

4. Красовский, А. Я. Прочность и трещиностойкость чугунов с шаровидным графитом / А. Я. Красовский, В. В. Клайда. – Киев: Наукова думка, 1989. – 136 с.

5. Балакин, В. А. Сравнительный анализ тормозов трактора «Беларус-1222» / В. А. Балакин, В. П. Сергиенко, В. П. Чаус // Трение и износ. – 2006. – № 6. – С. 643–648.

6. Губкин, С. И. Пластическая деформация металлов: в 3 т. / С. И. Губкин. – М.: Металлургиздат, 1960. – Т. 2. – 416 с.

7. Сулима, А. М. Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин / А. М. Сулима, В. А. Шулов, Ю. Д. Ягодкин. – М.: Машиностроение, 1988. – С. 240.

8. Райнке, Ф. Х. Структура и свойства чугуна после отбеливания поверхностным переплавом / Ф. Х. Райнке // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1989. – № 5.

9. Лазерная и электроннолучевая обработка материалов // Н. Н. Рыкалин [и др.]. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.

10. Григорьянц, А. Г. Лазерная техника и технология / А. Г. Григорьянц, А. Н. Сафонов; под ред. А. Г. Григорьянца. – М.: Высш. шк., 1988. – С. 92–96.

11. Кобяков, О. С. Технологические особенности лазерного термоупрочнения внутренних плоских поверхностей деталей машин лучом лазера / О. С. Кобяков,

Н. В. Спиридонов, А. М. Каленик // Теория и практика машиностроения. – Минск: УП «Технопринт», 2005. – № 2. – С. 10–13.

12. Крапошин, В. С. Влияние лазерного нагрева на количество остаточного аустенита в сталях и чугунах / В. С. Крапошин, К. П. Шахлевич, М. Г. Вяземский // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1989. – № 10. – С. 21–23.

13. Андриахин, В. М. Расчет поверхностной закалки железоуглеродистых сплавов с помощью технологических CO<sub>2</sub>-лазеров непрерывного действия / В. М. Андриахин, В. С. Майоров, В. П. Якунин // Поверхность. Физика. Химия. Механика. – 1982. – № 6.

14. Корнеев, В. В. О некоторых зависимостях термообработки лазером / В. В. Корнеев, Ф. К. Косырев, С. Ф. Морящев // Физика и химия обработки материалов. – 1980. – № 36. – С. 32–33.

15. Оптимизация режимов лазерного термоупрочнения железоуглеродистых сплавов на примере закалки высокопрочного чугуна ВЧ-50 / Н. В. Спиридонов [и др.] // Теория и практика машиностроения. – Минск: УП «Технопринт», 2004. – № 2. – С. 59–63.

Поступила 21.11.2007

УДК 621.793

## ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА АЛМАЗНЫХ ПОРОШКАХ В ПЛАНАРНОМ МАГНЕТРОНЕ

*Докт. техн. наук, проф. КОВАЛЕВСКИЙ В. Н., ФОМИХИНА И. В.,  
КОВАЛЕВСКАЯ А. В., ГРИГОРЬЕВ С. В., ЖУК А. Е.*

*Белорусский национальный технический университет*

Получение композита пропиткой кристаллов алмаза жидким кремнием обеспечивает создание сверхтвердого материала с высокими свойствами [1, 2]. Однако его использование для изготовления формующего инструмента невозможно из-за недостаточной вязкости разрушения. Предлагается решение проблемы путем создания наноструктурной переходной зоны между компонентами композита. С этой целью осуществляли покрытие алмазных частиц с послойным его наноструктурированием путем магнетронного распыления катодов кремний – графит, алюминий и чередованием процессов нанесения слоев с обработкой их плазмой

тлеющего разряда [3]. Использование комбинированной технологии, сочетающей нанесение тонкопленочных слоистых покрытий на частицы алмаза и формирование из них пористого полуфабриката с пропиткой жидким кремнием, приводит к образованию структуры композита «алмаз – карбид кремния» с наноструктурным слоем в зоне перехода алмаза в SiC, что обеспечивает условия повышения вязкости разрушения материала. Отсутствие достаточного количества экспериментальных данных по распылению комбинированных катодов и условий послойного формирования наноструктуры в покрытии и его роли в структурообразовании

композита вызвало необходимость изучения этих процессов.

**Оценка технологических параметров процессов распыления и конденсации покрытий.** Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне с постоянным магнитом представлен в [4]. Показано, что для МРС характер движения частиц в плазме меняется в зависимости от отношения напряженности электрического поля разряда к давлению аргона и определяется соотношением  $E/p \geq 10^5 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{Па}^{-1}$ . Рекомендованы значения напряжения  $U_p = 400\text{--}500 \text{ В}$ , давления  $p = (0,2\text{--}0,8) \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ , магнитной индукции  $B = 0,03\text{--}0,07 \text{ Тл}$ . Средняя длина пробега электрона  $\lambda_e = 2 \cdot 10^{-1} \text{ м}$ , величина параметра Холла  $\beta = \omega_e \tau_e = 850 \gg 1$ . При индукции выше  $0,1 \text{ Тл}$  напряжение повышается до  $800 \text{ В}$ , наблюдаются перегрев катода, рост магнитного сопротивления. Расстояние между поверхностями распыления и конденсации определяется условием [5]

$$p_0 L_{\text{нап}} \leq \lambda_a, \quad (1)$$

где  $p_0$  – рабочее давление;  $L_{\text{нап}}$  – расстояние между поверхностями распыления и конденсации;  $\lambda_a$  – средняя длина пробега распыленных атомов при единичном давлении газа.

Стабильное образование тонкопленочного покрытия возможно при  $L_{\text{нап}} \geq 50 \text{ мм}$ .

Замена постоянных магнитов на электромагнитную систему позволяет осуществлять зажигание при низких напряжениях 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.

Отключение катушки индуктивности переводит магнетрон в источник тлеющего разряда, что позволяет осуществлять предварительную очистку и активацию поверхности частиц алмазного порошка, а также окончательную обработку покрытия плазмой тлеющего разряда [6]. Величина магнитной индукции  $B$  (Тл) определяется ускоряющим напряжением  $U$  (В) при условии невозможности попадания на анод электронов [7]

$$B > 33,7 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{U}}{b}, \quad (2)$$

где  $b$  – расстояние между анодом и катодом, мм.

Число ампер-витков индукционной катушки определяется по формуле

$$In \geq 2,68 \frac{\sqrt{U}}{b}. \quad (3)$$

Экспериментальное измерение индукции магнитной системы проводили с помощью датчика Холла. Линейно изменяемое магнитное поле позволяет оптимизировать параметры плазмы тлеющего разряда, увеличить количество газа за счет повышения степени ионизации и избежать неэффективного режима работы (рис. 1). Расширение диапазона рабочих давлений возможно путем управления величиной индукции магнитного поля.

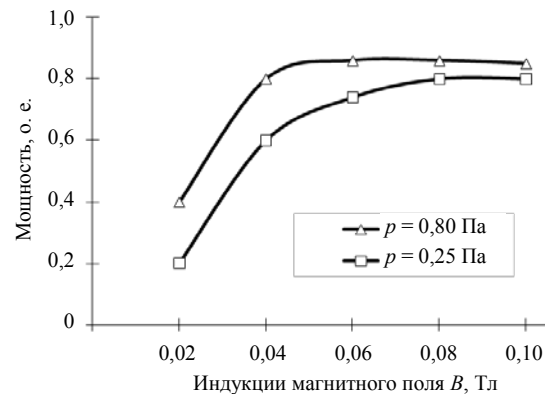


Рис. 1. Зависимость мощности разряда от давления аргона и индукции магнитного поля

Токовое насыщение при больших напряжениях приводит к перегрузке, а зависимость магнитной индукции носит нелинейный характер. Технологически выгодны линейные зависимости тока и магнитной индукции. Оптимальные значения индукции магнитного поля при давлении газа  $0,5\text{--}0,7 \text{ Па}$  находятся в пределах  $40\text{--}50 \text{ мТл}$ . МРС имеет высокий коэффициент усвоения теплоты. Распыляемый катод нагревается до температуры  $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{С}$ . Перегрев катода несет опасность появления в потоке капельной фазы. Индукционная катушка потребляет мощность до  $100 \text{ Вт}$ , что незначительно увеличивает тепловую нагрузку на магнетрон. Отсутствие термостатирования магнит-

ной системы нарушает тепловое равновесие, снижает магнитную индукцию.

**Раздельный синтез карбидокремниевых покрытий.** Слоистые покрытия на алмазных микропорошках отличаются толщиной, фазовым и химическим составом, имеют слои различного функционального назначения. Так, слои SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> служат для защиты от окисления и графитации алмаза, слой Si + C обеспечивает формирование переходной зоны алмаза, покрытого SiC, с карбидокремниевой матрицей, а слой пиролитического углерода в контакте с жидким кремнием образует матрицу β-SiC. Вид обработки поверхности алмаза и покрытий на этапах технологии определялся конструкцией и составом катодов, режимами распыления. Схема этапов получения слоистых нанопокрывтий на алмазных микропорошках представлена на рис. 2.

Режимы обработки поверхности порошков алмаза плазмой тлеющего разряда, распыления

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 $\tau$ , с	Состав, структура покрытия
ACM7/5 ACM14/10	Тл. разряд	1300	0,01	8,0	90	(Si+C) <sub>аморф</sub> SiC <sub>аморф</sub> Si+C
	Покрытие	650	0,90	0,4	120	
	Тл. разряд	1200	0,01	6,0	120	
	Покрытие	700	0,80	0,6	9000	
Al	Покрытие	450	0,80	0,8	90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (на воздухе)

комбинированных катодов (кремний + графит), алюминиевого катода и нанесение (конденсация) нанопокрывтий на алмазные порошки, а также их термообработка и формирование слоистого нанопокрывтия приведены в табл. 1.

Получение слоистых покрытий требует предварительной обработки поверхности кристаллов алмаза для очистки ее от гидратной влаги и адсорбированных газов.

Исходный состав нанопокрывтия на кристаллах алмаза представляет собой смесь атомов или кластеров кремния и углерода (рис. 3).

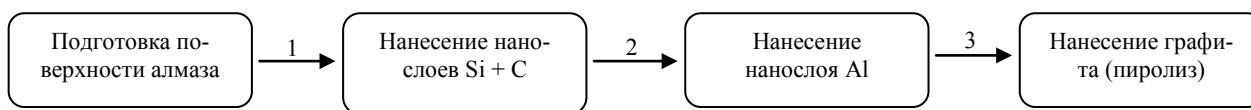


Рис. 2. Схема этапов получения слоистых нанопокрывтий на алмазных микропорошках

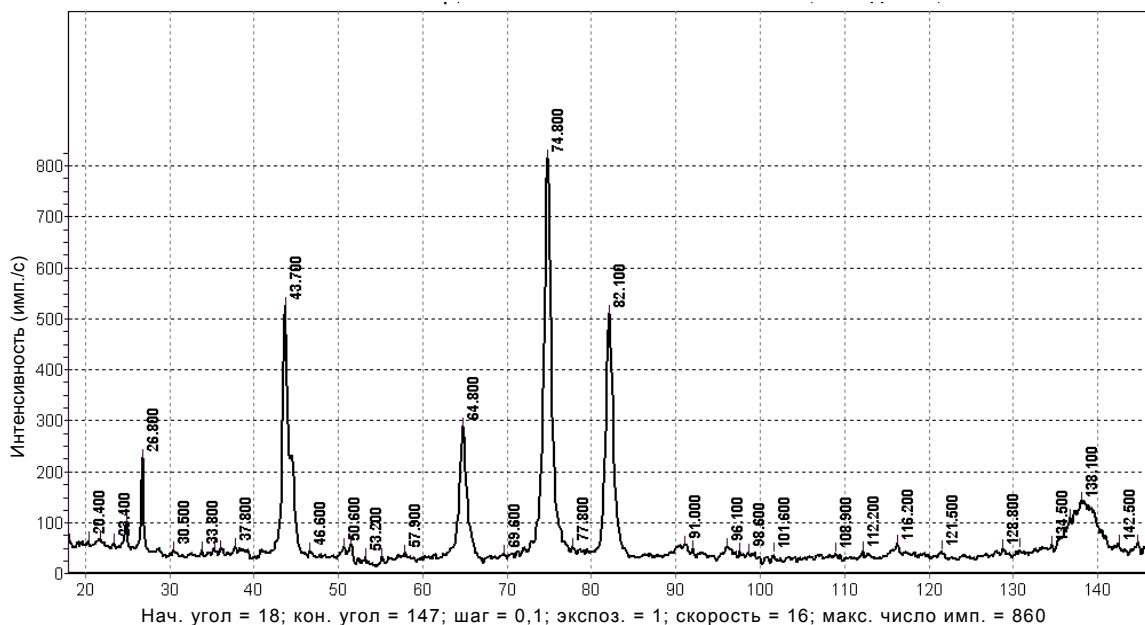


Рис. 3. Рентгенограмма образца из ACM 14/10 с (Si + C)-покрытием

Высокая теплопроводность алмаза (свыше 800 Вт·м·К) и малая толщина покрытия (до 20 нм) формируют аморфную структуру покрытия Si + C. Образование химического соединения  $\alpha$ -SiC идет при обработке покрытия плазмой тлеющего разряда. При толщинах покрытия 100–300 нм энергии, подводимой плазмой тлеющего разряда, недостаточно для протекания эндотермической реакции  $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ . Дилатометрические исследования показали, что в порошках с покрытием Si + C химическое взаимодействие углерода и кремния в вакууме протекает в интервале температур 650–850 °С (рис. 4).

Рентгенограмма образца из порошка АСМ 14/10 с покрытием SiC, образованным из кремния и углерода при нагреве в дилатометре, представлена на рис. 5.

При одновременном распылении Si + C и атомов Al реакция образования SiC активируется и протекает в интервале температур 560–780 °С.

**Строение и свойства нанопокровтий порошков алмаза.** Строение и фазовый состав нанопокровтия, полученного магнетронным распылением, на кристаллах алмаза марки АСМ 14/10 в исходном состоянии приведены на рис. 6.

Присутствие на поверхности частиц алмаза нанослоя SiC аморфного строения, что подтверждает размытость картины микродифракций, позволяет улучшить свойства макрообъектов (порошковых частиц) за счет высоких свойств материала нанопокровтия. Покрытие  $\alpha$ -SiC, образованному за счет химического взаимодействия активных атомов кремния и углерода, отводится роль защиты алмаза от графитации, так как сформированная оболочка сдерживает перестроение кубической решетки алмаза в гексагональную графита. Затем наносится слой смеси кремния и углерода толщиной 160–300 нм. Внешний вид кристаллов алмаза с покрытием приведен на рис. 7.

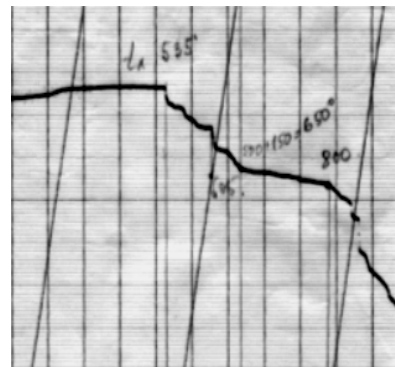


Рис. 4. Дилатогрaмма спекания SiC в наноструктурных покрытиях

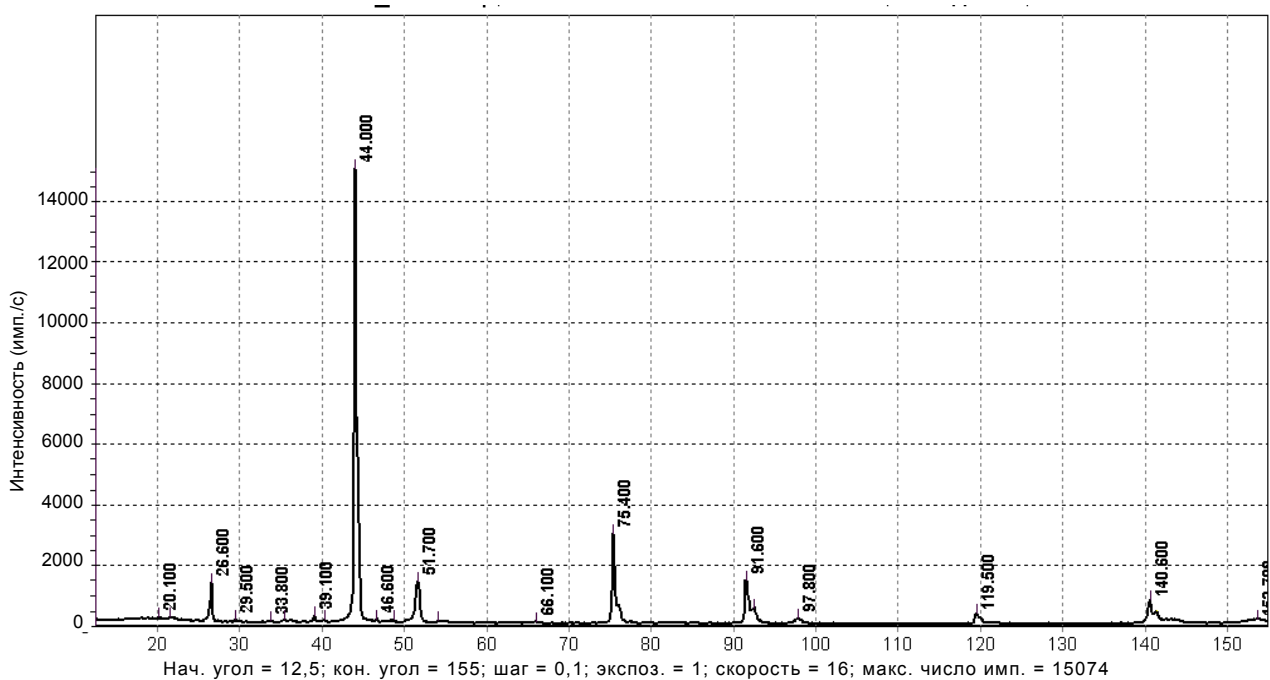


Рис. 5. Рентгенограмма образца из порошка АСМ 14/10 с покрытием SiC

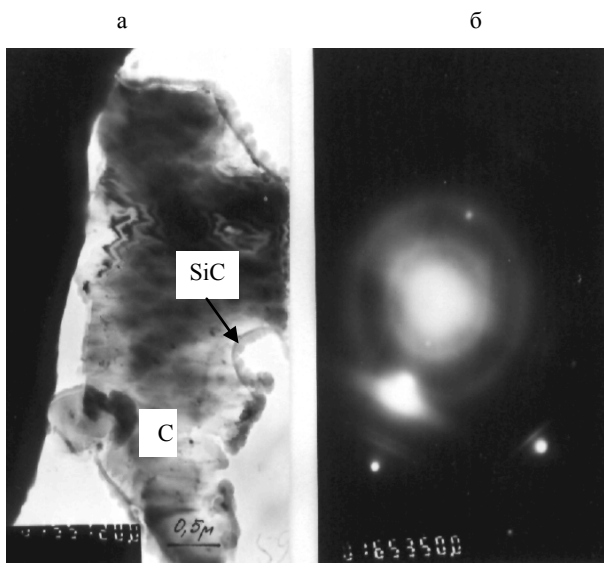


Рис. 6. а – тонкая структура; б – микроэлектроннограмма алмаза АСМ 14/10 с нанопокрывтием толщиной 20 нм

Тонкая структура зоны соединения частиц порошка алмаза АСМ 14/10 с покрытием представлена на рис. 8. Для оценки качества соеди-

нения покрытия с частицами алмаза проводили разрушение частиц на прессе под давлением 10 МПа.

Сложная конфигурация частиц приводит к неравномерному распределению напряжений и деформаций покрытия, что ведет к отслоению покрытия на отдельных участках. В тонкой структуре зоны соединения «алмаз – покрытие» наблюдаются дисперсные и более крупные частицы графита в кремниевой матрице (рис. 8б). Покрытие алюминием позволяет за счет образования  $Al_2O_3$  на поверхности частиц обеспечить хранение и транспортировку порошков алмаза с покрытием. Тонкая структура покрытия SiC с поверхностным слоем алюминия (силумина АК 9) толщиной 10–20 нм представлена на рис. 8в. Наружный слой слоистого покрытия из пиролитического углерода наносили пиролизом.

Он выполняет функцию взаимодействия углерода с жидким кремнием с образованием карбидокремниевой матрицы (рис. 7в).

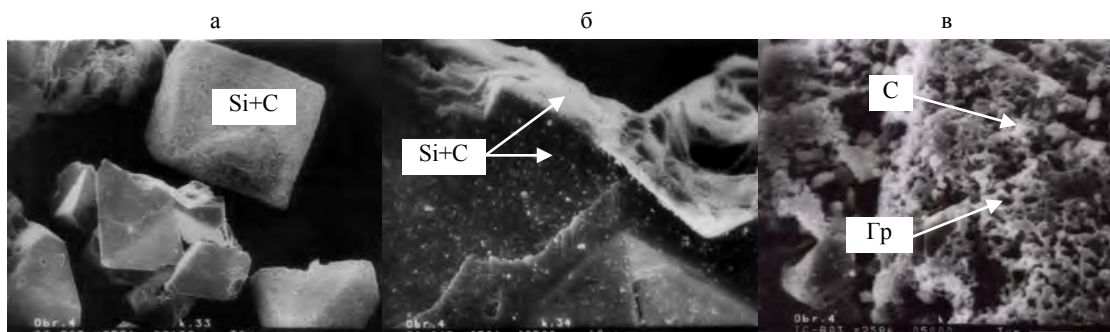


Рис. 7. а – порошки АСМ 14/10 с покрытием Si + C; б – состояние поверхности покрытия Si + C; в – покрытие пиролитическим углеродом (в),  $\times 30000$

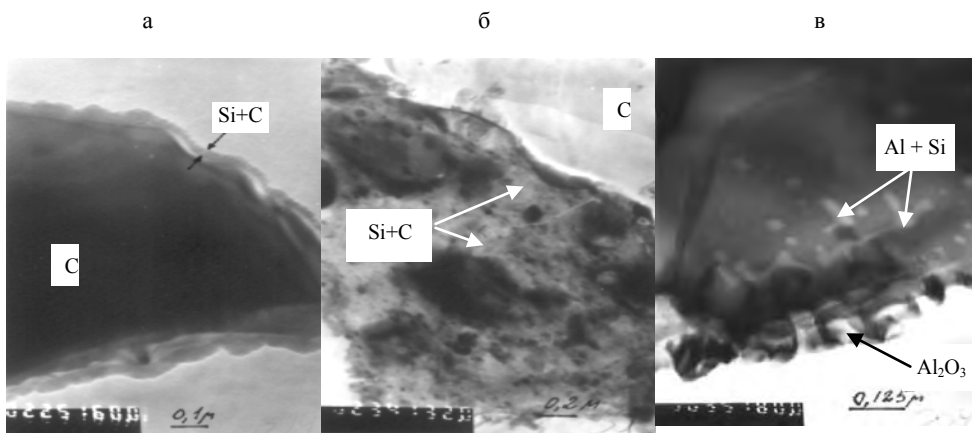
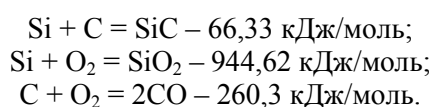


Рис. 8. Тонкая структура алмазного порошка АСМ 14/10: а – АСМ 14/10 с покрытием кремнием и углеродом,  $\times 30000$ ; б – структура покрытия,  $\times 100000$ ; в – структура покрытия с Al,  $\times 100000$

Оценка термостабильности алмаза с покрытием проводилась с помощью TG-DTA-измерений нагревом до 1000 °С в течение одного-трех часов на воздухе с определением относительного изменения массы порошка. В процессе окисления при нагреве протекают реакции, активность которых была рассчитана для температуры 800 °С:



Анализ термодинамических показателей реакций при нагреве алмаза с покрытием Si + C показал, что наиболее активно протекают реакции окисления кремния. Образование карбида кремния требует подвода дополнительной энергии. Для повышения сопротивления окислению покрытия из кремния и углерода наносили дополнительно слой алюминия. Формирование SiC в покрытии в вакууме повышает сопротивление алмазных частиц окислению на воздухе при нагреве до температуры 1000 °С. При 1000 °С и выдержке 1 ч алмазный порошок с покрытием превращается в графит и выгорает. Для порошков со слоистым (Si + C) + Al окисление наблюдается при температуре 800 °С и выдержке 3 ч. Превращение частиц алмаза со слоистым покрытием в графит при нагреве до 1000 °С не наблюдается, чему препятствует образование  $\alpha$ -SiC на поверхности кристалла алмаза.

**Строение и свойства композита «алмаз – карбид кремния».** Исследования структуры композита «алмаз – карбид кремния», полученного по технологии реакционного спекания в засыпке, показало, что при температуре 1500 °С формируется каркас карбида кремния, проникающий в каркас алмазных кристаллов.

Жесткий каркас и наличие оболочки из SiC препятствуют процессу графитации алмаза.

Фрактограммы поверхности разрушения образца из композиций «алмаз АСМ 7/5 – карбид кремния» и «алмаз АСМ 14/10 – карбид кремния», полученных реакционным спеканием, представлены на рис. 9, 10.

Значительное различие в коэффициентах термического расширения между алмазом ( $\alpha = 3,1 \cdot 10^{-6} / \text{К}$ ) и карбидом кремния SiC ( $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-6} / \text{К}$ ) 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.

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<sup>3/2</sup>. Микротвердость композиции, полученной на основе кристаллов алмаза АСМ 7/5, лежит в пределах 3600–7500 кгс/мм<sup>2</sup> (среднее значение 5099 кгс/мм<sup>2</sup>); для кристаллов алмаза АСМ14/10 – в интервале 4950–6130 кгс/мм<sup>2</sup> (среднее значение 5313 кгс/мм<sup>2</sup>). Меньший разброс значений микротвердости для КМ на основе кристаллов алмаза АСМ 14/10 связан с более высокими технологическими свойствами этой фракции алмазов. Прочность композиции на основе алмазов АСМ 7/5 составила 610 МПа, а на основе АСМ 14/10 – 750 МПа. По характеристикам вязкости разрушения и прочности материал, полученный реакционным спеканием в засыпках, превосходит композицию «алмаз – карбид кремния», полученную пропиткой.

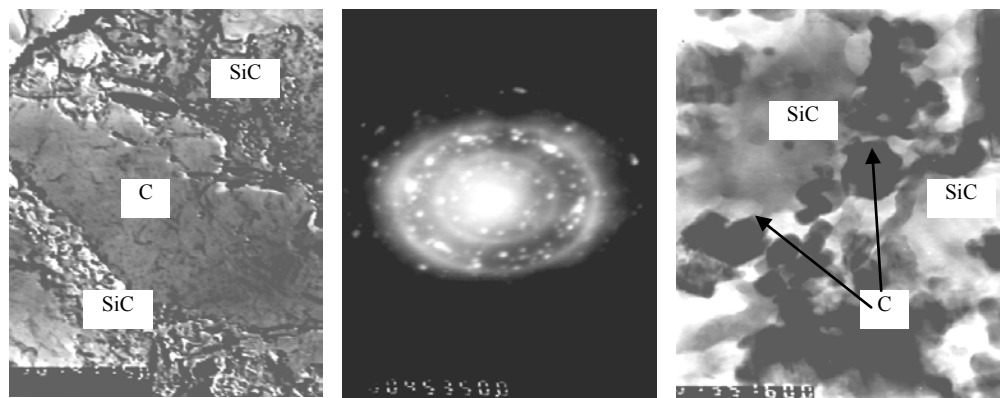


Рис. 9. Фрактограммы поверхности и микродифракционная картина композиции «алмаз АСМ 7/5 – карбид кремния» с покрытием компонентов после реакционного спекания

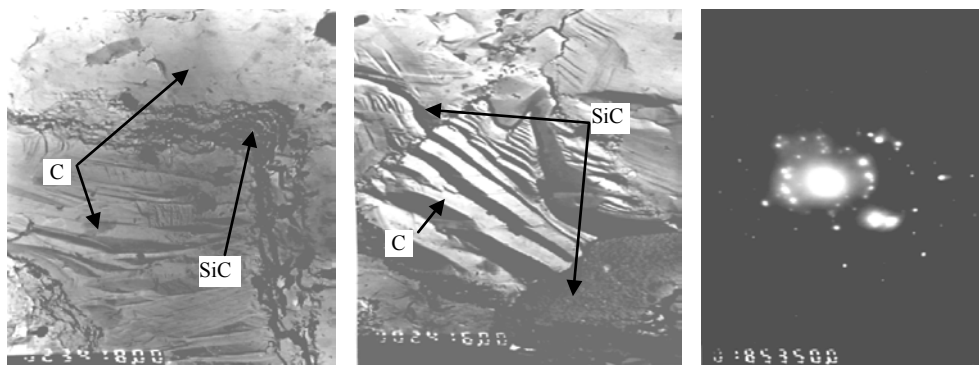


Рис. 10. Фрактограммы поверхности и микродифракционная картина композиции «алмаз ACM 14/10 – карбид кремния» с покрытием компонентов после реакционного спекания

### ВЫВОДЫ

Экспериментальные исследования распыления комбинированных катодов (кремний – графит) позволили установить влияние технологических параметров процесса распыления и конденсации покрытия на структурообразование и свойства нанопокровов на микропорошки алмаза. Показано, что формирование покрытий (до 20 нм) идет через аморфную фазу смеси компонентов (Si + C), обработка которой плазмой тлеющего разряда приводит к образованию  $\alpha$ -SiC. Покрытие толщиной 100–300 нм в виде смеси атомов или кластеров Si + C могут образовывать соединение SiC при нагреве их до температур 650–850 °С, что подтверждено дилатометрическими исследованиями. Поэтому формирование композита «алмаз – карбид кремния» из порошков со слоистым покрытием SiC и (Si + C) позволяет сформировать карбидокремниевую матрицу при пропитке жидким кремнием и реакционном спекании (температура 1500 °С), в которой в зоне контакта алмаза и карбида кремния формируется переходный наноструктурный слой. Установлено, что использование комбинированной технологии, сочетающей процессы вакуумного нанесения нанопокровов на порошки алмаза и пропитку пористых полуфабрикатов из таких порошков, позволяет исключить потери алмаза на графитацию и получить структуру композита с высо-

кими показателями износостойкости и вязкости разрушения ( $K_{IC}$  в пределах 10–12 н/м<sup>3/2</sup>). Полученный сверхтвердый композит позволит осуществить замену вольфрамсодержащих твердых сплавов при изготовлении волок для волочения кордовой проволоки.

### 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. Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С. Г. Клопов [и др.] // Изв. РАН. Серия Физическая. – 2006. – Т. 70, № 8. – С. 1204–1209.
5. Устройство для получения металлических покрытий в вакууме: а. с. 1632089 СССР, МКИ C23C14/38 / Б. Л. Фигурин, В. И. Рулинский, И. М. Григорович. – № 4704940; заявл. 14.06.09; опубл. 28.02.90 // Открытия. Изобретения. – 1990. – № 8. – 198 с.
6. Плешивцев, Н. В. Катодное распыление / Н. В. Плешивцев. – М.: Атомиздат, 1968. – 343 с.
7. Гусев, Г. А. Тлеющий разряд в технологии ЭВП / Г. А. Гусев. – М.: ЦНИИЭлектроники, 1980. – 38 с.

Поступила 22.02.2008