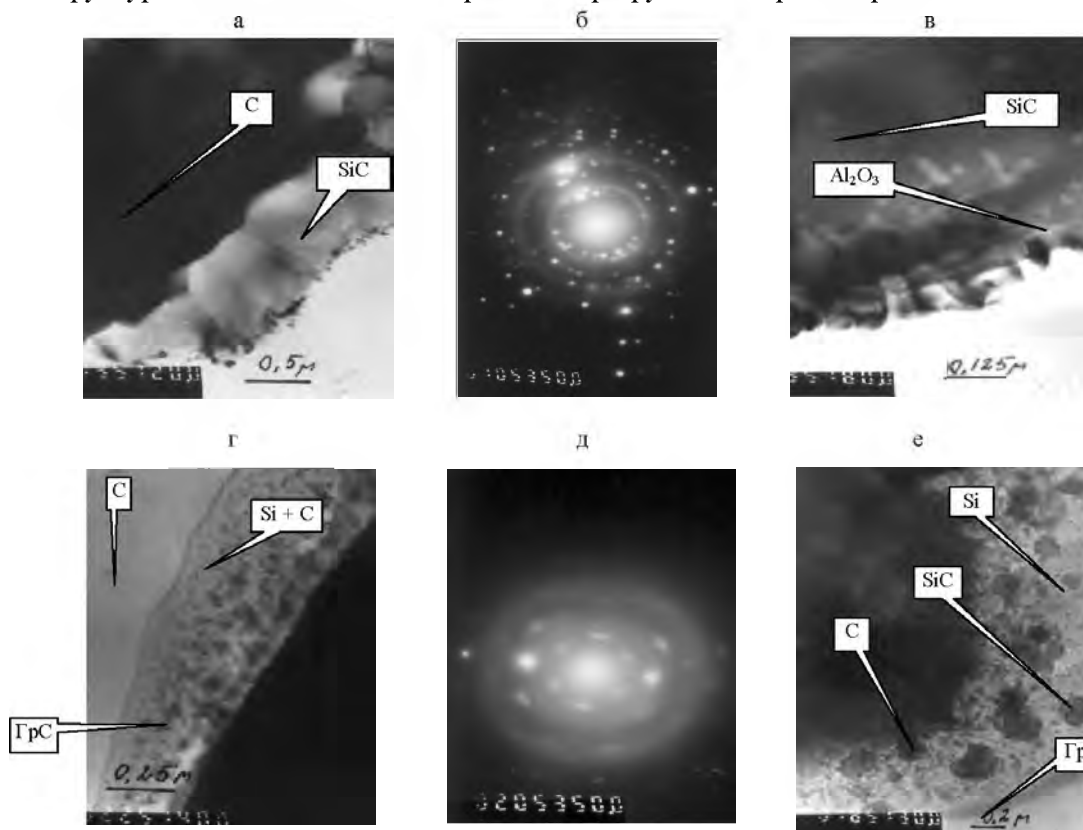


Рис. 4. а – тонкая структура аморфного слоя; б, д – картина микродифракций; в – поверхностный слой покрытия; г, е – покрытия Si + C на кристалле алмаза

Для оценки характера разрушения покрытия порошков-композиов выполняли испытания на раздавливание частиц на прессе. Кристаллический SiC рассматривается как совокупность слоев из атомов углерода и кремния, смещенных друг относительно друга и чередующихся так, что образуется кубическая либо гексагональная упаковка из тетраэдрических структур, в которых атомы каждой решетки занимают

тетраэдрические пустоты другой [4]. Строение разрушенных на прессе частиц-композиов представлено на рис. 5.

В процессе раздавливания порошков-композиов на прессе происходит отслоение покрытия без его разрушения. Высокий модуль упругости алмаза и сложная конфигурация поверхности приводят к разрыву связи между покрытием и поверхностью частиц.

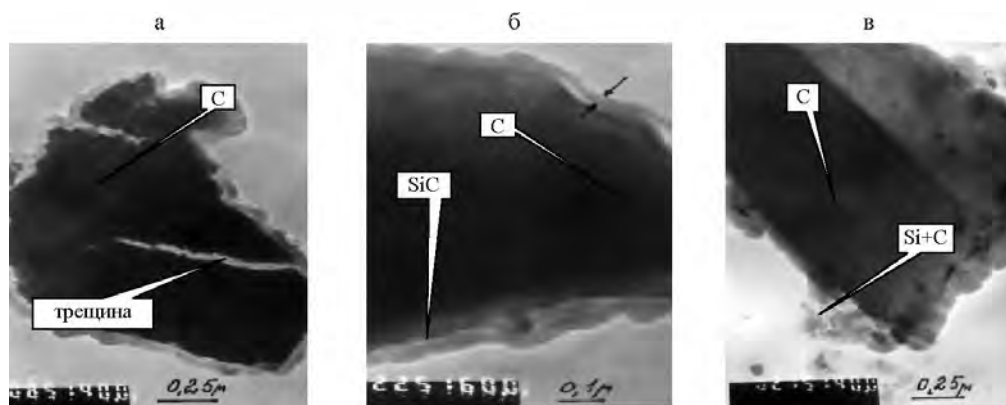


Рис. 5. Характер разрушения на прессе частиц-композитов: а – АСМ 63/50; б – АСМ 100/80; в – после термообработки (850 °С), АСМ 63/50 с покрытием конденсатом

ВЫВОД

Выполненные исследования показали возможность получения отдельным синтезом слоистых карбидокремниевых покрытий магнетронным распылением комбинированных катодов Si + C. Модернизация оборудования и управление режимами распыления и условиями осаждения конденсата позволили осуществить синтез карбида кремния при низких температурах с формированием аморфного слоя в покрытии. На основании поровой модели образования карбида кремния предложен механизм формирования аморфного слоя в конденсате Si + C за счет поверхностных волн, возникающих при бомбардировке конденсата каскадом частиц плазмы тлеющего разряда. Твердофазное реакционное спекание кремния и углерода в нанопокрытиях на алмазных порошках позволяет изготовить композиты из таких порошков с уникальным комплексом свойств за счет управления строением зоны соединения частиц на атомном и кластерном уровнях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Структурообразование** карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния / В. Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 8–14.
2. **Ковнеристый, Ю. К.** Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю. К. Ковнеристый, Э. К. Осипов, Е. А. Трофимова. – М.: Наука, 1983. – 144 с.
3. **Bernal, J. D.** Structure and properties of liquid / J. D. Bernal. – London, 1965. – P. 25.
4. **Аморфные** сплавы / А. И. Манохин [и др.]. – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.
5. **Моделирование** и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С. Г. Клопов [и др.] // Известия РАН. Сер. физическая. – 2006. – Т. 70, № 8. – С. 1204–1209.
6. **Ковалевский, В. Н.** Влияние режимов напыления на свойства аморфных углеродных покрытий / В. Н. Ковалевский, Б. Л. Фигурин, К. Б. Фигурин // Вестник БНТУ. – 2003. – № 5. – С. 22–24.
7. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 506 с.

Поступила 09.06.2010

УДК 621.9.048.4.06

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНО-ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ШЛИФОВАНИЯ НА ТВЕРДОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗАЩИТНЫХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Докт. техн. наук, проф. СПИРИДОНОВ Н. В., асп. НЕРОДА М. В., канд. техн. наук СОКОРОВ И. О.

*Белорусский национальный технический университет,
Барановичский государственный университет*

Магнитно-электрическое шлифование (МЭШ) представляет собой способ комбинированной электрофизической обработки, при котором производится совмещение микрорезания абразивными зернами с электроэрозионным воздействием на обрабатываемую поверхность при наложении на зону обработки магнитного поля [1].

При МЭШ защитных покрытий поверхностный слой подвергается значительным температурным воздействиям, которые оказывают влияние на изменение твердости и химического состава материала покрытия. Исследованиями установлено, что из-за термического действия технологического тока поверхностный слой оплавляется [2]. В результате оплавления увеличиваются прочность сцепления материала