

Конденсовані з парової фази композиційні матеріали з металевою матрицею

Повідомлення 3. Мікропористі матеріали

М. І. Гречанюк

Розглянуто сучасний стан проблеми отримання конденсованих з парової фази мікропоруватих композиційних матеріалів. Розмір пор в матеріалах регулюється зміною концентрації введеної другої фази і температурою осадження. В якості другої фази можуть бути використані невидляємі з металічної матриці тугоплавкі оксиди або видляємі хлориди і фториди S і P підгруп періодичної системи Менделєєва. В загальному випадку об'єм відкритих пор можна регулювати від 0 до 50%, а середній розмір пор — від 0,1 до 8 мкм. Конденсовані мікропоруваті матеріали можна наносити на вироби в вигляді покриттів або отримувати масивні листові заготовки діаметром до 1 м і товщиною до 6 мм.

Ключові слова: електронно-променева технологія, композиційні матеріали, мікропористі матеріали.

Вступ

Існують численні технологічні прийоми отримання пористих матеріалів методами порошкової металургії [1—4]. Умовно виділяють три групи методів [1, 2].

1. Отримання виробів без введення будь-яких наповнювачів або домішок. До них відносять: а) пресування у прес-формах; б) гідростатичне пресування в еластичних контейнерах; в) вібраційне пресування або ущільнення; г) мундштучне пресування; д) прокатку смуг або стрічок; е) шлікерне лиття; ж) спікання вільно насипаних порошків.

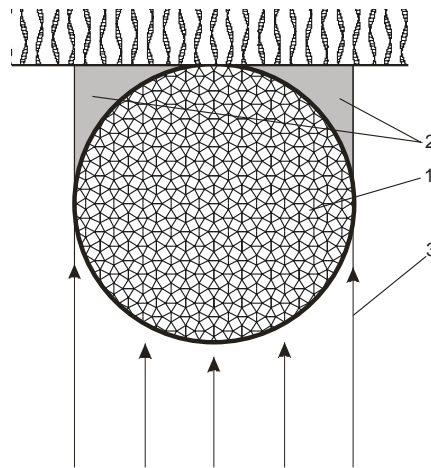
2. Одержання виробів з введенням наповнювачів або домішок: а) призначених для збереження пор, що повністю видляються при спіканні, тобто які не беруть участі при ущільненні матеріалів; б) призначених як для збереження пор, так і для активації самого спікання (особливо, якщо вироби отримуються спіканням вільно насипаних порошків, де завдяки дії наповнювачів досягається певна міцність готових виробів; в) що сприяють отриманню міцних виробів тільки за рахунок зміцнення міжчастинкових контактів при утворенні рідкої фази.

3. Інші методи, що включають одержання матеріалів з волокна, металевого дроту, сіток. Певні перспективи вирішення проблеми отримання матеріалів із заданими об'ємом та розміром пор відкриває парофазна технологія.

Постановка завдання

Процеси випаровування та подальшої конденсації металів і неметалів у вакуумі дозволяють реалізувати два характерних підходи до отримання пористих (мікропористих) матеріалів із додатковим введенням домішок (дисперсних включень), що сприяють формуванню пористості в процесі осадження матеріалу і повністю зберігаються у ньому чи повністю ви-

Рис. 1. Схема механізму виникнення пор у вакуумному конденсаті: 1 — тугоплавка частинка; 2 — тіньові частинки; 3 — паровий потік.



даються з матеріалу в процесі його подальшої термічної обробки. При видаленні в процесі нагріву дисперсні вclusions можуть брати або не брати участь у формуванні пор.

У роботі [5] показано, що міжфазну взаємодію на границі частинки можна характеризувати крайовим кутом змочування θ тугоплавкого з'єднання металевим розплавом. Отже, певні значення θ будуть характеризувати наявність або відсутність взаємодії на міжфазній границі. У роботах [6, 7] встановлено, що в конденсованих системах не спостерігається міжфазної взаємодії в тих випадках, коли для формування матеріалів обиралися тугоплавкі сполуки, кут змочування яких металевим розплавом знаходився в межах $60\text{—}180^\circ$. Відсутність міжфазної взаємодії і, як наслідок, дифузії атомів металевої фази у таких системах приводить до збереження тіньових ділянок (пор), що виникають в процесі конденсації (рис. 1).

Експериментальна частина

Згідно з наведеним фізичним уявленням про механізм виникнення пор, для отримання матеріалів з заданою відкритою пористістю необхідне виконання наступних умов.

1. Правильне поєднання осаджуваних металевої та тугоплавкої фаз з урахуванням змочуваності тугоплавких сполук металевими розплавами. Такий вибір для складних систем здійснюється експериментальним шляхом, а в простих — за допомогою наявних літературних даних, найбільш повно викладених у роботах [8, 9].

2. Достатньо висока, з нижньою і верхньою критичними межами, кількість тугоплавкої фази, що вводиться. При визначеній нижній концентрації вже можливе утворення значної кількості тіньових ділянок, які, зростаючи, формують відкриту пористість. Верхня межа визначається фізико-механічними властивостями матеріалу (твердістю, міцністю).

3. Висока температура підкладки, на котру здійснюється конденсація парового потоку, при якій можуть проходити процеси коалесценції (укрупнення) дисперсних частинок. В залежності від ступеня укрупнення зростає обсяг одиничних тіньових ділянок (рис. 1). Паралельно також відбувається коагуляція наявних наскрізних і відкриття окремих пор.

В області низьких температур підкладки (нижче 500°C) важко забезпечити формування матеріалів з регульованою відкритою пористістю, оскільки через погане зщеплення суміжних кристалітів металевої фази спостерігається додаткове відкриття каналів по міжкристалічним межах. Погіршення зв'язку між зернами металевої фази призводить також до втрати матеріалами оптимальних фізико-механічних властивостей. В результаті численних попередніх експериментів встановлено, що ство-

рення матеріалів з регульованою відкритою пористістю можливе при концентрації в них дисперсних тугоплавких частинок не менше 4% (мас.) та температурі осадження не нижче 600 °С. Враховуючи закономірності формування пористих композицій, регулювання розміру і об'єму наскрізних пор можна проводити трьома легко здійсненими на практиці способами:

1) змінюючи температуру підкладки при заданій концентрації тугоплавкого з'єднання;

2) змінюючи вміст тугоплавкої фази, коли температура підкладки постійна;

3) першим і другим одночасно.

У першому випадку з підвищенням температури підкладки збільшується рухливість атомів конденсуючої тугоплавкої фази, а отже, і розмір тугоплавких частинок. Залежно від ступеня збільшення частинок буде відбуватися коагуляція дрібних наскрізних пор і додаткове відкриття відокремлених пор, які, у свою чергу, зростаються з вже збільшеними наскрізними порами. Таким чином, в одиниці об'єму матеріалу при загальному підвищенні відкритої пористості спостерігається зменшення кількості пор і збільшення їх розміру.

Досить суттєвий вплив на вміст і розмір пор має концентрація тугоплавкої фази. При постійній температурі підкладки зі зростанням кількості введеної фази збільшується ймовірність взаємодії сконденсованих атомів тугоплавкого з'єднання. Чим інтенсивніший процес коалесценції частинок, тим розмір пор більший, і чим вище концентрація введеної фази, тим більше в одиниці об'єму матеріалу великих наскрізних пор.

Третій варіант регулювання наскрізної пористості являє поєднання згаданих двох та може бути використаний у тому випадку, коли необхідно створення спеціальних пористих матеріалів з особливими фізико-механічними властивостями. Застосування його диктується конкретними технологічними завданнями, наприклад необхідністю створення матеріалів з градієнтом за розміром та кількістю пор.

Розглянуті фізичні особливості формування та технологічні варіанти регулювання наскрізної пористості свідчать про можливість отримання найрізноманітніших пористих матеріалів із складнолегованою металевою матрицею, де як дисперсні включення використано тугоплавкі оксиди або їх суміші, які погано змочуються металевими розплавами [5]. У роботах [10—14] за участю автора досліджено ряд подібних пористих матеріалів і встановлено їх основні фізико-механічні властивості. Узагальнення досліджень структури і властивостей конденсованих з парової фази композиційних пористих матеріалів на основі нікелю — Ni—Al₂O₃, NiCr—Al₂O₃, NiCrY—Al₂O₃, NiCrAlTi—Al₂O₃, NiCrAl—Al₂O₃—TiC, NiCrAl—ZrO₂ та хрому — Cr—Al₂O₃, Cr—MgO—Al₂O₃, виконано автором у роботі [15].

Встановлено, що в досліджених системах залежно від вибору матриці і дисперсних включень, температури осадження, концентрації введеної тугоплавкої фази, температури та часу вакуумного відпалу обсяг відкритих пор і їх середній розмір можна регулювати в досить широких межах від 0 до 50% і від 0 до 8 мкм відповідно. На рис. 1 наведено залежності відкритої пористості від концентрації введеної тугоплавкої фази у вихідних і відпалених при 1200 °С конденсатах Ni—20% Cr—Al₂O₃, отриманих при температурах підкладки 700 і 900 °С. Характер зміни

пористості у конденсатах при наведених температурах подібний. У всіх випадках із підвищенням температури осадження та часу відпалу зростає об'єм відкритих пор.

Як доводять металографічні дослідження структури, в конденсатах існує певна рівновага між відкритою та закритою пористістю. Зрушення у бік великих об'ємів відкритих пор відбувається в конденсатах, отриманих при більш високих температурах підкладки (рис. 2, б). Із підвищенням температури відпалу інтенсифікуються процеси коалесценції пор. Значна частина мікропорожнечі у конденсатах, що містять 20—30% (мас.) Al_2O_3 , перетворюється у відкриту пористість при вакуумному відпалі впродовж 100 год. Однак процеси коалесценції пор в основному завершуються після вакуумного відпалу впродовж 25 год при температурі 1200 °С. Зроблений висновок підтверджується безпосередніми спостереженнями структури конденсатів Ni—20% Cr—20% Al_2O_3 (рис. 3). На наведених мікрофотографіях досить чітко видно, що процеси коалесценції пор найбільш інтенсивно відбуваються в перші 25 год відпалу та суттєво уповільнюються при подальшій витримці.

На рис. 4 представлено залежності середнього розміру пор в конденсатах NiCr— Al_2O_3 , отриманих при температурах підкладки 700 і 900 °С. Видно, що на середній розмір пор значно впливають температура осадження та температура і час відпалу вакуумних конденсатів. На жаль,

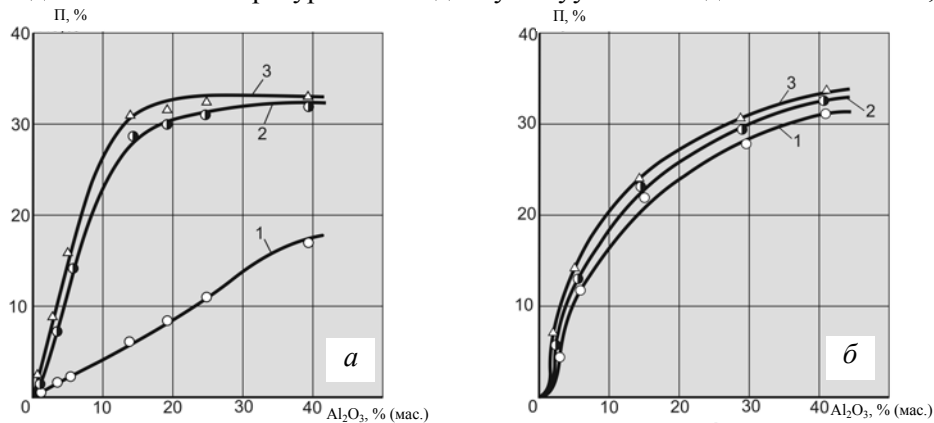


Рис. 2. Залежність відкритої пористості від вмісту Al_2O_3 і терміну вакуумного відпалу в конденсатах Ni— Al_2O_3 , отриманих при температурах підкладки 700 (а) і 1000 °С (б): 1 — вихідні; 2 — відпалені, 1200 °С, 25 год; 3 — відпалені 1200 °С, 100 год.

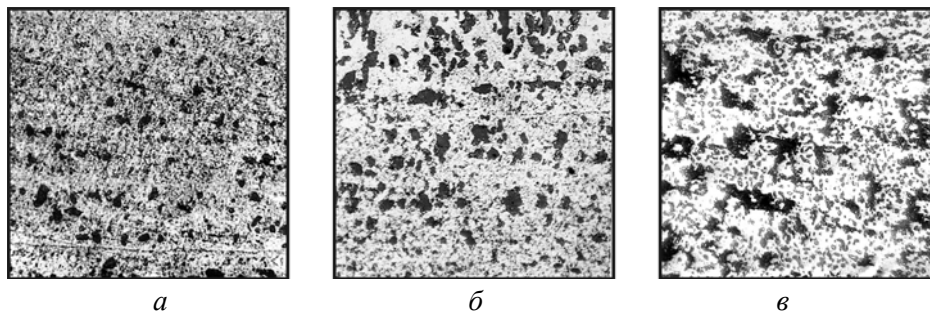


Рис. 3. Мікроструктури пористих конденсатів NiCr—20% (мас.) Al_2O_3 , отриманих при температурі підкладки 900 °С та відпалених при 1200 °С впродовж 5 (а), 25 (б) та 100 год (в).

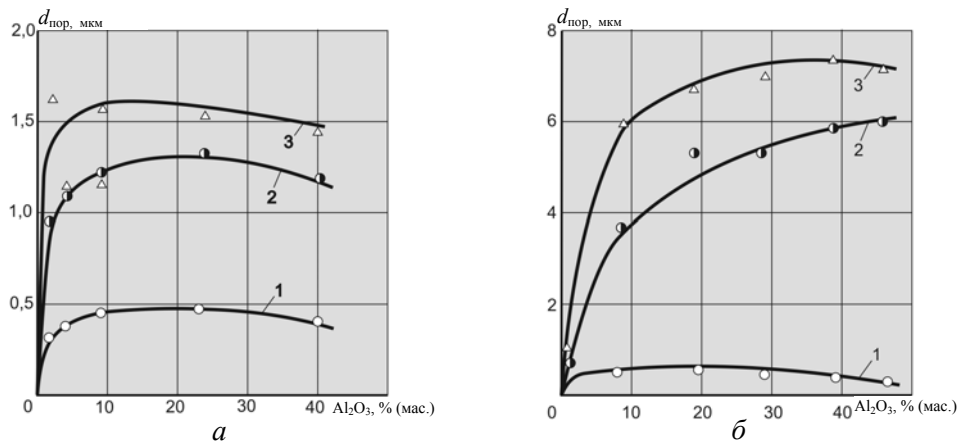


Рис. 4. Залежність середнього розміру пор від вмісту Al_2O_3 і терміну відпалу в конденсатах $\text{NiCr}-\text{Al}_2\text{O}_3$, отриманих при температурах підкладки 700 (а) та 900 °С (б): 1 — вихідні; 2 — відпалені, 1200 °С, 25 год; 3 — відпалені, 1200 °С, 100 год.

даний підхід до одержання пористих металокерамічних конденсатів не позбавлений недоліків. При концентрації тугоплавкої сполуки більше 10% (мас.) пористі композити мають практично нульову пластичність і низьку міцність.

Значну зацікавленість викликає отримання пористих конденсованих з парової фази матеріалів з видаленими з матриці в процесі відпалу або іншим шляхом дисперсними частинками. Найбільш прийнятними для цих цілей є хлориди й фториди S і P підгруп періодичної системи. Перші експериментальні результати в цьому напрямку були отримані в роботі [16]. Досліджували конденсати титану у вигляді листових заготовок діаметром 800 мм і товщиною $1-2$ мм з вмістом хлориду натрію NaCl , отримані при середній температурі підкладки 600 °С. У таблиці наведено результати досліджень чотирьох зразків конденсованих матеріалів з різним вмістом NaCl в порівнянні з конденсатом чистого титану.

Експериментально було визначено, що збільшення концентрації солі у титановій матриці $>45\%$ (мас.) є небажаним, оскільки суттєво порушується суцільність матеріалу. Такі композиції являють собою неміцні конгломерати з практично нульовими значеннями міцності і пластичності. З отриманих конденсатів готували зразки для досліджень їх міцності, пластичності у вихідному стані, після витримки у дистильованій воді при 20 °С впродов 4 год, а також після відпалу у вакуумі при температурі 850 °С з різними швидкостями нагріву від 600 до 850 °С. Вибір максимальної температури нагріву обумовлений декількома причинами. По-перше, при температурі нагріву вище 850 °С має місце алотропічне перетворення титану з низькотемпературної α - в високотемпературну β -модифікацію [17]. Фазове перетворення суттєво впливає на фізико-механічні властивості титану. Зберегти високотемпературну модифікацію в чистому титані при кімнатній температурі не вдається навіть при самому різкому загартуванні через протікання зворотного β -перетворення. По-друге, тиск насиченої пари NaCl при температурі 850 °С досягає 1 Па, тобто при даній температурі забезпечується дуже висока швидкість видалення солі (вибухове випаровування), що призводить до

Фізико-механічні властивості пористих композиційних матеріалів на основі титану

Стан конденсованого матеріалу	Щільність матеріалу, г/см ³		Механічні властивості			Об'єм пор, %		Середній розмір пор, мкм
	теоретична	експериментальна	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	загальний	наскрізний	
Конденсат чистого титану. Температура осадження 600 ± 10 °С	4,5	4,4,9	430	540	22			
Конденсат № 1 (Ti — 96,3% (мас.), NaCl — 3,7% (мас.)). Вихідний стан	4,41	4,19	270	320	2,5	5,7		
Конденсат № 2 (Ti — 88, 2% (мас.), NaCl — 11, 8% (мас.)). Вихідний стан	4,22	3,87	190	210	1,5	8,3		
Конденсат № 3 (Ti — 80, 8% (мас.), NaCl — 19, 2% (мас.)). Вихідний стан	3,57	2,82	148	150	0,5	21,1	10,8	0,2
Конденсат № 1 після витримки в проточній воді: 20 °С, 4 год	4,41	4,07	270	30	2,46	7,8	2,8	0,25—0,30
Конденсат № 2 після витримки в проточній воді: 20 °С, 4 год	4,22	3,62	190	210	1,5	14,3	5,5	0,26—0,32
Конденсат № 3 після витримки в проточній воді: 20 °С, 4 год	3,57	2,43	148	150	0,5	32	26	0,3—0,4
Конденсат № 1 після відпалу у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Підвищення температури з 600 до 850 °С зі швидкістю 10 град/с	4,41	3,90	810	920	6,7	11,6	4,2	0,3—0,35
Конденсат № 1. Відпал у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Підвищення температури з 600 до 850 °С зі швидкістю 20 град/с	4,41	3,89	760	870	5,3	11,8	5,3	0,35—0,40
Конденсат № 2 після відпалу у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Підвищення температури з 600 до 850 °С зі швидкістю 10 град/с	4,22	3,41	740	840	4,8	19,2	9,6	0,40—0,50
Конденсат № 2. Відпал у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Підвищення температури з 600 до 850 °С зі швидкістю 20 град/с	4,22	3,40	720	830	4,5	19,5	12,7	0,45—0,70
Конденсат № 3. Відпал у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Підвищення температури з 600 до 850 °С зі швидкістю 10 град/с	3,57	2,38	650	690	2,8	33,4	32,8	0,60—0,70
Конденсат № 3. Відпал у вакуумі $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Підвищення температури з 600 до 850 °С зі швидкістю 20 град/с	3,57	2,38	630	650	2,4	33,4	33,0	0,45—0,70

спучування титанової матриці. Змінюючи швидкість видалення NaCl, можна регулювати розмір і об'єм пор в конденсаті. У таблиці наведено фізико-механічні властивості конденсатів у вихідному стані, після обробки у воді та після вакуумного відпалу. Як випливає з таблиці, механічні властивості конденсатів у вихідному стані суттєво залежать від концентрації солі. Загальна тенденція — зниження характеристик міцності з підвищенням її концентрації.

Конденсати чистого титану за своїми механічними характеристиками близькі до титану, отриманому традиційними металургійними методами. Введення хлористого натрію призводить до різкого зниження міцності в

конденсаті Ti—NaCl у вихідному стані. Теоретична щільність конденсатів Ti—NaCl у всіх випадках вище експериментальних значень, що свідчить про утворення пористості в процесі осадження.

Витримка зразків у дистильованій воді призводить до подальшого зниження міцності, що вказує на розчинення солі. Однак, як показав хімічний аналіз, має місце неповне розчинення солі у зразках, причому ефективність видалення солі збільшується із зростанням її концентрації в конденсатах. Неможливість повного видалення солі пояснюється тим, що частина солі знаходиться в закритих мікропорах конденсатів. Кип'ятіння зразків практично не впливає на характеристики міцності, пластичності, об'єм і розмір пор.

Унікальні результати були отримані при вакуумному відпаленні конденсатів. Вакуумний відпал приводить до різкого підвищення міцності. Границя міцності σ_v досягає 650—920 Мпа, плинності $\sigma_{0,2}$ — 630—810 МПа. При цьому відносне подовження конденсатів становить 2,4—6,7%. Необхідно відмітити, що за механічною міцністю пористі конденсовані матеріали перевищують литий і конденсований титан майже вдвічі і досягають рівня міцності, характерного для складнолегованих титанових сплавів [17]. На сьогодні остаточно не з'ясовано механізм різкого зростання міцності. Можна припустити, що одночасно з видаленням хлориду натрію різко активізуються дифузійні процеси в самій титановій матриці. Збільшення контактної поверхні при спіканні зумовлено дифузійним плином особливого роду дефектів — вакансій з місць з більш високою концентрацією (в при-контактних областях NaCl—Ti) до місць з більш низькою. Додаткове підвищення міцності може бути зумовлене взаємодією хлориду натрію з титаном. Однак рентгенівський аналіз відпалених зразків методом енергетичної дисперсії показав відсутність слідів хлору і натрію.

Висновки

Наведені результати свідчать про можливість одержання конденсованих з парової фази пористих металокерамічних і металевих матеріалів з регульованими механічними властивостями, об'ємом і розміром пор.

1. *Витрянюк В. К., Орденко В. Б.* Классификация методов и технологии производства высокопористых металлокерамических материалов. Сообщение 1 // Порошковая металлургия. — 1967. — № 9. — С. 10—17.
2. *Витрянюк В. К., Орденко В. Б.* Классификация методов и технологии производства высокопористых металлокерамических материалов. Сообщение 2 // Там же. — 1968. — № 1. — С. 28—36.
3. *Андреевский Р. А.* Пористые металлокерамические материалы. — М.: Металлургия, 1964. — 186 с.
4. *Белов С. В.* Пористые материалы в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1976. — 184 с.
5. *Гречанюк Н. И., Дабижка Е. В.* Смачивание толстых вакуумных конденсатов Al_2O_3 сплавами на основе никеля // Проблемы специальной электрометаллургии. — 1977. — Вып. 6. — С. 56—58.
6. *Гречанюк Н. И.* Исследование структуры и свойств керамических и металлокерамических покрытий, полученных методом электронно-лучевого испарения: Автореф. ... канд. техн. наук. — Киев, 1979. — 20 с.
7. *А. с. 762452 СССР.* Способ получения композиционных покрытий / Б. Е. Патон, Б. А. Мовчан, Н. И. Гречанюк, А. В. Демчишин. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР 16 мая 1980.
8. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.

9. *Физико-химические свойства окислов: (Справ.) / Под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978. — 471 с.*
10. *Щербицкий В. В., Гречанюк Н. И. Пористые композиционные покрытия типа NiCrAlTi—Al₂O₃// Специальная электрометаллургия. — 1979. — Вып. 40. — С. 85—89.*
11. *Гречанюк Н. И., Мушегян В. О., Мовчан Б. А. Структура и свойства толстых конденсатов NiCrAl—Al₂O₃ // Там же. — 1981. — Вып. 47. — С. 84—90.*
12. *Гречанюк Н. И., Мушегян В. О., Мовчан Б. А. Исследование структуры и свойств пористых конденсатов NiCr—Al₂O₃ // Там же. — 1984. — Вып. 56. — С. 79—84.*
13. *Гречанюк Н. И., Мушегян В. О., Мовчан Б. А. Структура и свойства пористых конденсатов NiCrY—Al₂O₃ // Там же. — 1985. — Вып. 58. — С. 63—68.*
14. *Гречанюк Н. И., Мушегян В. О., Мовчан Б. А. Структура и некоторые свойства толстых конденсатов NiCrAl—ZrO₂ // Там же. — 1981. — Вып. 46. — С. 67—72.*
15. *Гречанюк Н. И. Новые конструкционные материалы, полученные путем конденсации паровой фазы в вакууме для изделий новой техники: Дис. ... д-ра техн. наук. — К., 1988. — 520 с.*
16. *Пат. 46855 України. Спосіб отримання пористих матеріалів / М. І. Гречанюк, В. О. Осокін, І. Б. Афанасьєв, І. М. Гречанюк, Є. Л. Піюк // БИ. — 2002. — № 6.*
17. *Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лапко С. И. Сплавы и стали с титаном. — М.: Металлургия, 1985. — 230 с.*

Конденсированные из паровой фазы композиционные материалы с металлической матрицей. Сообщение 3. Микропористые материалы

Н. И. Гречанюк

Рассмотрено современное состояние проблемы получения конденсированных из паровой фазы микропористых композиционных материалов. Размер пор в материалах регулируется изменением концентрации вводимой второй фазы и температуры осаждения. В качестве второй фазы могут быть использованы неудаляемые из металлической матрицы тугоплавкие оксиды или удаляемые хлориды и фториды S и P подгрупп периодической системы Менделеева. В общем случае объем открытых пор можно регулировать от 0 до 50%, а средний размер пор — от 0,1 до 8 мкм. Конденсированные микропористые материалы можно наносить на изделия в виде покрытий или получать массивные листовые заготовки диаметром до 1 м и толщиной до 6 мм.

Ключевые слова: электронно-лучевая технология, композиционные материалы, микропористые материалы.

Condensed from the vapor phase composite materials metal matrix. Report 3. Microporouys materials

M. I. Grechanyuk

The current state of the problem of obtaining a condensed vapor microporous composite materials. The pore size of the materials is controlled by varying the concentration entered the second phase and the deposition temperature. As the second phase can be used with unremovable metal matrix refractory oxides or chlorides and fluorides are removed S and P subgroups of the Periodic System. In general, the volume of open pores can be adjusted from 0 to 50%, and the average pore size of 0,1 to 8 microns. Condensed microporous materials can be applied to the product in the form of coatings or receive massive sheet blank with a diameter of 1m and a thickness of 6 mm.

Keywords: EB PVD technology, composite materials, microporouys materials.