

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15929**

(13) **С1**

(46) **2012.06.30**

(51) МПК

*C 04B 35/56* (2006.01)

*C 04B 35/628* (2006.01)

*C 23C 14/00* (2006.01)

*B 22F 3/14* (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА  
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

(21) Номер заявки: а 20101768

(22) 2010.12.07

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

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

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

(56) ВУ 12847 С1, 2010.

ВУ 12844 С1, 2010.

ВУ 10563 С1, 2008.

RU 2173307 С2, 2001.

(57)

Способ получения композиционного материала на основе железа, при котором активируют поверхность частиц порошка железа обработкой в плазме тлеющего разряда, после чего на частицы порошка железа наносят барьерный слой, затем наносят нанопокрывание путем магнетронного распыления охлаждаемого катода, формируют и подвергают спеканию в форме из материала с низким коэффициентом линейного термического расширения, **отличающийся** тем, что барьерный слой наносят толщиной 40-70 нм из кобальта, затем наносят слой титана толщиной 40-70 нм, а затем слой графита толщиной 100-140 нм и слой из смеси кремния и графита толщиной до 70 нм, спекание проводят в две стадии: нагревают до температуры 800 °С и выдерживают в течение 20-60 мин, затем нагревают до температуры 1200 °С со скоростью подъема температуры не более 5 °С/мин и выдерживают 60-120 мин, и снижают температуру со скоростью не более 5 °С/мин.

Изобретение относится к производству композиционных материалов и может быть использовано для изготовления теплонагруженных узлов техники, в металлургической промышленности, автомобиле- и тракторостроении для изготовления узлов очистки выхлопных газов, подшипников скольжения, торцевых уплотнений и пр.

Известен способ получения композиционного материала, включающий осаждение из газовой фазы карбида кремния на пористый каркас, в котором в качестве исходного реагента используют метилсилан  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ , процесс ведут при 650-850 °С [1]. Технология предусматривает принудительную фильтрацию рабочего газа (соотношение метилсилана и инертного газа 1 : 10) под давлением до 5 кПа через каркас с формированием  $\beta$ -SiC карбидокремниевой матрицы. Длительность процесса до 180 ч. Прочность полученного композита на растяжение составляет  $250 \pm 10$  МПа. При использовании пористого каркаса (общей пористостью до 53 %) из железного порошка возможно получение металлокера-

**ВУ 15929 С1 2012.06.30**

мического композита с прочностью на сжатие  $350 \pm 10$  МПа. Механизм химических реакций оптимален для обеспечения однородности каркаса с минимальной пористостью и максимальной однородностью плотности.

Недостатки способа: изготовленный по способу дешевый композит из металлокерамики обладает низкой стойкостью при повышенных температурах (свыше  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) вследствие нестабильности структуры, вызванной взаимодействием железа с карбидом кремния.

Прототипом заявляемого способа является способ получения композиционного материала на основе карбида кремния и железа [2], при котором на частицы порошка железа наносят слой из смеси алюминия и никеля, готовят шихту путем смешивания полученного порошка железа и дисперсного порошка карбида кремния, активируют поверхность частиц порошка обработкой в плазме тлеющего разряда, наносят нанопокрывание из смеси кремния и углерода путем магнетронного распыления охлаждаемого композиционного катода, формуют из полученной шихты заготовку и подвергают ее реакционному спеканию в форме из материала с низким коэффициентом линейного термического расширения.

Недостатком данного способа является нестабильность структуры при повышенных температурах. Невозможность использования материала при повышенных температурах вызвана взаимодействием SiC и Fe, что приводит к повышению пористости и образованию в межзеренном пространстве карбидных включений, снижающих его механические свойства.

Задачей изобретения является создание стабильной каркасной структуры карбидов титана и кремния с высокими эксплуатационными характеристиками, снижение ресурсозатрат, повышение ресурса работы изделия.

Поставленная задача решается в способе получения композиционного материала на основе железа, при котором активируют поверхность частиц порошка железа обработкой в плазме тлеющего разряда, после чего на частицы порошка наносят барьерный слой, затем наносят нанопокрывание путем магнетронного распыления охлаждаемого катода, формуют и подвергают спеканию в форме из материала с низким коэффициентом линейного термического расширения, барьерный слой наносят толщиной 40-70 нм из кобальта, затем наносят слой титана толщиной 40-70 нм, а затем слой графита толщиной 100-140 нм и слой из смеси кремния и графита толщиной до 70 нм, спекание проводят в две стадии: нагревают до температуры  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживают в течение 20-60 мин, затем нагревают до температуры  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью подъема температуры не более  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и выдерживают 60-120 мин, и снижают температуру со скоростью не более  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Для получения композиционного материала с участием многослойных нанопокрований, в которых выбирают карбиды, заданные по требуемым композиту свойствам, формируют последовательность нанесения слоев карбидообразующих металлов и углерода.

Известно, что высокие свойства поликристаллического графита получают по трем видам обработки: 1) путем уплотнения графитового порошка в процессе термомеханической обработки (ТМО), где происходит совершенствование укладки частиц, их деформация и спекание; механизм спекания углеродных материалов диффузионный; 2) за счет пластической сдвиговой деформации, обнаруженной при испытаниях графитового образца при растяжении в условиях ползучести (длительное испытание с низкими скоростями нагружения), под действием температуры и внешней нагрузки ( $\sigma - \text{const}$ ) повышается его плотность, что способствует совершенствованию кристаллической структуры графита; 3) за счет активации процессов графитации при использовании термомеханохимической обработки (ТМХО), при которой за счет одновременного воздействия температуры, давления и введения (~10 об. %) карбидообразующих элементов - активных катализаторов процесса графитации Si, Cr, Fe, Ti, Co, Al и др. совершенствуется структура графита. Для композиционных материалов, содержащих углеродные материалы, разработаны процессы по ва-

рианту 1 совершенствования углеродной структуры, которые протекают при нагреве до 1000-1200 °С и характеризуются двухмерной упорядоченностью боковых радикалов, укладкой их в пакеты, возникновением промежуточной турбостратной структуры, упрочнение которой возможно за счет формирования карбидов тугоплавких соединений.

На примере анализа процессов, протекающих в графитовом покрытии, полученном магнетронным распылением, на частицах порошка железа ПЖРВ, при нагреве до температуры 1200 °С в условиях ползучести при низкой (до 5 °С/мин) скорости подъема и снижения температуры при неизменном объеме формы, изготовленной из материала с низким КЛТР (кварцевое стекло или керамика), показано, что срабатывает вариант 2 и температурное расширение вызывает плосконапряженное состояние с растягивающим знаком нагрузки в покрытии в условиях ползучести при низкой скорости деформации и постоянном давлении, что приводит к пластической деформации и совершенствованию структуры графита. Выдержка при температуре 800 °С, а затем при 1200 °С приводит к химическому взаимодействию карбидообразующих металлов титана и кремния с углеродом (при соотношении, соответствующем стехиометрическому) с образованием TiC в зоне контакта с частицей (через барьерный слой никеля или кобальта), а на внешней поверхности частиц с покрытием формируется SiC, что условно можно принять как 3 вариант совершенствования структуры графита. На последующих этапах нагрева до температуры 1200 °С протекают диффузионные процессы, при которых дальнейший рост карбидной фазы происходит через образовавшийся карбид. При этом наблюдаются перераспределение и пластическая деформация частиц с покрытием, их уплотнение и деформация. На границе покрытие-частица в переходном никелевом слое образуется твердый раствор никеля или кобальта с железом. Выбор толщины графитового покрытия (времени распыления графитового катода) определяется условиями растяжения его при температуре, обусловленными размером частиц и коэффициентами термического расширения ( $Fe \alpha = 12,1 \text{ } ^\circ\text{C}^{-6}$ ;  $Ni \alpha = 12,8 \text{ } ^\circ\text{C}^{-6}$ ;  $Co \alpha = 14,8 \text{ } ^\circ\text{C}^{-6}$ ;  $Ti \alpha = 8,9 \text{ } ^\circ\text{C}^{-6}$ ), и необходимостью создания в окончательной структуре в пределах углеродного слоя карбидных фаз TiC ( $H_\mu = 28,5 \text{ ГПа}$ ,  $E = 320 \text{ ГПа}$ ) и SiC ( $H_\mu = 33,4 \text{ ГПа}$ ,  $E = 470 \text{ ГПа}$ ). Для частиц железа ПЖРВ оптимальным признан слой, сформированный при распылении графитового катода в течение 180 мин.

Примеры реализации.

### Пример 1.

В вакууме магнетронным распылением охлаждаемого кобальтового катода наносили слой кобальта толщиной до 70 нм на частицы порошка железа ПЖРВ, фракционный состав порошка 20/14 мкм, масса порошка 30 г. Покрытие кобальтом осуществляли в режимах:  $U = 600 \text{ В}$ ;  $I = 0,8 \text{ А}$ , давление  $P = 0,3 \text{ Па}$ , время напыления 1200 с. Предварительно поверхности порошков активировали обработкой плазмой тлеющего разряда (плазмирующий газ - аргон) в режимах:  $U = 1250 \text{ В}$ ,  $I = 0,05 \text{ А}$ , время 300 с. Затем наносили покрытие из титана на порошки железа, покрытые кобальтом, в режимах:  $U = 450 \text{ В}$ ;  $I = 0,6 \text{ А}$ , давление  $P = 0,35 \text{ Па}$ , время распыления 60 мин. Следующей операцией наносили покрытие из графита в режимах:  $U = 600 \text{ В}$ ;  $I = 0,9 \text{ А}$ , давление  $P = 0,35 \text{ Па}$ , время распыления 180 мин. На заключительной стадии наносили покрытие из смеси кремния и углерода распылением комбинированного катода Si + C в режимах:  $U = 650 \text{ В}$ ;  $I = 0,6 \text{ А}$ , давление  $P = 0,3 \text{ Па}$ , время распыления 60 мин. Полученный порошок - композит - помещали с подпрессовкой в рабочую зону дилатометра (алундовую трубку диаметром 6 мм, длиной 80 мм) и запирали пуансонами (закрытый объем). Режим спекания: скорость подъема температуры 3 °С/мин до температуры 800 °С, выдержка 60 мин, затем нагрев со скоростью подъема температуры 5 °С/мин до 1200 °С, время выдержки 60 мин скорость снижения температуры 5 °С/мин. Структура образца состояла из частиц - зерен железа, на границах которых образовывался за счет процессов диффузии твердый раствор FeCo в виде нанослоя толщиной 20-40 нм и слой карбида титана толщиной 40-70 нм, углеродная переходная зона толщиной 50-80 нм, а затем слой карбида кремния толщиной 40-70 нм.

# BY 15929 C1 2012.06.30

Формируется каркасная карбидная структура композита на основе железа. Фазовый состав композиционного материала приведен в таблице.

## Пример 2.

Приготавливали шихту аналогично примеру 1, только на частицы железного порошка наносили слой кобальта толщиной до 70 нм, а покрытие из графита наносили в течение 360 мин. Режимы спекания и фазовый состав полученного материала даны в таблице. Формировалась структура, содержащая в покрытии сложные карбиды в виде столбчатых кристаллов.

## Пример 3.

Приготавливают шихту аналогично примеру 2, только на частицы порошка Fe со слоистым покрытием наносили дополнительно слой из смеси кремния и углерода в течение 90 мин в режимах:  $U = 650$  В;  $I = 0,65$  А, давление  $P = 0,3$  Па. Изучение морфологии поверхности спеков, разрушенных на прессе, показало присутствие в структуре сложных карбидов в виде отдельных кристаллов. Состав, режимы обработки порошка с покрытием даны в таблице.

Режимы получения, фазовый состав и свойства композита

Состав, время распыления, мин	Режим спекания, Т, °С/ν °С/мин/τ, мин	Прочность спека, $\sigma_{сж}$ , МПа	Фазовый состав КМ
1. Fe←(Co, 60)←(Ti, 60) ←(C, 180)←(Si + C, 60)	20↔800/3/60↔1200/5/60	164,8	Fe, Co, TiC, SiC, C (orthorhombic)
2. Fe←(Ni, 60)←(Ti, 60) ←(C, 360)←(Si + C, 60)	20↔800/3/60↔1200/5/60	89,6	Fe, Co, TiC, Fe-Si-C, SiC
3. Fe←(Ni, 60)←(C, 360) ←(Si + C, 90)	20↔800/3/60↔1200/5/60	49,7	Fe, Ni, Fe-Si-C, SiC

Анализ результатов показал, что оптимальной структурой и свойствами обладает материал, полученный по 1 режиму, в котором строение исходного порошка композита следующее: размер исходного порошка железа  $\leq 20$ , защитный слой Co 40-70 нм, слой титана 40-70 нм, слой графита 100-140 нм и слой смеси кремния и графита до 70 нм. Структура материала: зерно железа с оболочкой кобальта, прослойка - карбид титана до 60 нм, слой углерода 50-300 нм и слой карбида кремния до 60 нм. Полученный композиционный материал обладает хорошей прочностью спеков на сжатие (спек рекристаллизованного с добавками ZrC графита после ТМХО под давлением 0,13 и 0,5 ГПа разрушается при 48-62 МПа; пироуглерод после ТМО до 18 МПа) благодаря дополнительной операции образования в покрытии карбидов титана и кремния. Заявляемый способ получения КМ может найти широкое применение при изготовлении конструкционных деталей из композитов на основе сплавов железа и каркасной карбидной структуры.

Источники информации:

1. RU 2173307 C2, 1999.
2. BY 12847 C1, 2010.