



УДК 621.793

Поступила 31.03.2014

В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ, Ю. Г. АЛЕКСЕЕВ, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ, А. Е. ЖУК, БНТУ

НАНОПОКРЫТИЕ ТИТАНА КРЕМНИЕМ И МОЛИБДЕНОМ КАК АКТИВАТОР ФОРМОВАНИЯ И РЕАКЦИОННОГО СПЕКАНИЯ ФИЛЬТРОВ И МЕМБРАН

Разработана технология получения пористых порошковых материалов с каркасной структурой на основе сферических частиц порошка титана путем нанесения на них технологических покрытий (Si + Mo) + C толщиной до 2 мкм. Формование порошков с покрытием осуществляли в пресс-форме при давлении ниже предела текучести (до 150 МПа).

The technology of production of porous powder materials with frame structure on the basis of spherical particles of titan powder by means of applying on them technological coverings (Si + Mo) + C with the thickness up to 2 mm is developed. Formation of powders with covering was carried out in the mold at pressure below yield point (up to 150 MPa).

Постановка задачи исследования. Изготовление пористых порошковых материалов (ППМ) из порошков Ti определяет основное направление создания фильтров и мембран, работающих в агрессивных условиях. Формование их ведется с активирующими добавками, а спекание протекает в условиях упругопластической подпрессовки, что вызывает пластическую деформацию пористой структуры и ухудшает их эксплуатационные свойства. Фильтры из ППМ на основе титановых порошков находят применение для очистки печных агрессивных сред, фильтрации твердых частиц выхлопа дизельных двигателей [1]. Нанопористые мембраны создаются при взрывной обработке шихты, содержащей наноалмазы и кремний [2]. Повышение характеристик ППМ достигается использованием сферических порошков с гладкой поверхностью, спекание которых в свободной засыпке представляет технические трудности. Получение пористых изделий из порошков с нанопокрывтием из смеси компонентов, химически не взаимодействующих при осаждении и формовании, позволяет изготовить пористую заготовку с заданным распределением пор в условиях спекания. Спекание порошка Ti в вакууме наблюдается при температуре образования из смеси компонентов карбидов или силицидов, что позволяет получить ППМ с высокими свойствами.

Целью работы является определение режимов распыления комбинированного катода, состоящего из Mo-Si-C, в магнетронной распылительной системе (MPC) и осаждения эмиссионного потока на

поверхность частиц в условиях раздельного синтеза с предварительной очисткой поверхности порошка Ti плазмой тлеющего разряда (ПТР), установление условий формования и спекания порошка Ti с каркасной структурой (Mo+Si+C) с образованием ППМ с изотропной структурой и высокими свойствами.

Методика и результаты исследования. Используя диаграмму двойных сплавов, определяли возможные химические соединения в смеси конденсата и на границе покрытие – частица. Фазовые превращения в активированных порошках с покрытием устанавливали испытаниями в реакторе дилатометра «Netzsch 402 E» (Германия) с уплотнением порошка, осуществляя нагрев со скоростью 5–8 °С/мин с изотермической выдержкой. В специальном контейнере размещали в свободной засыпке микропорошки титана с нанопокрывтием (Si+Mo+C) и спекали их. Спек испытывали на сжатие с определением $\sigma_{сж}$. 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 $\text{CuK}\alpha$ -монокроматизированном излучении, вторичную монохроматизацию осуществляли пиролитическим графитом по программе автоматизированного рентгеновского исследования «WinDif».

Управление структурой и свойствами комбинированных покрытий. Конструкция комби-

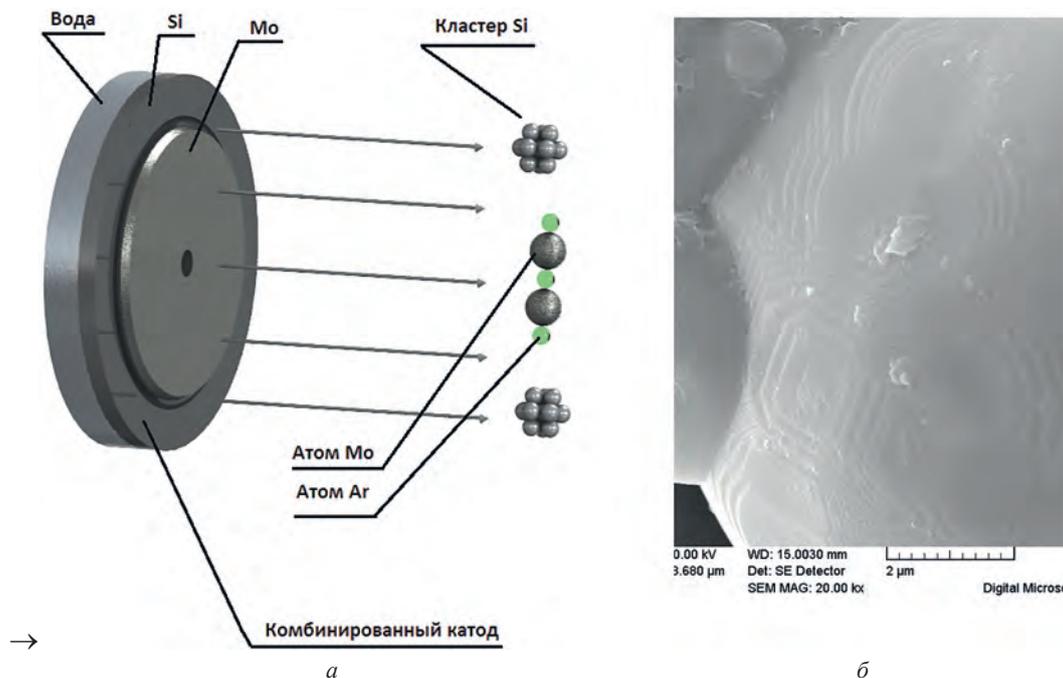


Рис. 1. Схема распыления комбинированного катода кремний – молибден (а) и поверхность частицы с осажденными кластерами кремния (б)

нированного катода (Mo–Si) предусматривала расположение молибдена по центру, а кремния – на периферии катода. Максимальный профиль активной эрозии имел эрозионную дорожку шириной 12 мм с соотношением площадей Mo/ Si как 1/2. Распыление происходит под действием ускоренных ионов рабочего газа. Профиль зоны соответствует форме циклоиды, образованной на пересечении электрического и магнитного полей МРС. Перемешивающее устройство с порошком располагали напротив катода в области воздействия аномального тлеющего разряда в зоне плазменной тени на расстоянии 200 мм. В этой зоне эмитируемый поток обладает низкой энергией и электрозарядностью, что обеспечивает выполнение условий раздельного синтеза. Покрытия, полученные осаждением в МРС эмитируемого потока, обладают активностью, что обеспечивает формование под давлением $< \sigma_T$ и спекание за счет химического взаимодействия. Схема распыления и морфология поверхности покрытия приведены на рис. 1.

Интенсивность распыления зависит от режимов процесса, температуры и свойств распыляемого материала. Интенсивность распыления исследуемых материалов снижается в следующей последовательности: молибден → графит → кремний. После распыления катода Mo – Si распыляли катоды Si и графит, которые участвовали в процессе упрочнения дисилицида молибдена за счет образования карбидов. Вновь образованные при осаждении конденсата поверхности частиц активируют процессы формования в металлической пресс-

форме, протекающие при низких давлениях (150–280 МПа). Уплотнение заготовки при движении пуансона вызывает течение конденсата по поверхностям упругодеформированных частиц. Максимальный размер профиля эрозии мишени был замерен экспериментально и располагался для исследуемых материалов на диаметре мишени 79 мм, что соответствует максимальной плотности тока разряда. Профиль зоны эрозии формируется по закону нормального распределения [5]:

$$Z = (2\pi)^{-0.5} (\sigma_p) \exp[-(d - a)^2 / (2\sigma_p^2)], \quad (1)$$

где Z – текущая вероятность распыления; d_0, d_1 – ограничения зоны распыления; $a = (d_1 - d_0)/2$ – середина зоны распыления, соответствующая максимуму вероятности распределения; $\sigma_p = (d_1 - d_0)/6$ – среднеквадратичное отклонение (ограничения зоны распыления).

Анализ дилатограмм порошка FeSi с покрытием Mo – Si (рис. 2), изучение морфологии поверхности частиц порошка и микрорентгенофазный анализ позволили установить температуру спекания и образование силицидов молибдена и титана.

Порошок движется в перемешивающем устройстве в плоскости, перпендикулярной эмиссионному потоку, с коэффициентом заполнения 0,3–0,6. В современных МРС время распыления составляет несколько секунд. Длительное магнетронное распыление кремния, молибдена и графита приводит к нагреву графита и ускоренному его распылению в виде дисперсных частиц. Кремний Si распыляется в виде атомов с низкой скоростью,

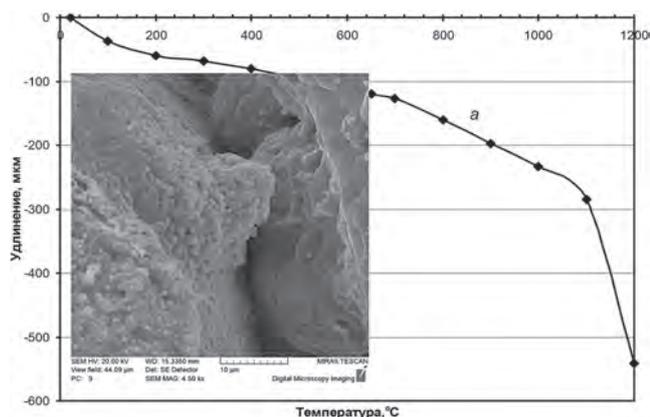


Рис. 2. Дилатограмма сферического порошка с покрытием кремнием и молибденом (1 ч 40 мин) и кремнием (2 ч) после нагрева в дилатометре до 1200 °С (а) и морфология поверхности покрытия из дисилицида молибдена в обратно отраженных электронах. x1500

а при нагреве свыше 600 °С распыление идет группой атомов – кластерами, тугоплавкий металл молибден распыляется с высокой скоростью атомами.

Формование частиц порошка Ti с покрытием. Возникновение сдвигающих касательных напряжений в точках контакта способствует формованию пористой заготовки. Если полагать, что давление распределяется по конусу [3], то в вершине (в точке контакта с пуансоном) напряжение достигает предела текучести Ti, что приводит к локальной пластической деформации в верхней зоне частиц. В нижней зоне частица опирается на шесть точек, если считать, что формование рассматривается как краевая задача прессования порошка вокруг выступа сферической формы на пуансоне [4]. Образование карбидов и силицидов (реакции экзотермические) протекает в вакууме при нагреве до температур <1000 °С. Схема укладки частиц порошка титана (разрез и вид сверху), деформация (осадка) титановых частицы при формовании в металлической пресс-форме приведена на рис. 3.

Режимы распыления катодов и размеры зон эрозии даны в табл. 1.

Таблица 1. Режимы распыления комбинированных катодов

Катод	I_p , А	U_B , кВ	I_k , А	P , Па	B , мТл	$\Phi_{эр}$, мм	Φ_K , мм
Si + Mo	0,6	0,6	0,95	0,30	77,7	79	110
(Si+C)Al	0,6	0,5	1,0	0,25	78,0	80	110/73
W+C	0,6	0,45	0,75	0,30	75,00	78	110/72
Co + Ni	0,6	0,6	0,6	3,00	73,5	69	110/73

Примечание. $\Phi_{эр}$ – диаметр максимальной эрозии, Φ_K – рабочий диаметр катода.

На рис. 4, а–в показаны фрактограммы поверхности Ti, полученного спеканием порошка в свободной засыпке и после формования.

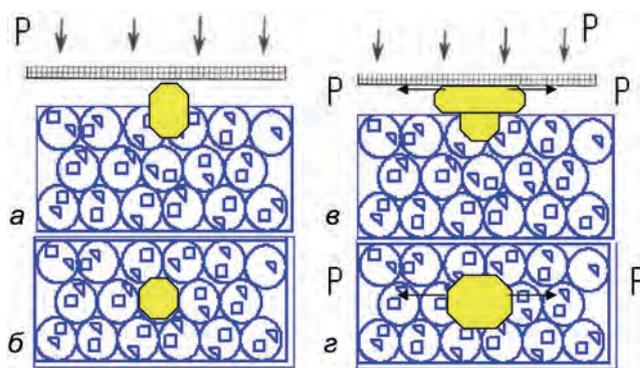


Рис. 3. Схема укладки частиц порошка Ti (разрез (а) и вид сверху (б); деформация (осадка) частицы при формовании (разрез (в) и вид сверху (г))

Деформация приводит к росту площади (рис. 4, в), что способствует схватыванию их с соседями. Большое различие в размере частиц позволяет получить плотную упаковку с гладкой поверхностью (рис. 4, г). Формование сопровождалось выдавливанием конденсата с увеличением площади контакта.

Неоднородный эмиссионный поток при длительном распылении формирует в центре атомы высокоплотного Mo, на периферии атомы (кластеры) Si. При распылении Mo–C молибден распылялся на периферии, а в центре – графит (катод конической формы). Эффективность магнетронного распыления и осаждения определяли с помощью электромагнитной системы с автоматической стабилизацией процесса.

Получение фильтрующих элементов из Ti с покрытием, имеющим гладкую поверхность, осуществляли по технологии включающей:

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

Реакционное спекание порошка Ti с покрытием. Спекание порошка протекает через прослойку MoSi₂ при 940–1000 °С. Использовали низкие давления рабочего газа до 0,3–0,35 Па при токе катушки до 1А, что увеличило присутствие Mo в плазме. По микротвердости при нагрузке 1 кг оценивали прочность связи в спеченных частицах. Микротвердость внутри частиц 5600 МПа, на границах 5300 МПа. Конденсат из смеси Mo + Si представляет собой многокомпонентную систему

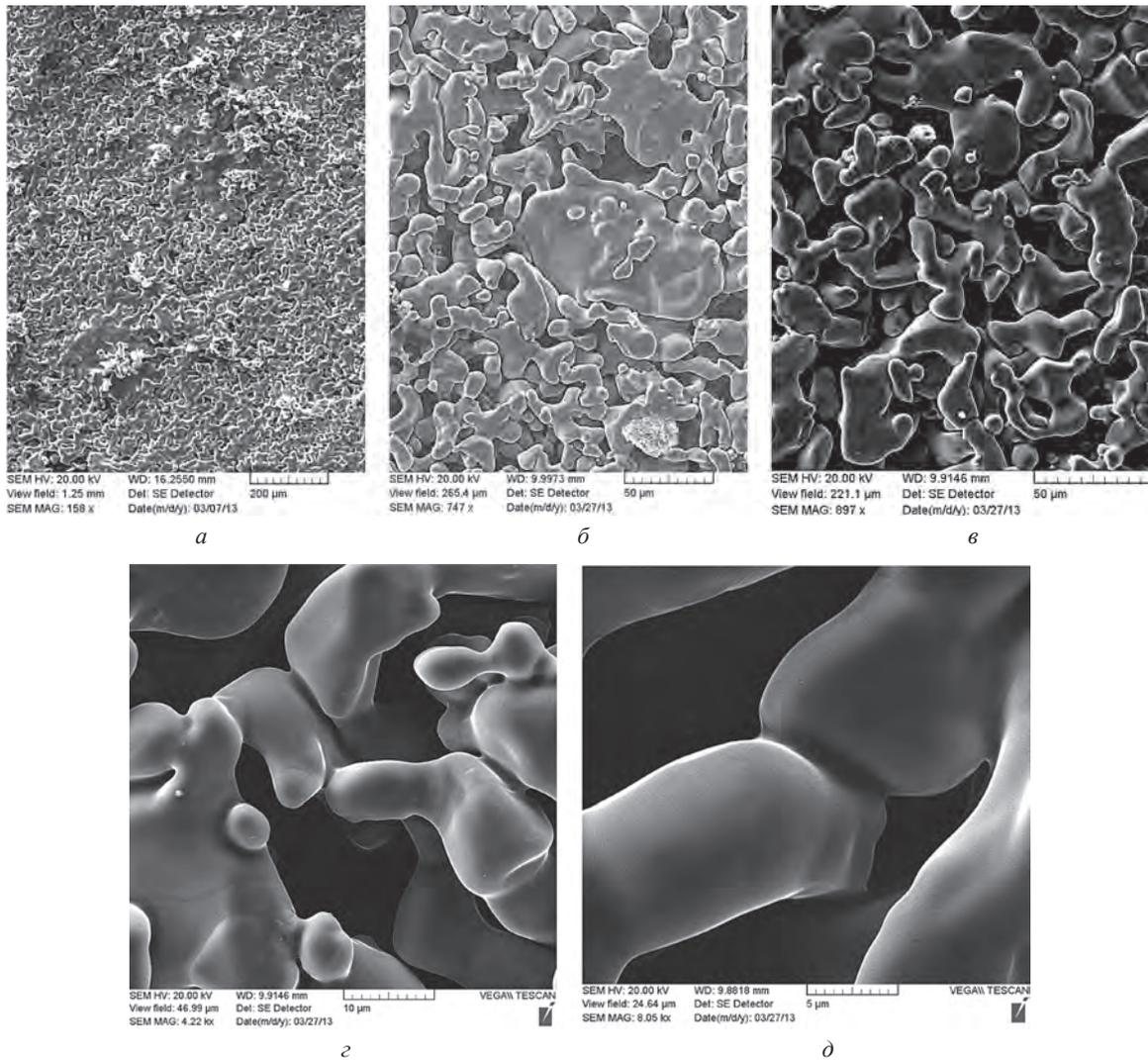


Рис. 4. Морфология поверхности титанового порошка с покрытием (а) после формования в пресс-форме и спекания. б – x1500; в – x3000; з – x50000; д – x10000

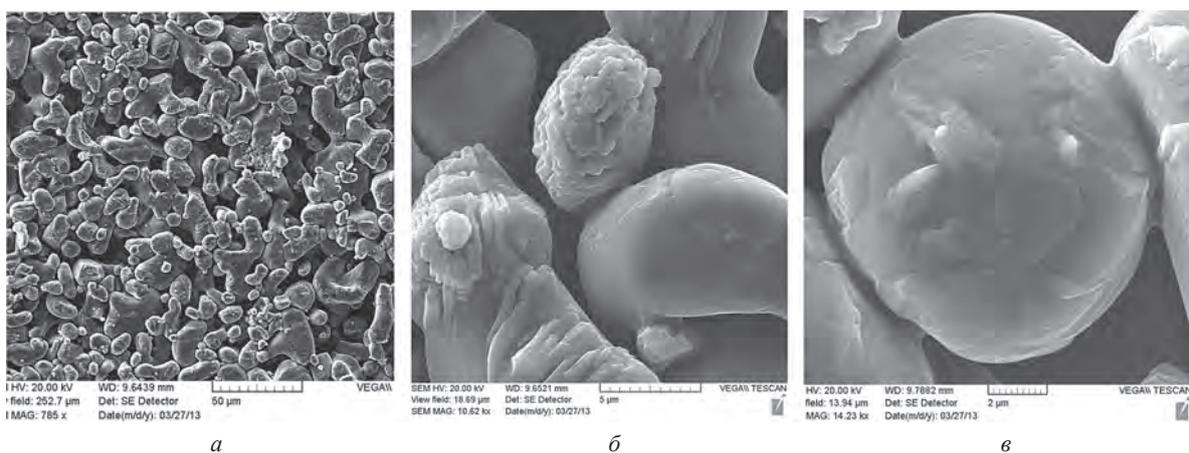


Рис. 5. Морфология поверхности ППМ (а) с покрытием в течение 5 мин кобальтовым сплавом ЭП 131 с поверхностью, сформированной кластерами, в рассеянных и отраженных электронах. б – x1500; в – x1500

с ограниченной взаимной растворимостью с Ti. Реакционное спекание протекает по экзотермическим реакциям ($Mo + 2Si + C = MoSi_2 C$). При нагреве со скоростью 5–8 °C/мин наблюдается расширение частиц Ti, что разрушает покрытие. На

одной стороне фильтра осаждался слой кобальтового сплава ЭП131, морфология его поверхности приведена на рис. 5. Наличие графита и отсутствие ковалентных связей в покрытии позволяют уплотнять частицы с перемещением относитель-

Таблица 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 $K_{\mu} \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$	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		0,22	3,97	1200	2050	1800	39,18	8,2	5,5
125 серая	6 мин				1550	1800		6,3	5,5
125 корич.	3 мин				1400	1700		7,0	5,8
125 синяя	1 мин				1200	1400		8,2	7,0

* На исследуемой поверхности открылись только две поры.

но друг друга. Ti в зоне контакта с конденсатом образует высоко- и низкотемпературные фазы TiSi и TiSi₂ при 650–900 °С. Процесс уплотнения при спекании ППМ происходит вследствие вязкого течения конденсата в объем пор. Дилатометрическими испытаниями установлена температура взаимодействия молибдена и кремния – 950 °С (образуется MoSi₂) и тройной фазы (MoSi₂C) при 1000 °С с изотермической выдержкой в течение 1 ч. При нагреве в зоне контакта выдавливается покрытие и формируется шейка, характерная для спекания. Сферическая форма частиц обеспечивает хорошее перемешивание и качественное покрытие из слоев кремния и смеси кремния с молибденом, что формирует аморфно-кристаллическую структуру.

Полученные фильтры имели гладкую поверхность после спекания. Результаты испытаний их на проницаемость приведены в табл. 2.

Образец 125 после спекания подвергался покрытию поверхности фильтра в течение 5 мин сплавом кобальта в режимах, приведенных в табл. 1. Установлено, что коэффициент проницаемости достигает максимального значения, средний диаметр пор зависит от давления прессования, с ростом которого снижается размер пор. Спекание порошков с покрытием протекает в два этапа: первый – реакционное спекание $\text{Mo} + 2\text{Si} = \text{MoSi}_2$ (с увеличени-

ем объема элементарной ячейки, так как $r_x/r_{me} > 0,59$ (правило Хегга), то образуются силициды со структурой растворов замещения) и второй – активированное спекание изделия с формированием окончательных свойств [6].

Выводы

Нанесение покрытий осуществляли в условиях раздельного синтеза из смеси атомов, вступающих в реакцию при спекании. Крупные частицы формируют каркас с изотропной поровой структурой с регулярным чередованием однородных структурных элементов в пространстве. Распределение пористости в объеме изделия, форма, размеры пор, коэффициент проницаемости для сферических порошков имеют высокие показатели. Нанесенные активные технологические покрытия толщиной, близкой к – 1 мкм, способствуют формированию порошка в металлической пресс-форме при давлении $p < \sigma_s$ материала частиц. Увеличение длительности процесса распыления до 3 ч позволило изготовить порошки-композиты с толщиной покрытия свыше 2 мкм с развитой поверхностью, в которой присутствуют кластеры кремния, силициды MoSi₂ и сложные карбиды MoSi₂C. Формирование сложных карбидов позволило получить тонкие пористые фильтры и мембраны с повышенными свойствами.

Литература

1. Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой для фильтрации жидкостей и газов / Л. П. Пилиневич [и др.]; под ред. П. А. Витязя. Минск: Топик, 2005.
2. Костиков В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
3. Кипарисов С. С., Перельман В. Е. Некоторые вопросы теории деформации порошковых композиционных материалов // Прогрессивные технологические процессы в порошковой металлургии. Минск. Вышэйш. шк., 1982. С. 61–76.
4. Жданович Г. М. Сопротивление порошковых материалов. Минск: БГПА, 1999.
5. 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.
6. 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.