

ФОРМОВАНИЕ И АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ПОКРЫТЫХ КОНДЕНСАТОМ

*Докт. техн. наук, проф. КОВАЛЕВСКИЙ В. Н., канд. техн. наук, доц. КОВАЛЕВСКАЯ А. В.,
инженеры ГРИГОРЬЕВ С. В., ЖУК А. Е., студенты АНТОНЧИК Д. И., ИЛЮКЕВИЧ А. И.*

Белорусский национальный технический университет

Проблема изготовления пористых порошковых материалов (ППМ) из сферических порошков с низкими технологическими свойствами связана с невозможностью спекания их в состоянии свободной засыпки. Получение ППМ по традиционной технологии формования и спекания возможно в условиях упругой подпрессовки за счет зернограницных диффузионных процессов [1, 2]. Для решения проблемы предлагается наносить на поверхность сферических частиц конденсат, состав которого выбирается исходя из диаграмм состояния [3], по рекомендациям [4].

Конденсат наносили путем магнетронного распыления комбинированных катодов в виде композиционного покрытия из слоя кремния и слоя из смеси кремния и углерода или кремния и молибдена толщиной более 300 нм в условиях раздельного синтеза, при котором распыляемые элементы взаимодействуют с протеканием экзотермической реакции на заключительном этапе – спекании. Формование пористого изделия из покрытых частиц проводили в металлической пресс-форме под давлением, обеспечивающим сцепление, достаточное для транспортирования изделия в зону спекания. При спекании происходят экзотермическая реакция взаимодействующих компонентов с образованием карбида кремния или дисилицида молибдена, а также диффузионные процессы на контакте частицы и конденсата.

Постановка задачи исследования, методики и результаты исследования. В задачу исследования входило изучение морфологии поверхностей конденсата с оценкой влияния технологических режимов распыления на формирование структуры поверхностных слоев

покрытия, определение характера сопряжений поверхностей частицы и конденсата, изменение фазового состава при спекании сферических порошков коррозионностойкой стали с нанесенным конденсатом при изготовлении ППМ. Разработка технологии активирования поверхности частиц плазмой тлеющего разряда и нанесения методом магнетронного распыления при длительности процесса более 60 мин кремниевого и комбинированного (Si–C) или (Mo–Si) катодов позволяет получать конденсат из нанослоев с заданным составом [5].

Магнетронным распылением моно- и комбинированных катодов получали конденсат из смеси компонентов (Si), (Si + C)Al или (Mo + Si). Максимальная относительная напряженность для магнетронной распыляющей системы (MPC) достигается при радиусе катода 36–40 мм, а максимум плотности электронов определяет плотность ионного тока, которая может достигать 300 А/мм². Локализация плазмы в прикатодном пространстве при большой плотности ионного тока и высоких скоростях бомбардировки катода ионами аргона обеспечивает распыление при низких рабочих давлениях. Комбинированная технология включала: активирование поверхности частиц и нанесение на них конденсата, формование изделия в пресс-форме под давлением 120–128 МПа; ступенчатое спекание с изотермическими выдержками в течение 1 ч при температуре 850 °С для экзотермической реакции с образованием α-SiC и при 940 °С с образованием MoSi₂; спекание активированных частиц через прослойку Si с образованием фазы Fe₃Si при температуре 1150 °С [3].

Исследования выполняли на сферических порошках стали 12X18H10T, полученных распылением струи расплава газом на заводе порошковой металлургии (г. Молодечно, РБ). Сферические порошки подвергали магнитной сепарации и рассеvu на узкие фракции. Моделирование процесса выполняли на порошках крупных и мелких фракций $(\text{Fe-Ni-Cr})_{-400}^{+100}$ и $(\text{Fe-Ni-Cr})_{-100}$. Морфологию поверхности порошков оценивали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения MIRA. Химический состав покрытий определяли с использованием атомно-силового микроскопа микроспектральным анализом, а фазовый состав покрытий – на дифрактометре ДРОН-3.0.

При длительном распылении комбинированного катода и осаждении конденсата в условиях плазменной тени образуется поверхность, характерная осаждению кластеров полупроводникового кремния. При давлении рабочего газа 0,2–0,5 Па распылению подвергали молибден Mo, который обладает высокой эрозионной стойкостью и большой массой атома, что потребовало значительной мощности магнитной индукции. Распыление молибдена идет в атомарном состоянии. Графит по физическим свойствам способен распыляться в виде атомов, кластеров и дисперсных частиц по мере увеличения времени распыления и нагрева катода. Полупроводник Si распыляется удовлетворительно, но при длительной эрозии распыляется кластерами.

Схема распыления комбинированного катода (Mo-Si) представлена на рис. 1.

Экспериментально установлена скорость осаждения на поверхность частицы конденсата – 1,5–1,8 нм/мин, которая зависит от ряда факторов: режимов распыления, размера, фор-

мы и технологических свойств материала частиц, коэффициента заполнения перемешивающего барабана и его дистанции от катода, скорости вращения барабана, давления рабочего газа. Исходя из стехиометрических составов $\alpha\text{-SiC}$ (MoSi_2) определены размеры катодов. Так, при нанесении (Si + C) распыление проходит по кремнию, который подвергается эрозии по кольцевой поверхности между $\varnothing 110$ и $\varnothing 72$ мм.

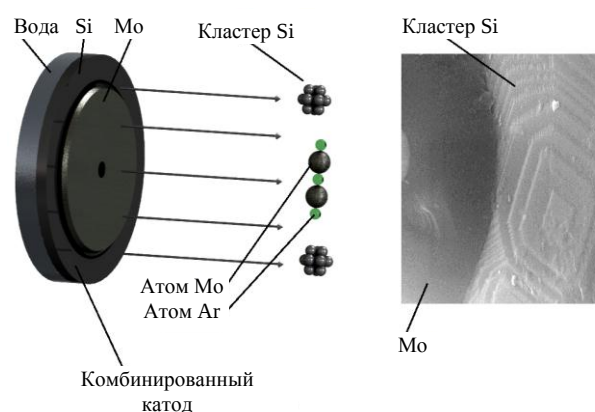


Рис. 1. Схема распыления комбинированного катода (Mo-Si)

На поверхности Si катода размещается графитовый катод, геометрические размеры которого определяли исходя из стехиометрического состава SiC. Зона эрозии комбинированного катода – кольцевая поверхность между $\varnothing 72$ и $\varnothing 56$ мм. В случае распыления (Mo + Si) центральную зону занимает более тяжелый Mo, периферийную – атомы или кластеры Si. При длительности осаждения до 60 мин практически без нагрева формируются структуры поверхностей покрытий – от аморфной до куполообразной и столбчатой (рис. 2).

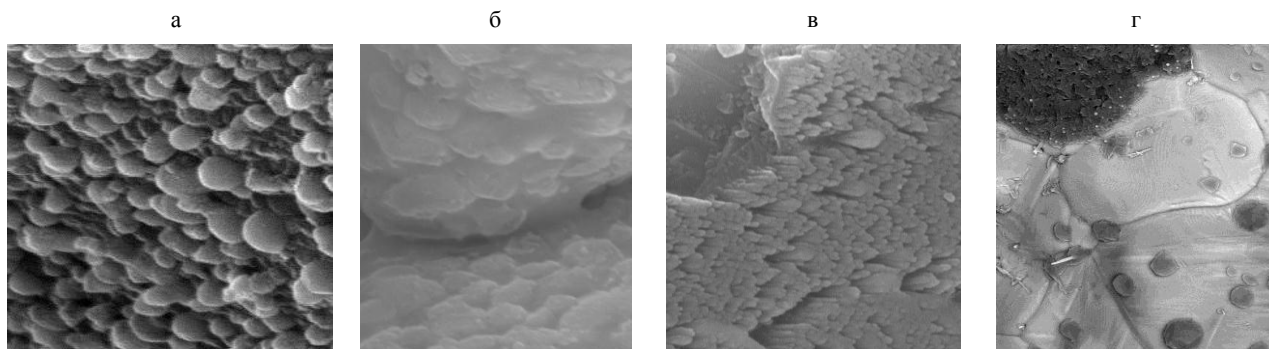


Рис. 2. Структура поверхности конденсата: а – куполообразная композиция (Si-C), $\times 30000$; б – то же углерода, $\times 60000$; в – столбчатая композиция кобальтового сплава, $\times 3000$; г – на поверхности порошка стали 12X18H10T, $\times 30000$

Дилатометрические исследования порошка коррозионностойкой стали, просеянной до фракции 0,05–0,10 (магнитной (несепарированной)), покрытой смесью кремния и углерода в течение 2,5 ч, приведены на рис. 3. Из дилатограммы видно, что в температурном интервале (300–750) °С на порошках с (Si + C)Al-покрытием наблюдается замедление процесса усадки. Взаимодействие компонентов в твердой фазе в присутствии активатора Al с образованием α -SiC протекает в интервале температур (750–1000) °С с ускорением усадки, что характеризует одновременное припекание частиц через полученные соединения.

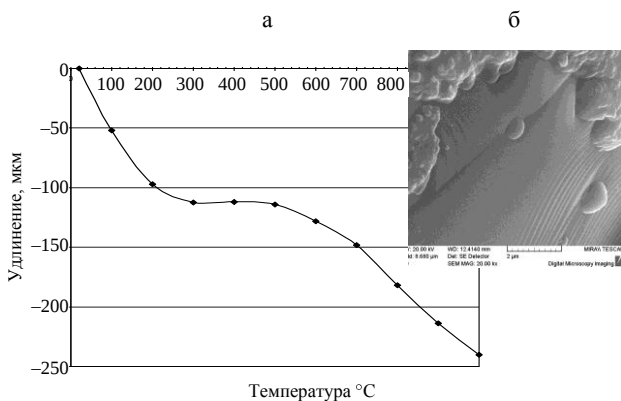


Рис. 3. а – дилатограмма образца из порошка коррозионностойкой стали с комбинированным покрытием (Si + C)Al; б – морфология поверхности разрушения образца в рассеянных электронах, $\times 4500$

Рентгенофазовым анализом выявлено присутствие фаз Al_3SiC_7 и α -SiC. По данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), на поверхности отмечено присутствие углерода, алюминия, кремния. После спекания в дилатометре до температуры 1200 °С спеченный цилиндр из порошка коррозионностойкой стали с покрытием на основе карбида кремния имел прочность на сжатие 150 МПа. Морфология поверхности спеченного в дилатометре образца представлена на рис. 4. В условиях раздельного синтеза при размещении частиц в перемешивающем устройстве в области фарадеевого пространства, где эмиссионный поток обладает минимальной энергией, ведение процесса на мягких режимах при низком давлении рабочего газа позволило получить карбидокремниевое покрытие с тонким слоем до 20 нм с аморфной структурой, а при толщине более 100 нм – с аморфно-кристаллической структурой.

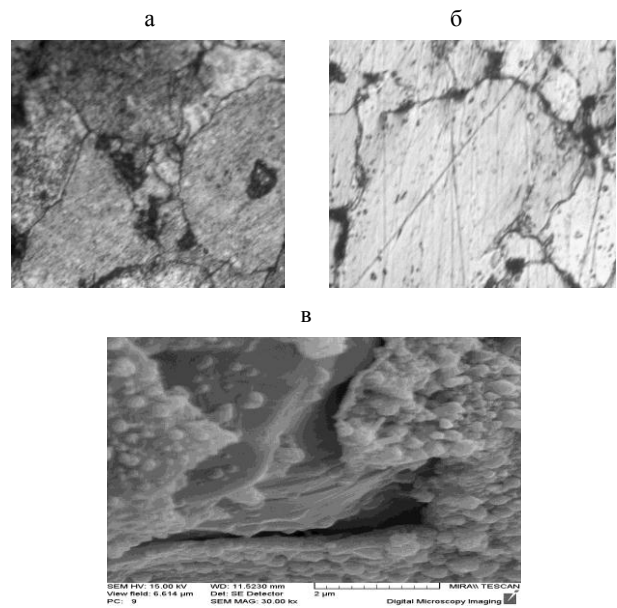


Рис. 4. Микроструктура травленого (а) и нетравленого (б) шлифа ($\times 300$) и морфология поверхности образца из стали 12Х18Н10Т с покрытием (Si + C)Al в просвечивающих электронах (в), спеченного в дилатометре при 1200 °С

Возможность управлять морфологией поверхности и структурным строением материала покрытия за счет обработки плазмой тлеющего разряда на ранних этапах изготовления позволяет получать окончательную форму изделия при низких температурах спекания. Использование при конструировании материала знания морфологии поверхности, изменения фазового и структурного строения покрытия открывает возможность контролировать процесс при минимальном количестве технологических факторов. Нагрев графитового катода до 600 °С при длительном распылении (более 60 мин) приводит к изменению его теплофизических характеристик и снижает сопротивление эрозии, что вызывает распыление в виде частиц различной дисперсности. Дилатограмма образца из порошка стали 12Х18Н10Т с покрытием (Si + Mo) при нагреве в дилатометре до 1200 °С представлена на рис. 5. При нагреве в интервале температур (750–1000) °С усадка протекает интенсивно, формирование FeSi наблюдается при (940–1000) °С. Установлена температура спекания порошков с покрытием, в котором присутствуют Si и Mo – 1150 °С. Рентгенофазовым анализом определена фаза MoSi_2 . Двухслойное покрытие состоит из Fe_3Si , прилегающего к частице, и внешнего слоя из MoSi_2 .

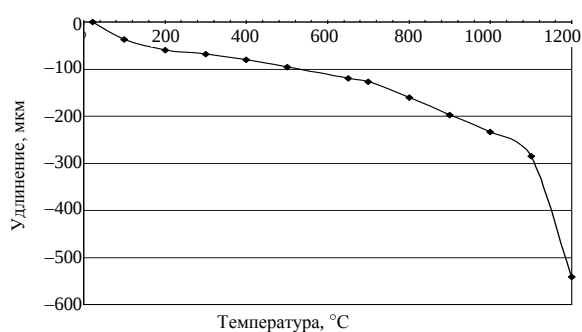


Рис. 5. Дилатодиаграмма образца из порошка стали 12X18H10T с покрытием (Si + Mo) при нагреве в дилатометре до 1200 °C

Уплотнение и упругая деформация частиц в зоне контакта приводят к сдвигу материала в конденсате, что активизирует процесс спекания частиц. Деформация в зоне контакта частиц при давлении, превышающем $\sigma_{сж}$ (Si), сопровождается разрушением связей (Si–Si), выдавливанием части конденсата, образованием новых поверхностей и их схватыванием. На частицах размером менее 0,02 мкм и частицах вытянутой формы при отношении l/ϕ более 10 в конденсате протекает активное спекание. Исследования морфологии поверхностей образцов, представленных на рис. 6, показали равномерность распределения пор (а) и хорошее качество сопряжения поверхностей фильтрующего элемента (б, в).

Обсуждение результатов. На этапе формирования образца происходит адсорбция (хемосорбция), при которой атомы покрытия сближаются с атомами гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки стали за счет деформации. На заключительном этапе – активированном спекании – происходит образование

фаз за счет диффузии. Через покрытие (Si–C) или (Mo–Si) формируются их сцепление и сближение. Формование и последующий нагрев вызывают протекание реакции на поверхности. Неравномерность покрытия может сопровождаться разрушением каркаса с коагуляцией образующихся соединений. Механизм уплотнения – вязкое течение материала частиц и усадка в покрытии при образовании SiC, формирование которого происходит с уменьшением объема. При образовании MoSi₂ происходит вязкое течение слоя, что сопровождается заполнением зазоров между частицами, подобно высокотемпературному припою.

Последовательность осаждения слоев кремния и (Si–C) или (Mo–Si) позволяет создавать конденсат с аморфным слоем кремния. Длительное распыление приводит к образованию кристаллической структуры Si, переходящей в смесь (Si–C) или (Mo–Si), что ведет к деформации кубической решетки с подстройкой к ГЦК γ -Fe стали. В процессе формования конденсат уплотняется, образует каркас из крупных частиц, между которыми фиксируются мелкие частицы, подвергается деформации при давлении, которое больше прочности кремния, но меньше предела текучести стали. При изотермическом нагреве наблюдаются тепловое расширение материала частицы и деформация сдвигом конденсата, что активизирует диффузионный процесс спекания. Реакционное спекание в конденсате сопровождается выделением теплоты, что приводит к вязкому течению материала, формированию шейки между частицами.

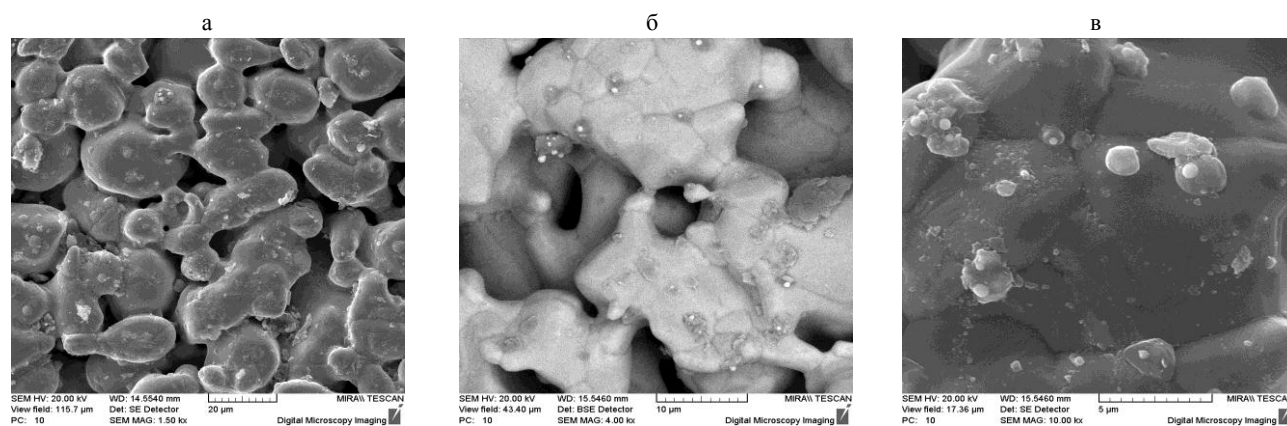


Рис. 6. Морфология поверхностей образцов № 3 (а) и № 2 (в) в просвечивающих и № 3 (б) в отраженных электронах, полученных прессованием и спеканием сферических порошков стали 12X18H10T с покрытием MoSi₂

Формование сферических порошков, покрытых конденсатом, в металлической пресс-форме при давлении 100–150 МПа приводит к уплотнению порошка за счет уменьшения расстояния между центрами сферических частиц, что способствует разрыву связей в кремниевом покрытии, выдавливанию конденсата из точки контакта. Сдвиговая деформация вызывает образование «свежих» контактов и увеличение их площади, которые обеспечивают схватывание частиц и целостность прессовки. 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 °С и изотермической выдержке в течение 1 ч.

ВЫВОДЫ

Выявлены следующие закономерности формирования сопрягаемых поверхностей, строения и свойств конденсата, обеспечившие одно из решений проблемы спекания пористых порошковых материалов из сферических порошков коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т:

- выбор состава и строения поверхностного слоя, условий магнетронного распыления и осаждения конденсата на предварительно активированную поверхность сферических частиц позволил осуществить в условиях раздельного синтеза процесс нанесения конденсата на оптимальных режимах. На этапе осаждения формируется конденсат из слоя кремния и слоев из смеси кремния и углерода или молибдена без взаимодействия компонентов в конденсате. Формование изделия осуществляли в пресс-форме при давлении менее предела текучести стали 12Х18Н10Т; ступенчатое реакционное спекание в покрытии происходило при 850 (940) °С, а активированное спекание частиц с покрытием в условиях вакуума – в интервале температур (1100–1200) °С;

- диффузионные процессы при спекании сферического порошка с различным фракционным составом формируют мостики схватывания мелких частиц с крупными частицами. Высокая активность мелких частиц ввиду большей доли на них конденсата с реакционным слоем (Si + C) или (Mo–Si) приводит при изотермическом нагреве до 850 (940) °С к экзотермической реакции с выделением теплоты. Слой кремния в зоне контакта облегчает диффузию при активированном спекании частиц с покрытием через слой кремния и образовавшегося соединения α -SiC или MoSi₂ при нагреве до температуры (1100–1200) °С и изотермической выдержке в течение 1 ч;

- сферическая форма частиц стали 12Х18Н10Т и гладкая поверхность повышают проницаемость пористых порошковых материалов на 30–35 %; деформация конденсата в зоне контакта частиц при формировании в металлической пресс-форме и изотермический нагрев приводят к тепловому расширению частиц, которое создает напряженное состояние в покрытии, активируя спекание частиц, обеспечивая надежность конструкции фильтра.

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. Пилиневич [и др.]; под ред. П. А. Витязя. – Минск: Топик, 2005. – 252 с.
3. Шанк, Ф. А. Структуры двойных сплавов: справ., пер. с англ. / Ф. А. Шанк. – М.: Metallurgy, 1973. – 760 с.
4. Нанесение слоистых нанопокровов на порошки алмаза и получение материалов на основе этих порошков / В. Н. Ковалевский [и др.]. – Порошковая металлургия, 2006. – С. 86–93.
5. Костиков, В. И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М.: Интернет Инжиниринг, 2003. – 560 с.

Поступила 10.05.2012