

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15930**

(13) **С1**

(46) **2012.06.30**

(51) МПК

*C 04B 35/515* (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 СПЛАВА ЖЕЛЕЗА**

(21) Номер заявки: а 20101769

(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; Жук Андрей Евгеньевич; Котов Павел Алексеевич (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 сплава железа, при котором активируют поверхность частиц порошка сплава железа обработкой в плазме тлеющего разряда, после чего на частицы порошка наносят слой никеля, затем наносят нанопокрывание путем магнетронного распыления охлаждаемого катода, формуют и подвергают спеканию в закрытой форме из материала с низким коэффициентом линейного термического расширения, **отличающийся** тем, что в качестве порошка сплава железа используют порошок ферросилиция или феррохрома, слой никеля наносят толщиной не менее 40 нм, нанопокрывание наносят толщиной свыше 100 нм из графита, спекание проводят при температуре 1160 °С, причем скорость подъема и скорость снижения температуры составляет 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 металлокерамического композита с прочностью на сжатие  $350 \pm 10$  МПа. Механизм химических реак-

**ВУ 15930 С1 2012.06.30**

ций 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 °С) 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, формируют из полученной шихты заготовку и подвергают ее реакционному спеканию в форме из материала с низким коэффициентом линейного термического расширения.

Недостатками данного способа являются использование дорогостоящих полупроводникового кремния и дисперсного порошка карбида кремния, а также трудности в соблюдении стехиометрического состава карбида кремния из компонентов в твердой фазе и наличие свободного кремния в структуре материала, что снижает его механические свойства.

Задачей изобретения является создание стабильной структуры с повышенными свойствами, снижение ресурсозатрат, повышение ресурса работы изделия.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения композиционного материала на основе сплава железа, при котором активируют поверхность частиц порошка сплава железа обработкой в плазме тлеющего разряда, после чего на частицы порошка наносят слой никеля, затем наносят нанопокрывание путем магнетронного распыления охлаждаемого катода, формируют и подвергают спеканию в закрытой форме из материала с низким коэффициентом линейного термического расширения, в качестве порошка сплава железа используют порошок ферросилиция или феррохрома, слой никеля наносят толщиной не менее 40 нм, нанопокрывание наносят толщиной свыше 100 нм из графита, спекание проводят при температуре 1160 °С, причем скорость подъема и скорость снижения температуры составляет не более 5 °С/мин.

Известно, что для формирования более совершенной структуры поликристаллического графита с высокими свойствами осуществляют уплотнение порошков в процессе термомеханической обработки (ТМО). При ТМО происходит совершенствование укладки частиц, их деформация и спекание. Механизм спекания углеродных материалов диффузионный. Испытания на ползучесть (длительное испытание с низкими скоростями нагружения) при растяжении образцов из графита под действием температуры и внешней нагрузки ( $\sigma = \text{const}$ ) повышает его плотность, а протекающая при этом пластическая сдвиговая деформация способствует совершенствованию кристаллической структуры графита.

Для углеродных материалов разработаны процессы совершенствования структуры, которые протекают в три стадии: стадия карбонизации наблюдается при температурах до 1600-1700 °С и характеризуется ростом атомных слоев ароматического углерода за счет деструкции боковых радикалов; стадия предкристаллизационная наблюдается при температурах до 1000-2100 °С и характеризуется ростом и двухмерной упорядоченностью боковых радикалов, укладки их в пакеты, возникает промежуточная турбостратная структура; стадия кристаллизационная протекает при температурах начиная с 2100-2200 °С и приводит к трехмерной упорядоченности кристаллов.

На примере анализа процессов, протекающих в графитовом покрытии, полученном магнетронным распылением, на частицах порошка ферросилиция FeSi ( $T_{\text{пл}} = 1210$  °С), при

нагреве до температуры 1160 °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 температурное расширение вызывает плосконапряженное состояние с растягивающим знаком нагрузки в условиях ползучести при низкой скорости деформации и постоянном давлении, приводит к пластической деформации и совершенствованию структуры графита. Предварительное нанесение слоя никеля осуществляли для предотвращения взаимодействия материала частицы с графитовым покрытием с возможным образованием карбидов. На последующих этапах нагрева происходит перераспределение и пластическая деформация частиц с покрытием, их уплотнение и деформация. В зоне контакта углерод - углеродные покрытия образуются мостики схватывания и протекает спекание материала. При температуре 1160 °С протекают диффузионные процессы. На границе покрытие-частица в переходном никелевом слое образуется твердый раствор никеля с железом. Выбор толщины графитового покрытия (времени распыления графитового катода) определяется условиями растяжения его при температуре, обусловленными размером частиц и коэффициентом их термического расширения ( $\alpha_{Fe} = 12,1 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{Si} = 3,72 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), и необходимостью создания в окончательной структуре толщины слоя в пределах 100 нм, в которых для тонкопленочных покрытий существует размерный эффект нано. Для частиц FeSi оптимальным признан слой, сформированный при распылении графитового катода в течение 180 мин. Покрытие толщиной 70-80 нм (распыление в течение 60 мин) при растяжении и последующей деформации, вызванной тепловым расширением частиц основы, как правило, приводит к нарушению целостности покрытия, появлению пористости. При толщине свыше 280 нм (распыление в течение 240 мин) снижается скорость отвода тепла от покрытия и создаются условия формирования столбчатых кристаллов, причем связь их друг с другом низкая, что не позволяет получить высокие прочностные свойства спека, что вызывает необходимость введения в слоистое покрытие карбидообразующих элементов.

Примеры реализации.

## Пример 1

В вакууме магнетронным распылением охлаждаемого никелевого катода наносили слой никеля толщиной до 40 нм на частицы порошка ферросилиция FeSi (91 об. % Fe - 9 об. % Si), фракционный состав порошка 63/40 мкм, масса порошка 30 г. Покрытие никелем осуществляли в режимах:  $U = 700 \text{ В}$ ;  $I = 1,15 \text{ А}$ ; давление  $P = 0,3 \text{ Па}$ , время напыления 1200 с. Предварительно поверхности порошков FeSi активировали обработкой плазмой тлеющего разряда (плазмирующий газ - аргон) в режимах:  $U = 1250 \text{ В}$ ;  $I = 0,05 \text{ А}$ ; время 300 с. Покрытие из графита на порошки FeSi, покрытые никелем, наносили в режимах:  $U = 600 \text{ В}$ ;  $I = 0,9 \text{ А}$ ; давление  $P = 0,35 \text{ Па}$ ; время распыления 180 мин. Полученными порошками со слоистым покрытием заполняли с подпрессовкой рабочую зону дилатометра (алундовую трубку диаметром 6 мм, длиной 80 мм) и запирали пуансонами (закрытый объем) под давлением 10 МПа. Режим спекания: скорость подъема температуры 3 °С/мин до температуры 800 °С, 5 °С/мин до 1100 °С, время выдержки 60 мин, скорость снижения температуры 5 °С/мин. Структура образца состояла из частиц - зерен FeSi, на границах которых образовывался за счет процессов диффузии твердый раствор FeNi в виде нанослоя толщиной 20-40 нм и слой углеродной переходной зоны толщиной 50-300 нм, формирующий каркасную структуру композита. Фазовый состав композиционного материала приведен в таблице.

## Пример 2

Приготавливали шихту аналогично примеру 1, только на частицы порошка FeSi наносили слой никеля 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.

# BY 15930 C1 2012.06.30

## Пример 3

Приготавливали шихту аналогично примеру 2, только использовали частицы порошка FeCr с покрытием Ni и C (6 ч) наносили дополнительно слой из смеси кремния и графита 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 покрытия, время и порядок его нанесения, режимы спекания порошка с покрытием и фазовый состав полученного на оптимальных режимах спекания материала приведены в таблице.

Результаты испытаний на dilatометре и прочность спека (в центральной части образца) после испытания на сжатие представлены в таблице.

**Режимы получения, фазовый состав и свойства композита**

Состав, время распыления, мин	Режим спекания, $T, ^\circ\text{C}/v \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин} / \tau, \text{ мин}$	Прочность спека, $\sigma_{\text{сж}}, \text{ МПа}$	Фазовый состав КМ
1. FeSi←(Ni, 30)←(C, 180)	20↔1160/3/60	65,7	Fe, Ni, Fe <sub>3</sub> Si, C (orthorhombic)
2. FeSi←(Ni, 60)←(C, 360)	20↔1160/5/60	23,4	Fe, Ni, Fe <sub>3</sub> Si, Fe-Si-C, SiC
3. FeCr←(Ni, 60)←(C, 360)←(Si + C, 90)	20↔850/3/30↔1160/5/60	38,2	Fe, Ni, FeCr, Fe-Cr-C, SiC

Как видно из результатов экспериментальных исследований, полученный композиционный материал содержит в качестве основы сплав FeSi (FeCr), деформация которого при нагреве позволяет совершенствовать структуру графита в покрытии, протекают процессы карбонизации, материал приобретает абразивные свойства (режет стекло), обладает хорошей прочностью спеков на сжатие. Установлено, что в условиях ползучести при медленном нагреве и деформации в графите наблюдается изменение решетки с гексагональной на орторомбическую. Присутствие на поверхности порошков - композитов графита - позволяет хорошо заполнять форму. Заявляемый способ получения КМ может найти широкое применение при изготовлении конструкционных деталей из композитов на основе сплавов железа и каркасной структуры углерода.

Источники информации:

1. RU 2173307 C2, 20.01.1999.
2. BY 12847 C1, 28.02.2010.