

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 666.797 2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ МАТРИЦЫ ПРИ СОЗДАНИИ КОМПОЗИЦИИ АЛМАЗ-КАРБИД КРЕМНИЯ

© Д-р техн. наук В.Н. Ковалевский, д-р техн. наук С.К. Гордеев, канд. техн. наук С.Б. Корчагина, канд. техн. наук И.В. Фомихина, А.Е. Жук

Белорусский национальный технический университет, Беларусь
Центральный научно-исследовательский институт материалов, г. Санкт-Петербург
НИИ порошковой металлургии НАН, Беларусь



Ковалевский В.Н.
зав. кафедрой
«Порошковая
металлургия,
сварка и техноло-
гия материалов»,
профессор;
область инте-
ресов: метал-
лические и ке-
рамические ком-
позиционные ма-
териалы,
механика
их разрушения



Фомихина И.В.
старший научный
сотрудник НИИ
порошковой
металлургии

Исследована тонкая структура порошков алмаза (АСМ 14/10) с покрытием и структура карбидокремниевой матрицы композиции алмаз-карбид кремния, полученной реакционным спеканием в засыпках исходных порошков алмаза и карбида кремния (марки FCP), активированного взрывом, с предварительным нанесением на них тонкопленочных покрытий кремния и графита (100 нм). Химическая реакция в покрытии с образованием карбида кремния протекает в диапазоне температур 650 — 750 °С. Формируемая после реакционного спекания оболочка карбида кремния сдерживает процесс графитизации алмаза при нагреве. Сформированная реакционным спеканием карбидокремниевая матрица имеет высокие значения вязкости разрушения ($K_{IC} = 10 - 12 \text{ н/м}^{3/2}$). Полученные результаты позволяют считать предлагаемую технологию перспективной для создания сверхтвердых материалов на основе алмаза и карбида кремния.

Карбидокремниевая керамика обладает комплексом свойств, которые делают ее одним из перспективных материалов, используемых в качестве связки алмазных кристаллов при создании абразивных изделий. Композиция алмаз-карбид кремния обладает уникальным сочетанием упругости, теплопроводности, высоких удельных характеристик прочности и жесткости, высокой твердости и износостойкости, стабильности свойств при высоких температурах. Высокие значения твердости материала (50—55 ГПа) дают возможность отнести эту композицию к сверхтвердым материалам, а достаточно высокие характеристики вязкости разрушения ($6,5-7,0 \text{ МПа/м}^{0,5}$) позволяют рассчитывать на применение материала не только как инструментального, но и как конструкционного. Трудности окончательной механической обработки сверхтвердого материала сдерживают широкое применение композиции алмаз-карбид кремния в промышленности.

Достигаемые в композитах алмаз-карбид кремния высокие свойства, естественно, вызывают интерес к поиску новых подходов к их получению. Анализ технологических возможностей позволяет предложить следующую классификацию методов получения композитов алмаз-карбид кремния (SiC):

- приготовление шихты из кристаллов алмаза и технологической связки, получение пористой заготовки из шихты одним из методов формования, термообработка и пропитка заготовки жидким кремнием, что позволяет получить готовое изделие;
- приготовление шихты из кристаллов алмаза и порошка карбида кремния, предварительно покрытых пиролитическим углеродом, кремния, введение технологической связки, получение пористой заготовки из шихты одним из методов формования и реакционное спекание в засыпках;
- то же, что и второй вариант, но формование изделия осуществляет-

ся взрывом с последующим термобарическим спеканием;

- то же, что и второй вариант, но на кристаллы алмаза и порошок карбида кремния наносят тонкопленочные покрытия кремния и углерода, затем пиролитический углерод, вводят технологическую связку, получают пористую заготовку из шихты одним из методов формования и осуществляют реакционное спекание в засыпках.

По первым двум вариантам возможно получение различных по размерам и форме готовых изделий. В реализованной ранее технологии [1] (первый вариант) изготовление материала связано с пропиткой жидким кремнием пористой заготовки из приготовленной шихты, полученной смешиванием алмазных порошков различных фракций с технологическими добавками.

Для первого варианта пористость ограничивается возможностью свободной фильтрации жидкого Si (чаще — 30—60 %). Для остальных вариантов пористость может быть меньше (15—20 %), так как в шихте содержится свободный кремний. Формирование готового изделия связано с образованием реакционноспеченного карбида кремния, пронизывающего алмазный скелет.

Наиболее рациональная технология получения композиции алмаз-карбид кремния основана на процессах химического взаимодействия (спекания) углерода и жидкого кремния, что обеспечивает процесс реакционного спекания без заметного изменения размеров изделия (отсутствие усадки) и исключает необходимость проведения окончательной механической обработки сверхтвердого материала [2].

Технология получения композита включает операции создания пористого скелета из кристаллов алмаза с использованием технологической связки (фенолформальдегидной смолы) до 12 % от массы алмаза, которая подвергается термической обработке и отверждению с формированием заданной пористости, с последующей пропиткой пористой заготовки, повторяющей размеры и форму изделия, жидким кремнием при температуре 1500 °С. Относительно высокая температура процесса требует учета термодинамической нестабильности алмаза при нормальном (атмосферном)

давлении и температуре свыше 1200 °С, которая характеризуется перестроением кубической решетки алмаза в гексагональную решетку графита с увеличением объема материала.

В зоне контакта жидкого кремния и алмаза происходит графитизация поверхностных слоев алмаза, а химическое взаимодействие углерода с кремнием приводит к образованию карбида кремния. При этом наблюдается потеря массы алмаза за счет образования карбида кремния, которая увеличивается с уменьшением размера кристаллов алмаза (вследствие увеличения удельной поверхности кристаллов алмаза). Потеря массы алмаза может достигать до 50 масс. % [3]. Для создания композиции алмаз — карбид кремния на практике чаще используют алмазные порошки микронного размера типа АСМ.

Полученные материалы алмаз — карбид кремния обладают высоким модулем упругости (580—720 ГПа), прочностью 400 — 450 МПа, вязкостью разрушения $K_{IC} = 6,5—7,2 \text{ МПа/м}^{0,5}$, твердостью по Кнуппу 50—55 ГПа, теплопроводностью 500 Вт/(м · К) [3]. Композиции получены с различной долей алмаза (от 30 до 54 об. %). Более высокие характеристики соответствуют большей объемной доле алмаза. При этом в композите с объемной долей 54 об. % использовалась смесь крупных фракций (63/50) и мелких, отличающихся по размерам как минимум в пять раз (14/10).

Особенностью синтетических алмазов является то, что на воздухе при температуре свыше 620 °С они сторают, превращаясь в диоксид углерода (CO₂), поэтому для защиты их от окисления используют защитные покрытия.

Из керамических покрытий алмаза интерес представляют разработанные методы нанесения SiC на алмазные кристаллы при помощи управления реакцией химического взаимодействия пара SiO с алмазом [4]. Исследование реакционного механизма процесса нанесения покрытия на алмазные порошки размерами 40 ~ 60 и 8 ~ 16 мкм показало, что в процессе реакционного спекания формируются плотные слои карбида кремния толщиной 10 нм. Изучение сопротивления окислению при нагреве поверхности алмазов, покрытых слоем карбида кремния, выполнено в диапазоне температур 600—850 °С. Ус-

тановлено, что окисление алмаза, покрытого карбидом кремния, начинается при температуре 800 °С, что на 200 °С выше, чем для непокрытого алмаза.

Целью настоящей работы являлось изучение тонкой структуры наноструктурного покрытия кристаллов алмаза кремнием и графитом, формирования карбида кремния в покрытии; исследования структуры карбидокремниевой матрицы, полученной реакционным спеканием композиционного материала алмаз-карбид кремния из шихты, содержащей кристаллы алмаза, порошки карбида кремния, активированного взрывом, и свободный кремний; изучение механизмов образования тонкопленочного наноструктурного защитного слоя кремний-углерод на алмазных порошках, наносимого распылением композиционного катода кремний-графит в условиях низкотемпературной плазмы; определение условия реакционного спекания кремния и углерода с образованием SiC; изучение влияния сформированной оболочки карбида кремния на процесс графитизации алмаза при нагреве. Полученные результаты позволят оценить перспективу использования данного вида тонкопленочного покрытия при создании композиции алмаз-карбид кремния.

Экспериментальные исследования

В качестве исходных материалов в работе использовали коммерческие марки порошков алмазов АСМ 14/10 по ГОСТ 9206—80, имеющих размеры частиц 10—14 мкм; кремний марки Кр-0 по ГОСТ 2169—69 использовали с содержанием примесей менее 0,08 мас. % (железо 0,42 %, кальций 0,36 %, алюми-

ний 0,10 %); порошки SiC марки FCP фирмы «Stark» с частицами размером 0,56...0,64 мкм. Исходная шихта содержала следующее соотношение компонентов:

— алмаз-карбид кремния, покрытые пиролитическим углеродом-кремний (30/30/40 об. %).

Предварительную активацию порошка карбида кремния осуществляли по известной технологии [5] с использованием ампульной схемы материала взрывом, представленной на рис. 1.

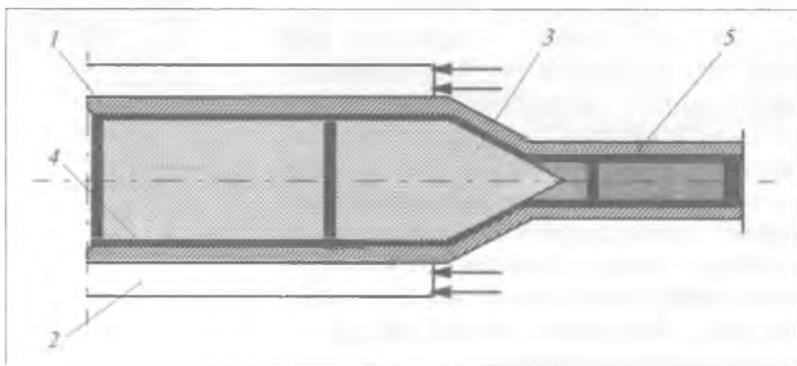
Согласно схеме пористую заготовку 3 размещали в графитовом контейнере 4, который располагали в металлической оболочке 1, на ее поверхности устанавливали кольцевой заряд 2, инициирование которого приводило к обжиму заготовки и формированию плотного материала 5. Активированные взрывом порошки карбида кремния обладали повышенной дефектностью структуры, что облегчало процесс спекания карбида кремния.

Процесс предварительной обработки алмазного порошка и последующее напыление покрытия на кристаллы алмаза осуществляли в вакуумной установке УРМ типа 379048, в которой использовали специально разработанное устройство, состоящее из вращающегося барабана с перемешивающими лопатками, в который засыпали алмазный порошок.

На поверхность кристаллов алмаза, используя низкотемпературную плазму, наносили тонкопленочное (до 100 нм) покрытие кремния и углерода. Полученное покрытие состояло из смеси атомов кремния и углерода. На dilatометре определяли температуру реакционного спекания покрытия на алмазных кристаллах, осуществляя нагрев в диапазоне температур 200 — 1300 °С.

Исследовали фазовый состав и тонкую структуру как исходных алмазных порошков с тонкопленочным покрытием, так и после термообработки, используя методы рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Морфология поверхности порошков наблюдалась с использованием растровой электронной микроскопии.

Рис. 1. Схема взрывной активации карбида кремния



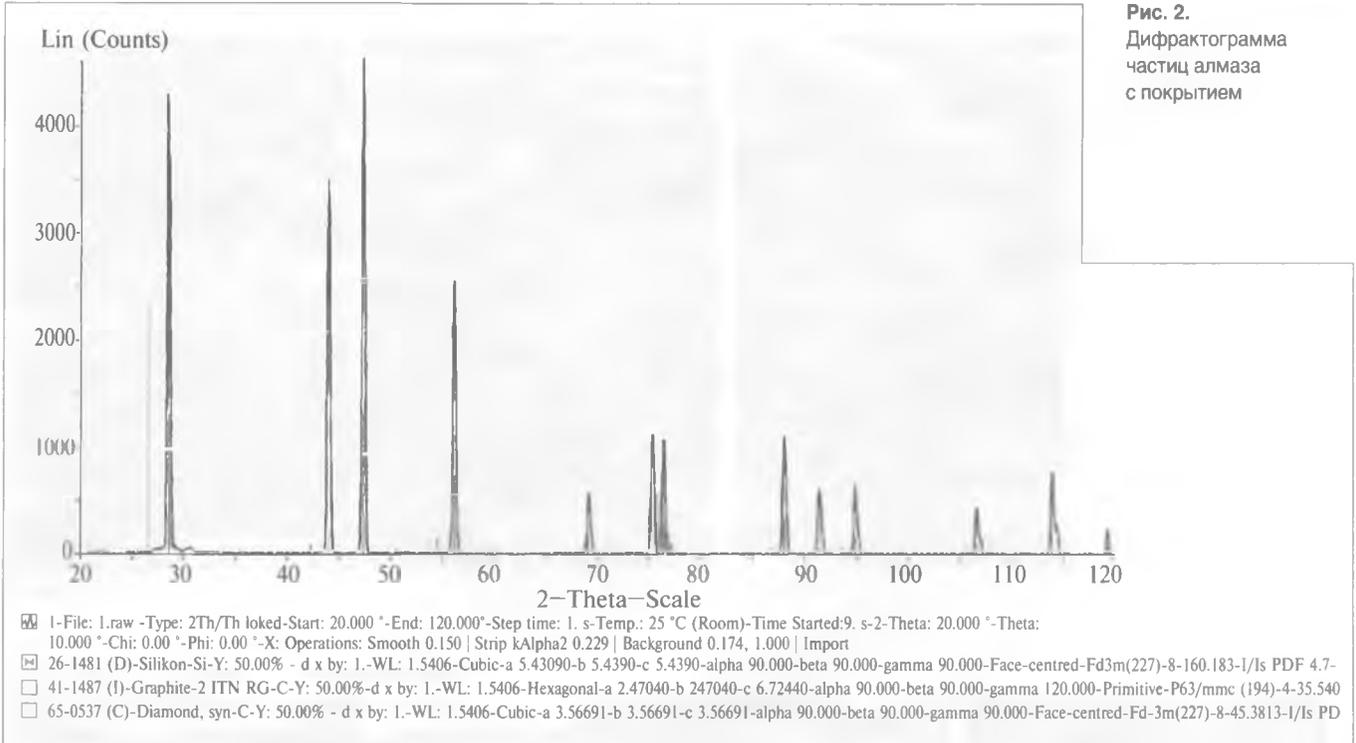


Рис. 2. Дифрактограмма частиц алмаза с покрытием

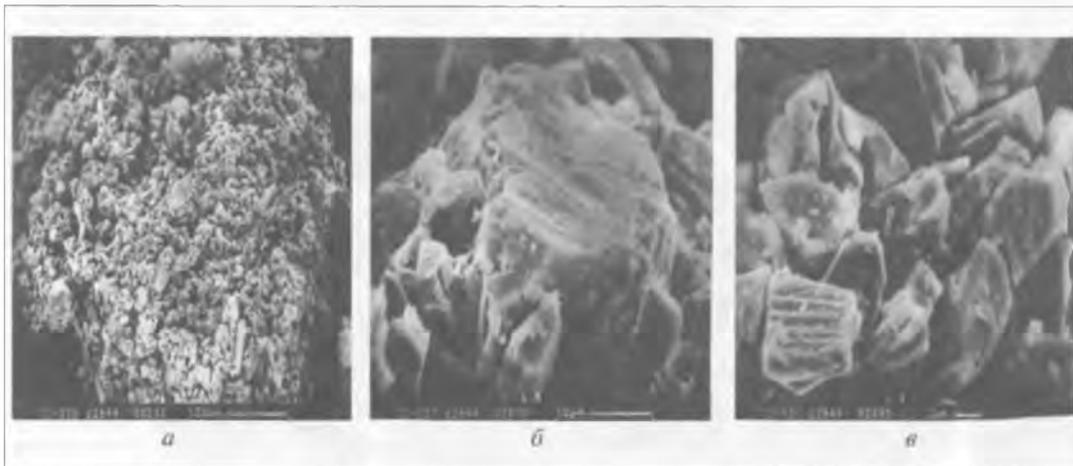


Рис. 3. Фрактограммы поверхности порошков алмаза с покрытием: а — пиролитическим углеродом, б — графитом и кремнием, в — SiC

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены данные рентгеноструктурного анализа порошков алмаза с тонкопленочным покрытием кремнием и углеродом, нанесенным низкотемпературной плазмой в вакууме с использованием композиционного катода (кремний-графит). Исследования показали, что в исходном состоянии порошок с покрытием содержит: алмаз С (решетка кубическая), кремний Si (решетка кубическая), графит С (решетка гексагональная). В процессе нанесения защитного покрытия на кристаллы алмаза ввиду низкой температуры осажде-

ния частиц (50—100 °С) не осуществлялось взаимодействие кремния и графита, поэтому не наблюдалось никаких других дифракционных пиков, кроме пиков алмаза и кремния с графитом и не происходила графитизация алмаза.

Фрактограммы поверхности частиц алмаза с покрытием пиролитическим графитом (рис. 3а) и тонкопленочным покрытием кремния и углерода (рис. 3б, в) показали, что поверхность частицы алмаза, покрытого смесью атомов кремния и графита, выглядит как поверхность исходного алмаза; тонкопленочное покрытие однородно покрывает поверхность кристаллов алмаза; алмаз,

Рис. 4.

Тонкая структура спеченных порошков алмаза с покрытием

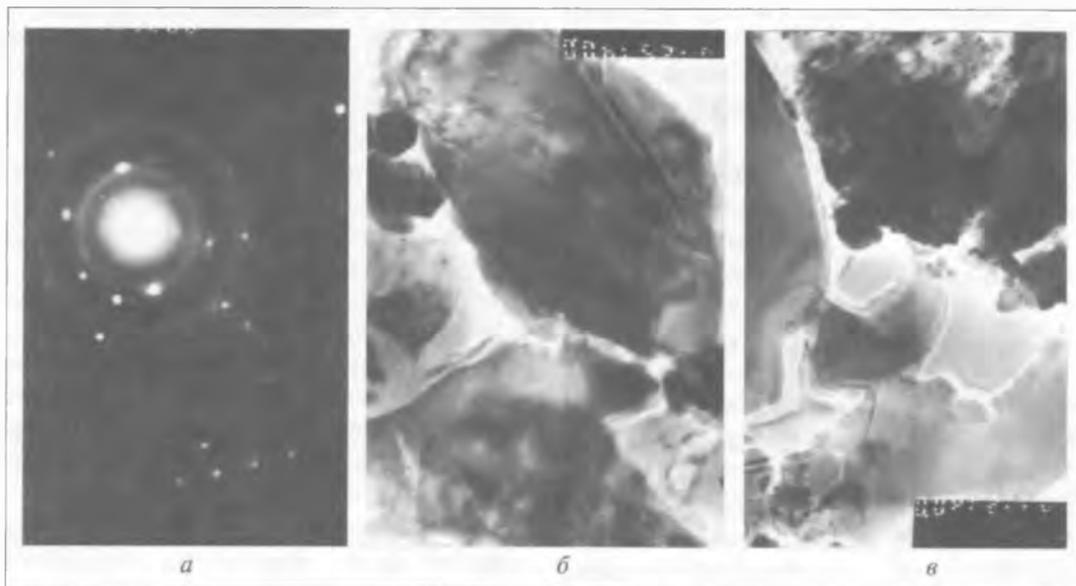
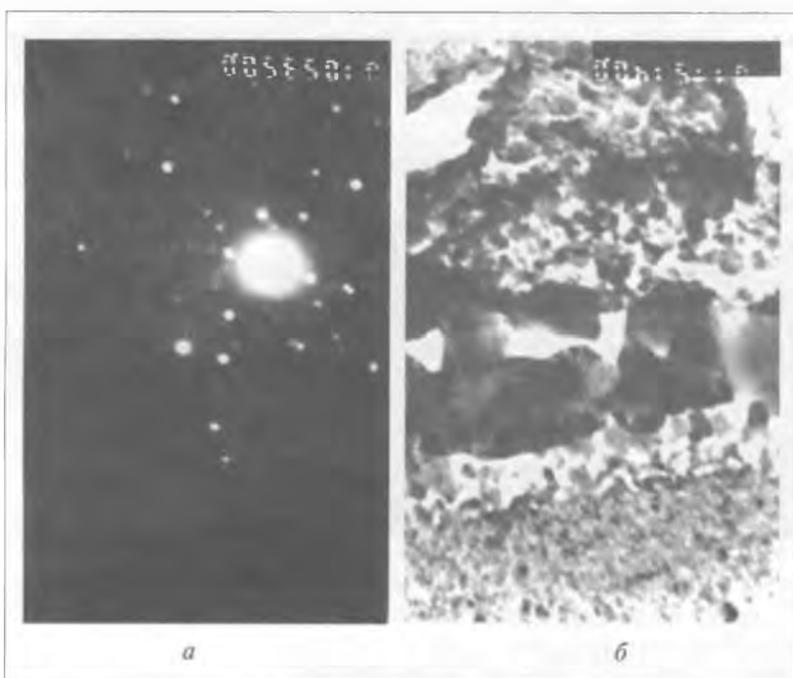


Рис. 5.

Структура композиции алмаз—карбид кремния с покрытием компонентов после реакционного спекания



покрытый пиролитическим графитом, имеет ярко выраженную разветвленную поверхность.

Исследования порошка алмаза с покрытием графита и кремния, выполненные на дилатометре, показали, что в процессе нагрева в диапазоне температур 680—750 °С наблюдается процесс реакционного спекания компонентов (химическое взаимодействие $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$) покрытия на поверхности алмаза.

Тонкая структура частиц алмаза с покрытием после спекания на дилатометре представлена на рис. 4.

Исследования тонкой структуры кристаллов алмаза, покрытых кремнием и графитом с последующим спеканием их в дилатометре с нагревом до температур 800 °С, показали, что химическое взаимодействие кремния и графита приводит к образованию $\alpha\text{-SiC}$. Карбид кремния в виде тонкой оболочки располагается на поверхности кристалла алмаза. Микродифракционные картины с локальных зон спекания позволили установить, что реакция образования карбида кремния прошла полностью.

Структура композиции алмаз-карбид кремния, полученная реакционным спеканием в засыпке предварительно покрытых кремнием и графитом кристаллов алмаза и карбида кремния толщиной 100 нм, показала, что после спекания при температуре 1500 °С в контакте с алмазными кристаллами формируется оболочка аморфизированного карбида кремния. Состав композиции алмаз-карбид кремния содержит кристаллы алмаза и $\alpha\text{-SiC}$. Частицы алмаза сохранили свои размеры (рис. 5).

Структура композиции алмаз-карбид кремния, представленная на рис. 6, содержит карбид кремния, предварительно обработанный взрывом. Кристаллы алмаза окружены оболочкой SiC , которая препятствует процессу графитизации алмаза. В структуре композиции присутствует алмаз (кубическая решетка) и $\alpha\text{-SiC}$ (гексагональная решетка).

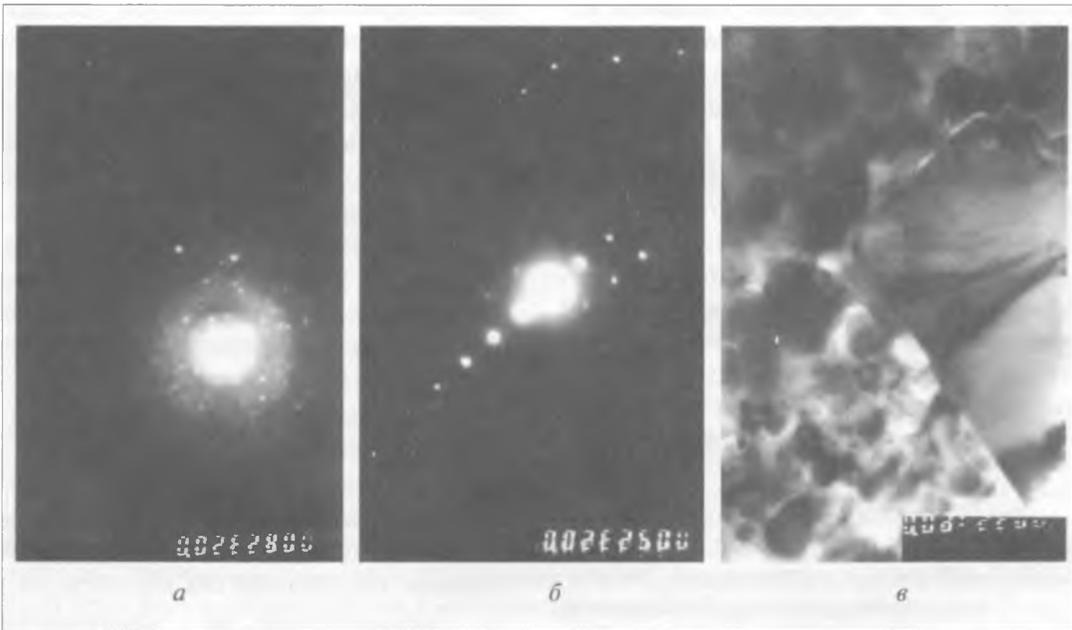


Рис. 6.
Структура КМ алмаз-карбид кремния с SiC, активированного взрывом, после реакционно-го спекания

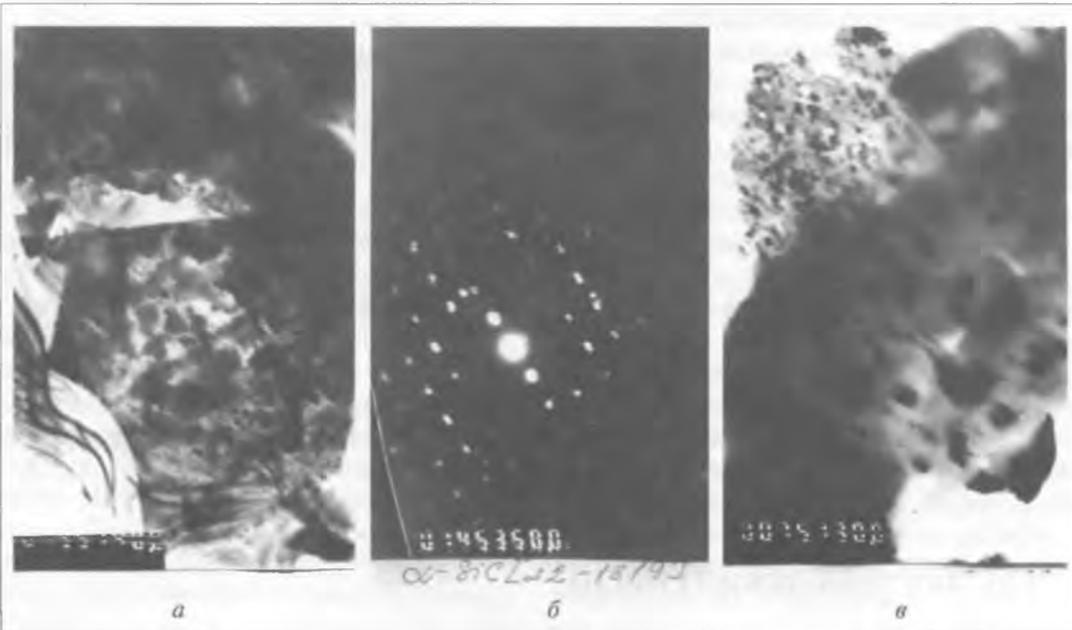


Рис. 7.
Структура КМ алмаз-карбид кремния с покрытием компонентов (Si, C) и слоем Al

Свободные кремний и графит не обнаружены. В зоне контакта с алмазом формируется оболочка из карбида кремния с аморфной структурой, о чем свидетельствуют образование дифракционных колец.

Значительное различие в коэффициентах термического расширения между алмазом ($\alpha = 3,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) и карбидом кремния SiC ($\alpha = 4,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) не приводит к разрушению оболочки SiC, так как в процессе нагрева происходит релаксация термических напряжений при

изменении объема оболочки за счет химической реакции. В процессе охлаждения в карбидокремниевой оболочке возникают сжимающие напряжения, которые препятствуют графитизации алмаза при последующем нагреве.

Тонкая структура порошков частиц алмаза с двойным покрытием Si + C и тонким слоем Al (10 нм) после нагрева до 800 °C состоит из частиц алмаза, карбида кремния и Al₂O₃ (рис. 7). Присутствие Al₂O₃ в виде тонких слоев между карбидом кремния положительно

сказывается на процессе спекания алмазных частиц с покрытием между собой, так как является активирующей добавкой при спекании карбида кремния.

Исследование вязкости разрушения композиции алмаз-карбид кремния, выполненное инденторным методом, показало, что материал матрицы (SiC) имеет значения K_{IC} в пределах 10–12 н/м^{3/2}. Микротвердость карбидокремниевой матрицы лежит в пределах 2800–3100 кгс/мм². Значения характеристик вязкости разрушения материала приближаются к значениям твердых сплавов.

Дилатометрические исследования порошков алмаза с покрытием Si + C толщиной 400 нм и частиц алмаза, покрытых Si + C с дополнительной оболочкой и Al (10 нм), выполнены в интервале температур 200–1300 °С. Установлено, что в диапазоне температур 650–720 °С начинается процесс реакционного спекания кремния и углерода. Наиболее активно процесс спекания идет при температуре 800 °С. Для частиц с двухслойным покрытием начало процесса спекания происходит при 750 °С. Активное спекание идет при температуре 850 °С.

Заключение

Выполнены исследования тонкой структуры порошков алмаза с покрытием кремний-графит после реакционного спекания покрытия с образованием

карбида кремния. Установлено, что процесс образования карбида кремния в покрытии идет при температуре 680–750 °С.

Исследования тонкой структуры и фазового состава карбидокремниевой матрицы композиции алмаз-карбид кремния показали, что процесс структурообразования при реакционном спекании в засыпках при температуре 1500 °С идет с образованием в зоне контакта алмаза аморфизированной структуры карбида кремния, которая образуется при быстром охлаждении наноструктурного покрытия.

Использование карбида кремния, активированного взрывом, способствует созданию высокоплотной структуры композиции, содержащей как наноструктурный карбид кремния, так и зерна карбида кремния с развитой границей. Наличие свободного кремния и пиролитического углерода обеспечивает протекание процесса реакционного спекания. Создание на покрытии кремний-графит слоя алюминия позволяет активировать процесс спекания композиции.

Сформированная реакционным спеканием карбидокремниевая матрица имеет высокие значения вязкости разрушения ($K_{IC} = 10 - 12$ н/м^{3/2}). Полученные результаты позволяют считать предлагаемую технологию перспективной для создания сверхтвердых материалов на основе алмаза и карбида кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гордеев С.К., Жуков С.Г., Данчукова Л.В. Новые возможности применения износостойких алмазных композиционных материалов // Инструментальный світ. 2003. № 2. С. 4–6.
2. Гордеев С.К. Композиты алмаз-карбид кремния — новые сверхтвердые конструкционные материалы для машиностроения // Вопросы материаловедения. 2001. № 3. С. 31–40.
3. Гордеев С.К., Жуков С.Г., Данчукова Л.В., Экстрем Т. Особенности получения композиционных материалов алмаз-карбид кремния-кремний при низких давлениях // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 691–696.
4. Shimoo T., Mizutaki F., Ando S. and Kimura T. Mechanism of Formation of SiO with Graphite and CO // J. Japan Inst. Metals 52 3 279–87 19885.
5. Ковалевский В.Н., Гордеев С.К., Жук А.Е., Сачава Д.Г. Сверхтвердые материалы алмаз-карбид кремния, полученные высокими давлениями // Материалы междунац. НТК «Новые прогрессивные технологии обработки материалов давлением». 2004. № 1. С. 267–269.