

Определенное достоинство технологии заключается также в том, что она позволяет оперативно переходить на производство лос иной толщины и свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Blejde, W. R* Recent Developments in Project M – The Joint Development of Low Carbon Steel Strip Casting by BHP and IHI / W. Blejde, R. Mahapatra, H. Fukase // International Conference on New Developments on metallurgical Process Technology, METEC Congress, June 1999, 176–181.

2. *Blejde, W.* Development of Low carbon Thin Strip production at Project M / W. Blejde, R. Mahapatra, H. Fukase // Iron and Steelmaker. – 2000. – Vol. 27. – № 4. P. 29–33.

3. Development of Ultra-Thin Cast Strip Products by the CASTRIP® / C. Killmore [et al.] // AIS Tech 2007 Proceedings. – May, 2007.

4. Evolution of microstructures and product opportunities in low carbon steel strip casting // K. Mukunthan [et al.] // The Brimacombe Memorial Symposium Proceedings, 2000. – P. 421–437.

5. *Lee, J.-Y. and Pan, Y.-T.*, (1992b) Effect of sulphur content on the microstructure and toughness of simulated HAZ in Ti-killed steels, Submitted to Materials Science and Technology.

6. Modelling the Evolution of Microstructure in Steel Weld Metals, Mathematical Modelling of Weld Phenomena, pp. 109–182, by H. K. D. H. Bhadeshia and L.-E. Svensson, Eds. H. Cerjak and K. E. Eastering, Institute of Materials, London (1993).

УДК 621.793

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

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА «АЛМАЗ – КАРБИД КРЕМНИЯ»

Комбинированная технология получения композита «алмаз – карбид кремния» предусматривает сочетание известной технологии пропитки пористых полуфабрикатов из кристаллов алмаза при низких давлениях с вакуумной технологией нанесения нанопокровтий на исходные порошки алмаза [1–3]. Пористый полуфабрикат из порошков алмаза с технологической связкой (фенолформальдегидной

смолой) формовали, а затем пропитывали в вакууме или в защитной атмосфере жидким кремнием с образованием карбидокремниевой матрицы. Предварительно на исходные микропорошки алмаза и дисперсные порошки карбида кремния (наполнитель) наносили магнетронным распылением комбинированных охлаждаемых катодов (кремний – графит) нанопокрывание из смеси атомов кремния и углерода. Формирование композита из порошков с покрытием происходит в процессе реакционного спекания кремния и углерода в покрытии и пиролитического углерода с жидким кремнием при пропитке. Безусадочная технология реакционного спекания позволяет получать готовое изделие из сверхтвердого материала, не требующего окончательной механической обработки. Наличие покрытия на частицах порошков алмаза обеспечивает защиту алмаза от графитации при температуре пропитки 1500 °С. Модернизированное оборудование (магнетронная распылительная система (МРС), в которой использована электромагнитная система вместо постоянных магнитов), разработанная специальная технологическая оснастка (комбинированные катоды и барабан для перемешивания порошков при нанесении покрытий) позволили получить на оптимальных режимах обработки слоистые нанопокрывания и композит «алмаз – карбид кремния».

Использование планарной магнетронной системы позволило реализовать электрический разряд для распыления комбинированной мишени – катода. Аномальный тлеющий разряд формирует «магнитные ловушки» в зоне пересечения магнитного и электрического поля, в которых электроны движутся по циклоиде [4]. Многократное столкновение их с атомами рабочего газа (аргона или азота) повышает степень ионизации и плотность ионного тока, стабилизирует аномальный тлеющей разряд, что приводит к ионной бомбардировке поверхности катода. Распыление атомов или кластеров материала катода сопровождается частичной ионизацией их при прохождении через разрядный промежуток. Скорость распыления материала мишени – катода ($5\text{--}50 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$) определяется свойствами распыляемых материалов и условиями охлаждения катода [5].

Технологические режимы нанесения слоистых покрытий. Расчет режимов электрического разряда в планарном магнетроне с постоянным магнитом приведен в работе [6]. Показано, что в условиях низких давлений и высокой напряженности значения напря-

жения $U_p = 400\text{--}500$ В, давления $p = (0,2\text{--}0,8) \cdot 10^{-1}$ Па, магнитной индукции $B = 0,03\text{--}0,05$ Тл. Катодное падение потенциала в тлеющем разряде составляет $U_k = 50\text{--}80$ В, а напряженность электрического поля у поверхности катода должна быть $E_k > 10^5$ В·м⁻¹. Выполнены приближенные расчеты разряда для кольцевой области плазмы над зоной максимальной эрозии. Установлено, что изменение относительной напряженности электрического поля E/E_0 зависит от радиуса мишени. Наибольшая относительная плотность электронов находится в области скрещенных магнитном и электрическом полях. Плотность ионного тока зависит от интенсивности охлаждения мишени, остаточной индукции и высоты постоянных магнитов. Остаточная индукция не может превышать 0,6–0,8 Тл. Расстояние между поверхностями распыления и конденсации определяется условием стабильного образования тонкопленочного покрытия, которое должно быть больше средней длины пробега распыленных атомов при единичном давлении газа. Согласно данным, представленным в работе [7], это расстояние $L_{\text{нат}} \geq 50$ мм.

Применение в МРС электромагнитной системы позволяло осуществлять зажигание при низких напряжениях ($U_3 = 300\text{--}400$ В) за счет использования схемы автоматической стабилизации процесса напыления. Введение катушки индуктивности с малым индуктивным сопротивлением в цепь обратной связи системы питания обеспечивает расширение номенклатуры распыляемых материалов от металлов до графита и полупроводникового кремния.

Если отключить катушку индуктивности, то можно использовать магнетрон как источник тлеющего разряда, что позволяет осуществлять предварительную очистку и активацию поверхности частиц алмазного порошка и окончательную обработку покрытия плазмой тлеющего разряда [8].

Расчет магнитной индукции как функции ускоряющего напряжения (U , В) и расстояния между анодом и катодом b (мм), выполненный в работе [9], позволил определить число ампер-витков индукционной катушки из соотношения

$$In \geq 2,68 \frac{\sqrt{U}}{b}. \quad (1)$$

Изменение мощности разряда подчиняется линейной зависимости от давления аргона при расстоянии между анодом и катодом 150–200 мм. На рис. 1, а приведены вольт-амперная характеристика ВАХ магнитной системы и соответствующие ей значения магнитной индукции. Линейная зависимость ВАХ нарушается при возрастании сопротивления соленоида и его разогреве вследствие высокого напряжения, что приводит к нарушению теплового равновесия, снижает магнитную индукцию. Линейно изменяемое магнитное поле позволяет оптимизировать параметры плазмы тлеющего разряда, увеличить количество газа за счет повышения степени ионизации и избежать неэффективного режима работы. Расширение диапазона рабочих давлений достигается путем управления величиной индукции магнитного поля [10].

Линейная зависимость ВАХ и магнитной системы позволила определить оптимальные режимы обработки поверхности, нанесения покрытий на алмазные порошки, окончательной их обработки (табл. 1). Технологически выгодны линейные зависимости тока и магнитной индукции. Оптимальные значения индукции магнитного поля при давлении газа 0,5–0,7 Па находятся в пределах 40–50 мТл.

Таблица 1. Режимы обработки плазмой тлеющего разряда и нанесения покрытий на алмазные порошки

Марка алмазного порошка	Вид обработки	Напряжение U_p , В	Ток I , А	Давление p , Па	Время τ , с	Состав, структура покрытия
АСМ7/5 АСМ14/10	Тлеющий разряд	1300	0,01	8,0	90	
	Покрытие	650	0,90	0,4	120	(Si+C) _{аморф}
	Тлеющий разряд	1200	0,01	6,0	120	SiC _{аморф}
	Покрытие	700	0,80	0,6	9000	(Si+C)

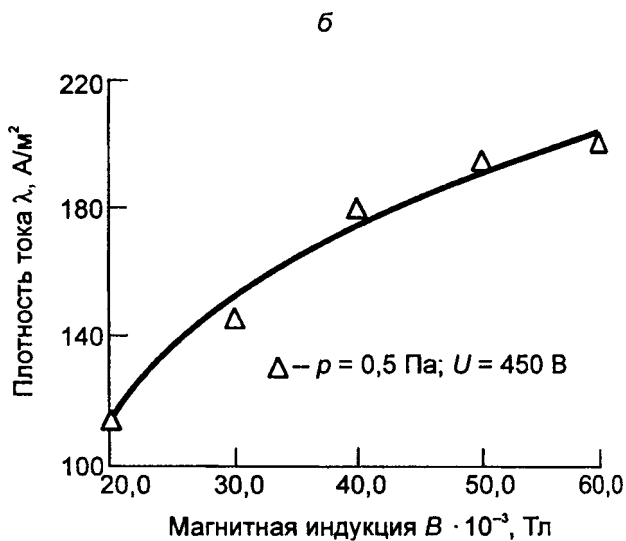
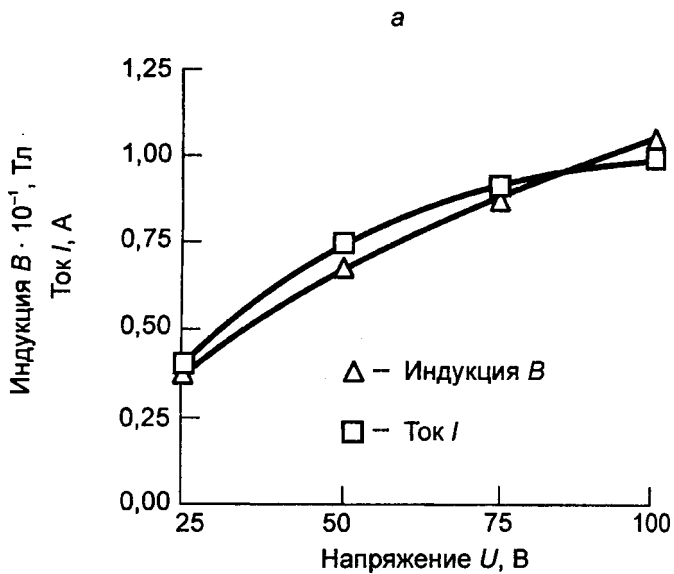


Рис. 1. Характеристики магнитной системы (а) и магнетронного разряда (б)

Магнетронный распылитель является агрегатом вакуумной системы, нагруженный с высоким коэффициентом усвоения теплоты. Распыляемый катод нагревается до 600–700 °С. Тепловая энергия локализуется в центральных частях зоны распыления катода, перегрев катода несет опасность появления в потоке капельной фазы. Источником теплоты является и соленоид, но небольшая потребляемая мощность (70–100 Вт) незначительно увеличивает тепловую нагрузку на магнетрон. Отсутствие или недостаточное термостатирование магнитной системы, соленоида и магнитопровода способно изменить тепловое равновесие катода в сторону гиперболического увеличения температуры ввиду снижения магнитной индукции [10].

Формирование карбидокремниевых покрытий. Перемешивание порошка в барабане осуществляли при частоте вращения лопаток 30 об/мин. Покрытия отличались толщиной, химическим и фазовым составом. Для очистки поверхности частиц алмаза от гидратной влаги и адсорбированных газов проводили предварительную обработку ее плазмой тлеющего разряда. На очищенную поверхность алмаза наносили нанопокрывание из смеси атомов кремния и углерода толщиной до 20 нм. Высокая теплопроводность алмаза (800 Вт/(м·К)) обеспечивала образование в покрытии аморфной структуры из смеси атомов кремния и углерода (рис. 2).

При последующей обработке покрытия плазмой тлеющего разряда образовался α -SiC. В покрытии (>100 нм) на частицах АСМ 14/10 образование SiC протекало при спекании в dilatометре (рис. 3).

Спекание в dilatометре при нагреве до 1000 °С показало, что реакция ($\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$) в вакууме протекает при температуре 650–850 °С. При одновременном распылении ($\text{Si} + \text{C}$) и атомов Al (2–4%) образование SiC активируется и протекает в интервале температур 560–780 °С.

Строение и свойства нанопокровтий порошков алмаза. Структуры и картины микродифракций нанопокровтий, полученных магнетронным распылением, на кристаллах алмаза марки АСМ 14/10 в исходном состоянии и после нагрева приведены на рис. 4.

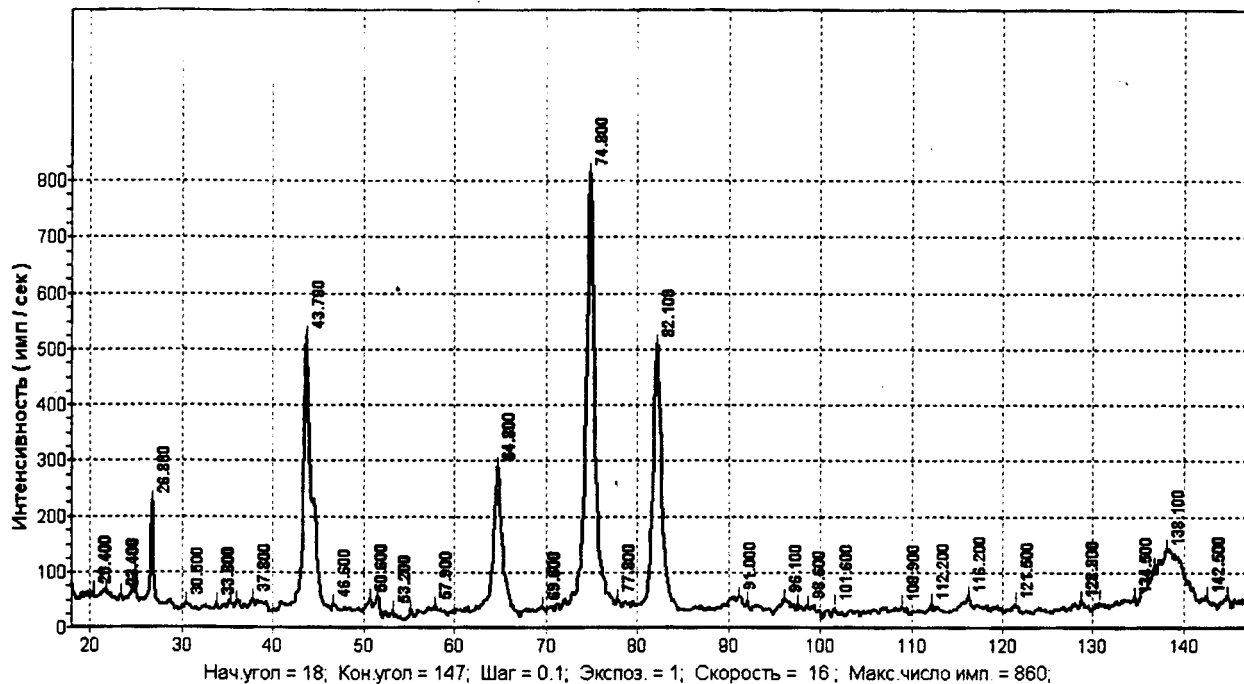


Рис. 2. Рентгенограмма образца из ACM 14/10 с покрытием Si + C

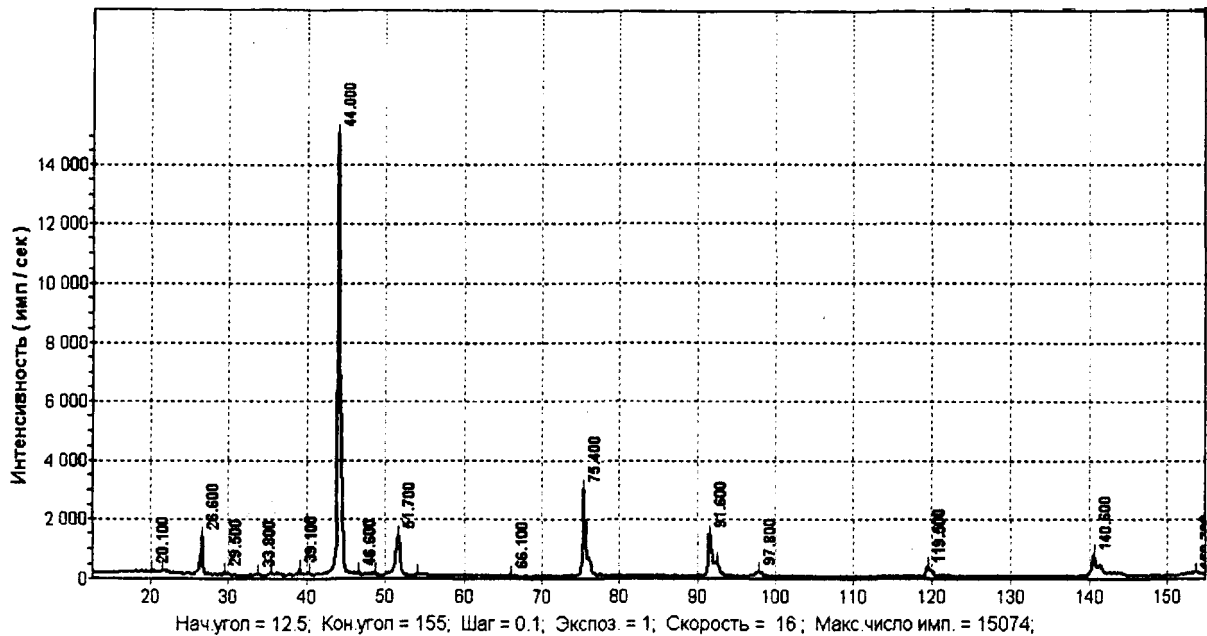


Рис. 3. Рентгенограмма образца из порошка ACM 14/10 с покрытием SiC



Рис. 4. Тонкая структура (а, б) и микроэлектроннограмма (в, г) порошков алмаза АСМ 14/10 с нанопокрытием

Присутствие на поверхности частиц алмаза нанослоя SiC аморфного строения (рис. 4, *а*), что подтверждает размытость картины микродифракций (рис. 4, *б*), позволяет улучшить свойства макрообъектов (порошковых частиц) за счет высоких свойств материала нанопокрывтия. В контакте с кристаллом алмаза формируются покрытия α -SiC за счет химического взаимодействия активных атомов кремния и углерода, которому отводится роль защиты алмаза от графитации, так как сформированная оболочка сдерживает перестроения решетки кубической алмаза в гексагональную графита. Смеси кластеров кремния и углерода в покрытии толщиной 160–300 нм с внедренными атомами алюминия формируют структуру (рис. 4, *в*), в которой присутствует слой α -SiC. Микроэлектроннограмма слоистого нанопокрывтия приведена на рис. 4, *з*.

Тонкая структура частиц порошка алмаза АСМ 14/10 и картина микродифракций зоны соединения их с покрытием SiC после нагрева в дилатометре и разрушения частиц с покрытием на прессе представлены на рис. 5.

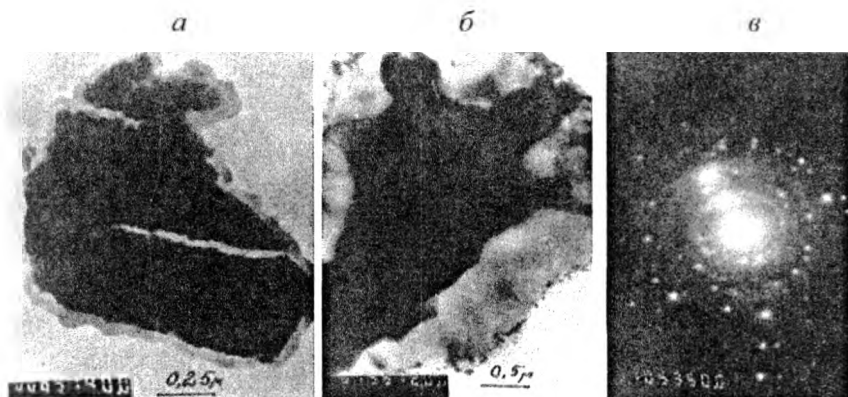


Рис. 5. Структура порошка АСМ 14/10 со слоистым покрытием кремнием и углеродом (*а*), $\times 30000$; тонкая структура слоистого покрытия (*б*), $\times 100000$; картина микродифракции (*в*)

Сложная конфигурация частиц способствует неравномерному распределению напряжений и деформаций в покрытии, появлению трещин при испытании на раздавливание частиц с покрытием на

прессе. Тонкая структура зоны соединения «алмаз – покрытие» приведена на рис. 5, б. Картина микродифракций подтверждает отсутствие химического взаимодействия между компонентами покрытия (рис. 5, в). Покрытие алюминием позволяет за счет образования оксида алюминия на поверхности обеспечить хранение и транспортировку порошков алмаза с покрытием. Наружный слой слоистого покрытия из пиролитического углерода наносили пиролизом. Этот слой выполняет функцию взаимодействия углерода с жидким кремнием с растворением и образованием карбидокремниевой матрицы.

Оценка термостабильности алмаза с покрытием проводилась с помощью TG-DTA измерений потерь массы порошка при нагреве до 1000 °С в течение 1–3 ч на воздухе. 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 ($\text{Si} + \text{C}/\text{C}$ -алмаз) показал, что наиболее активно протекают реакции окисления кремния. Для повышения сопротивления окислению покрытия из кремния и углерода наносили дополнительно слой алюминия толщиной 10–20 нм, который на воздухе окисляется до Al_2O_3 . При температуре 800 °С возможность образования карбида кремния на воздухе невелика. Формирование SiC в покрытии в вакууме при температуре 650–850 °С повышает сопротивление окислению на воздухе при нагреве до 1000 °С. Нагрев порошков со слоистым покрытием в окислительной среде показал, что окисление покрытия из смеси атомов кремния и углерода начинается при температуре 800 °С. Для порошков $(\text{Si} + \text{C})\text{Al}/\text{C}$ (алмаз) окисление происходит при температуре 800 °С и длительной выдержке 3 ч. При 1000 °С и выдержке 3 ч алмазный порошок с комбинированным покрытием превращается в графит и выгорает. Оценка стойкости алмаза с покрытием SiC к процессу графитации показала, что превращение алмаза в графит при нагреве до 1000 °С не наблюдается.

Выполненные исследования показали, что химическое взаимодействие кремния Si и углерода C при нагреве в вакууме приводит к образованию α - 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 в слоистом покрытии прошла полностью.

Строение и свойства композита «алмаз – карбид кремния».

Исследование структуры композиционного материала «алмаз – карбид кремния», полученного из порошков алмаза и дисперсного карбида кремния с покрытием по технологии реакционного спекания в засыпке, показало, что при температуре 1500 °С формируется композиция «алмаз – карбид кремния», в которой частицы алмаза сохранили свои размеры. Они окружены оболочкой SiC, препятствующей процессу графитизации алмаза.

Значительное различие в коэффициентах термического расширения между алмазом ($\alpha = 3,1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$) и карбидом кремния SiC ($\alpha = 4,6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$) не приводит к разрушению оболочки SiC, так как в процессе нагрева происходит релаксация термических напряжений в процессе изменения объема оболочки за счет химической реакции. В процессе охлаждения в карбидокремниевой оболочке возникают сжимающие напряжения, которые препятствуют графитации алмаза при последующем нагреве.

Фрактограммы поверхности разрушения образца композита алмаз АСМ 14/10 – карбид кремния со слоистым покрытием, выполненные в виде реплик, представлены на рис. 6.

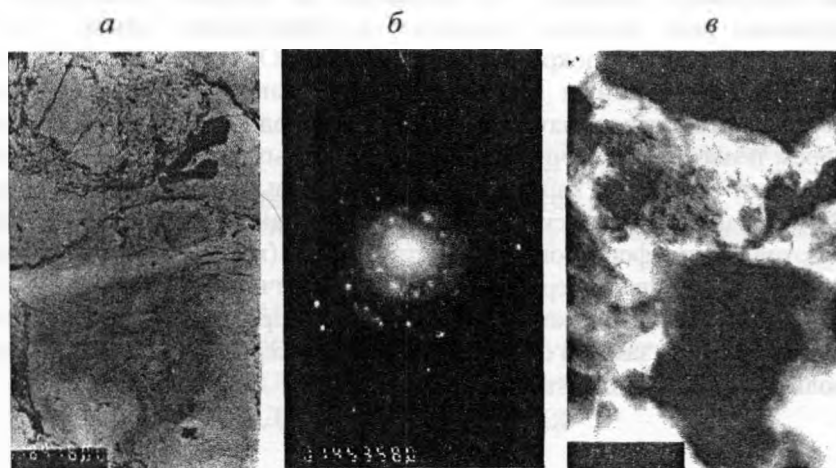


Рис. 6. Фрактограмма поверхности разрушения (а, в) композита «алмаз – карбид кремния» со слоистым покрытием и картина микродифракций (б)

Сформированная структура, содержащая частицы алмаза и дисперсного карбида кремния, наноструктурную прослойку и

карбидокремниевую матрицу, обеспечивает повышение свойств по сравнению с материалом «Скелетон-Д» [1]. Исследование вязкости разрушения композиции «алмаз – карбид кремния», выполненное инденторным методом, показало, что материал композита алмаз – SiC имеет значения K_{IC} в пределах 10–12 н/м^{3/2}. Микротвердость материала композита, полученного на основе кристаллов алмаза АСМ14/10, находится в интервале 4950–6130 кгс/мм² (среднее значение – 5313 кгс/мм²). Прочность на сжатие композита на основе АСМ 14/10 составляет 750 МПа. По характеристикам вязкости разрушения и прочности материал на сжатие, полученный реакционным спеканием в засыпках, превосходит композицию «алмаз – карбид кремния», полученную пропиткой. По характеристикам износостойкости полученный материал превышает твердый сплав, что позволяет рекомендовать его для изготовления волок для волочения проволоки.

Использование модернизированного оборудования и разработанной технологической оснастки позволило расплывать комбинированные катоды, получать слоистые нанопокрyтия на кристаллах алмаза. Установлены режимы процессов формирования наноструктурного карбида кремния и слоистого покpытия (SiC, Si + C) на кристаллах алмаза, что позволило в процессе реакционного спекания при пропитке пористого полуфабриката (алмаз – SiC) формировать карбидокремниевую матрицу. Образование структуры, содержащей частицы алмаза и дисперсного α -SiC, а также карбидокремниевую матрицу β -SiC с переходным наноструктурным слоем позволило получить на основе алмазных порошков покpытием композит «алмаз – карбид кремния» с повышенными свойствами. Разработанная комплексная технология найдет применение при изготовлении формирующего инструмента (волок для волочения проволоки) из сверхтвердого материала различных формы и размеров с высокой износостойкостью и вязкостью разрушения, что обеспечит перспективу замены полученным материалом дефицитного вольфрамсодержащего твердого сплава.

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. Особенности получения композиционных материалов алмаз – карбид кремния – кремний при низких давлениях / С. К. Гордеев [и др.] // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 6. – С. 691–696.

3. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния / В. Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – №5 – С. 8–14.
4. Данилин, Б. С. // Итоги науки и техники. Серия Электроника. – М.: ВИНТИ, 1984. – Т. 16.
5. Данилин, Б. С. Магнетронные распылительные системы / Б. С. Данилин, В. К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
6. Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С. Г. Клопов [и др.] // Известия РАН. Серия Физическая. – 2006. Т. 70, № 8. – С. 1204–1209.
7. Данилин, Б. С. Магнетронные распылительные системы / Б. С. Данилин, В. Е. Минаев, В. К. Сырчин // Электронная промышленность. – 1976. – Вып.5 (53). – С. 42–102.
8. А. с. 1632089 СССР, МКИ С23С14/38. Устройство для получения металлических покрытий в вакууме / Б. Л. Фигурин, В. И. Рулинский, И. М. Григорович – № 4704940; Заявл. 14.06.09; Оpubл. 28.02.90, Бюл. № 8 // Открытия. Изобретения. – 1990. – № 8. – С. 198.
9. Гусев, Г. А. Тлеющий разряд в технологии ЭВП / Г. А. Гусев. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1980. – 38 с.
10. 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: республ. межведомств. сб. науч. трудов. – Мн.: Вышэйш. шк., 2002. – Вып. 26. – С. 87–91.

УДК 621.785.52

**Н. Г. КУХАРЕВА, канд. техн. наук,
Н. А. ГАЛЫНСКАЯ, канд. техн. наук (БНТУ),
Т. БАБУЛЬ, канд. техн. наук, А. НАКОНЕЧНЫ, д-р техн. наук,
Г. СЕНАТОРСКИ, д-р техн. наук (Институт механики прецизионной,
Варшава, Польша)**

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА КАРБИДИЗАЦИИ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ХОЛОДНОГО И ГОРЯЧЕГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Эксплуатационные свойства, в частности сопротивление износу, инструментальных сталей для холодного и горячего деформирования можно повысить модифицированием их поверхности. Одним из эффективных методов изменения микроструктуры и химического состава инструмента, работающего в условиях переменных нагрузок, является применение химико-термической обработки. Для