



The variant of solution of the problem of porous powder materials production of spherical powders of corrosion-resistant steel with use of the complex technology combining development of nanotechnology, enabling to put on powder particles surfaces of condensate with thickness over 300 nanometers from layers of Si and mixture of elements (Si+C) or (Mo+Si) in the conditions of separate synthesis is offered.

П. А. ВИТЯЗЬ, В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ, С. В. ГРИГОРЬЕВ, А. Е. ЖУК, БНТУ,
Л. П. ПИЛИНЕВИЧ, БГУИР, И. В. ФОМИХИНА, ИПМ НАН Беларуси

УДК 621.793

ДЕФОРМАЦИЯ КОНДЕНСАТА ПРИ ФОРМОВАНИИ И АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Состояние проблемы

Пористые порошковые материалы (ППМ) из сферических порошков коррозионностойких сталей изготавливают в виде фильтров с высокими структурными и каркасными свойствами при формовании и спекании в условиях упругой подпрессовки. Спекание сферических порошков в свободной засыпке невозможно без активации и увеличения площади сопрягаемых поверхностей. Исследование морфологии поверхности позволяет выбирать оптимальный состав, условия формования пористого каркаса изделия и узкие места спекания, связанные с малой площадью и количеством контактов частиц и гетеродиффузией материалов (Cr, Ni, Ti), растворимых в железе [1]. Технология формования изделия из шихты с легкоплавкими добавками, определяющими его пористость, включает в себя процессы удаления добавок при нагреве перед спеканием или в процессе спекания в водороде или вакууме в интервале температур 1120–1350 °С. При использовании сферических порошков формируется изотропная поровая структура с регулярным чередованием однородных структурных элементов с высокой проницаемостью и равномерностью пор по площади фильтрации [2].

Проблема изготовления фильтров из сферических порошков коррозионностойкой стали связана с низкими технологическими свойствами, малой площадью контакта и низкой ее активностью при формовании и спекании. Для решения проблемы предлагается повысить активность поверхности частиц нанесением конденсата из активных компонентов, взаимодействие которых приводит к образованию карбида кремния или силицида молибдена. Формование под давлением сопровождается

деформацией и активированным спеканием сферических частиц.

Постановка задач исследования для решения проблемы

Фильтры из сферических порошков можно получить, создав прочное сцепление частиц при формовании. С этой целью предлагается наносить на активированную поверхность частиц конденсат, полученный осаждением в вакууме чистого (примесь В = 0,00015%) кремния и одновременно осажденной смеси (Si–C) или (Mo–Si). Выбор компонентов обусловлен совместимостью Si с Fe, которые образуют твердый раствор и способствуют процессу диффузии при спекании. Прочное соединение частиц при спекании достигается формированием промежуточного слоя между частицами, содержащего SiC или MoSi₂. Каркас из сферических крупных частиц формирует пористую заготовку, промежутки между которыми заполняются частицами малых размеров. Прикладываемое при формовании давление от 100 до 150 МПа, ниже предела текучести стали 12X18H10T (200 МПа), создает поле упругих напряжений в каркасе частиц. Давление прессования превышает прочность на сжатие Si ($\sigma_{сж} = 93,37$ МПа), что обеспечивает перемещение Si при сжатии (деформации) поверхностных слоев с разрушением связей Si–Si. Вновь образованные «свежие» поверхности обеспечивают прочность сцепления частиц после формования. Для решения проблемы предлагается разработать комбинированную технологию, обеспечивающую активацию поверхности сферических порошков плазмой тлеющего разряда и нанесение конденсата из элементов, способных за счет химического взаимодействия образовывать SiC и MoSi₂. При

Таблица 1. Режимы распыления моно- и комбинированных катодов

Катод	I_p , А	U_B , кВ	I_k , А	P , Па	B , мТл
С	0,6	0,6	0,7	0,35	35,5
Si	0,6	0,6	1,0	0,30	74,5
Mo	0,4	0,6	0,6	0,30	76,2
(Si + Mo)	0,6	0,5	0,9	0,40	77,0
(Si+C)	0,6	0,5	1,0	0,25	78,0

выключенной магнитной системе электрический разряд при давлении аргона до 10 Па превращается в источник, образующий плазму в режимах тлеющего разряда. Плазмой тлеющего разряда перед нанесением конденсата активировали поверхности сферического порошка, что приводило к удалению адсорбированных газов и оксидных пленок. Разряд протекает при повышенном давлении, напряжении 1000 В и силе ионного тока до 0,05 А, когда усиливается лучистое нагревающее воздействие при полном отсутствии напыления. Конденсат наносили в режимах, приведенных в табл. 1. Магнетрон использовали не только по прямому назначению, но и в качестве нагревающего устройства. Совмещение прямой функции магнетрона с дополнительной осуществляли изменением одного технологического параметра – давления рабочего газа, что обеспечивает гибкость процесса обработки в производстве. Нанесение конденсата проводили в условиях раздельного синтеза при размещении порошка в зоне плазменной тени, когда осаждаемый поток обладает низкой энергией и формирует аморфно-кристаллическую структуру без химического взаимодействия компонентов конденсата. Процесс экзотермической реакции между компонентами протекает на этапе спекания. Термическое линейное расширение порошковых частиц ($\alpha = 12,4 \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) приводит к растягивающим напря-

жениям в конденсате, так как коэффициент линейного термического расширения для Мо составляет $5,1 \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, для Si – $3,72 \cdot 10^6$, для С – $3,02 \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что облегчает процесс диффузии.

В задачу исследования входило изучение процессов нанесения конденсата из Si и смеси Si–С или Мо–Si, формования (деформация) сферических частиц из стали 12Х18Н10Т с активацией процесса реакционного спекания в конденсате с образованием слоя карбида или силицида, которое протекает в цикле активированного спекания частиц с покрытием через слой кремния.

Методика исследований

Исследования процесса нанесения конденсата проводили с использованием магнетронной распылительной системы (МРС), в которой магнитное поле создавалось индукционной катушкой, что позволило вести процесс с саморегулированием мощности магнитной индукции. При давлении аргона 0,2–0,5 Па распылению подвергали Мо, который обладает высокими эрозионной стойкостью и массой атома, что потребовало высокой 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 длительном распылении образует кластеры. Магнетронным распылением комбинированных катодов получали конденсат из смеси компонентов (Si), (Si+C) Al или (Mo+Si). Экспериментально установленные режимы распыления приведены в табл. 1.

Исследования процессов формования и спекания сферических порошков проводили при нагре-

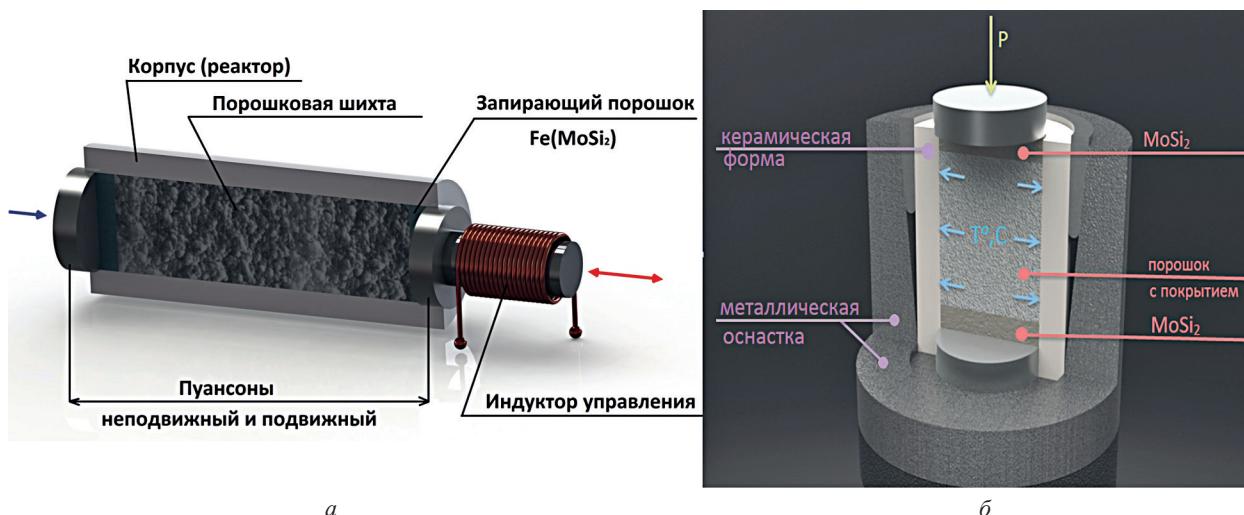


Рис. 1. Схема спекания порошков с покрытием в дилатометре (а) и замкнутой керамической форме в условиях упругой подпрессовки (б)

ве засыпки порошка в реакторе дилатометра и керамической замкнутой форме в условиях упругой подпрессовки (рис. 1). Получение изделий в замкнутой форме представляет собой технические трудности. Технология формования в металлической пресс-форме более перспективна и использовалась в работе с предварительным нанесением конденсата на поверхность активированных сферических порошков. Испытания проводили в дилатометре с оценкой температурных режимов активированного спекания сферического порошка. Дилатометрические испытания выполняли на дилатометре «Netzsch 402 E» со скоростью нагрева 5 град/мин. Ограничивая перемещение порошка в осевом направлении, определяли усадку и характер активированного спекания частиц.

Исследования выполняли на сферических порошках стали марки 12X18H10T, полученных распылением струи расплава газом на заводе порошковой металлургии (г. Молодечно, РБ). Свойства порошков приведены в табл. 2. Сферические порошки подвергали магнитной сепарации и рассеву на узкие фракции. Моделирование процесса выполняли на порошках крупных и мелких фракций $(\text{Fe-Ni-Cr})_{+100}^{-400}$ и $(\text{Fe-Ni-Cr})_{-100}$.

Таблица 2. Характеристики порошков стали марки 12X18H10T

Размер частиц, мм	Факт формы	Удельная поверхность, м ² /м ³	Пикнометрическая плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Плотность утряски, кг/м ³
0,063–0,1	0,84	197384	7640	3710	4230
0,1–0,16	0,83	130473	7630	3710	4290
0,16–0,2	0,82	101840	7600	3690	4210

Изготовление изделия – фильтра при формовании проводили на прессе в металлической пресс-форме, обеспечивая размеры и заданную пористость. Спекание осуществляли в режимах с учетом результатов дилатометрических испытаний в вакуумной печи. Морфологию поверхности порошков оценивали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira». Химический состав покрытий определяли с использованием атомно-силового микроскопа микроспектральным анализом. Фазовый состав покрытий определяли на дифрактометре ДРОН-3.0.

Нанесение на активированную поверхность частиц конденсата, взаимодействие которого с поверхностью частиц протекает при участии экзотермической реакции в покрытии, позволяет получить изделие с формованием в металлических пресс-формах. Деформация под давлением пресса приводит к течению активных атомов кремния и смеси его с углеродом или молибденом из зоны

контакта, обеспечивая сцепление частиц. Отформованная заготовка перемещается в вакуумную печь, где подвергается нагреву с изотермической выдержкой при температуре 800 °С (для системы (Si+C) Al) и 940 °С (для системы (Mo+Si) для протекания экзотермической реакции с образованием SiC или MoSi₂). Введение Al активирует процесс реакционного спекания. Активированное спекание между кремнием и материалом частицы (Si с Fe-γ) проходит по диффузионному механизму при изотермической выдержке при температуре 1100 °С. Этапы комбинированной технологии [4]:

- активация поверхности сферических частиц плазмой тлеющего разряда при напряжении 1000 В, давлении Ar ~10 Па; нанесение конденсата из слоев (Si) и смеси (Si+C) Al или (Mo+Si) в режимах (табл. 1);

- формование изделия в металлической пресс-форме под давлением 100–140 МПа;

- ступенчатое спекание с изотермическими выдержками при 800 °С (940 °С) в течение 1 ч с образованием SiC/ MoSi₂ и спекание активированных частиц через прослойку Si и вновь образовавшегося SiC (MoSi₂) при температуре 1100 °С с выдержкой 1 ч с образованием фазы Fe₃Si. Для порошков FeSi и стали 12X18H10T с конденсатом кремния Si при температурном интервале 600–1000 °С происходит интенсивная усадка образца за счет диффузионных процессов спекания частиц через Si-прослойку.

Нанесение комбинированного покрытия приводит к образованию тонких слоев SiC в интервале 400–600 °С. Реакционное спекание (SiC) протекает в интервале 580–850 °С. Кремний образует силицид железа в интервале температур 600–1100 °С. Активно процесс реакционного спекания протекает в покрытии частиц стали 12X18H10T с содержанием малых (0,05–0,1 мкм) фракций в системе (Si+C) – Al, где Al играет роль активирующей добавки (рис.2).

Исследование образца из порошка стали 12X18H10T с покрытием (Si + Mo) при нагреве в дилатометре до 1200 °С показало, что при температуре 750–1000 °С усадка протекает интенсивно, формирование Fe₃Si наблюдается при температуре 940–1000 °С. Установлена температура (1100 °С) спекания порошков с покрытием, в покрытии присутствуют Si и Mo (рис. 3).

Рентгенофазовым анализом определена MoSi₂-фаза. Двухслойное покрытие состоит из Fe₃Si, прилегающего к частице, и внешнего слоя из MoSi₂. Морфология поверхности сформованного в пресс-форме сферического порошка с конденсатом (Mo+Si) после активированного спекания приведена на рис. 4.

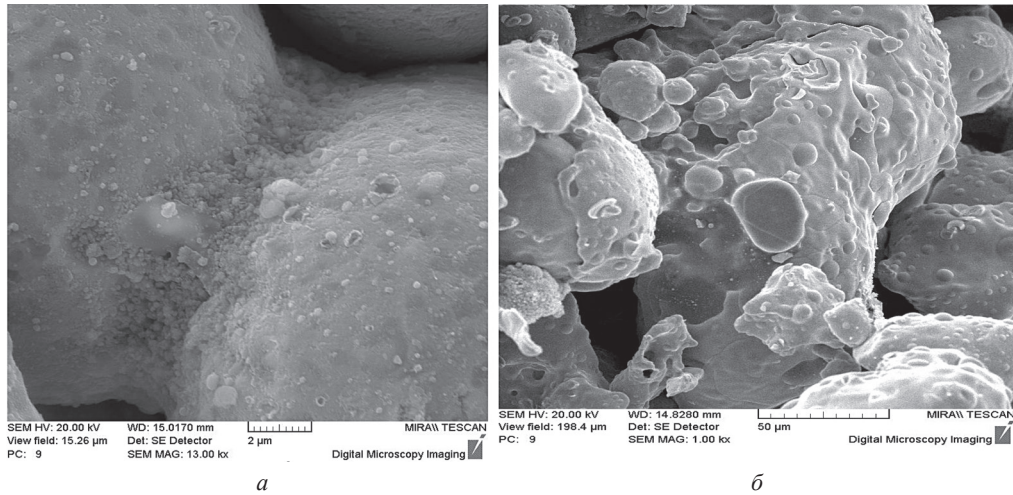


Рис. 2. Морфология поверхностей спекания частиц с покрытием (Si+C) в рассеянных электронах (а) и после нагрева в дилатометре (б)

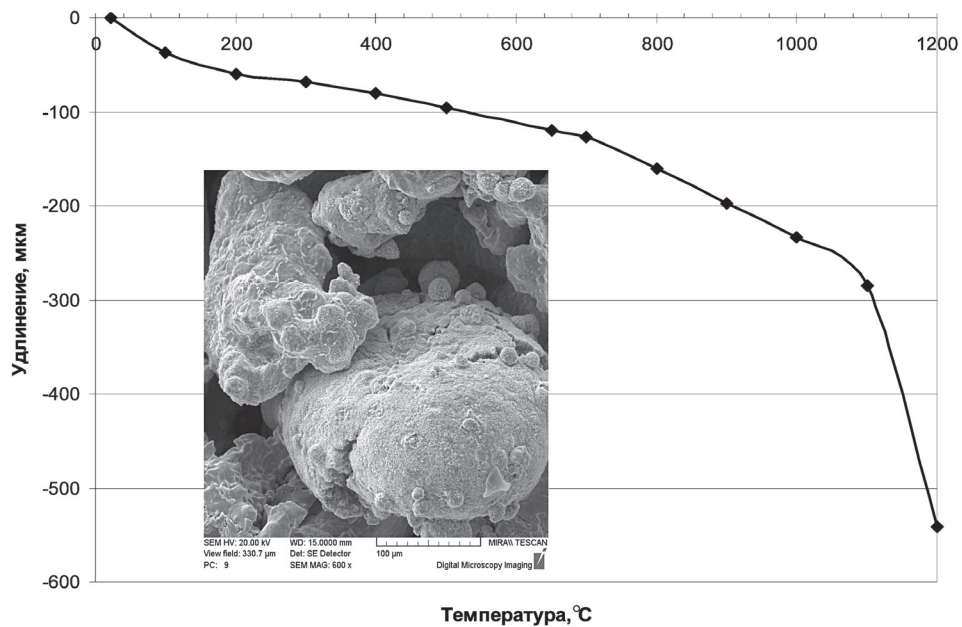


Рис. 3. Дилатодиаграмма образца из порошка стали 12X18H10T с покрытием (Si + Mo) при нагреве в дилатометре до 1200 °C и морфология поверхности частиц с формированием пор в рассеянных электронах

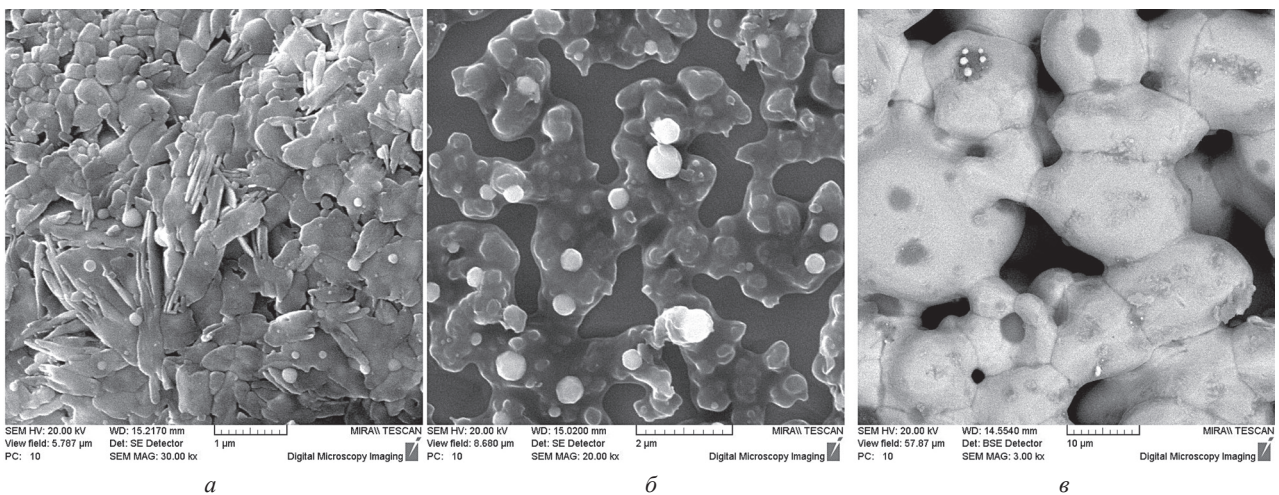


Рис. 4. Морфология поверхности ПИМ на основе сферических порошков стали 12X18H10T и конденсата (Mo+Si) после спекания: а – с частицами вытянутой формы; б – с частицами малого размера в просвечивающих электронах; в – большой и малой фракции в отраженных электронах

Т а б л и ц а 3. Результаты определения пористости фильтров

Номер образца	Масса (размеры, мм) образца, г	Давление прессования, МПа	Время нанесения и толщина покрытия	Плотность фильтра, г/см ³	Пористость фильтра, %
1	13,4 (<i>h</i> = 7, Ø30)	120	Si – 1,5 ч, (Si + C) – 2,5 ч, <i>H</i> ~ 300 нм	4,98	36,6
2	16,9 (<i>h</i> = 8, Ø30)	120	(Si+Mo) – 1,8 ч, Si – 2 ч, <i>H</i> ~ 300 нм	5,03	36,0
3	2,4 (<i>h</i> = 4, Ø30)	128	Si – 1,5 ч, (Si+Mo) – 2,3 ч, <i>H</i> ~ 280 нм	5,80	26,2
4	2,4 (<i>h</i> = 4, Ø30)	142	Si – 1,5 ч, (Si+Mo) – 2,3 ч, <i>H</i> ~ 280 нм	5,9	25,2

Т а б л и ц а 4. Свойства пористых порошковых материалов (фильтров)

Номер образца	Размер образца, мкм	Размер пор <i>D</i> _{ср.} , мм	Размер пор <i>D</i> _{max.} , мм	Коэффициент проницаемости, 10 ⁻¹³ м ²	Номинальная тонкость очистки, мкм
1	<0,1	38,0	26	55	7–8
2	<0,1	39,0	26	53	7–8
6	<0,1	10,8	6,1	2,0	3–4
7	<0,1	10,8	6,1	2,4	3–4

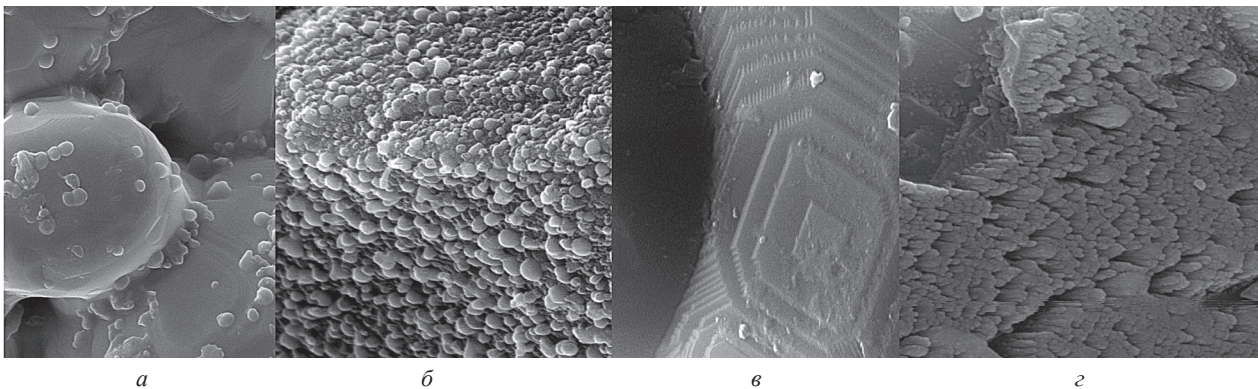


Рис. 5. Морфология поверхности, сформированная на микрочастицах с нанесенным конденсатом со структурами: *a* – аморфной; *б* – куполообразной; *в* – кластерной – конденсат (Mo+Si) на частицах стали 12X18H10T; *г* – столбчатой с конденсатом (Mo+Si) на частицах ACM 14/10. x30 000

На частицах диаметром менее 0,02 мкм и частицах вытянутой формы при отношении длины к диаметру более 10 в конденсате протекает активное спекание. Условия формования сферического порошка в пресс-форме на прессе и значения пористости приведены в табл. 3.

Результаты измерений свойств ППМ приведены в табл. 4.

Конденсат наносили осаждением в вакууме эмиссионного потока в зоне плазменной тени (фаррадеевого пространства) на расстоянии 200 мм от катода. Скорость нанесения конденсата составляет 1,2–1,6 нм/мин.

Исследования морфологии поверхностей образцов (рис. 5) показали, что решающую роль в формировании ППМ играет сформированная в различных условиях поверхность.

Для покрытий толщиной более 1 мкм используют трехзонную модель вакуумных конденсированных покрытий (рис. 6). Из рисунка видно, что при $T_1 = 0,3T_{пл}$ образуется куполообразная, при $T_2 = 0,4T_{пл}$ – столбчатая, при $T_u = 0,5T_{пл}$ – равноос-

ная структуры, которые формируются при подогреве подложки. Нанесение технологического слоя конденсата протекает в течение 2,5–3,0 ч, что приводит к разогреву графитового катода (до 600 °С) и распыление его происходит в виде дисперсных частиц, а распыление смеси из кремния и молибдена – в виде кластеров. При толщине покрытий до 0,3 мкм модель касается участка низких температур $T_0 < T_1 < 0,3T_{пл}$, где при осаждении формируются различные структуры поверхностей: аморфная, куполообразная, кластерная и столбчатая (см. рис. 5).

Отмечается равномерность распределения пор в ППМ из сферических частиц, хорошее качество сопряжения поверхностей фильтрующего элемента, создание тонкой аморфной структуры покрытия, возможность переноса материала катода в виде кластеров. Исследования морфологии поверхностей частиц после формования и спекания показали, что образование карбидов и силицидов идет с выделением тепла.

Морфология поверхности сферических частиц, покрытых конденсатом Si и смесью Mo–Si

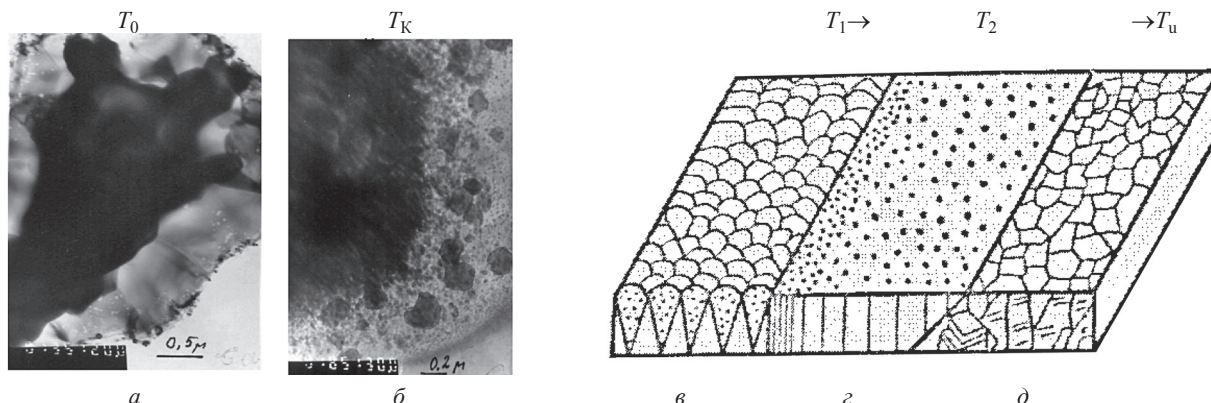


Рис. 6. Структура поверхности аморфная (а), полученная на кристаллах АСМ (длительность распыления 20 мин); композиционная структура (Si+C) (б) и схема структур покрытий (в – куполообразная; г – столбчатая; д – равноосная)

Т а б л и ц а 5. Процессы активации при спекании сферических порошков

Проблемы получения ППМ	Процессы активации	Полученный эффект
Формование: низкие технологические свойства порошков, малые площадь, количество контактов и активность поверхности	Удаление адсорбированных частиц плазмой тлеющего разряда, нанесение технологических слоев эффективной толщины >300 нм	Активация поверхности, увеличение площади и количества контактов, создание конденсата – Si, Si-C или Mo-Si ₂ при низких температурах
Упругое последствие (формование в условиях упругой подпрессовки)	Деформация сдвигом, разрушение – образование связей Si-Si, C-C	Релаксация упругих напряжений, образование «свежих» связей Si-Si в конденсате
Спекание с низкими скоростями (гетерогенная диффузия)	Сопряжение поверхностей через слой с аморфной структурой, изменение кубической решетки Si на контакте с ГЦК-решеткой Fe-γ, создание растягивающих напряжений в конденсате, реакционное и активированное спекание частиц, раздельный синтез	Аморфно-кристаллическая структура, ускорение диффузии, снижение температуры спекания за счет выделения тепла при реакции

после формования в металлической пресс-форме, реакционного спекания в покрытии и активированного спекания частиц при нагреве в вакуумной печи до 1100 °С, объясняет причины образования качественного их соединения за счет активирования поверхностей и деформации выдавливанием активных элементов конденсата.

Обсуждение результатов

Снижение температуры спекания за счет выделения тепла, распыление комбинированных катодов Si-C или Mo-Si, приводит к неоднородности эмиссионного потока. В системе Si-C в центре двигаются легкие атомы углерода, а по краям – кремний. В системе Mo-Si в центре – тяжелые атомы молибдена, а по краям – кремний. Атомы аргона имеют массу, превышающую массу углерода. Роль поверхности в создании пористых порошковых материалов на основе сферических частиц – определяющая. При нанесении покрытий формируется поверхность, активированная плазмой тлеющего разряда с удалением адсорбированных газов и тонких пленок оксидов, что обуславливает структурную целостность материала поверхностного слоя. В первые десять секунд образуется покрытие с аморфной структурой, в которой существуют связи Si-C, Si-Si, C-C. На этапе формования

идет адсорбция (хемосорбция), при которой атомы кремния с кубической решеткой сближаются с атомами ГЦК-решетки Fe-γ за счет деформации. На заключительном этапе при активированном спекании происходит образование фаз за счет диффузии. Механизм уплотнения – вязкое течение материала частиц и усадка в покрытии с уменьшением объема при образовании SiC. При образовании MoSi₂ происходит вязкое течение слоя, что сопровождается уплотнением частиц.

Пористые порошковые материалы из сферических порошков стали 12X18H10T формируются в изделие-фильтр за счет деформации частиц в пресс-форме и конденсата толщиной свыше 300 нм, полученного магнетронным распылением кремниевого и комбинированных Si-C или Mo-Si катодов. Осаждение эмиссионного потока в виде каркасного покрытия осуществляется в условиях раздельного синтеза, при котором химическое взаимодействие в конденсате с образованием керамических покрытий проходит на этапе спекания. Последовательность осаждения слоев кремния и Si-C или Mo-Si позволяет создавать конденсат с аморфным слоем кремния. Проблемы получения ППМ связаны с низкой активностью поверхностей частиц. Проведен анализ возможностей использования различных процессов активации исходных порошков

ков, нанесения на них конденсата, формование и спекание сферических порошков через прослойку конденсата. Результаты анализа приведены в табл. 5.

Выводы

Проблема получения пористых порошковых материалов из сферических порошков коррозионностойкой стали была решена благодаря разработке нанотехнологии, позволяющей создать на поверхности частиц порошка конденсат толщиной свыше 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 керамических покрытий и спеканию сферических порошков стали 12X18H10T. Представленные результаты исследований позволили установить следующие закономерности процесса формования и спекания сферических порошков коррозионностойкой стали 12X18H10T:

- активация поверхности сферических частиц и нанесение на них конденсата Si и (Si+C) или (Mo+Si) толщиной 50–300 нм аморфно-кристаллического строения обеспечивает условия формования частиц под давлением 100–140 МПа, этому

способствуют деформация с частичным выдавливанием конденсата из зоны контакта частиц, увеличение числа и площади контакта с образованием свежих поверхностей, обеспечивающих схватывание частиц;

- в сформованных образцах-изделиях под воздействием изотермического нагрева при температуре 850 °С (940 °С) в конденсате происходит образование SiC или MoSi₂ с выделением тепла в зоне контакта, что способствует активированному спеканию сферических частиц в твердой фазе при температуре 1150 °С за счет диффузии кремния в железную структуру основы;

- спекание порошков высоколегированной стали типа 12X18H9T с увеличенным содержанием хрома, никеля, титана проходит за счет поверхностной диффузии с малой усадкой, что требует высоких температур и длительности процесса спекания (1250 °С, 5 ч); активация поверхности частиц порошка различного размера плазмой тлеющего разряда, правильный выбор очередности нанесения компонентов конденсата с размещением кремния в контакте с материалом частицы, изотермический нагрев и высокая активность частиц малых фракций определяют возможности снижения температуры и длительности спекания сферических порошков.

Литература

1. В и т я з ь П. А., Ка п ц е в и ч В. М., Ку с и н Р. А. Фильтрующие материалы: Свойства, область применения, технология изготовления. Минск: НИИ ПМ с ОП, 1999.
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.
3. Ш а н к Ф. А. Структуры двойных сплавов: Справ.; пер. с англ. М.: Металлургия, 1973.
4. К о в а л е в с к и й В. Н., Г о р д е е в С. К., К о р ч а г и н а С. Б. и др. Нанесение слоистых нанопокровов на порошки алмаза и получение материалов на основе этих порошков // Порошковая металлургия. 2006. С. 86–93.