

Результаты исследования структуры и свойств исходных связок и связок составов Fe–Co–Cu–Sn–Mo и Fe–Co–Cu–WC–Mo показали положительное влияние введения добавок ультрадисперсного порошка молибдена на процессы уплотнения, проходящие при холодном прессовании и спекании, что позволило оптимизировать содержание молибдена. При этом введение в связку МХ 1660 небольшого количества (до 0,1 %) ультрадисперсного порошка молибдена способствует повышению прочности на изгиб на 10 % при сохранении первоначальной пористости (на уровне 1%) и твердости (94 HRB). С дальнейшим повышением содержания молибдена до 1% твердость образцов повышается незначительно (с 94 до 98 HRB), однако пористость повышается в 2 раза и существенно снижается прочность (с 717 до 703 МПа). Введение в состав связки V21 6 % ультрадисперсного порошка молибдена обеспечивает значительно повышение твердости до 101 HRB и прочности – до 969 МПа (по сравнению соответственно с 89 и 888 МПа для исходного состава связки).

Таким образом, результаты стендовых испытаний показали, что дисперсное упрочнение связки частицами молибдена позволяет увеличить ресурс работы алмазного инструмента, используемого для резки широкого спектра материалов, в том числе твердых и высокоабразивных (мрамор, гранит, железобетон, огнеупорный кирпич и др.).

Литература

1. Metallurgy of diamond tools // Ind. Diamond Rev. – 1985. – N 5. – P. 248–250.
2. Зайцев А. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А. Особенности влияния нанодисперсных добавок на процесс получения и свойства спеченного сплава Fe–Co–Cu–Sn // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 2. – С. 35–41.
3. Исследование процесса получения молибдена высокой чистоты восстановлением в азотно-водородных средах / В. В. Иванов, Н. Н. Ракова, М. В. Воробьева, Е. Е. Едренникова // Цветные металлы/ – 2008. – № 4. – С. 56–58.

Поступила 01.06.10

УДК 669.018.025

В. С. Панов, д-р техн.наук

*ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет
«Московский институт стали и сплавов»*

РЕЖУЩИЙ ИНСТРУМЕНТ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ¹

Process of drawing of coverings of nitride of silicon on the hard-metal cutting tool is investigated. The optimum mode of drawing of a covering on which the experimental batch of cutters is prepared is established and tests for their firmness are conducted. On operation of turning of pig-iron sleeves of cylinders of diesel engines firmness of the tool with a covering has raised in 1,7–1,8 times in comparison with a covering from carbide of the titan.

Нитрид кремния – один из высокотемпературных материалов, обладающий комплексом ценных химических, физических и механических свойств: исключительной химической стойкостью к кислотам, солевым и ряду металлических расплавов, стойкостью к окислению, термоударам, жаропрочностью, высокой твердостью, низким коэффициентом термического расширения и высоким электросопротивлением. Эти свойства обуславливают целесообразность использования нитрида кремния в качестве защитного покрытия лопаток ракетных дви-

¹ В экспериментальной части принимала участие О. Б. Секридова

гателей, в ядерных реакторах, полупроводниковых устройствах, в химических и металлургических агрегатах, для инструментальных материалов.

В настоящей работе изучен процесс газофазного нанесения защитных покрытий из нитрида кремния по реакции аммонолиза тетрахлорида кремния при температуре более 800 °С на твердосплавные резцы.

Реакцию между SiCl_4 и NH_3 исследователи использовали при получении нитридокремниевых покрытий [1–3]. При этом кинетике высокотемпературных процессов уделяли недостаточно внимания. Сущность этих процессов заключается в химическом взаимодействии паров SiCl_4 и NH_3 над нагретой поверхностью подложки по суммарной реакции



Химизм этой реакции довольно сложный и до конца не изучен.

Для нанесения нитрида кремния использовали нагреваемую до требуемой температуры проточную камеру, через которую прокачивали смесь исходных газообразных компонентов. Перпендикулярно к потоку располагали изделия. Исследования проводили в интервале температур $(800-200) \pm 20$ °С, состав газовой смеси, т. е. соотношение $\text{SiCl}_4:\text{NH}_3$, изменяли от 8:1 до 1:16, разрежение в реакционной камере варьировали в пределах $(0,1-4) \pm 0,06$ кПа, суммарный расход газовой смеси составлял $(100-400) \pm 10$ л/ч. Скорость осаждения покрытия оценивали по изменению массы образцов в единицу времени на единицу площади поверхности.

Кажущуюся энергию активации процесса E_a определяли методом, специально разработанным для проточных систем [4]. Этот метод основан на построении зависимостей степени превращения, т. е. доли прореагировавших элементов x , от скорости подачи реагентов n_0 при различных температурах. При этом в общем виде скорость реакции [4]:

$$W_s = - \frac{n_0^2}{S_0 l} \cdot \frac{dx}{dn_0}, \quad (2)$$

где W_s – скорость реакции; S_0 – площадь реакционной поверхности на единицу длины реакционной зоны; l – длина реакционной зоны.

Энергию активации рассчитывали по формуле, приведенной в [4].

Значения dx/dn_0 для одинаковых степеней превращения можно определить графически по зависимости $x = f(T)$. Расчетная энергия активации в интервале температур 800–1000 °С составила 100 ± 10 , при более высокой температуре – 30 ± 10 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что до температуры 1000 °С процесс лимитирован кинетическими стадиями, после – процессами массопереноса, что согласуется с экспериментально полученной зависимостью скорости осаждения покрытия от скорости потока реагентов (рис. 1). С увеличением скорости потока улучшается подвод реагентов к поверхности осаждения, что в кинетическом режиме не влияет на скорость процесса.

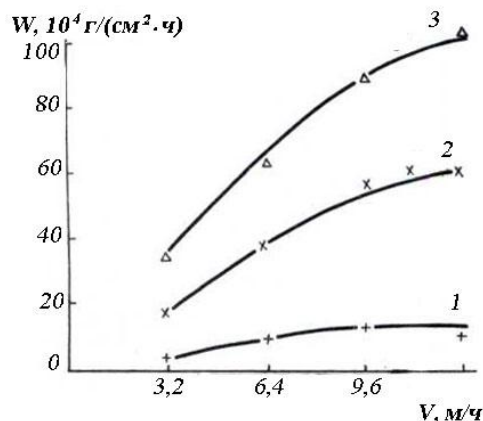


Рис. 1. Зависимости скорости осаждения покрытия Si_3N_4 от скорости потока реагентов: 1 – $T = 800$ °С; 2 – $T = 1000$ °С; 3 – $T = 1200$ °С

Чтобы установить, какой из типов массопереноса является решающим – скорость доставки реагентов в зону осаждения или диффузия основного потока реагентов к поверхности осаждения, – изменяли линейную скорость протекания потока реагентов и определяли скорость осаждения. При температуре 1000 и 1200 °С с увеличением $V_{\text{пот}}$ скорость осаждения повышалась, следовательно, в таких условиях процесс должен лимитироваться диффузией.

Для определения величины кажущегося порядка реакции также использовали зависимость степени превращения от скорости подачи реагентов, но в логарифмических координатах [5]. Было установлено, что порядок реакции m_1 по тетрахлориду кремния составляет 1,4 по аммиаку – близок к нулю.

На основании полученных данных о величине энергии активации и порядке реакции рассчитали константу скорости и предложили макрокинетический закон реакции

$$W = k C_{\text{SiCl}_4}^{m_1} C_{\text{NH}_3}^{m_2} = K e^{-\frac{E_a}{RT}} C_{\text{SiCl}_4}^{m_1} C_{\text{NH}_3}^{m_2} = 12,8 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{100300}{RT}} C_{\text{SiCl}_4}^{1,4}, \quad (3)$$

где W – скорость реакции, г/(см²·с); k – константа скорости реакции; C – концентрация реагента, г/см³; m – порядок реакции по реагенту; K – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, кал/моль; R – газовая постоянная, кал/(моль·К); T – температура.

При этом скоростью обратной реакции пренебрегли, так как в проточной системе продукты реакции принудительно удаляются.

Зависимость скорости осаждения покрытия из нитрида кремния концентрации реагентов показана на рис. 2.

При стехиометрическом соотношении $\text{SiCl}_4:\text{NH}_3 = 3:4$ скорость образования нитрида кремния максимальная (рис. 2). Однако состав газовой фазы повлиял не только на скорость осаждения, но и на структуру получаемого осадка. При стехиометрическом соотношении исходных реагентов наблюдалось образование порошкообразного осадка нитрида кремния, плохо сцепленного с подложкой. При этом реакция проходила в объеме газовой фазы гомогенно. С увеличением избытка любого из реагентов скорость осаждения снижалась, а реакция проходила на поверхности подложки гетерогенно, приводя к образованию качественного покрытия. Такое поведение системы связано с тем, что образование конденсированной фазы обеспечивается пересыщением. На поверхности подложки вследствие адсорбции концентрация реагирующих частиц выше, чем в объеме газовой фазы, поэтому реакция образования нитрида кремния происходила именно на подложке. Если же концентрация реагентов в газовой фазе довольно высока, вероятность образования в ней конденсированных частиц повышается.

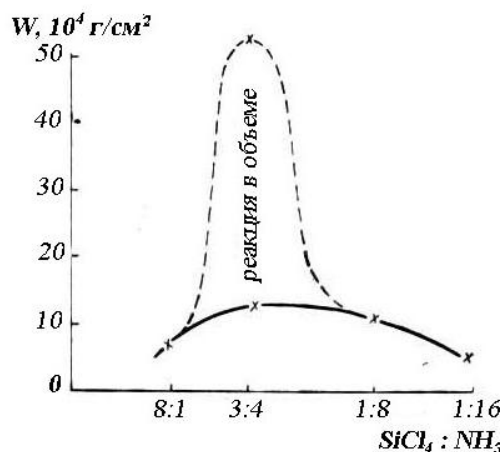


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения Si_3N_4 от состава газовой смеси исходных реагентов: $T = 800$ °С, $V_{\text{ном}} = 6,4$ м/ч

На основании определенного порядка реакции (1) по SiCl_4 можно было ожидать, что с повышением давления в системе будет повышаться скорость осаждения. Однако было уста-

новлено, что при температуре 800–1200 °С повышение давления в реакционной камере с 0,1 до 4 кПа не изменяло скорости осаждения. Это возможно в случае, когда вторым реагентом является NH_3 , порядок по которому равен нулю, при этом он сильно адсорбируется поверхностью осаждения. При температурах выше 800 °С NH_3 почти полностью диссоциирован. Известно, что при такой температуре из всех продуктов диссоциации наибольшей адсорбционной способностью обладают молекулы N_2 [6]. Вследствие этого несмотря на большое количество компонентов с ненасыщенными связями, таких как SiCl_2 , SiCl_3 , H , Cl , HCl , поверхность осаждения должна быть покрыта адсорбционным слоем из молекул N_2 . При давлении более 4 кПа реакция из поверхностной переходит в объемную, что также связано с возрастанием пересыщения газовой фазы.

Структуру полученных покрытий изучали рентгенографически, а также методом инфракрасной спектроскопии. Дебаеграмма покрытий показана на рис. 3, ИК-спектр – на рис.4.



Рис. 3. Дебаеграмма покрытий Si_3N_4 .

Единственное размытое кольцо на рентгенограмме и широкие полосы на ИК-спектре свидетельствуют об аморфности нитрида кремния. Аморфные покрытия осаждались при всех изученных условиях, к их кристаллизации не приводил также длительный отжиг в вакууме при температуре 1300 °С.

Возникновению метастабильной аморфной структуры при конденсации нитрида кремния способствует сильная ковалентная связь в молекуле Si_3N_4 . Она обеспечивает энергетический минимум потенциала взаимодействия, в основном присоединением ближайших соседей. Аморфизации может также способствовать наличие примесных атомов, осложняющих возможность перестройки структуры в кристаллическую. Основным фактором, обуславливающим осаждение аморфных осадков, является сравнительно низкая температура подложки. Это создает условия, в которых скорость кристаллизации ниже скорости осаждения Si_3N_4 .

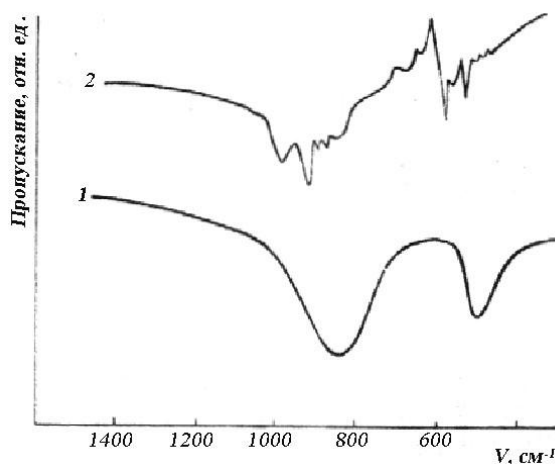


Рис. 4. ИК-спектр нитридокремниевого покрытия, полученного при температуре 1000 °С (1) и спектр кристаллического Si_3N_4 (2)

Как было показано, процесс осаждения нитрида кремния определяется четырьмя факторами: температурой в реакторе, продолжительностью осаждения, скоростью потока реагентов и соотношением между ними. Для нахождения оптимальных параметров процесса нанесения покрытий нитрида кремния на твердосплавный инструмент использовали метод математического планирования эксперимента. При этом в качестве параметра оптимизации был выбран коэффи-

циент стойкости резцов с нанесенным покрытием. Эталонами служили режущие пластины с покрытием карбида титана той же марки и производственной партии, что и сплав-основа.

При построении матрицы планирования эксперимента использовали дробную реплику 2^{4-1} .

Оптимальным оказался следующий режим: температура – 800 °С, продолжительность осаждения – 60 мин, расход газовой смеси – 400 л/ч (линейная скорость газового потока – 12,7 м/час), соотношение $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3 = 1:8$. В этом случае толщина покрытия нитрида кремния составляет 5–8 мкм.

Микротвердость аморфного нитрида кремния при нагрузке 1,96 Н на слоях толщиной 8–10 мкм, осажденных на графите, приведена в табл. 1.

Таблица 1. Микротвердость нитрида кремния

Температура осаждения покрытия, °С	HV, ГПа (кгс/мм ²)
800	25,26 (2575)
1000	30,07 (3065)
1200	33,22 (3386)

Лабораторные испытания режущих свойств многогранных неперетачиваемых пластин твердых сплавов марок ВК6 и ТТ7К12 без покрытия, с покрытием TiC и Si₃N₄, а также Si₃N₄ и подслоем TiC проводили в соответствии с методикой, изложенной в ОСТ 48-99-76. Покрытия нитрида кремния наносили по выбранному оптимальному режиму. Толщина покрытия составляла 6–8 мкм, подслоя карбида титана ~ 3–4 мкм. Результаты определения коэффициента стойкости пластин приведены в табл. 2.

Таблица 2. Режущие свойства сплавов

Марка сплава	Обрабатываемый материал	Износ, мм	Средняя стойкость, мин	$K_{ст}$
ВК6		0,8	11,5	1
ВК6 TiC МКТС	Чугун		21,8	1,9
ВК6 TiC ВНИИТС	СЧ28-48		27,6	2,4
ВК6 Si ₃ N ₄			36,8	3,2
ВК6 (TiC)-Si ₃ N ₄			60,9	5,3
ТТ7К12		0,8	18,4	1
ТТ7К12 TiC МКТС	Сталь		38,6	2,1
ТТ7К12 TiC ВНИИТС	50		46,0	2,5
ТТ7К12 Si ₃ N ₄			53,4	2,9
ТТ7К12 (TiC)-Si ₃ N ₄			109,6	5,9

Для проведения производственных испытаний режущих пластин с покрытием (TiC)-Si₃N₄ по разработанному технологическому режиму осаждения была выпущена опытно-промышленная партия многогранных неперетачиваемых пластин сплава ВК6 форморазмером 2008–1260 и сплавов ТТ7К12 и ТТ10К8Б форморазмером 2008–1057.

Заводские испытания показали, что за счет нанесения покрытия из Si₃N₄ стойкость режущих пластин сплава ВК6 на операции обточки чугунных гильз цилиндров дизельных двигателей повысилось в 1,7–1,8 раза по сравнению с пластинами с покрытием из карбида титана.

Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты производственных испытаний пластин сплава ВК6 с покрытием

№ п/п	Средняя стойкость $T_{ср}$, мин	Средний износ, мм	$K = \frac{T}{T_{ср.эт.}}$	Обрабатываемый материал и режим обработки
1	52,1	0,81	1,7	Спец. чугун (HV 230–250) скорость резания – 85 м/мин, подача 0,3 мм/об. Глубина резания 5,0 мм
2	54,8	0,63	1,8	
3	53	0,90	1,7	
4	23,6	0,65	1,3	
5	52	0,61	1,7	
6	59	0,60	1,9	
Э	30,6	0,71	1,0	
т		32		
а		25		
л				
о				
н				
ы				

Выводы

Установлен оптимальный режим нанесения покрытия из нитрида кремния на твердый сплав: температура – 800 °С, продолжительность осаждения – 60 мин, расход газовой смеси – 400 л/ч (линейная скорость газового потока 12,7 м/час), соотношение $SiCl_4/NH_3 = 1:8$.

Проведенные испытания резцов на стойкость показали повышение стойкости инструмента с покрытием из нитрида кремния в 1,7–1,8 раза по сравнению с покрытием из карбида титана.

Литература

1. Niihara K., Hirai J. Chemical vapour deposition of silicon nitride preparation and some properties // J. Mater. Sci. – 1976. – N 11. – P. 593–603.
2. Емяшев А. В., Славгородская З. В., Степанова А. Н. Получение и некоторые свойства пленок пиронитрида кремния // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1980. – 16. – № 2. – С. 293–296.
3. Airey A.C., Clarke S., Popper D. Pyrolytic silicon nitride coatings // Proc. Brit. Ceram. Soc. – 1973. – 56. – N 22. – P. 305–320.
4. Панченков Г. М., Жоров Ю. М. Методы определения скоростей, энергий активации и областей протекания простых и сложных реакций, осуществляемых в потоке // Нефтехимия. – 1961. – 1. – № 2. – С. 172–190.
5. Панченков Г. М., Жоров Ю. М. Методы окисления порядка газовых гомогенных реакций, протекающих в потоке // Кинетика и анализ. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 3–12.
6. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. – М.: Наука, 1974. – 558 с.

Поступила 02.03.10