

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21474

(13) С1

(46) 2017.12.30

(51) МПК

B 22F 3/14 (2006.01)

C 04B 35/565 (2006.01)

C 04B 35/58 (2006.01)

C 04B 35/626 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

(21) Номер заявки: а 20131531

(22) 2013.12.18

(43) 2015.08.30

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

(72) Авторы: Ковалевский Виктор Николаевич; Котов Павел Алексеевич; Ковалевская Анна Викторовна; Жук Андрей Евгеньевич; Григорьев Сергей Владимирович (ВУ)

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

(56) ВУ 12844 С1, 2010.

ВУ а20120253, 2013.

ВУ 14613 С1, 2011.

ВУ 17674 С1, 2013.

ВУ 15929 С1, 2012.

(57)

Способ получения пористого композиционного материала, включающий активацию поверхности порошковых частиц разного размера в плазме тлеющего разряда, нанесение на них тонкопленочного покрытия из смеси кремния и углерода путем магнетронного распыления, приготовление шихты смешиванием полученных порошков, ее формование и реакционное спекание, **отличающийся** тем, что в качестве порошковых частиц используют порошки титана, после нанесения покрытия из смеси кремния и углерода дополнительно последовательно наносят нанослои углерода и смеси молибдена и кремния, формование шихты осуществляют в металлической пресс-форме при давлении 115 или 240 МПа, а спекание осуществляют в вакууме при температуре 650 °С в течение 30 мин, а затем при температурах 850 и 940 °С с изотермическими выдержками в течение часа.

Изобретение относится к получению пористых композиционных материалов для изготовления фильтров и мембран многофункционального назначения из порошков с керамическими нанопокровтиями, которые используются для очистки агрессивных сред, для фильтрации твердых частиц выхлопа дизельных двигателей, обеспечивают защиту от попадания загрязнений, снижают уровень шума выхлопа сжатого газа и вредных присей в продуктах сгорания двигателей.

Прототипом является способ получения композиционного материала с каркасной структурой карбида кремния [1], при котором поверхность частиц порошков железа разного размера активируют в плазме тлеющего разряда, путем магнетронного распыления наносят на них тонкопленочное покрытие из смеси кремния и углерода, готовят шихту, смешиванием полученных порошков, формуют и подвергают ее реакционному спеканию при температуре 650-800 °С в форме из материалов с низким коэффициентом термического расширения.

ВУ 21474 С1 2017.12.30

Недостатком прототипа является то, что они имеют сферическую форму и шероховатость поверхности, что препятствуют спеканию в свободной насыпке, отсутствие гладкой поверхности, снижение проницаемость пористых порошковых материалов.

Задачей настоящего изобретения является упрощение технологии формования порошков, снижения энерго- и ресурсозатрат.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения пористого композиционного материала, включающем активацию поверхности порошковых частиц разного размера в плазме тлеющего разряда, нанесение на них тонкопленочного покрытия из смеси кремния и углерода путем магнетронного распыления, приготовление шихты смешиванием полученных порошков, ее формование и реакционное спекание, в качестве порошковых частиц используют порошки титана, после нанесения покрытия из смеси кремния и углерода дополнительно последовательно наносят слои углерода и смеси молибдена и кремния, формование шихты осуществляют в металлической пресс-форме при давлении 115 или 240 МПа, а спекание осуществляют в вакууме при температуре 650 °С в течение 30 мин, а затем при температурах 850 и 940 °С с изотермическими выдержками в течение часа.

Авторами установлено, что получение пористого порошкового материала для фильтров и мембран из титановых порошков формой близкой к сферической фракций менее 0,53 мкм по традиционной технологии представляет трудности, связанные с низкой формуемостью порошка без нагрева. Процесс спекания титановых частиц через нанопокрывание, содержащее конденсат из Si - C и смеси (Mo + Si) рассматривается как спекание многокомпонентных систем с взаимной растворимостью, определяемое диаграммой состояния компонентов. Для контакта с титаном использовали слой кремния, растворимость кремния в твердом состоянии в титане при температуре 850 °С составляет 0,67 %, Si кремний с титаном образует раствор замещения, формируя два силицида титана $Ti_5Si_3/TiSi$. Углерод образует с титаном раствор внедрения (химическое соединение TiC). Спекание с образованием карбидов и силицидов протекает по механизму химического взаимодействия с участием геттеродиффузии.

Разработана комбинированная технология, сочетающая нанотехнологию активации плазмой тлеющего разряда поверхности частиц с удалением адсорбированных газов и оксидных пленок, нанесение слоистых конденсатов, формования порошков с покрытием в металлической пресс-форме в результате взаимодействия активированного конденсата (из кластеров и дисперсных частиц). Спекание в вакууме в покрытии из слоев Si и C смеси (Mo + Si) способствовало протеканию экзотермических реакций с образованием Mo Si₂ и тройной фазы (Mo Si₂ C) переменного состава. На границе частица - покрытие формировались карбиды и силициды титана и кремния. Термодинамически устойчивые карбиды упрочняли покрытие. Дилатометрическими испытаниями установлена температура реакционного спекания (химического взаимодействия) в покрытии при температуре 650 °С в течение 30 мин, а при 850 °С с образованием карбидов α - SiC, TiC при выдержке один час, а затем при температуре 940 °С с образованием силицидов MoSi₂ TiSi и Ti₅Si₃ и тройной фазы Mo (Ti) - Si - C при выдержке в течение часа. При нагреве (температурное расширение Ti $8,910^{-6}K^{-1}$) в зоне контакта происходит частичное выдавливание конденсата. Формование изделия в металлической пресс-форме при давлении $p < \sigma_s$ (предела текучести титана) из порошков с конденсатом - покрытием сопровождается перемещением частиц с образованием новых контактных зон. Вакуумное спекание протекает в два этапа: первый - реакционное спекание с образованием химических соединений в виде пленок, второй - активированное спекание в объеме изделия с формированием окончательных свойств.

Примеры реализации.

Пример 1.

Порошок титана марки ПТК (фракции 0,1 и 0,045 мкм) размещали в перемешивающем устройстве, активировали поверхности порошков плазмой тлеющего разряда (0,2 ч) и

BY 21474 C1 2017.12.30

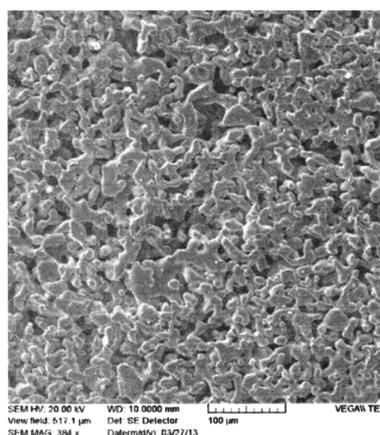
предварительно наносили магнетронным распылением комбинированных катодов тонкопленочное покрытие из смеси Si + C в течение 1,5 ч, затем дополнительно наносили тонкопленочное покрытие нанослоями из C и смеси (Si + Mo) в течение 3 ч. Перемешивающее устройство располагали на расстоянии от катода 200 мм, скорость вращения перемешивающих лопаток 20 об/мин, коэффициент заполнения барабана 0,3. Режимы обработки плазмой тлеющего разряда: $U = 1250$ В, $I = 0,05$ А, давление аргона $P = 4,5$ Па. Режимы нанесения конденсата: кремния Si и углерода C, смеси (Si + Mo): $U_p = 0,6$ кВ; $I_p = 0,65$ А; $I_k = 1,0$ А; при давлении аргона $P = 0,35$ Па. Приготавливали навески массой 5,9 г из покрытого порошка, формовали в металлической пресс-форме образцы диаметром 30 мм высотой 2 мм под давлением 115 и 240 МПа. Спекали со ступенчатым нагревом со скоростью подъема температуры 8 °С/мин. Первая ступень 650 °С в течение 30 мин с формированием тонких пленок SiC в зоне контакта Si и C. Вторая ступень по режиму изотермического нагрева с выдержками в течение 1 ч при 850 и 940 °С для образования SiC и MoSi₂. Результаты испытаний образцов приведены в таблице. Пример 1 поясняется фигурами, где на фиг. 1 показан общий вид поверхности фильтра ($\times 25$), на фиг. 2 представлена морфология поверхности с расположением пор ($\times 100$), на фиг. 3 - электронное изображение гладкой поверхности стенок фильтра и шейки, образуемая при спекании ($\times 5000$). Пример 2 это пример 1 формование при давлении 240 МПа.

Показатели пористого порошкового материала

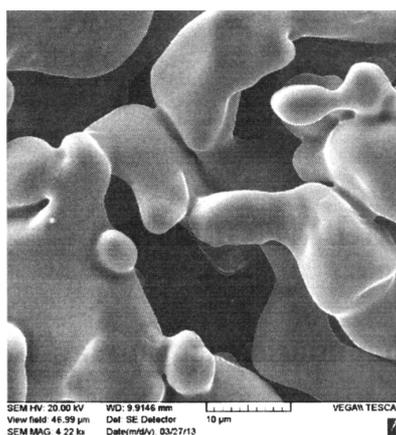
Образец, высота, давления	Величина пор D_{max} (D_{cp}), мкм	Коэффициент проницаемости 10^{13} , м ³	ΔP , мм вод. ст.	ΔP_{max} (ΔP_{cp}), мм. вод. ст.
№ 1, h = 2 mm 115 МПа	15,1 (10,9)	57,81	700	650 (900)
№ 3, h = 2 mm 240 МПа	7,9 (5,0)	4,65	8700	1250(1950)

Источники информации:

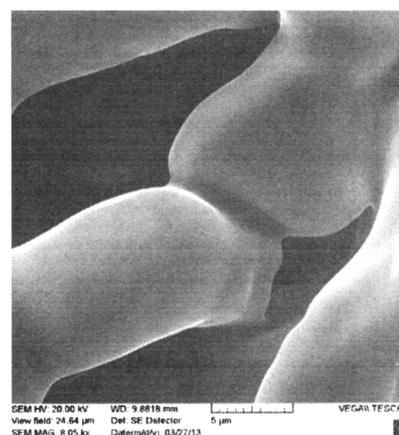
1. Патент 12844 РБ, МПК⁷ С 04В 35/56, 2009.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3