

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **17674**

(13) **С1**

(46) **2013.10.30**

(51) МПК

C 04B 35/56 (2006.01)

B 22F 1/02 (2006.01)

B 22F 3/00 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ
ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА**

(21) Номер заявки: а 20111588

(22) 2011.11.24

(43) 2013.06.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Ковалевский Виктор Николаевич; Витязь Петр Александрович; Алексеев Юрий Геннадьевич; Ковалевская Анна Викторовна; Жук Андрей Евгеньевич; Григорьев Сергей Владимирович; Фомихина Ирина Викторовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) ВУ 12844 С1, 2010.

WO 97/46497 А1.

US 5462901 А, 1995.

JP 200731505 А, 2007.

JP 2008138291 А, 2008.

(57)

Способ получения изделия из композиционного материала, при котором активируют в плазме тлеющего разряда поверхность частиц порошка группы железа, на них путем магнетронного распыления послойно наносят тонкопленочное покрытие из углерода и карбидообразующих элементов, из полученного порошка формуют заготовку, подвергают ее реакционному спеканию при 850-1100 °С в форме из кварцевого стекла или керамического материала с низким коэффициентом линейного термического расширения, извлекают заготовку, подвергают ее деформации с формированием изделия и спекают при 1200-1400 °С.

Изобретение относится к получению изделий конструкционного назначения из композиционного материала на основе металлов группы железа (Fe, Co, Ni) с карбидной или оксидной упрочняющей фазой, термодинамически стабильной к основе и расположенной по границам зерен (агрегатная структура) или внутри зерна (дисперсная структура), с повышенными механическими свойствами для работы при высоких температурах, близких $0,9 T_{пл}$ материала матрицы.

Известен способ получения композиционного карбидосодержащего изделия [1], который заключается в том, что из порошка карбидообразующего металла формуют пористую заготовку, которую затем подвергают термообработке в среде газообразного углеводорода при температуре, превышающей температуру их термического разложения, пропитывают расплавом одного из металлов из группы: Ag, Cu, Au, Ga, Ti, Ni, Fe, Co. Формируется структура из двухфазной системы, образованной непрерывным каркасом из карбида тугоплавкого металла, в порах которого расположен один из металлов или сплавов: Ag, Cu, Au, Ga, Ti, Ni, Fe, Co. Композиционный материал имеет высокие физико-химические свойства, работоспособен при $T > T_{пл}$ металлической фазы.

ВУ 17674 С1 2013.10.30

ВУ 17674 С1 2013.10.30

К недостаткам способа относятся высокие температуры термообработки, невозможность получения прочного соединения каркаса из карбида металла в пористом изделии, при пропитке расплавом требуется хорошая смачиваемость карбида расплавом металла, присутствуют недостатки литого металла: усадка и низкие свойства полученной литьем фазы. Существуют трудности получения карбидного каркаса, соответствующего стехиометрическому составу карбида кремния, который по механическим свойствам превосходит известные.

Прототипом заявляемого способа является способ получения композиционного материала с каркасной структурой карбида кремния [2], при котором поверхность частиц порошков группы железа с частицами разного размера активируют обработкой плазмой тлеющего разряда, путем магнетронного распыления наносят тонкопленочное покрытие из смеси кремния и углерода, на тонкопленочное покрытие наносят слой алюминия толщиной 8-10 нм, готовят шихту смешиванием полученных порошков, формуют и подвергают ее реакционному спеканию при температуре 650-850 °С в форме из кварцевого стекла или керамических материалов с низким коэффициентом термического линейного расширения.

К недостаткам способа относятся: наличие остаточной пористости при уплотнении за счет термического расширения в форме из материала с низким коэффициентом линейного расширения, отсутствие значительной пластической деформации для формирования повышенной плотности дефектов структуры и создание мелкозернистой термически стабильной структуры материала матрицы.

Задачей настоящего изобретения является получение высокоплотного изделия из композиционного материала с термически стабильной структурой на основе порошков группы железа, что позволяет упростить технологию получения заготовок и изделий сложной формы, снизить энерго- и ресурсозатраты, обеспечить ресурс работы изделия.

Поставленная задача решается так, что в способе получения изделия из композиционного материала активируют в плазме тлеющего разряда поверхность частиц порошка группы железа, на них путем магнетронного распыления послойно наносят тонкопленочное покрытие из углерода и карбидообразующих элементов, из полученного порошка формуют заготовку, подвергают ее реакционному спеканию при 850-1100 °С в форме из кварцевого стекла или керамического материала с низким коэффициентом линейного термического расширения, извлекают заготовку, подвергают ее деформации с формированием изделия и спекают при 1200-1400 °С.

Авторами установлено, что изготовленные порошки - композиты с матрицей из порошков группы железа (Fe, Co, Ni) с покрытием из смеси углерода и одного из карбидообразующих элементов (вольфрам, ванадий, хром, титан, ниобий, тантал, кремний или кобальт) или послойно углерода и карбидообразующих элементов смешивают, приготавливая шихту. Формуют шихту и подвергают ее реакционному спеканию в форме из кварцевого стекла или керамических материалов с низким коэффициентом термического линейного расширения, где происходит химическое взаимодействие (экзотермическая реакция) в покрытии (в зоне контакта покрытий) и на границе с материалом матрицы при спекании в интервале 850-1100 °С. Температурное расширения частиц порошка матрицы при нагреве вызывает сдвиговую деформацию графита с разрывом периферийных связей С-С, скольжением кристаллитов друг относительно друга с восстановлением связей в новом положении кристаллитов, что приводит к активации и повышает диффузионную подвижность углерода. Реакция углерода с карбидообразующим элементом идет с выделением тепла (аналогично СВС). Дилатометрическими испытаниями определены температуры фазовых превращений. Установлено, что в интервале 1200-1400 °С углерод обладает большой активностью и диффундирует через слой карбида (WC, VC, Cr₂C₃, NbC, CoC, TiC, SiC). Высокий коэффициент упаковки порошков за счет размещения порошков мелких фракций в зазорах между крупными частицами позволяет уплотнять шихту при низ-

ких давлении и температуре. Послойное наноструктурирование покрытия изделия из композиционного материала заключается в нанесении тонкого (до 20 нм) аморфного слоя конденсата из смеси (Si + C) на частицы Co, Ni после обработки его плазмой тлеющего разряда, слой конденсата (> 100 нм) наносят в виде смеси кремния с включениями частиц (кластеров) графита различной дисперсности, что вызвано разогревом графитового катода до 570-600 °С.

Порошок-композит спекают в вакууме (850-920 °С), образуя α - SiC. При наличии непокрытой поверхности в этой зоне происходит частичная графитация алмаза. Для устранения графита наносили слой кобальта или кремния, которые в процессе окончательного спекания связывают свободный графит. На порошок-композит наносят покрытия из смеси вольфрама и углерода и слои кобальта и углерода. Присутствие на поверхности частицы матрицы слоя графита обеспечивает за счет сдвига в графите хорошее уплотнение порошка при формовке. На контакте с матрицей образуется тонкий аморфный слой SiC, который препятствует химическому взаимодействию с матрицей.

Реакция с образованием карбида кремния происходит с уменьшением объема аморфного конденсата, так как сумма элементарных объемов характеризуется неравенством $(Si + C) > (SiC)$. Нагрев (1100-1200 °С) для формирования слоя WC приводит к компенсации изменения объема за счет термического расширения SiC. Термическое расширение частиц группы железа вызывает сдвиговую деформацию графита (аналогично явлению ползучести), что повышает его активность при образовании карбидов. Структура покрытия зависит от технологических режимов и температуры катода, которые определяют плотность образующегося потока и энергию частиц. К консолидирующим структуру нанопокрыва факторам относятся: скорость осаждения конденсата на движущую частицу, размеры, морфология поверхности обрабатываемых частиц и вид обработки поверхности на заключительном этапе.

Примеры реализации.

Пример 1.

Порошок ПЖРВ (фракция 63/40 мкм) размещали в перемешивающем устройстве в вакуумной камере с магнетронной распылительной системой и охлаждаемым катодом, активировали поверхности порошков и наносили смесь из (Si + C) в течение 1 ч, затем распыляли комбинированный катод из сплава ЭП 131 (Co)-Ni (1 ч), монокатоды графитовый (3 ч), кремниевый (1 ч), титановый (1 ч), формируя слоистый конденсат. Перемешивающее устройство располагали на расстоянии от катода $l = 150$ мм, скорость вращения перемешивающих лопаток в барабане 20 об/мин, коэффициент заполнения барабана 0,3. Режимы активирования обработкой плазмой тлеющего разряда (аргон): $U = 1250$ В, $I = 0,05$ А, $P = 1,5$ Па, время обработки 0,2 ч. Режимы нанесения конденсата: Co-Ni- $U_K = 0,6$ кВ; $I = 0,6$ А; $U_p = 0,6$ кВ; Ti- $U_K = 0,4$ кВ; $I = 0,6$ А; $U_p = 0,7$ кВ; Si- $U_K = 0,6$ кВ; $I = 0,65$ А; $U_p = 1,0$ кВ; C- $U_K = 0,6$ кВ; $I = 0,6$ А; $U_p = 0,7$ кВ; давление $P = 0,3$ Па. Покрытый порошок формовали и спекали в dilatометре по ступенчатому режиму: нагрев до 850 °С и 1200 °С с выдержками в течение 1 ч. Испытание на сжатие ($\epsilon \sim 80$ %) спеченного образца выполняли на прессе (нагрузка 5 т при 20 °С). Разрушений не наблюдалось. Исследование морфологии поверхности излома разрушения проводили на надрезанных образцах с охлаждением в жидком азоте после их осадки. Результаты исследования морфологии поверхностей, тонкой структуры, фазового рентгеноструктурного анализа испытанных образцов даны в таблице.

Пример 2.

В вакууме магнетронным распылением охлаждаемых титанового и комбинированных Co-Ni и W-C катодов на частицы порошка Ni (фракция 63/40 мкм), размещенного в перемешивающем устройстве, осаждали слоистый конденсат в следующем порядке: Co - 1 ч, Ti - 1 ч, C - 3 ч, W - 1 ч, C - 1 ч, Co - 1 ч. Поверхности порошка Ni активировали в режиме 1 варианта. Покрытие наносили на режимах, аналогичных примеру 1, а распыление катода W-C проводили в режимах: $U_K = 0,7$ кВ; $I = 0,5$ А; $U_p = 0,95$ кВ. Выполнены исследования аналогично примеру 1 и приведены в таблице.

ВУ 17674 С1 2013.10.30

Пример 3.

Наносят на порошок из кобальтового сплава ЭП 131 той же фракции покрытия W - 40 мин, С - 3 ч, W - 2 ч, С - 1 ч, Со - 1 ч. в режимах, указанных в 1 примере. Покрытый порошок спекался в dilatометре по режиму: нагрев до 1200 °С с выдержкой в течение 1 ч. Проводили испытания как в примере 1.

Фазовый состав и свойства упрочненного материала

Наименование образца (состав конденсата)	Температуры спекания (T ₁ и T ₂) °С	Твердость по Кнупу (10г) кгс/мм ²	Прочность σ _{сж} , МПа	Фазовый состав покрытия
ПЖРВ (фракц 63/40) (Si + C), Ni, Ti, (Co, Ni, Cr, W)-3С'	T ₁ = 850 T ₂ = 1200	480	290	Fe _x C SiC Fe-Co-Ni, TiC
Ni (фракция 40/20), Ti (Co, Ni, Cr, W) W.	T ₁ = 850 T ₂ = 1200	430	328	WC, TiC
Co (фракция 63/40), С W (Co, Ni, Cr, W)	T ₁ = 920 T ₂ = 1400	610	414	WC SiC
Fe(Ni-Al) + SiC(Si-C) *	780	306,8	171,8	SiC Ni ₃ Al

*данные по материалу, полученному по патенту - аналогу.

Результаты исследований показали хорошую прочность КМ. Повторный нагрев образцов при 1300 °С показал стабильность структуры.

Источники информации:

1. RU 2173307, МПК С 04В 35/56, 2001.
2. ВУ 12844, МПК⁷ С 04В 35/56, 2009.