

ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ГРАФИТА ПРИ НАГРЕВЕ ПОРОШКОВ-КОМПОЗИТОВ

*Докт. техн. наук, проф. КОВАЛЕВСКИЙ В. Н., канд. техн. наук ФОМИХИНА И. В.,
канд. техн. наук, доц. КОВАЛЕВСКАЯ А. В.,
инженеры ГРИГОРЬЕВ С. В., ЖУК А. Е., РУЛЬКЕВИЧ А. В.*

*Белорусский национальный технический университет,
Институт порошковой металлургии НАН Беларуси*

Углеродистые и графитометаллические высокотемпературные материалы получили широкое применение в изготовлении конструктивных и антифрикционных изделий. Конструирование материала осуществляется на этапах нанесения покрытий на микрочастицы металлических порошков и их термомеханической обработки. Вакуумное осаждение эмиссионных потоков магнетронным распылением высокоплотных графитовых катодов позволяет получить углеродистые покрытия толщиной 10–300 нм. Термомеханическая обработка предусматривает воздействие на покрытие изотермического нагрева и внешней нагрузки, аналогично условиям ползучести при высоких температурах, обеспечивая формирование более плотной структуры графита. Конструкция материала-композита состоит из металлических микрочастиц с графитовым покрытием, которые спекаются в вакууме. Температура и интенсивность спекания композита обусловлены взаимодействием нанослоев графита в зоне контакта. При нагреве металлические частицы с покрытием подвергаются термическому расширению. С ростом температуры до 1200 °С коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) частиц железа ($\lambda = (10,6-12,1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) увеличивается интенсивнее, чем у графита ($\lambda = (0,6-4,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Разница КЛТР приводит к деформации графита сдвигом по плоскостям решетки со слабыми силами Ван-дер-Ваальса. При нагреве изменение линейных размеров частиц сопровождается упругой деформацией, созданием в покрытии плосконапряженного состояния с растягивающими напряжениями, что обеспечивает условия протекания термомеханической обработки. Пластиче-

ская деформация проявляется в уменьшении пористости, увеличении плотности, появлении текстуры материала, анизотропии свойств, совершенствовании кристаллической структуры рекристаллизованного графита, что способствует повышению химической и эрозионной стойкости, теплопроводности и прочности материала. Рекристаллизованный графит приближается по свойствам к монокристаллу, обладая более совершенной структурой, чем графит с гексагональной решеткой [1].

Создание порошков-композитов из микропорошков группы железа (Fe, Co, Ni) с углеродным нанопокрывтием или слоистым покрытием углерод – карбидообразующий элемент (Si, Co, W, Ti) и получение на их основе многофункциональных композиционных материалов [2] потребовали изучения поведения углеродных материалов в условиях высокотемпературного нагрева и действия нагрузок, вызванных тепловым расширением материала основы при спекании. Выдержка металлов с покрытием при высоких температурах вызывает высокий уровень растягивающих напряжений и пластическую деформацию графита, связанную с явлением ползучести. Механизм ползучести графита включает разрыв периферийных связей C–C и скольжение кристаллов друг относительно друга с восстановлением этих связей при новом положении кристаллов [3]. При этом энергия активации ползучести (420 кДж/моль) близка к энергии связи C–C (360 кДж/моль). Низкие значения энергии активации при небольших деформациях обуславливают действие дислокационного механизма за счет проскальзывания дислокаций в тонкопленочных углеродных покрытиях.

Влияние процессов деформации графита при температурном расширении частиц основы в интервале температур активированного спекания углерода на структуру графита оценивали с помощью дилатометрических испытаний уплотненного образца из порошков-компози- тов. Степень деформации графитового нанопок- рытия изменяли за счет толщины покрытия. Низкая скорость нагрева и изотермическая вы- держка при температуре спекания обеспечивали условия, аналогичные испытаниям на ползу- чество.

Методика проведения исследований. Мо- делирование процесса спекания уплотненной заготовки из металлических порошков с графи- товым нанопокрытием осуществляли нагревом в дилатометре с изотермической выдержкой при температуре активированного спекания уг- лерода 1000–1200 °С. Дилатометрические иссле- дования выполняли на дилатометре Netzsch-402 E (Германия). Дилатограммы записывали со ско- ростью нагрева 5 град/мин. Морфологию по- верхности порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Mira фирмы Tescan (Чехия). Фазовый состав порошков с покрытиями изучали на дифракто- метре общего назначения ДРОН-3.0 в $\text{CuK}\alpha$ монохроматизированном излучении, вторич- ную монохроматизацию осуществляли пироли- тическим графитом.

Тонкопленочные графитовые покрытия по- лучали магнетронным распылением охлаждае- мых графитовых катодов, представляющих со- бой высокоплотный графит с гексагональной решеткой, который содержал до 7 % ортором- бического углерода (графита), при использова- нии в качестве плазмирующего газа аргона при давлении 3,5 Па, низких значениях вольта- мперной характеристики разряда $U = 0,6$ кВ; $I = 0,6$ А и силе тока в индукционной катушке $I_k = 0,7$ А, что обеспечивало низкие температу- ры осаждения углеродного конденсата [4].

Для отработки технологии получения ком- позиционных материалов изучали базовые про- цессы формирования каркасной структуры гра- фита и карбида кремния на модельном матери- але – частицах силицида железа (30 % Si) с округлой формой с размером 20–60 мкм и ча- стицах нержавеющей стали округлой фор- мы с размером 60–80 мкм. Оценивали характер

и диапазон температур взаимодействия матери- ала частиц FeSi с графитом с образованием карбидов. Для устранения контакта между ча- стицами их покрывали слоем никеля толщиной до 40–60 нм. Изучали технологические особен- ности нанесения на частицы графитовых по- крытий толщиной 20–300 нм при длительном распылении катода (до 6 ч). Неравномерность плотности эмиссионного потока снижали путем размещения сепараторов. Температурный фак- тор устраняли, располагая перемешивающее устройство в темном фарадеевом пространстве [4]. Оценку взаимодействия покрытий с мате- риалом частиц и между собой в зоне контакта выполняли по результатам исследований мор- фологии поверхности и рентгенофазовому ана- лизу (РФА) спеченных в дилатометре образцов.

Результаты исследований. Для определе- ния температур спекания и фазовых превраще- ний проводили испытания на дилатометре при нагреве уплотненных образцов из частиц по- рошка силицида железа покрытых графитом в течение 3 ч. Из дилатограммы (рис. 1) видно, что в интервале температур 200–300 °С происхо- дит интенсивное выгорание технологической связи, используемой для формовки порошка, а в интервале температур 300–400 °С – удлинение (усадка) образца практически не наблюдается.

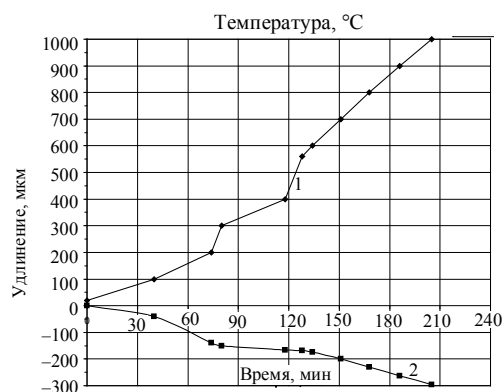


Рис. 1. Дилатограмма порошка силицида железа с графитовым покрытием: 1 – в координатах температура–время; 2 – то же время–удлинение

В интервале температур 400–600 °С зафик- сировано взаимодействие графита покрытия с силицидом железа с образованием на поверх- ности α -SiC. В температурном интервале 600–1000 °С происходит интенсивная усадка об- разца за счет деформации графитового покры- тия и увеличения плотности графита, роста

карбидов, что способствует уменьшению объема образца. При температуре 723 °С в Fe происходит $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, которое способствует увеличению объема частицы и компенсирует усадку, вызванную образованием карбидной фазы.

Данные рентгенограмм подтвердили присутствие нанесенного покрытия на порошки силицида железа. На рис. 2 представлена морфология поверхности порошка силицида железа с углеродным покрытием после нагрева в дилатометре до температуры 1000 °С. В процессе нагрева и деформации графитового покрытия в зоне контакта формируется плотная структура графита, напоминающая монокристалл графита (рис. 2а). Излом в зоне контакта углерод – углерод имеет вязкий вид (рис. 2б). Для предотвращения взаимодействия карбидообразующих элементов кремния и железа с углеродом на поверхность частиц ферросилицида наносили слой никеля толщиной до 80 нм (время распыления 50 мин).

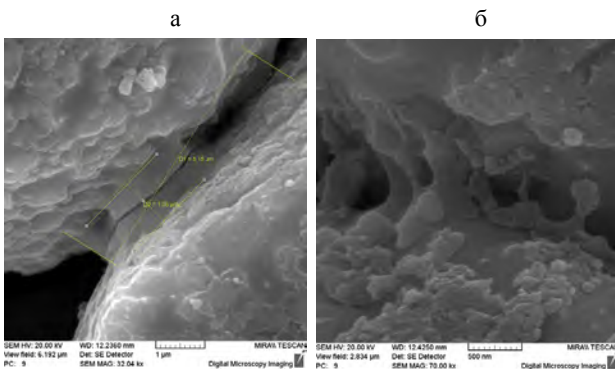


Рис. 2. Морфология углеродного покрытия на частицах FeSi после нагрева в дилатометре: а – поверхности ($\times 3000$); б – излома ($\times 70000$)

На рис. 3 представлены фотографии морфологии поверхности спеченного образца после испытания на сжатие. Спеченный образец получен из порошка FeSi с покрытием Ni – 50 мин и C – 3 ч при ступенчатом нагреве в дилатометре при температурах 850 и 1100 °С с выдержками в течение 30 мин. Изучение морфологии поверхности спеченного образца подтверждает, что графитовое покрытие претерпело значительную деформацию. Пластины графита с орторомбической структурой заполняют поры в процессе температурного расширения материала матрицы и формируют каркасную структуру. При взаимодействии никеля

– покрытия и железа – основы образуется твердый раствор никеля в железе.

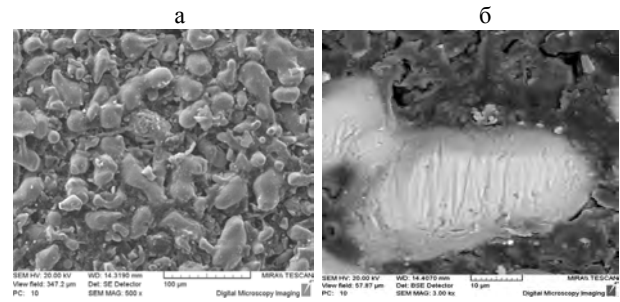


Рис. 3. Морфология поверхности спеченного порошка FeSi с покрытием Ni и C при нагреве в дилатометре до 1100 °С после испытания на сжатие: а – излом спека в обратных электронах ($\times 500$) и б – то же в отраженных электронах ($\times 3000$)

Эмпирически (при монтировании порошка-композита со слоистым покрытием в капсулу для спекания в дилатометре) выявлено, что он обладает хорошей уплотняемостью. Это объясняется присутствием на наружной поверхности образца исходного графита. Нанесенное на поверхность порошка FeSi покрытие имеет толщину 50–300 нм, что связано с вероятностным фактором встречи частиц и эмиссионным потоком. Частицы порошка припекаются друг к другу посредством мостиков. Рентгенофазовый анализ показал наличие в покрытии соединения твердого раствора FeNi, графита с орторомбической решеткой C, карбида кремния α -SiC и интерметаллидного соединения Fe₃Si (рис. 4).

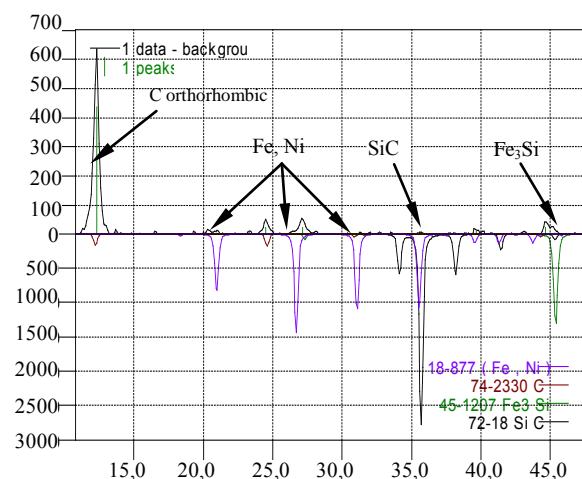


Рис. 4. Рентгенограмма спеков FeSi с покрытием Ni и C после нагрева в дилатометре до температуры 1100 °С с выдержкой 1 ч и испытанием на сжатие

Несмотря на 5–7%-ю пористость, полученные спеченные образцы имеют достаточно высокую прочность на сжатие (56,5 МПа), что характерно для графита (орторомбического) с более совершенной структурой.

При длительном распылении графита в течение 6 ч наблюдается разогрев мишени графита до 600 °С. Для упрочнения графитового покрытия наносили карбидообразующий элемент Si. На рис. 5 представлен порошок FeSi с многослойным покрытием, полученным последовательным осаждением никеля Ni в течение 1,5 ч, графита С – 6 ч, кремния Si – 2 ч и графита С – 1 ч. После нагрева в dilatометре в покрытии образовались соединения: ориентированная фаза – FeSiC-орторомбическая и включения – SiC (по данным РФА). При температуре 1100 °С и выдержке в течение 1 ч происходило спекание частиц. На поверхности спеченных частиц FeSi присутствует покрытие. Частицы порошка спекаются друг с другом посредством мостиков. Толщина графитового покрытия составляет 50–500 нм.

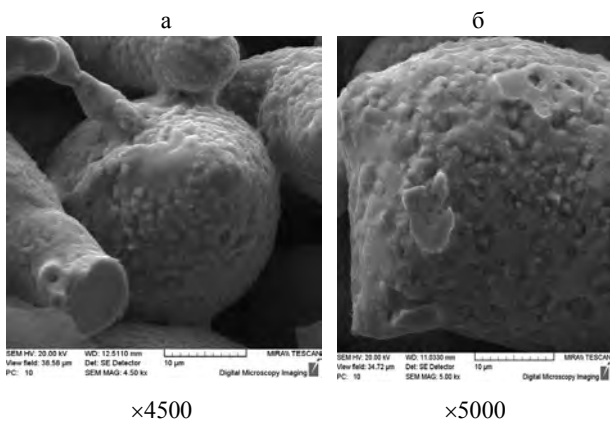


Рис. 5. Морфология поверхности FeSi с покрытием Ni–C–Si–C после нагрева в dilatометре до 1100 °С с выдержкой 1 ч и испытанием на сжатие

Результаты испытаний на dilatометре с нагревом до 1200 °С и исследования морфологии поверхностей, выполненные на порошках нержавеющей непросеянной стали (содержащей α- и γ-Fe), покрытых углеродом (4 ч), представлены на рис. 6, а просеянной (не содержащей α-Fe) – на рис. 7.

Сравнение dilatограмм позволяет заключить, что в интервале температур 300–400 °С наблюдается усадка материала в связи с удалением технологической связки. В интервале 400–900 °С увеличение длины образца происходит за счет температурного расширения частиц. Для частиц, содержащих α-фазу железа, удлинение протекает интенсивнее, что связано с α→γ-превращением. По данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), на поверхности непросеянных частиц присутствуют углерод, алюминий, кремний и образуются тонкое аморфное покрытие и закристаллизованные мостики жидкой фазы – Al₈SiC₇.

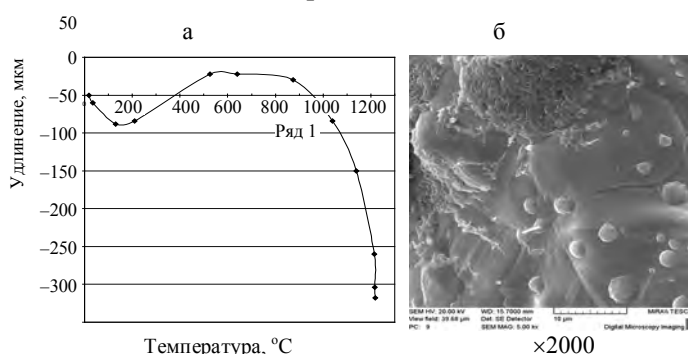


Рис. 6. Dilatограмма в координатах температура–удлинение (а) и морфология поверхности (б) непросеянного порошка нержавеющей стали, покрытой углеродом 4 ч, после нагрева до 1200 °С

Фотография и данные МРСА подтверждают наличие на поверхности частиц, содержащих только γ-фазу железа, аморфного покрытия и включений, представляющих собой Al₄SiC₄-фазу, соединение частиц также происходит с образованием мостиков жидкой фазы. Спеченный цилиндр из просеянного порошка, в составе которого представлены α- и γ-Fe-фазы, имел более высокую прочность по сравнению с непросеянным.

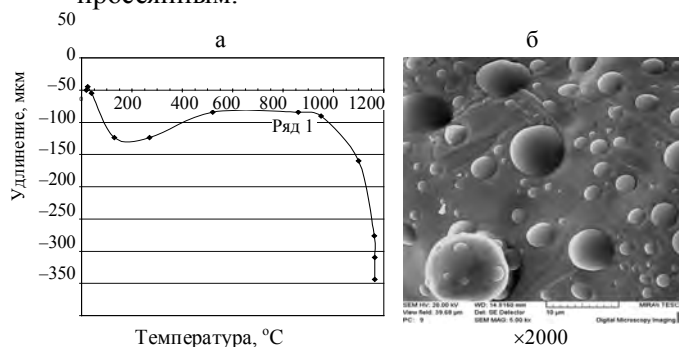


Рис. 7. Дилатограмма в координатах температура–удлинение (а) и морфология поверхности (б) просеянного порошка нержавеющей стали, покрытой углеродом 4 ч, после нагрева до 1200 °С

На рис. 8 представлена микроструктура спеченного порошка просеянной несепарированной стали с покрытием углеродом 4 ч и нагревом в дилатометре до 1200 °С, полученная со шлифа. В процессе нагрева происходят тепловое расширение и активное уплотнение частиц, формируя почти беспористую структуру композиционного материала, в котором образуется каркасная структура из элементов покрытия.

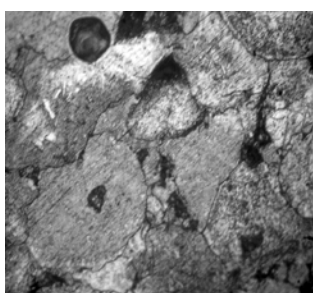


Рис. 8. Микроструктура спеченного порошка (×200)

Сделана попытка оценки прочности границ спеченного порошка путем измерения микротвердости на микротвердометре Micromet-II с нагрузкой 50 г. В результате измерения микротвердости получены следующие результаты: средняя микротвердость порошка нержавеющей стали составляет 2000 МПа, микротвердость границ находится в диапазоне 400–1300 МПа в зависимости от полноты спекания через прослойку (нанометрическое покрытие) частиц порошка.

ВЫВОДЫ

Получение рекристаллизованных графитов в тонких покрытиях на частицах порошков группы железа позволяет использовать их в качестве композиционных материалов, работающих в условиях агрессивных сред и повышенных температур. Покрытия наносились магнетронным распылением высокоплотного графита, содержащего до 7 % орторомбического графита, что позволило получать тонкопленочные покрытия до 10–20 нм с аморфной структурой. При длительном распылении формируется слой покрытия толщиной 100–300 нм, который связан адгезионными силами с поверхностью частиц. В то же время связь между

пластинами графита низкая (силы Ван-дер-Ваальса). Поэтому под действием растягивающих напряжений (до 100 МПа), вызванных температурным расширением металлических частиц основы, происходит деформация сдвига в графите, что повышает плотность материала и делает его структуру более совершенной. Образование графита с орторомбической структурой, вызванное пластической деформацией при температуре до 1200 °С, позволяет получить повышенную твердость поверхности (абразивную стойкость) спеченного образца. Исследования морфологии поверхностей и фазового состава покрытия после нагрева в дилатометре показали, что процесс спекания углеродных частиц в зоне контакта протекает при относительно низких температурах (до 1000 °С).

Представленные результаты позволили установить следующие закономерности:

- использование низкого давления (до 0,5 Па) рабочего газа (аргона) и мягких режимов распыления, размещение перемешивающего устройства в зоне плазменной тени позволяет осуществлять качественное длительное распыление графита с формированием аморфно-кристаллической структуры с толщиной покрытия до 300 нм;
- нагрев порошков-композиатов на основе частиц металлов группы железа с графитовым покрытием позволяет создать в них условия термомеханической обработки, близкой к ползучести, что обеспечивает получение за счет пластической деформации сдвигом в графите более совершенной структуры (орторомбической) с повышенными плотностью и твердостью;
- порошки-композиаты позволяют получать композиционные материалы с каркасной структурой орторомбического графита для работы в условиях повышенных температур и эрозионного износа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костиков, В. И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560 с.
2. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния / В. Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5 – С. 8–14.
3. Мартенс, Х. Е. Графит как высокотемпературный материал: пер. с англ. / Х. Е. Мартенс // Мир. – 1964. – С. 139–174.
4. Ковалевский, В. Н. Влияние режимов напыления на свойства аморфных углеродных покрытий / В. Н. Кова-