

3. **Биронт, В.С.** Применение ультразвука при термической обработке металлов / В.С. Биронт. – М.: Металлургия, 1978. – 168 с.

4. **Погодин-Алексеев, Г.И.** Применение ультразвука в металлловедении и термической обработке металлов / Г.И. Погодин-Алексеев, В.С. Миротворский // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1966. – № 9. – С. 2–7.

5. **Абрамов, О.В.** Воздействие мощного ультразвука на жидкие и твердые материалы / О.В. Абрамов. – М.: Наука, 2000. – 312 с.

6. **Биронт, В.С.** Теория термической обработки металлов. Комбинированные методы: учебное пособие / В.С. Биронт. – Красноярск: СФУ: ИЦМиЗ, 2007. – 152 с.

7. **Новиков, И.И.** Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.

УДК 621.793

В.Н. КОВАЛЕВСКИЙ, д-р техн. наук,
И.В. ФОМИХИНА, канд. техн. наук,
А.В. КОВАЛЕВСКАЯ, канд. техн. наук,
С.В. ГРИГОРЬЕВ,
А.Е. ЖУК,
Д.Г. САЧАВА (БНТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОРОШКОВ-КОМПОЗИТОВ С СОЕДИНЕНИЕМ ИХ ПАЙКОЙ ДИСИЛИЦИДОМ МОЛИБДЕНА

Введение. Для ответственных деталей машиностроения и металлургии, работающих при наличии агрессивной среды, повышенных температур, давлений, прикладываемых циклически, используют материалы с защитным карбидокремниевым покрытием или композиты с пористым каркасом (общей пористостью до 53 %) из железного порошка с карбидокремниевой матрицей, что позволяет получать металлокерамические композиционные материалы с повышенной прочностью на сжатие (350 ± 10 МПа) [1]. Абразивные изделия на основе синтетических алмазов и карбида кремния получают пропиткой пористого алмазного полуфабриката жидким кремнием, что

формирует композит из пронизывающих друг друга каркасов алмазов и карбида кремния. Изделия имеют высокую твердость (до 55 по Кнуппу), модуль упругости (720 ГПа), жаропрочность (280 МПа до 1600 °С), прочность на изгиб (450±10 МПа) и теплопроводность (до 650 Вт/(м·К)) [2]. Предварительное покрытие поверхности алмаза карбидом кремния защищает алмазные частицы от графитации при нагреве [3], что обеспечивает повышение значений вязкости разрушения материала алмаз – карбид кремния (β – SiC) с 6,7 до 12 МПа·м^{-0,5} и делает перспективным использование его как конструкционного материала.

При создании композитов с каркасной структурой карбида, где в качестве основы используются порошки металлов Fe, Ni, Co, Ti и их сплавов, предусматривается нанесение графита и кремния в виде слоистых или смешанных конденсатов покрытия толщиной свыше 100 нм. На микропорошках железа (ПЖРВ, FeSi) или нержавеющей стали тонкопленочные покрытия SiC образуются при нагреве 650–850 °С осажденного магнетронным распылением плоских или комбинированных катодов (Si + C) конденсата. Однако последующий нагрев температур до 1000 и 1200 °С для оценки ползучести композита показал, что при повторном нагреве наблюдается разрушение каркаса и коагуляция SiC в межзеренном пространстве. С целью разработки технологии получения высокотемпературных композитов из порошков-композитов со структурой порошка силицида железа и тонкопленочного покрытия карбидов кремния предложено соединять полученные частицы дополнительным покрытием, наносимым распылением комбинированного катода (Mo + Si) с образованием на границе контактов силицида молибдена при последующем нагреве. Известно [4], что смесь молибдена и кремния служит для высокотемпературной пайки керамики с металлами или металлов друг с другом. Применение силицидов тугоплавких соединений обусловлено их высокой устойчивостью против ползучести, стойкостью к окислению и агрессивным средам. Микротвердость карбида кремния (70,04 % Si) и силицидов молибдена и железа при температуре плавления приведены в таблице 1.

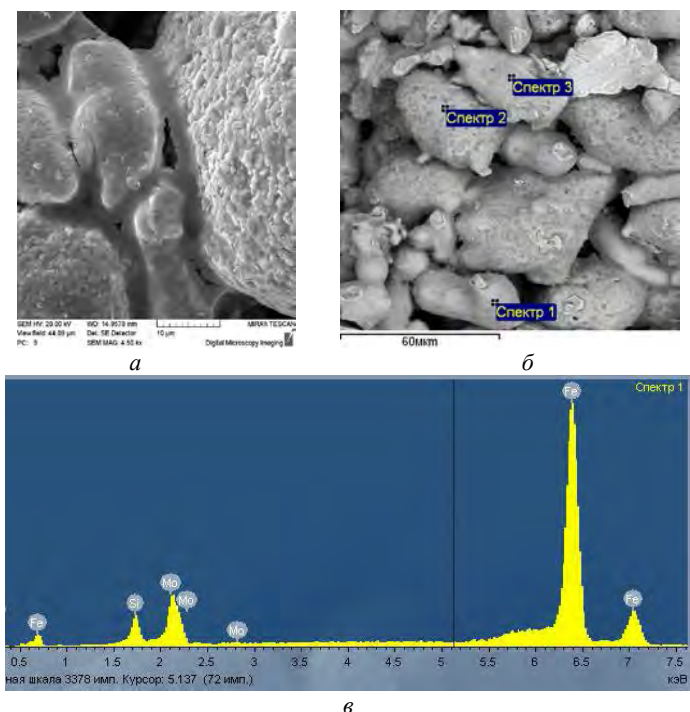
Таблица 1 – Микротвердость карбида кремния и силицидов железа и молибдена

Фаза соединения	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$H_{и}, \text{ГПа}$
MoSi_2	2030	12,0
FeSi_2 (Fe_3Si)	1210 (1480)	10,74 (5,6)
SiC	2760	33,4

В работе рассмотрены вопросы формирования силицидов молибдена в зоне контакта частиц порошка силицида железа со слоистым покрытием молибдена и кремния. Исследованы процессы химического взаимодействия компонентов на границе «покрытие – частица» и в зоне контакта покрытий. Для соединения порошков с покрытием в композиционный материал использовали реакцию между молибденом и кремнием, которая протекала в условиях упругой подпрессовки, вызванной термическим расширением частиц железа при температурах, превышающих $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения железа, в трубке из кварцевого стекла с соотношением длины к диаметру $l/d = 10$. Изучена возможность получения композиционного материала на основе силицида железа и упрочняющих частиц SiC с прослойкой из силицида молибдена.

Результаты исследований. Микроструктура порошка силицида железа с слоистым покрытием Mo (1,5 ч) и Si (1,5 ч) после нагрева в дилатометре до температуры 1200 °C изучалась на световом и сканирующем электронном микроскопах с указанием мест микрорентгеноспектрального анализа и полученным спектром (рисунок 1).

Спекание в зоне контакта частиц порошка протекает через слой покрытия молибдена, толщина которого составляет ~ 80 нм и слой кремния толщиной свыше 120 нм. В процессе нагрева наблюдаются процессы интенсивного термического расширения железа (увеличение длины прессовки) и процессы спекания (уменьшение пористости между частицами).



$a - \times 4500$; $b - \times 1500$; $в -$ результаты микрорентгеноспектрального анализа (спектр 1)

Рисунок 1 – Морфология поверхности порошка силицида железа с покрытием (Mo + Si) – 1 ч 15 мин после нагрева в dilatометре до температуры 1200 °C в обратно рассеянных электронах

Характер взаимодействия молибдена и кремния с формированием дисилицида молибдена (реакционное спекание) можно проследить по dilatометрической кривой (рисунок 2).

Спекание порошка силицида железа со слоистым покрытием (Mo + Si) начинается при температуре 615 °C, что приводит к возрастанию скорости изменения длины прессовки. Реакция взаимодействия компонентов протекает активно до 1050 °C (удлинение составляет 280 мкм). Увеличение температуры до 1200 °C приводит к интенсивному изменению размеров, вызванном появлением жидкой фазы $FeSi_2$.

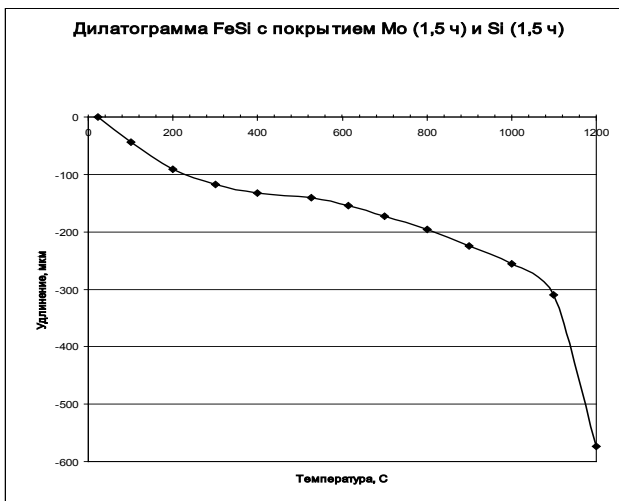


Рисунок 2 – Дилатограмма порошка силицида железа с молибденовым и кремниевым покрытиями

Результаты рентгенофазового анализа спеков силицида железа Fe_3Si с прослойками дисилицида молибдена $MoSi_2$ приведены на рисунке 3.

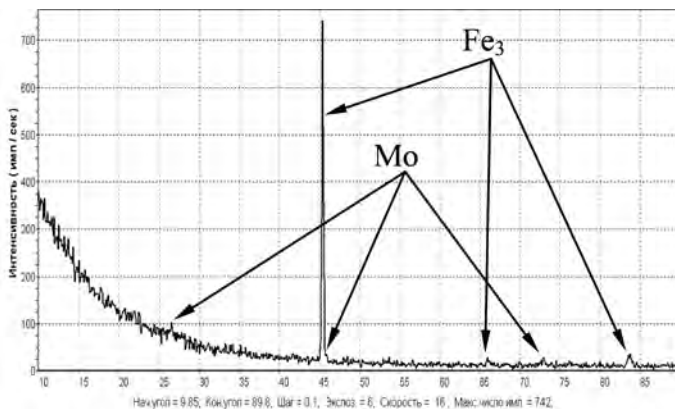
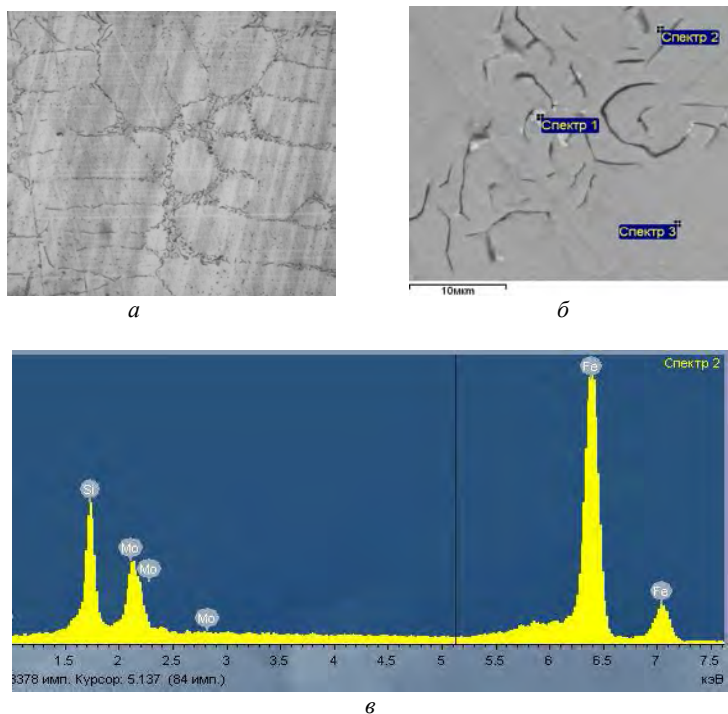


Рисунок 3 – Рентгенофазовый анализ спека силицида железа с прослойками $MoSi_2$ по границам зерен

Микроструктура спеков порошка силицида железа с покрытием Mo (1,5 ч) и Si (1,5 ч) с указанием участков микрорентгеноспектрального анализа показана на рисунке 4. Приведенная микроструктура характеризуется отсутствием пористости в спеках, образованных в центре спеченного в дилатометре образца. По границам зерен силицида железа присутствуют наночастицы силицида молибдена.



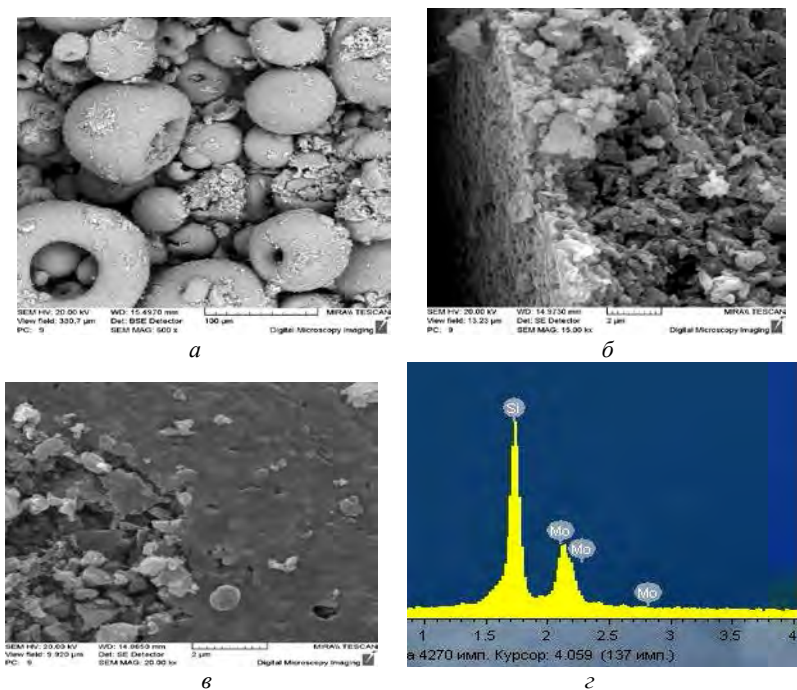
a – $\times 500$; *б* – $\times 1500$; *в* – спектр 2

Рисунок 4 – Микроструктура спеков порошка силицида железа с покрытием Mo (1,5 ч) и Si (1,5 ч) с указанием участков микрорентгеноспектрального анализа

Измерение микротвердости с нагрузкой 1 кг показало, что спеченные между собой частицы имеют прочную связь. Так, средняя микротвердость внутри частиц составляет 5600 МПа, на границах – 5300 МПа.

Изучена возможность введения частиц порошка SiC фирмы Starks размером 10–40 нм в композит на основе силицида железа. Показано, что гранулы в форме тора обеспечивают хорошую сыпучесть и позволяют нанести тонкопленочное покрытие на поверхность гранул. Наносили слоистое покрытие путем распыления комбинированного катода (Si + Mo) в течение 1ч 40 мин, а затем кремниевое катода – в течение 2-х ч.

На рисунке 5 представлены фотографии микроструктуры порошка SiC с покрытием дисилицида молибдена после нагрева в дилатометре до температуры 1200 °С. На фотографиях видно, что частицы порошка карбида кремния собраны в конгломераты в форме тора, на поверхности которого присутствует покрытие толщиной от 20 до 145 нм.



a – $\times 20000$; *б* – $\times 45000$; *в* – $\times 14000$; *г* – результаты микрорентгеноспектрального анализа после нагрева в дилатометре до 1200 °С

Рисунок 5 – Морфология покрытия MoSi_2 на поверхности порошка SiC

Нагрев гранулы с покрытием до 1200 °С сопровождается диффузионными процессами, позволяющими заполнить поры. Однако поверхности, которые находились вне воздействия распыляемого потока, остались не покрытыми.

Обсуждение результатов исследований. Анализ морфологии поверхностей исследованных порошков силицида железа и гранул нанопорошка карбида кремния с покрытием кремнием и молибденом после нагрева на dilatометре показал, что формируются покрытия толщиной свыше 100 нм дисилицида молибдена при температуре 1050 °С. При нанесении покрытий магнетронным распылением охлаждаемых катодов возникновение неоднородного эмиссионного потока вызвано тем, что в эрозионной зоне в плоскости под нормальным углом к циклоиду коэффициент распыления $S(0)$ максимальный. В периферийной зоне катода ион падает под углом θ и коэффициент распыления $S(\theta)$ связан с $S(0)$ при нормальном падении выражением: $S(0)/S(\theta) = (\cos \theta)^{-2}$.

Представленные результаты исследований морфологии поверхностей частиц с покрытием после нагрева их в вакууме камеры dilatометра позволили установить следующие закономерности:

– магнетронное распыление полупроводникового кремния и молибдена, а также одновременно Mo + Si осуществляется в режимах, близких к оптимальным для кремния ($I_p = 0,9$ А, $U_p = 550–600$ В) с осаждением конденсата при высоких значениях магнитной индукции (0,75 Тл) и низком давлении (0,3 Па) рабочего газа (аргона); распыление молибдена протекает интенсивнее, что обусловлено неоднородностью ионного потока, в котором в зоне металла циклоида активнее подпитывается вторичными электронами; значительная разница в теплофизических характеристиках (теплопроводность в 4,5 раза выше у Mo) приводит к значительной разнице температур в кремниевом катоде, что сопровождается значительными растягивающими напряжениями в периферийной зоне и приводит к появлению в них трещин, что, в свою очередь, обуславливает необходимость корректировки конструкции комбинированного катода для получения состава покрытия, близкого к стехиометрическому $MoSi_2$.

– установлено, что нагрев порошка с покрытием в кварцевой трубке дилатометра, длина рабочей зоны которой на порядок превосходит диаметр, термическое расширение железа при нагреве интенсивно протекает по диаметру, что вызывает уплотнение порошка и его спекание в условиях упругой подпрессовки, для силицида молибдена установлен интервал реакционного спекания конденсата кремний – молибден при температуре 615–1050 °С, что объясняется активностью молибдена, который нагревается в процессе распыления катода до 600 °С;

– нанесение на поверхность гранул карбида кремния слоя смеси кремния и молибдена с последующим образованием дисилицида молибдена при нагреве в дилатометре до 1200 °С сопровождается удалением технологической связки и образованием пористости, которую заполняют наночастицы дисилицида молибдена; морфология поверхностей в торообразной грануле делает невозможным покрытие всей поверхности.

Литература

1. Способ получения композиционного материала: Пат. 2130509 Рос. Федерация, МПК 7 С23С16/32 / А.Н. Тимофеев, Е.А. Богачев, А.В. Габов, А.М. Абызов, Е.П. Смирнов, М.И. Персин; заявитель и патентообл. ОАО Науч.-производ. объединение «Композит», № 98102107/02; заявл. 26.01.1998; опубл. 20.05.1999 // Бюл. – 1999. – № 20. – С. 5.

2. Особенности получения композиционных материалов алмаз – карбид кремния – кремний при низких давлениях / С.К. Гордеев [и др.] // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 6. – С. 691–696.

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

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