

6. Поляризация модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители / Л. С. Пинчук [и др.] // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, № 2. – С. 38–42.

7. Толстая, С. Н. Классификация поверхностно-активных модификаторов по эффективности их действия в наполненных полимерах / С. Н. Толстая // Композиционные полимерные материалы. – 1986. – Вып. 30. – С. 58–61.

8. Шапошник, С. Ш. Изучение внутренних напряжений и адгезии эпоксидных покрытий на основе смолы ЭД-5, отвержденных метафенилендиамином / С. Ш. Шапошник, В. И. Чапурин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1973. – № 1. – С. 23–24.

9. Воронцов, А. С. Особенности технологии формирования лакокрасочных покрытий на металлических поверхностях горного оборудования методом электростатического нанесения / А. С. Воронцов, Г. А. Костюкович, Г. Н. Горбацевич // Горная механика. – 2006. – № 1. – С. 50–52.

10. Воронцов, А. С. Влияние термоактивации природных силикатов на свойства композиционных материалов на основе эпоксидных матриц / А. С. Воронцов, В. А. Струк // Горная механика. – 2006. – № 2. – С. 97–104.

Поступила 28.02.2012

УДК 621.793

КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОПОКРЫТИЯ НА СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКАХ: АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Акад. НАН Беларуси ВИТЯЗЬ П. А.¹⁾,
доктора техн. наук, профессора КОВАЛЕВСКИЙ В. Н.²⁾, ПИЛИНЕВИЧ Л. П.²⁾,
канд. техн. наук, доц. КОВАЛЕВСКАЯ А. В.²⁾, инженеры ГРИГОРЬЕВ С. В.²⁾, ЖУК А. Е.²⁾,
канд. техн. наук ФОМИХИНА И. В.³⁾, инженеры ШЕКО Г. А.³⁾, БЕДЕНКО А. С.³⁾*

¹⁾НАН Беларуси,

²⁾Белорусский национальный технический университет,

³⁾ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси

Состояние проблемы. Перспективы использования пористых порошковых материалов (ППМ) для очистки агрессивных сред связаны с разработкой керамических и композиционных материалов. ППМ характеризуются рядом структурных и эксплуатационных параметров [1, 2], которые во многом определяются свойствами исходных порошков и технологическими процессами их изготовления. Разработанные ППМ из карбида кремния нашли применение при изготовлении фильтров для дизельных двигателей. Однако керамические фильтры имеют низкие термостойкость и прочность на ударную нагрузку, ограничения по форме. Более дешевые сферические порошки коррозионностойких сталей используют для изготовления фильтров, спекание которых возможно в условиях упруго-

пластической подпрессовки. Фильтры из сферических порошков обладают открытой пористостью, проницаемостью, подвергаются регенерации, но уступают керамическим по стойкости в агрессивных средах, прочности при повышенных температурах [2].

Проблемы изготовления ППМ связаны с низкой формуемостью сферических порошков высоколегированной стали, ограничениями, диктуемыми гетеродиффузией при спекании, низкой активностью поверхности ввиду присутствия в ней хрома, невозможностью получения ППМ методом свободной засыпки, когда пористость составляет 35–37 %. Высокая потребность в фильтрах из сферических порошков коррозионностойкой стали определила необхо-

димность поиска технического решения и альтернативной технологии получения ППМ.

Наиболее близкой к решению проблемы получения ППМ является комплексная технология, сочетающая нанотехнологию нанесения тонкопленочных покрытий из смеси карбидообразующего элемента и графита на порошки и технологию формования и спекания [3]. Достоинством комплексной технологии является возможность осаждения на частицу конденсата с низкой энергией без химического взаимодействия, что облегчает процесс формования, а образование керамического покрытия протекает при реакционном спекании.

Постановка задач исследования. В задачу исследования входили: определение режимов активации поверхности частиц и распыления катодов; изменение температурных условий с увеличением времени распыления и оптимальной толщины наносимого конденсата (достаточной для обеспечения процесса формования и активированного спекания), условий раздельного синтеза (размещение перемешивающего устройства с порошком на определенном расстоянии от катода); моделирование процесса спекания для выявления температуры реакционного спекания в покрытии и в зоне контакта его со стальной частицей; определение состава и свойств фильтров из ППМ. Поставленные задачи связаны между собой, поэтому решались комплексно с использованием соответствующего оборудования, технологической оснастки.

Результаты исследований. Исследования проводили на порошке коррозионностойкой стали марки 12Х18Н10Т, производимом в Республике Беларусь на МолЗПМ (г. Молодечно). Характеристики исходных порошков, полученных распылением струи расплава газом, представлены в табл. 1. Сферические порошки подвергали магнитной сепарации и рассеву на узкие фракции. В шихту вводили две узкие фракции, размеры которых отличались примерно в 4 раза, что обеспечивало высокий коэффициент укладки. Малый размер частиц, а следовательно, более высокая удельная поверхность позволяют при одном и том же времени распыления получить больший по объему слой конденсата на частицах малых размеров, присутствие которых в шихте обеспечивает формование порошков с покрытием.

Для нанесения на порошки нанопокрyтия использовали магнетронную распылительную систему (МРС), в которой постоянные магниты заменили на индукционную катушку, что позволило расширить номенклатуру распыляемых материалов – от металлов (Al, Mo) до графита и полупроводников (Si). Сферическая форма частиц обеспечивала их высокую сыпучесть и текучесть. Отключение индукционной катушки превращало МРС в источник тлеющего разряда для активации поверхности сферического порошка и термической обработки покрытия.

Таблица 1

Характеристики порошков стали марки 12Х18Н10Т (МолЗПМ)

Размер частицы, мм	Факт формы	Удельная поверхность, м ² /м ³	Плотность, кг/м ³		
			пикнометрическая	насыпная	утряски
0,063–0,100	0,84	197384	7640	3710	4230
0,100–0,160	0,83	130473	7630	3710	4290
0,160–0,200	0,82	101840	7600	3690	4210
0,200–0,315	0,77	92742	7540	3630	4190
0,315–0,400	0,77	82432	7360	3360	3910
0,400–0,630	0,76	75605	7340	3000	3530

Температурные режимы обработки определяли с помощью дилатометрических испытаний, которые проводили на дилатометре Netzsch 402 E со скоростью нагрева 5 град./мин. Морфологию поверхности порошков оценивали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения MiGa. Химический состав покрытий определяли с использованием атомно-силового микроскопа микроспектральным анализом, фазовый состав – на дифрактометре ДРОН-3.0.

Активирование поверхности сферических частиц достигалось путем очистки ее плазмой тлеющего разряда от адсорбированных газов и пленок оксидов. Нанесение на активированную поверхность нанопокрyтия конденсата из смеси Si и С или Мо проводили, размещая порошки в зоне фарадеевского пространства, где конденсация осаждаемых элементов протекала без химического взаимодействия в условиях раздельного синтеза.

При выборе компонентов покрытия сферических порошков коррозионностойкой стали анализировали совместимость железа (хрома,

никеля) с кремнием, графитом, молибденом по диаграмме состояния двойных сплавов [4]. Комбинированные распыляемые катоды для плоского планарного магнетрона изготавливали в виде дисков с расчетом соотношения площадей в зоне максимальной эрозии, соответствующего стехиометрии SiC и MoSi₂ с учетом скоростей их распыления. В качестве активной упрочняющей части покрытия, по которой происходило спекание сферических частиц, был принят конденсат в виде атомов, кластеров и дисперсных частиц из смеси (Si + C) или (Si + Mo) толщиной до 300 нм. Распыление и осаждение в вакууме неоднородного эмиссионного потока в МРС требовало его сепарирования, что достигалось при размещении на пути движения потока дополнительных сетчатых катода и анода. Стереологические исследования позволили определить зону (ее размер соответствовал размеру катода), в которой на расстоянии 200 мм от катода осаждение элементов происходило с низким уровнем энергии.

В контакте с частицей при толщине 10 нм образуется аморфный слой. Конденсат толщиной до 300 нм формируется с аморфно-кристаллической структурой, что способствует протеканию реактивной диффузии и облегчает процесс спекания. Для защиты активных осаждаемых элементов от окисления при транспортировании и хранении наносили тонкий слой Al (для образования пленки Al₂O₃), который служил одновременно активирующей спекание SiC добавкой. В контакте с материалом частицы размещали Si, растворимость которого в твердом состоянии в γ -Fe при температуре 1150 °C составляет 54,0–57,0 %, в Cr – 65,0–67,5 %, в Ni – 1,5 %, что обеспечивает протекание диффузионного механизма при спекании.

Для спекания легированной стали определяли скорость и полноту протекания гетеродиффузии. Взаимная диффузия разнородных компонентов тормозила процесс усадки [5]. При образовании новых фаз пористость возрастала. Нанесение нанопокровов на сферические порошки включало этапы:

- активацию поверхности частиц плазмой тлеющего разряда при давлении аргона $p \sim 10$ Па, напряжении $U_B = 1,10$ кВ, токе $I_p = 0,01$ А;
- нанесение слоя кремния на активированную поверхность частиц распылением кремниевого катода (Si);
- нанесение слоя из смеси (Si + C) и Al или (Mo + Si) распылением комбинированного катода и катода Al.

Режимы распыления моно- и комбиниро-

Таблица 2

Режимы распыления моно- и комбинированных катодов

Катод	Ток, А		Напряжение разряда $U, В$	Давление $p, Па$	Магнитная индукция $B, мТл$	Диаметр, мм	
	разряда I_p	катушки I_k				зоны эрозии	катода
Al	0,9	0,4	0,8	0,25	42,2	70	110
C	0,6	0,7	0,6	0,35	35,5	80	110
Si	0,6	1,0	0,6	0,30	74,5	73	110
Mo	0,4	0,6	0,6	0,30	76,2	70	110
Si + Mo	0,6	0,9	0,5	0,40	77,0	70	110/70
Si + C	0,6	1,0	0,5	0,25	78,0	73	110/72

ванных катодов приведены в табл. 2.

Моделирование процесса активированного спекания сферических частиц с покрытием проводили в dilatометре по схеме, приведенной на рис. 1а. Согласно схеме, в керамическом корпусе реактора радиальное и осевое перемещения образца (уплотненного подвижным пуансоном) ограничены стенкой корпуса и запирающим слоем из железного порошка с покрытием из смеси кремния и молибдена, что обеспечивает возможность упругой подпрессовки при спекании. По dilatограмме (рис. 1в), полученной при испытании в dilatометре, определили температуру (920 °C) реакционного спекания α -SiC. Морфология поверхности спекленного материала (рис. 1б) показала присутствие двухслойного покрытия, что хорошо видно в обратно рассеянных электронах. Процесс спекания сферического порошка стали 12X18H10T с нанопокровом рассматривается как спекание многокомпонентной системы с ограниченной или неограниченной растворимостью, определяемое диаграммой состояния компонентов покрытия и частицы [4].

Частицы припечены друг к другу и образуют структуру фильтра. Микрорентгеноспектральным анализом установлено присутствие на поверхности частиц покрытия (Si + C).

При использовании конденсата (Mo + Si) температуру образования $Mo + 2Si = MoSi_2$ определяли по кривой дилатограммы, она состав-

ляла 940 °С. В температурном интервале 750–1000 °С интенсивно протекала усадка, что приводило к образованию $MoSi_2$ (рис. 2).

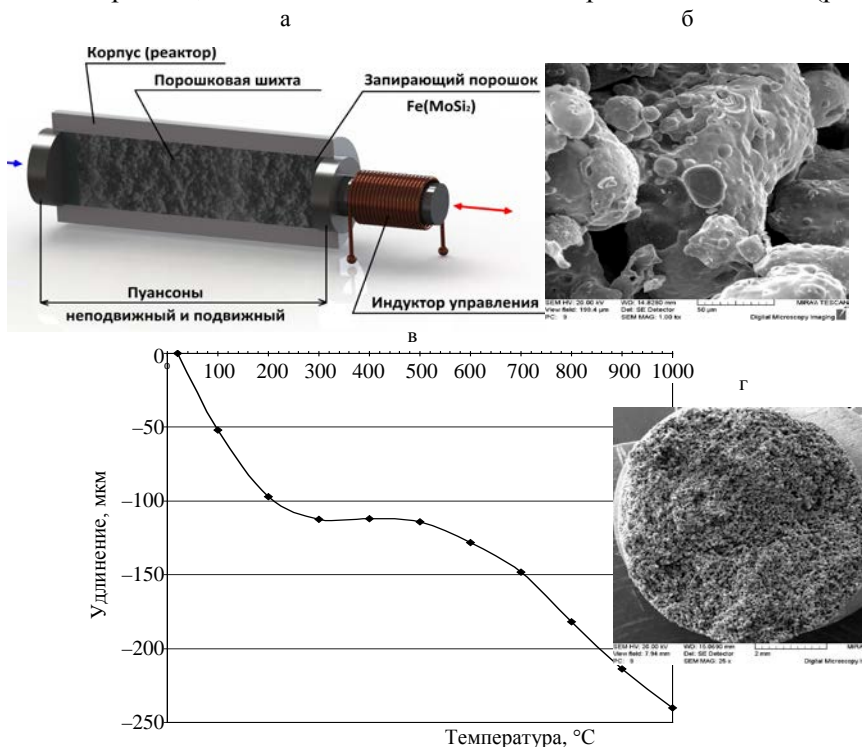


Рис. 1. Схема испытания в дилатометре (а); морфология поверхности спеченного в дилатометре образца в режиме обратно отраженных электронов $\times 1000$ (б); дилатограмма в координатах «температура – удлинение» (в) и общий вид спеченного в условиях свободной насыпки цилиндра $\times 25$ (г)

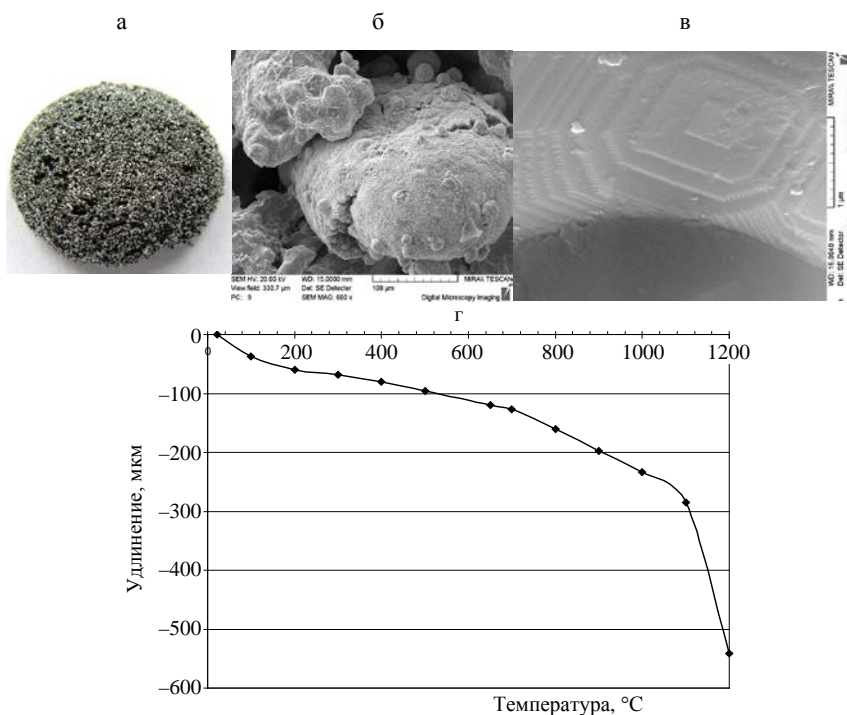


Рис. 2. Общий вид спеченного в условиях свободной насыпки образца $\times 25$ (а); морфология поверхности спеченного образца в режиме обратно отраженных электронов $\times 1000$ (б); морфология поверхности кластеров кремния $\times 60000$ (в); дилатограмма образца с покрытием (Si + Mo) при нагреве в dilatометре в координатах «температура – удлинение» (г)

Формование проводили при давлении $p = 100\text{--}140$ МПа ($\sigma_{\text{сж}}(\text{Si}) < p < \sigma_s$ (сталь 12Х18Н10Т), где $\sigma_{\text{сж}} = 93,37$ МПа – прочность на сжатие Si, $\sigma_s = 200$ МПа – предел текучести стали 12Х18Н10Т). При этом происходило уплотнение порошка за счет уменьшения расстояния между центрами сферических частиц, что привело

к выдавливанию конденсата из точки контакта. Сдвиговая деформация приводила к образованию «свежих» контактов и увеличению их площади, что обеспечивало схватывание частиц и целостность прессовки до спекания. Внешний вид фильтров приведен на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид образцов, полученных из сферических порошков стали 12Х18Н10Т с покрытием: а – SiC; б, в – MoSi₂

Морфология поверхности разрушения образца из сферических порошков с покрытием Si и (Si + C) толщиной до 300 нм после формования и ступенчатого нагрева в вакууме при температуре 850 и 1000 °С с выдержкой 1 ч приведена на рис. 4.

Рентгенофазовый анализ показал наличие в покрытии фаз Fe₂Si и SiC. Исходя из микро-рентгеноспектрального и фазового анализов морфологии поверхности частиц, можно предположить, что прилегающий к частицам слой состоит из эвтектической Fe₂Si и SiC фаз. Об-

разование эвтектической фазы Fe₂Si протекает при температуре 1200 °С. Микро-рентгеноспектральным анализом установлено присутствие Si и C в покрытии. Рентгенофазовым анализом выявлена фаза SiC.

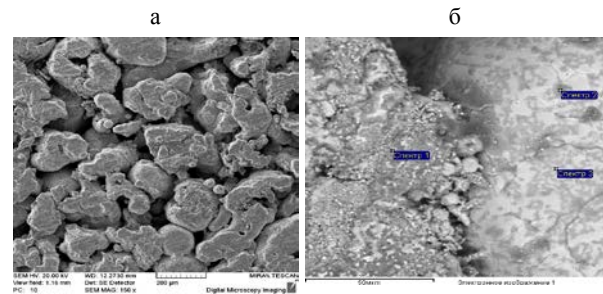


Рис. 4. Морфология поверхности образца $\times 300$ (а) с указанием мест рентгеноспектрального анализа $\times 2000$ (б)

Сферическая форма порошков обеспечивает качественное перемешивание и равномерность нанесения покрытий. Покрытые порошки перемешивали и подвергали прессованию в металлической пресс-форме. Экспериментально подтверждено хорошее схватывание частиц при формовании за счет активности атомов и кластеров конденсата, нанесенного на частицы в вакууме. Режимы нанесения конденсата магнетронным распылением монокатода Si и комбинированных катодов (Si + C) и (Mo + Si), формования изделия в металлической пресс-форме и результаты определения пористости фильтров приведены в табл. 3.

Полученные образцы-фильтры подвергали испытаниям с определением характеристик ППМ. Свойства фильтров приведены в табл. 4.

Спекание образцов протекало в вакууме в две стадии: реакционное спекание в покрытии при температуре 850–940 °С и активированное спекание частиц с покрытием при температуре 1100–1200 °С через слой кремния. При реакционном спекании с изотермической выдержкой для смеси (Si + C) и Al при температуре 850–920 °С образовывался SiC, для смеси (Mo + Si) при температуре 940 °С – MoSi₂.

Таблица 3

Режимы нанесения конденсата, формования и результаты определения пористости фильтров

Номер образца, высота образца h , мм	Давление прессования, МПа	Масса навески, г	Время напыления и толщина конденсата H , нм	Плотность фильтра, г/см ³	Пористость фильтра, %
№ 1, $h = 7$	120	13,40	Si – 1,5ч, (Si + C) – 2,5 ч, $H \sim 300$	4,98	36,6
№ 2, $h = 8$	120	16,90	(Si + Mo) – 1,8 ч; Si – 2 ч, $H \sim 300$	5,03	36,0
№ 3, $h = 4$	108	2,40	(Si + Mo) – 2,3 ч, $H \sim 180$	5,55	29,4

№ 4, $h = 4$	142	5,81	(Si + Mo) – 2,3 ч, $H \sim 180$	5,81	26,1
№ 5, $h = 7$	108	5,63	Si – 1,5 ч, (Si + Mo) – 2,3 ч, $H \sim 280$	5,63	28,4
№ 6, $h = 7$	128	5,80	Si – 1,5 ч, (Si + Mo) – 2,3 ч, $H \sim 280$	5,80	26,2
№ 7, $h = 7$	142	5,90	Si – 5 ч, (Si + Mo) – 2,3 ч, $H \sim 280$	5,90	25,2

Таблица 4
Свойства пористых порошковых материалов (фильтров)

Номер образца	Размер фракции, мм (узк. фракц.)	Размер пор, мкм		Коэффициент проницаемости, $\times 10^{13} \text{ м}^2$	Номинальная толщина очистки, мкм
		D_{max}	$D_{\text{ср}}$		
№ 1	Менее 0,1	38,0	26,0	55,0	7–8
№ 2		39,0	26,0	53,0	7–8
№ 3		10,8	6,1	1,4	3–4
№ 4		10,8	6,1	2,6	3–4
№ 5		10,8	6,1	1,5	3–4
№ 6		10,8	6,1	2,0	3–4
№ 7		10,8	6,1	2,4	3–4

Характерные картины морфологии поверхности пористого материала фильтров, полученных из сферических порошков коррозионно-стойкой стали 12X18H19Т с покрытием MoSi_2 , приведены на рис. 5. Анализ представленных фотографий показывает равномерное распределение пор по площади представленного участка (рис. 5а). На рис. 5б, в можно отличить различные по размерам частицы и характерное для высоколегированной стали состояние поверхности. Рис. 5г–5и подтверждают образование мостиков спекания, присутствие в зоне контакта тонких нанопрослоек.

Спекание протекало с вязким течением материала основы в зоне контакта за счет активации, вызванной нанесением концентрата на частицы малого размера, которые заполняли промежутки между большими частицами и участвовали в процессе соединения частиц высокотемпературным припоем и реакционной диффузией [5].

Обсуждение результатов. В процессе выполнения исследований были определены режимы активации поверхности частиц и тонких пленок конденсата плазмой тлеющего разряда с использованием повышенного давления (до 10 Па) рабочего газа – аргона.

Выявлены условия раздельного синтеза путем размещения перемешивающего устройства на расстоянии 200 мм от катода в зоне плазменной тени, где в связи с низкой энергией осаждения взаимодействие углерода с кремнием или кремния с молибденом не происходило. Следует отметить, что управлять режимами распыления катодов рационально за счет изменения величины магнитной индукции в пределах высоких значений 75–78 мТл при низком давлении аргона 0,3 Па.

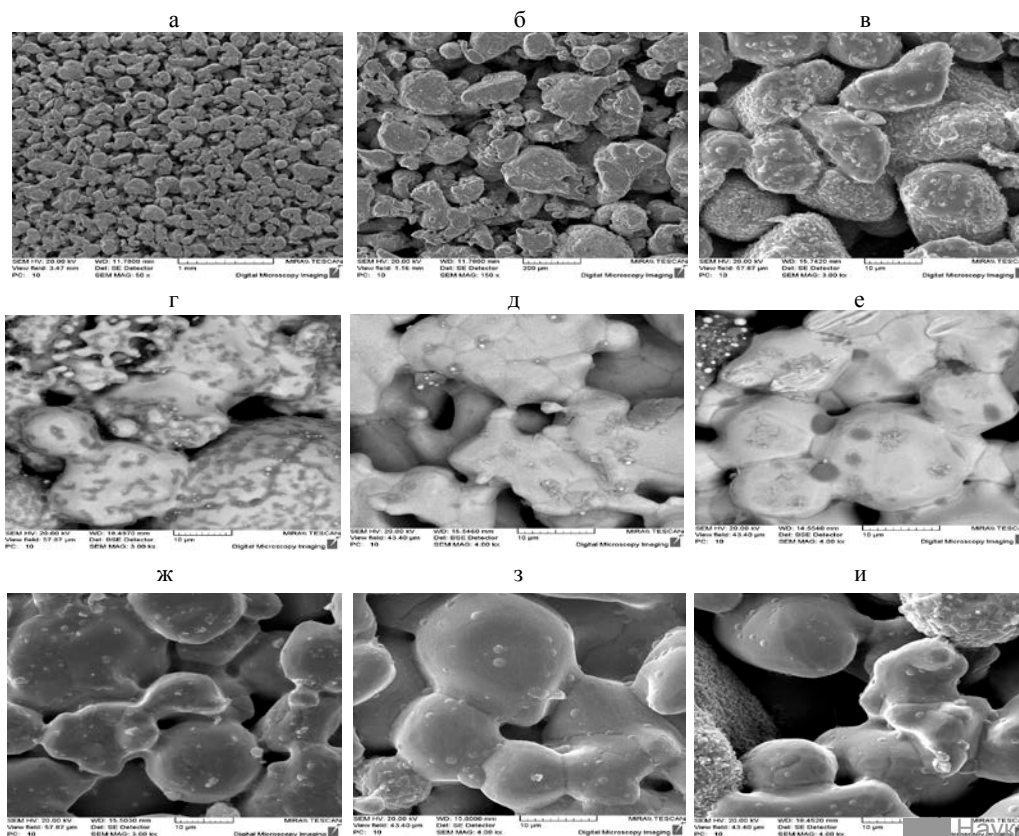


Рис 5. Морфология поверхности $\times 100$ (а) в обратно отраженных $\times 600$ (б), $\times 2500$ (в), $\times 3000$ (г–е) и обратно рассеянных $\times 3000$ (ж–и) электронах образцов, полученных прессованием и спеканием сферических порошков стали 12X18H10T с нанопокрывтием MoSi_2

Определены изменения температурных условий катода (рост температуры до $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) с увеличением времени распыления до 2 ч, что приводит к изменению свойств распыляемых материалов и характера переноса вещества от катода к аноду (порошку) в виде кластеров и дисперсных частиц.

Определены оптимальные толщины наносимого конденсата, достаточные для обеспечения процесса формования и активированного спекания, разработана модель процесса реакционного спекания путем создания условий запираания шихты в реакторе дилатометра и фиксирования удлинения за счет линейного расширения материала с ростом температуры. Установлено влияние активирующей добавки – оксида алюминия – на температуру спекания карбида кремния. Так, при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ образуется пленка SiC , которая сдерживает диффузию углерода. С повышением температуры до $850\text{ }^\circ\text{C}$ процесс протекает через пленку SiC в виде реакционной диффузии. Определены свойства фильтров из ППМ.

Поставленные задачи связаны между собой и решались комплексно с использованием соответствующего оборудования. Предложены способ, состав и режимы нанесения конденсата с аморфно-кристаллической структурой. В процессе формования конденсат подвергается деформации, а при спекании происходят вязкое течение материала и реакционное спекание.

ВЫВОДЫ

1. Анализ результатов исследования структурных и каркасных свойств пористых порошковых материалов, полученных из сферических порошков коррозионностойкой стали 12X18H10T путем активирования поверхности частиц, нанесения на них конденсата из смеси кремния и графита или кремния и молибдена в условиях раздельного синтеза, а также формования порошков с нанопокрывтием и реакционного их спекания, исследования морфологии поверхностей пористых порошковых материалов, фазового и химического составов конденсата и формирования из него покрытий при спекании, выявили следующие закономерности изменения строения и свойств материала в зависимости от условий изготовления:

- осаждение конденсата в условиях раздельного синтеза позволяет проводить процесс на каждом этапе в оптимальном режиме с формированием в нанопокрывтиях аморфно-кристал-

лической структуры, которая при длительном распылении приводит к образованию кластерной поверхности;

- диффузионные процессы при спекании сферического порошка с различным фракционным составом формируют мостики схватывания мелких частиц с крупными благодаря наличию конденсата в зоне контакта при нагреве до температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и изотермической выдержке в течение 1 ч в условиях свободной засыпки;

- сферическая форма частиц стали 12X18H10T и гладкая поверхность, которая сохраняется после нанесения нанопокрывтия, повышают проницаемость пористых порошковых материалов на 30–35 %; деформация конденсата в зоне контакта частиц при формовании в металлической пресс-форме и изотермический нагрев приводят к экзотермической реакции в покрытии, тепловому расширению частиц, которое создает напряженное состояние в покрытии, активируя спекание частиц, обеспечивая надежность конструкции фильтра;

- спекание проводится в две стадии: первая (реакционное спекание, температура $850\text{--}940\text{ }^\circ\text{C}$) позволяет активировать частицы за счет теплоты, выделившейся при образовании химического соединения, вторая (температура $1100\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$) – осуществить спекание полученного соединения с частицами через слой кремния (растворимый в материале матрицы).

2. Проблема получения пористых порошковых материалов из сферических порошков коррозионностойкой стали 12X18H10T была решена благодаря разработке нанотехнологии, позволяющей создать на поверхности частиц порошка конденсат толщиной более 300 нм из слоев Si и смеси элементов (Si + C) или (Mo + Si), деформация которых сдвигом при формовании позволяет активировать поверхностные слои, а последующий изотермический нагрев приводит к образованию каркасных керамических покрытий и спеканию сферических порошков коррозионностойкой стали 12X18H10T в пористые порошковые материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь, П. А. Фильтрующие материалы: свойства, область применения, технология изготовления / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, Р. А. Кусин. – Минск: НИИ ПМ с ОП, 1999. – 304 с.

2. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой для фильтрации жидкостей и газов / Л. П. Пи-

линевич [и др.]; под ред. П. А. Витязя. – Минск: Топик, 2005. – 252 с.

3. **Структурообразование** карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз–карбид кремния / В. Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 8–14.

4. **Шанк, Ф. А.** Структуры двойных сплавов: справ. / Ф. А. Шанк; пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1973. – 760 с.

5. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560 с.

Поступила 06.02.2012