



УДК 621.793

Поступила 27.01.2015

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМ НАПРАВЛЕНИЕМ ФИЛЬТРАЦИИ

FABRICATION OF POROUS POWDER MATERIALS WITH CONTROLLED DIRECTION FILTERING

*В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ, Ю. Г. АЛЕКСЕЕВ, Л. Ф. КЕРЖЕНЦЕВА, А. Е. ЖУК, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ,
В. А. ЖУК, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь*

*V. KOVALEVSKIJ, JU. ALEKSEEV, L. KERZHENCEVA, A. ZHUK, A. KOVALEVSKAJA,
V. ZHUK, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*

Разработана технология получения пористых порошковых материалов с каркасной структурой на основе сферических частиц порошка титана путем нанесения на них технологических покрытий на Ti (Si+Mo), (Si+C) или (W+C). Формование порошков с покрытием осуществляли в пресс-форме при давлении ниже предела текучести (до 200 МПа). Реакционное спекание в вакуумной печи проводили при температуре 900 °С с выдержкой в течение 1 ч, что позволило получить коэффициент проницаемости свыше $39 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$ с образованием ППМ с изотропной структурой и повышенными свойствами.

The technology for obtaining of porous powder materials with frame structure on the basis of spherical particles of titanium powder, using application of technological coatings of Ti (Si+Mo), (Si+C) or (W+C) was developed. Formation of the powder with the coating was conducted in molding die under the pressure below the flow limit (under 200 MPa). Reaction sintering in a vacuum furnace was carried out at the temperature of 900 °C with the exposure within 1 hour, which allowed receiving penetration factor over $39 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ with the formation of powder porous materials with isotropic structure and increased properties.

Ключевые слова. Пористые порошковые материалы, фильтрующие элементы, сферические порошки, микропорошки титана, магнетронное распыление, комбинированные катоды, нанопокрyтия, плазма тлеющего разряда, реакционное спекание, морфология поверхности, коэффициент проницаемости.

Keywords. Porous powder materials, filtering elements, spherical powders, titanium micropowders, magnetron sputtering, combined cathodes, nano-coatings, glow-discharge plasma, reaction sintering, surface morphology, penetration factor

Состояние проблемы и пути ее решения

Эксплуатация фильтрующих элементов в условиях агрессивных сред и температур возможна при изготовлении их из пористых порошковых материалов (ППМ) формованием и спеканием из сферических порошков керамики, титана, кислотостойких сталей. Спекание в свободной засыпке сферических порошков практически невозможно. Применение нашла технология формования с легкоплавкими добавками при спекании в условиях упругопластической подпрессовки [1]. В работе предложено изготавливать пористые порошковые материалы из сферических порошков титана путем магнетронного нанесения конденсата на порошки в условиях раздельного синтеза, что достигается распылением поверхности катодов при бомбардировке ускоренными ионами рабочего газа. Условия распыления определяются расположением частиц относительно эмиссионного потока, напряжением горения плазмы, током разряда, остаточной атмосферой камеры, материалом мишени – катодов, плотностью тока падающего ионного пучка. Линейная зависимость вольт-амперной характеристики, низкое давление (0,3 Па) и высокая магнитная индукция (до 100 мТл) определяют стабильность технологии осаждения конденсата [2]. Нанесение на микропорошки тонких покрытий из смеси элементов требует увеличения длительности процесса, что изменяет температурные условия распыления, геометрию и размеры комбинированных катодов. Формование порошков с покрытием возможно в металлической пресс-форме. Реакционное спекание от-

формованных порошков в покрытии и на границе покрытие – частица приводит к взаимодействию с образованием карбидов или силицидов. Присутствие конденсата на активированной плазмой тлеющего разряда поверхности обеспечивает взаимодействие в покрытии и на границе покрытие – частица при низких (650 – 850°C) температурах. Для протекания реакции в объеме покрытия необходима диффузия через образовавшиеся тонкие слои соединения, что требует повышения температуры до 850 – 900°C.

Методика исследования

Активированные порошки с покрытием размещали в реакторе дилатометра «Netzsch 402 E» (Германия) с уплотнением порошка и осуществляли нагрев со скоростью 5–8 °C/мин, что позволяло определить температуры фазовых превращений. По диаграммам двойных сплавов определяли возможное образование химического соединения в покрытии и на границе покрытие – порошок. Проводили повторное испытание с размещением по краям порошка ПЖРВ, покрытого (Si+Mo), что позволяло запереть исследуемый порошок в реакторе и провести спекание с изотермической выдержкой. В специальном контейнере размещали в свободной засыпке порошки титана с нанопокрытием (Si+Mo), (Si+C) или (W+C). Полученный спек испытывали на сжатие с определением $\sigma_{сж}$ композиционного материала. Изучение морфологии поверхности частиц и покрытий после нагрева в дилатометре и вакуумной печи проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Фазовый состав частиц с покрытием определяли на дифрактометре ДРОН-3.0 в $\text{CuK}\alpha$ -монохроматизированном излучении, вторичную монохроматизацию осуществляли пиролитическим графитом по программе автоматизированного рентгеновского исследования «WinDif».

Особенности формования и активированное спекание

Процессы спекания отформованной пористой заготовки из порошков с покрытием протекают за счет возрастания площади контакта, где под воздействием температуры формируется шейка. Повышение температуры приводит не только к спеканию по графиту, но и образованию сложных карбидов, упрочняющих силицидное соединение фильтров, которое выступает в роли высокотемпературного припоя. Этапы получения пористых порошковых материалов (ППМ) на основе порошков титана включают:

- а) обработку ПТР (плазмой тлеющего разряда) исходного порошка Ti, операция проводится перед каждой разгерметизацией и после смены катода;
- б) распыление моно-Si и -C и комбинированных (Mo+Si)/(W+C) катодов и осаждение конденсата на очищенную поверхность исходных частиц;
- в) формование под давлением $p < \sigma_{0,2}$ Ti в пресс-форме;
- г) активированное спекание в вакууме при нагреве до температур 900 – 1000°C с изотермической выдержкой.

Эффективность магнетронного распыления и осаждения определяли с помощью электромагнитной системы с автоматической стабилизацией процесса. Использовали низкие значения давления рабочего газа до 0,3–0,35 Па при токе катушки до 1 А, что увеличивало присутствие металла в плазме. Материал для покрытия выбирали совместимый с Ti-основой (Si, SiC, MoSi₂). Осаждаемый в условиях раздельного синтеза конденсат из смеси Si – C или Si – Mo вступает в реакцию на этапе спекания. Длительное распыление (>60 мин) и сыпучесть сферических порошков при перемешивании позволяют получить покрытие толщиной > 250 нм, формование которых протекает под давлением $p < \sigma_s$ материала основы (200 МПа). Формование порошков с покрытием в металлической пресс-форме сопровождалось выдавливанием конденсата с увеличением площади контакта. Образование карбидов и силицидов (реакции экзотермические) протекает в вакууме при нагреве до температур <1000 °C. Спекание порошков с покрытием протекает в два этапа: первый – реакционное спекание $\text{Mo} + 2\text{Si} = \text{MoSi}_2$ (с увеличением объема элементарной ячейки, так как $r_x/r_{\text{Me}} > 0,59$ (правило Хегга), то образуются силициды со структурой растворов замещения) и второй этап – активированное спекание изделия с формированием окончательных свойств [3]. Магнетронное распыление комбинированных катодов с соотношением площадей в зоне интенсивной эрозии соответствует стехиометрическому составу соединений. Неоднородный эмиссионный поток при длительном распылении формирует в центре атомы высокоплотного Mo, на периферии – атомы (кластеры) Si. Вольфрам распылялся на периферии, а в центре – графит (катод конической формы).

Распыление комбинированных катодов Mo – Si, W + C (охладитель в контакте с Si и W) приводит к эрозионному износу поверхностей с профилем, соответствующим кривой нормального распределения. Длительное распыление приводило к нагреву углеродного катода и распыление его в виде капель-

ной фазы с увеличением распыляемой площади снижало ионный ток разряда. В покрытии из смеси W – C при последующем спекании в dilatометре при 900 °C образуется WC. Углерод за счет диффузии в частицы порошка Ti образует карбиды TiC. Сравнивая теплофизические свойства распыляемых материалов и материала порошка (табл. 1), определяли максимальные термические напряжения, равные окружающим напряжениям σ_n , способным разрушить тонкопленочное покрытие. В произвольном сечении $\sigma_i = \sigma_n$ определяли по уравнению [4]:

$$\sigma_n = \sigma_i = \alpha \Delta T K_f E / (1 - \mu), \quad (1)$$

где α – коэффициент термического расширения; ΔT – перепад температур; K_f – коэффициент формы; E – модуль упругости; μ – коэффициент Пуассона.

Сплав ЭП 131 защищает вольфрамовое покрытие, формируя рельефную форму поверхности, трещины отсутствуют (рис. 1).

Таблица 1. Теплофизические свойства распыляемых материалов

Свойства	Ti	Si	C	Mo	W	Co
Плотность $\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	4,6	2,49	2,35	9,01	9,3	9,25
Теплопроводность $\lambda, \text{ Вт/(м·К)}$	21	30,6	15,5	138	168	142
Теплоемкость $c, \text{ кал/(кг·°C)}$		0,84	5,4	244	134	460
КЛТР $\alpha, 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	8,9	3,72	0,6	5,1	4,5	12
Температуропроводность $a, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$		9,4	0,1	0,63	0,63	0,33
Температура плавления $T_{пл}, \text{ }^\circ\text{C}$	1668	1412	3550	2620	3380	1480

Конденсат из смеси W + C и Mo + Si представляет собой многокомпонентную систему с ограниченной взаимной растворимостью с Ti. Реакционное спекание протекает по экзотермическим реакциям ($W + C = WC$) и ($Mo + 2Si + C = MoSi_2C$). При нагреве со скоростью 5–8 °C/мин наблюдается расширение частиц Ti, что разрушает покрытие.

Морфология поверхностей фильтрующих элементов, отформованных в металлической пресс-форме и спеченных в вакуумной печи при низкой температуре, показана на рис. 2. На одной стороне фильтра осаждался слой кобальтового сплава ЭП131, морфология его поверхности приведена на рис. 2, з, д, е. Наличие графита и отсутствие ковалентных связей в покрытии позволяет уплотнять частицы с перемещением относительно друг друга с получением спеченных изделий при отсутствии трещин. Титан в зоне контакта с конденсатом образует высоко- и низкотемпературные фазы TiSi и TiSi₂ при 650–900 °C. Процесс уплотнения при спекании ППМ происходит вследствие вязкого течения конденсата в объем пор.

Установлено, что коэффициент проницаемости и средний диаметр пор зависят от давления прессования. С ростом давления прессования снижается размер пор и увеличивается коэффициент проницаемости. Образец 125 после спекания подвергался покрытию поверхности фильтра в течение 5 мин сплавом кобальта. Полученные фильтры имели гладкую поверхность после спекания. Установлено, что в зависи-

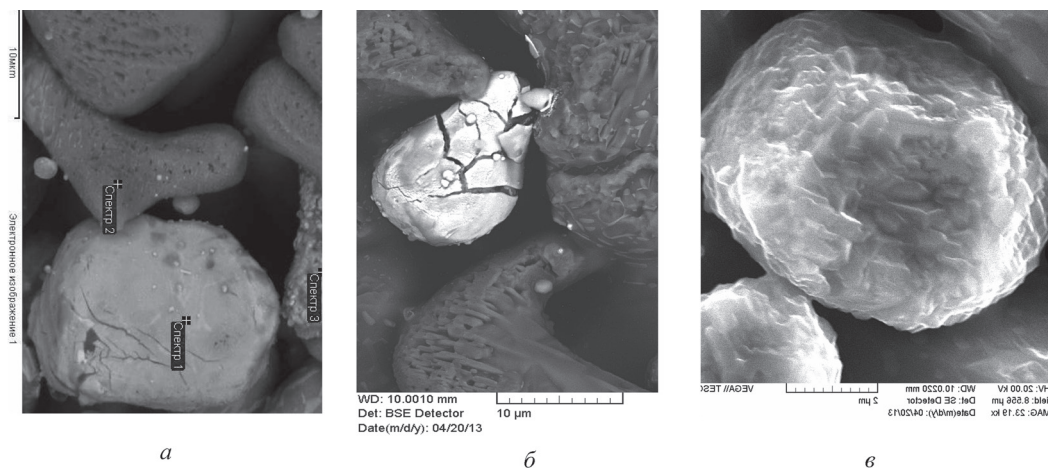


Рис. 1. Морфология излома спека на основе порошка титана с покрытиями: W – 40 мин, C – 2 ч, W – 2 ч, C – 1 ч, Si+C (с добавками до 5% Al) – 1 ч (а) и C – 1 ч (а) или W – 40 мин, C – 2 ч, W – 2 ч, C – 1 ч (б) и с дополнительным слоем сплава ЭП 131 (е)

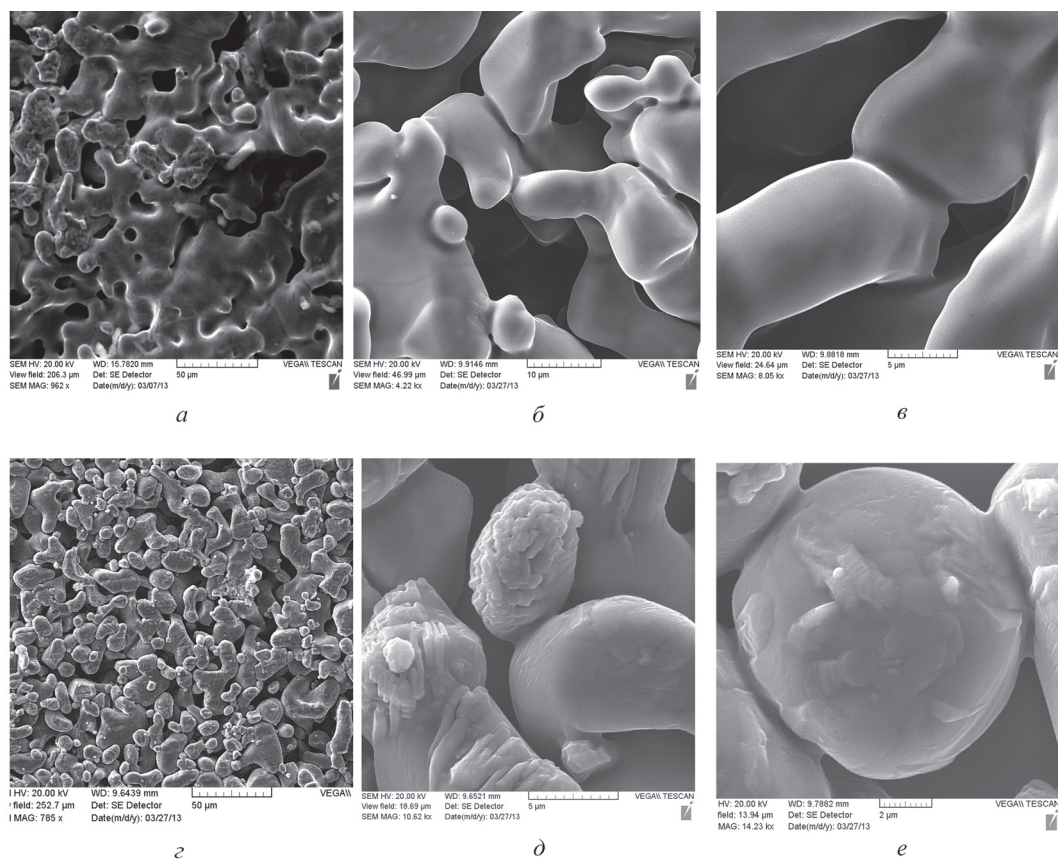


Рис. 2. Морфология поверхностей (а) фильтрующего, спеченного элемента с покрытием с образованием MoSi_2 с гладкой поверхностью в рассеянных (б) и отраженных электронах (в) и после покрытия в течение 5 мин кобальтовым сплавом ЭП 131 (с) с поверхностью, сформированной кластерами в рассеянных (д) и отраженных электронах (е)

мости от времени нанесения (толщины) покрытия из кобальтового сплава ЭП 131 цвет спеченного фильтрующего элемента изменяется от синего (1 мин) до коричневого (3 мин) и серого (6 мин). Результаты испытаний фильтрующих элементов на проницаемость приведена в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Исследование проницаемости и размера пор

Номер образца	Давление формования, МПа	Толщина h , см	Исходная площадь $S_{ис}$, см ²	ΔP , мм вод. ст.	ΔP_{max} , мм вод. ст.	$\Delta P_{ср}$, мм вод. ст.	Коэффициент проницаемости K_{μ} , 10^{-13} м^2	d_{max} , мкм	$d_{ср}$, мкм
125, Ti	280 МПа	0,2	2,2	8700	1250	1950	4,65	7,9	5,0
124 Ti	150 МПа	0,2	2,2	1200	780	1870	26,53	10,8	6,1
125	120 МПа	0,22	3,97	1200	2050	1800	39,18	8,2	5,5

В состав материала катода из сплава ЭП 131 входят 17–19% Cr, 10–12% Ni, 13–15% W, остальное – Co. Использование кобальтового сплава с содержанием углерода < 0,05% обеспечивает жаропрочность и коррозионную стойкость, высокую вязкость разрушения нанопокртия [5].

Обсуждение результатов и выводы

Нанесение конденсата-покрытия в условиях раздельного синтеза из смеси атомов, вступающих в реакцию в покрытии и взаимодействующих с металлом основы при длительном распылении комбинированных катодов, на сферические микропорошки титана позволяет спекать порошки в свободной засыпке. Нанопокртия повторяют поверхность, на которую осаждаются. Нанесенные активные технологические покрытия толщиной, близкой к – 1 мкм, участвуют в деформации при формовании частиц в металлической пресс-форме. Прессование проводили при давлении $p < \sigma_s$ материала частиц. Увеличение длительности процесса распыления до 3 ч, как минимум на порядок от общепризнанных, позволило изготовить порошки-композиты с толщиной покрытия свыше 300 нм. Размещение порошка на расстоянии до 200 мм от катода в зоне плазменной тени, где распыляемые потоки в условиях раздельного синтеза об-

ладают низкой энергией, позволяет конденсировать кремний, молибден, графит, кобальт (сплав ЭП131) в виде смеси элементов. Полученные порошки-композиты с технологическим покрытием из смеси кремния и молибдена при нагреве до 570 °С взаимодействуют с образованием легкоплавкого припоя MoSi₂. При увеличении температуры спекания до 1000 °С в вакууме порошки имеют активную поверхность и хорошо формуются, позволяют изготовить фильтры с хорошим заполнением объема, что обеспечивает выполнение технологической функции создания нового композиционного пористого материала с каркасной структурой. Установлено, что коэффициент проницаемости достигает максимального значения при низком давлении, средний диаметр пор зависит от давления прессования, с ростом которого снижается размер пор. Полученные фильтры имели гладкую поверхность после спекания. Для спеченных образцов изменение направления фильтрации достигалось путем нанесения покрытия толщиной до 5 мкм из сплава кобальта ЭП. С ростом давления и размера переносимых частиц проницаемость фильтра снижается. Нанесение нанопокровов из карбида кремния или дисилицида молибдена на сферические порошки, размеры которых отличаются в 4 – 5 раз, позволяет получить ППМ с высокими характеристиками поровой структуры.

Литература

1. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой для фильтрации жидкостей и газов / Л. П. Пилинович [и др.]; под ред. П. А. Витязя. Минск: Топик, 2005. 252 с.
2. Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С. Г. Клопов [и др.] // Изв. РАН. Сер. физическая. 2006. Т. 70. № 8. С. 1204–1209.
3. Костиков В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 560 с.
4. Кипарисов С. С., Перельман В. Е. Некоторые вопросы теории деформации порошковых композиционных материалов // Прогрессивные технологические процессы в порошковой металлургии. Минск: Выш. шк., 1982. С. 61–76.
5. Морфология поверхности и структура покрытий как показатели оценки работоспособности композиционных материалов / В. Н. Ковалевский [и др.] // Литье и металлургия. 2011. № 3 (61). С. 128–133.

References

1. *Poristye poroshkovye materialy s anizotropnoj strukturoj dlja fil'tracii zhidkostej i gazov* [Porous powder materials with anisotropic structure for filtration of fluids and gas]. L. P. Pilinevich [i dr.]; pod red. P. A. Vitjazja. Minsk: Topik. Publ., 2005. 252 p.
2. *Modelirovanie i raschet parametrov jelektricheskogo razrjada v planarnom magnetrone* [Modeling and parameters calculation for electric discharge in a planar magnetron]. S. G. Klopov [i dr.]. *Izvestija RAN. Serija Fizicheskaja*, 2006. Vol. 70, no. 8, pp.1204–1209.
3. *Kostikov V. I., Varenkov A. N. Sverhvyssokotemperaturnye kompozicionnye materialy* [Extra-high-temperature composite materials]. Moskov, Intermet Inzhiniring Publ., 2003. 560 p.
4. *Kiparisov S. S., Perel'man V. E. Nekotorye voprosy teorii deformacii poroshkovyh kompozicionnyh materialov* [A number of questions in a deformation theory of powder composite materials]. *Progressivnye tehnologicheskie processy v poroshkovej metallurgii*. Minsk: Vysshaja shkola Publ., 1982, pp. 61–76.
5. *Morfologija poverhnosti i struktura pokrytij kak pokazateli ocen-ki rabotosposobnosti kompozicionnyh materialov* [Surface morphology and coating structure in the capacity of performance evaluations for working efficiency of composite materials]. V. N. Kovaljevskij [i dr.]. *Lit'e i metallurgija*, 2011. no. 3, pp.128–133.

Сведения об авторах

Жук Андрей Евгеньевич, Белорусский национальный технический университет, Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 65. E-mail: a.e.zhuk@tut.by.

Information about the authors

Zhuk Andrej, Belarusian National Technical University, Belarus, Minsk, pr. Nezavisimosti, 65. E-mail: a.e.zhuk@tut.by.