



*Investigations of morphology of surface deterioration of sintered powders with covering are reflected. It is shown that formation of structure and characteristics of composite material is determined considerably by state of the surface and structure of particles covering.*

*В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ, А. Е. ЖУК, С. В. ГРИГОРЬЕВ, А. В. РУЛЬКЕВИЧ, БНТУ, И. В. ФОМИХИНА, ГНУ «Институт порошковой металлургии»*

УДК 621.793

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ОЦЕНКИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционные материалы с матрицей из порошков группы железа (Fe, Ni, Co и их сплавы) и упрочняющими частицами из дисперсных синтетических алмазов и карбидов относятся к дисперсно-упрочненным материалам, работающим при повышенных температурах. Нанесение слоя карбидов или силицидов (например, SiC и MoSi<sub>2</sub>) на частицы алмаза предотвращает графитацию его поверхности и делает возможным получение композиционного материала пропиткой пористого алмазного каркаса жидким кремнием [1]. Послойное нанесение графита и карбидообразующего элемента формирует покрытие из карбидов на поверхности порошковых частиц после термомеханической или термохимической обработки. Порошковые частицы с нанесенным конденсатом из смеси графита и карбидообразующего элемента уплотняются за счет термического расширения при нагреве в форме с низким коэффициентом термического расширения, взаимодействуют с образованием карбидов, создавая каркасную или агрегатную структуру композиционного материала. Для получения изделий из полученного материала используют комбинированные технологии, в которых нанесение покрытий магнетронным методом на порошковые частицы и их обработка сочетаются с известными жидко- и твердофазными технологиями порошковой металлургии [2]. Образование слоистых многофункциональных покрытий протекает с участием как диффузионных процессов, при которых SiC образуется за счет диффузии через тонкую пластину SiC, так и термомеханических процессов миграции атомов углерода под действием каскада ионов и атомов аргона, соударение которых может приводить к образованию в тонких слоях поверхностных волн. Формование частиц и ре-

акционное спекание их в вакууме производят в условиях подпрессовки с последующей обработкой давлением и окончательным спеканием композиционного материала. Представленные результаты исследований посвящены вопросам технологии получения на поверхности частиц тонкопленочного покрытия, морфология поверхности которого формируется из конденсата при химическом взаимодействии компонентов. Изучение морфологии поверхности разрушения порошковых частиц с покрытием толщиной более 100 нм позволит проектировать строение и свойства материала на ранних этапах изготовления, когда в конденсате присутствуют непрореагировавшие компоненты (существуют связи Si – Si, C – C, Si – C), которые находятся в аморфном состоянии. Инженерия поверхности – наиболее интересный технологический процесс при термохимическом (по принципам СВС технологии) или термомеханическом (воздействие плазмы тлеющего разряда) взаимодействии поверхностей, представляющих группы атомов (кластеров), капельную фазу или твердые частицы графита и карбидообразующих элементов. Процесс нанесения покрытий магнетронным распылением моно- или комбинированных катодов протекает в три этапа:

- распыление (эрозия) приводит к выбиванию атомов из первых нескольких атомных слоев поверхности моно- или комбинированных катодов за счет бомбардировки ускоренными ионами рабочего газа, формируя эмиссионный поток;
- транспортировка вещества через локализованную плазму повышенной плотности переводит его в метастабильное состояние под влиянием теплового, фотонного и электрического воздействия, оставаясь электрически нейтральным;

Таблица 1. Режимы распыления моно- и комбинированных катодов

Катод	$I_p$ , А	$U_B$ , кВ	$I_k$ , А	$P$ , Па	$B$ , мТл	Диаметр максимальной эрозии, мм	Рабочий диаметр катода, мм
C	0,6	0,6	0,7	0,35	35,5	80	110
Si	0,6	0,6	1,0	0,30	74,5	73	110
Ti	0,4	0,6	0,7	0,30	75,2	78	110
W + C	0,5	0,7	1,0	0,50	77,7	79	110/78
(Si+C)Al	0,6	0,5	1,0	0,25	78,0	73	110/72

• осаждение конденсата на поверхность перемешиваемых порошковых частиц в низкоэнергетических условиях при низких температурах в зоне фарадеевского пространства на расстоянии от катода  $\geq 150$  мм, обеспечивающее формирование аморфнокристаллической структуры покрытия.

**Методика проведения исследований.** Тонкопленочные покрытия получали магнетронным распылением моно- и комбинированных катодов. Материалом монокатодов являлись высокоплотный графит и титан, комбинированных катодов – (Si+C) Al и W + C. В комбинированных катодах активная эрозионная зона располагалась большей частью на поверхности кремния и вольфрама. В качестве материала основы выбраны алмазные порошки марок АСМ 14/10 и 7/5, порошки FeSi и X18Н10.

Дилатометрические испытания проводили на дилатометре «Netzsch 402 Е» со скоростью нагрева 5 град/мин. Морфологию поверхности порошков оценивали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira». Химический состав покрытий определяли с использованием атомно-силового микроскопа и микроспектрального анализа. Фазовый состав порошков с покрытиями определяли на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0. Для распыления использовали магнетронную систему, в которой постоянные магниты заменены на индукционные катушки, что позволило расширить номенклатуру распыляемых материалов от металлов до полупроводников и графита. Катушка индуктивности используется и для управления процессом распыления. Режимы распыления и геометрические параметры катодов приведены в табл. 1.

При отключении индукционной катушки магнетрон служит источником тлеющего разряда. Одновременное распыление Si + C позволяет получать конденсат из смеси (Si + C) с аморфной структурой при толщине покрытия до 20 нм и аморфнокристаллической при больших толщинах.

**Результаты исследований.** Равномерность нанесения покрытия определяется формой частицы и зависит от попадания частицы в зону эмиссионного потока, что является случайной величиной

и подчиняется нормальному закону Гаусса с дисперсией, которая уменьшается с ростом толщины покрытия. Покрытия SiC на частицы алмаза наносили большой толщины для создания переходного слоя, обеспечивающего работоспособность матрицы, а на порошках группы Fe они выполняли роль дисперсной упрочняющей фазы, полученной реакционным спеканием конденсата.

Известная схема распределения структурных зон в напыленных покрытиях больших толщин приведена на рис. 1 [3].

В зоне до температуры  $T_1$  ( $\approx 0,3T_{пл}$ ) образуются столбчатые с куполообразной поверхностью кристаллы, вторая зона  $T_2$  ( $\approx 0,45 - 0,5T_{пл}$ ) соответствует столбчатым кристаллам, в третьей зоне  $T_3 > 0,5T_{пл}$  формируется равноосная структура, где прошел процесс объемной рекристаллизации.

Для магнетронного распыления характерны тонкопленочные (20–100 нм) покрытия, в которых на поверхности частиц алмаза образуется аморфная или аморфнокристаллическая структура. Внешний вид алмаза АСМ 14/10, морфология поверхности и структуры покрытий приведены на рис. 2. Анализ морфологии поверхности покрытий показывает, что тонкие покрытия повторяют поверхность частицы (рис. 2, а). В покрытиях с аморфной структурой на частицах АСМ 7/5 присутствуют непокрытые участки поверхности (рис. 2, б). Для частиц АСМ14/10 длительность распыления комбинированных катодов (2–3 ч) позволяет получить структуру конденсата из Si – сплошной слой и гра-

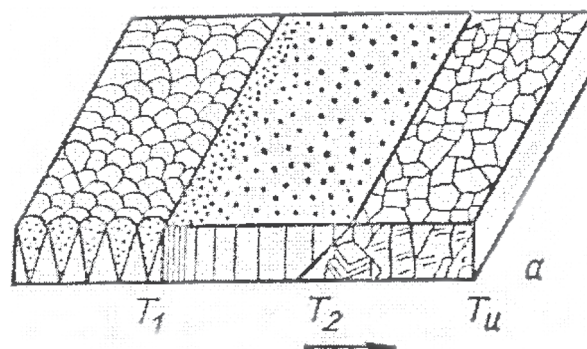


Рис. 1. Схема распределения структурных зон в покрытиях

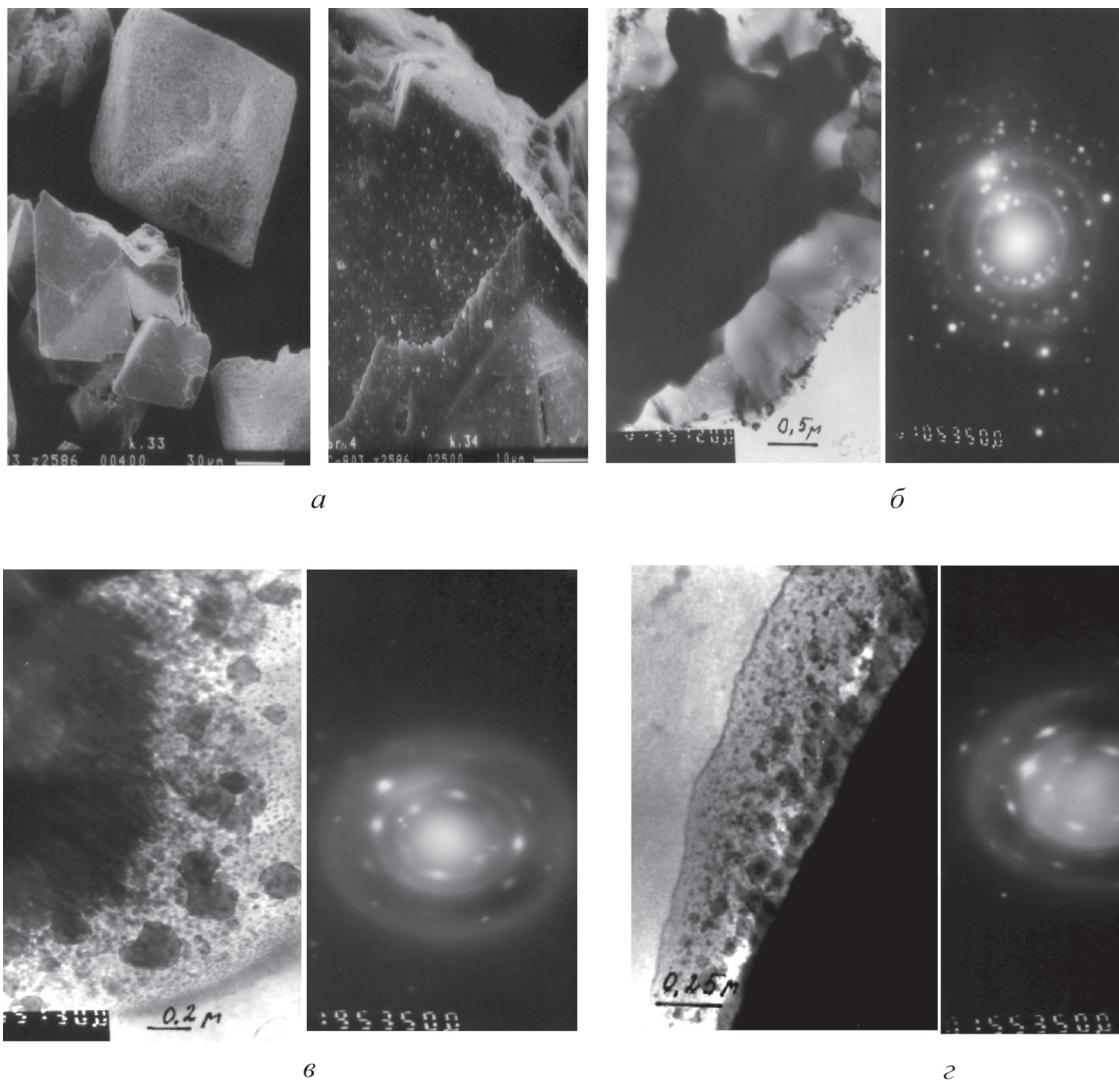


Рис. 2. Морфология поверхности частиц ACM 14/10 (а) и покрытия SiC с аморфной структурой на ACM 7/5 (б), структура покрытия (Si + C) частиц ACM 7/5 (в) и ACM 14/10 (г), картины их микродифракций

фит в виде включений различной дисперсности (рис. 2, в, г).

При распылении графитового катода в течение 2–4–6 ч на частицах Co формируется покрытие толщиной свыше 100 нм. Нагрев частиц Co с графитовым покрытием в dilatометре сопровождается термическим расширением частиц, что приводит к созданию в покрытии условий ползучести (рис. 3) под действием значительных по величине окружных напряжений  $\sigma_n = pR/B$ , где  $R, B$  – радиус и толщина покрытия, давление  $p = k\alpha T\pi R\sigma_{пл}$ . При  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  окружное напряжение  $\sigma_n = 96\text{ МПа}$ , а при  $T = 1350\text{ }^\circ\text{C}$   $\sigma_n = 129\text{ МПа}$ . Для графита физические характеристики имеют значения  $\alpha(C) = 0,6 \cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}$ , энергия активации ползучести  $W_{ак} = 420\text{ кДж/моль} \approx$  к энергии связи C – C при растяжении  $360\text{ кДж/моль}$  [4].

Ползучесть углеродных материалов при ТМО отмечена в работе [5]. Исследование морфологии поверхности графита в зоне контакта при спека-

нии в dilatометре в условиях упругой подпрессовки (рис. 4) показало, что механизм ползучести графита, включающий разрыв периферийных связей C – C и скольжение кристаллитов относительно-

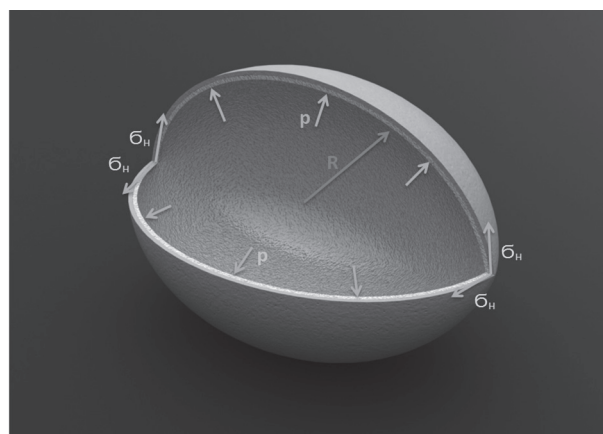


Рис. 3. Схема создания условий ползучести в слое графита, нанесенном на частицу порошка Co после нагрева в dilatометре (частица не показана)

но друг друга с восстановлением этих связей в новом положении, может приводить к рекристаллизации графита с повышением плотности. Распыление графитового катода (4 ч) формирует столбчатые с куполообразной поверхностью кристаллы, что соответствует зоне с  $T_1$  ( $0,3T_{пл}$ ), приведенной на рис. 1.

При длительном процессе распыления катода (>30 мин) происходит повышение температуры

в зоне максимальной эрозии. Распыление нагретого графита приводит к повышению диффузионной активности С (энергия связи 418–459 кДж/моль), формируя включения карбидов в покрытии. На рис. 4 приведены результаты, характерные для порошков с карбидным покрытием, полученным в условиях раздельного синтеза после спекания в дилатометре в интервале температур 850–1000 °С.

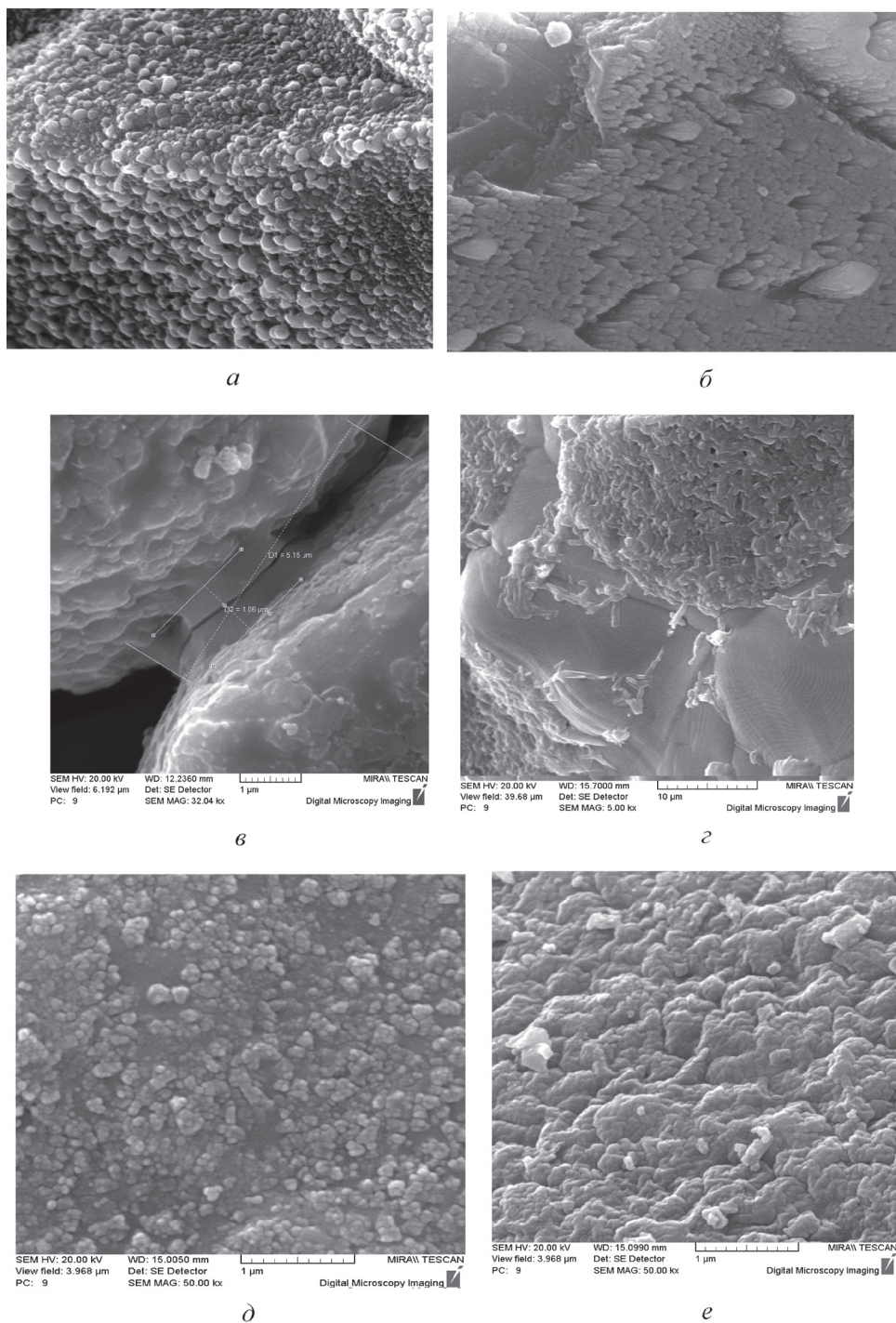


Рис. 4. Морфология поверхности порошков ACM 14/10 с покрытием SiC (Co – Ni – W – Cr) (а) и углеродом (б), силицида железа с углеродным (в) и частиц X18H10 с углеродным покрытием (г), с комбинированным кремниво-углеродным покрытием (д) и слоистым кремнием и углеродом после нагрева в дилатометре до температуры 1000 °С. а, в, д –  $\times 30000$ ; б, г, е –  $\times 70000$

Исследованы морфология поверхности, элементный и фазовый состав, а также структура покрытий на алмазные частицы и частицы FeSi и X18H10. Морфология поверхности карбидного покрытия частиц порошка АСМ 14/10 после реакционного спекания в dilatометре при 850°C приведена на рис. 4, а, а столбчатая структура покрытия углеродом при длительном (4 ч) распылении графитового катода – на рис. 4, б. Морфология поверхности порошка силицида железа с углеродным покрытием после нагрева в dilatометре до температуры 1000 °С приведена на рис. 4, в, г. Структура покрытия зависит от технологических режимов и температуры катода, которые определяют плотность образующегося потока и энергию частиц. К консолидирующим структуру нанопокровения факторам относятся скорость осаждения конденсата на движущую частицу, размеры, морфология поверхности обрабатываемых частиц и вид обработки поверхности на заключительном этапе. Композиционный материал алмаз SiC, полученный на основе порошков с нанопокровением, показан на рис. 5.

В структуре присутствуют прослойки SiC между кристаллами алмаза. Аморфная и аморфнокристаллическая структура прослойки обеспечивают повышение вязкости разрушения до  $K_{IC} = 10-12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-0,5}$ , материал обладает высокими модулем упругости в пределах 580–720 ГПа, прочностью 550–750 МПа, твердостью по Кнуппу 50–55 ГПа, теплопроводностью свыше 500 Вт/(м·К).

**Обсуждение результатов исследований.** Полученные результаты исследований позволили установить следующие закономерности:

- при распылении графита и Si осаждение конденсата на кристаллах алмаза протекает в условиях раздельного синтеза, при котором покрытие – кон-

денсат (толщиной до 20 нм) приобретает аморфную, а при толщине свыше 100 нм – аморфнокристаллическую структуру, образование карбидов в покрытии идет в условиях термохимического процесса при низкой температуре (850 °С), способствует образованию переходного слоя и повышает вязкость разрушения композиционного материала;

- при длительном распылении графита (до 4 ч) структура покрытия на частицах алмаза в результате нагрева катода до 600 °С представляет собой столбчатые ориентированные, а на частицах железа – столбчатые разориентированные кристаллы;

- одновременное осаждение графита и кремния формирует покрытие с включениями графита различной дисперсности, морфология поверхности и структура покрытия имеют стремление сформировать при термомеханической обработке композиционный материал с агрегатной структурой;

- послойное осаждение графита и кремния формирует конденсат, реакционное спекание в котором формирует композиционный материал с каркасной структурой;

- при распылении графита и нескольких карбидообразующих элементов – кремния, вольфрама, титана и кобальта формируется покрытие из сферических карбидных частиц сложного состава;

- установлено, что очаги разрушения (мостики отрыва) находятся на поверхности мелких частиц;

- выявлено, что формование конфигурации деталей пластической деформацией из порошков-композитивов следует проводить на ранних этапах технологии, что допускает образование структуры композиционного материала с пористостью до 7%, которая устраняется последующей обработкой давлением и окончательным спеканием.

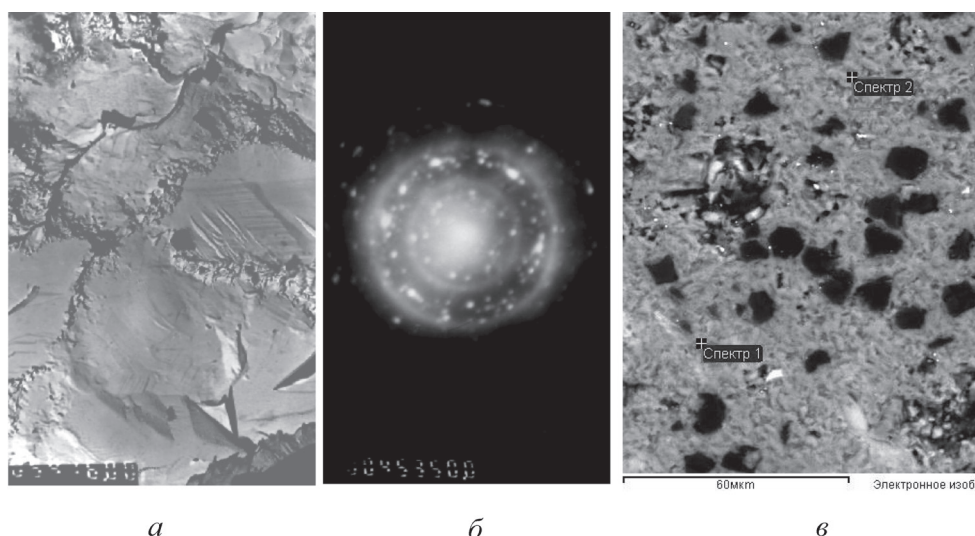


Рис. 5. Структура (реплика) (а) и картины микродифракций (б) и поэлементного анализа (в) композиционного материала, полученного из порошка АСМ 14/10 с карбидным покрытием SiC после реакционного спекания в засыпках

### Литература

1. 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.
2. Ковалевский В. Н., Жук А. Е. Механизмы образования слоистых многофункциональных покрытий на основе карбида кремния // Вест. БНТУ. 2010. № 6. С. 42–47.
3. Мартенс Х. Е. Графит как высокотемпературный материал: Пер. с англ. Мир, 1964. С. 139–174.
4. Костиков В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.