



УДК 621.793

Поступила 02.07.2013

В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ, А. Е. ЖУК, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ, С. В. ГРИГОРЬЕВ, БНТУ,
И. В. ФОМИХИНА, ГНУ «Институт порошковой металлургии НАН Беларуси»

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ СТАЛЕЙ НАНОПОКРЫТИЕМ СТАЛЬНОЙ ДРОБИ

Разработана технология нанесения покрытий толщиной до 5 мкм на активированную поверхность стальной дроби. Выбран состав и расположения слоев в покрытии стальной дроби, предназначенной для модифицирования стали.

The technology of coatings deposition with thickness up to 5 micrometers on the activated surface of steel shot is developed. The composition and arrangements of layers in covering of the steel shot intended for modification of steel are chosen.

Состояние проблемы и задачи исследования

Вакуумные технологии магнетронной распылительной системы (МРС) обеспечивают нанесение покрытий на порошковые частицы и стальную дробь, располагаемые в перемешивающем устройстве на пути движения эмиссионного потока. Применение индукционной катушки взамен постоянных магнитов позволило расширить номенклатуру распыляемых материалов от металлов, углерода до полупроводникового кремния. Распыление неоднородного эмиссионного потока и вероятность встречи с ним частиц, пересыпаемых во вращающемся барабане с коэффициентом заполнения частицами порошка $K_3 = 0,3-0,6$, определяется размером, формой, удельной поверхностью, склонностью порошка к агломерированию. Известными ингибиторами-модификаторами литейных сталей являются тугоплавкие металлы, кремний, титан. В качестве модификаторов рассматриваются наночастицы вольфрама, наносимые с помощью МРС на порошки железа или стальную дробь. Вольфрам относится к материалам вакуумной техники, который при нагреве интенсивно образует оксиды, защита поверхности W возможна нанесением нанопокрyтия карбида кремния. В расплаве стали дисперсные частицы SiC располагаются по границам зерен, что сдерживает их рост. Нанесение слоя графита, горение которого формирует защитную атмосферу над поверхностью дроби, препятствует окислению. Кратковременное распыление, склонных к аморфизации кремния и углерода, позволяет наносить слои без химического взаимодействия компонен-

тов [1]. Использование комбинированного катода Si – C, в котором на плоском охлаждаемом кремниевом катоде размещали конический катод графита, позволило получать на поверхности частиц (дроби) проводящую ток смесь кремния и графита. Термомеханическая обработка поверхности покрытия плазмой тлеющего разряда приводит к формированию в тонкопленочном покрытии диэлектрического SiC с аморфной структурой. Технологические покрытия вольфрамом, смесью аморфного SiC и непрореагировавшего Si – C либо Mo – Si со слоем графита суммарной толщиной 2–5 мкм предлагалось использовать в качестве ингибиторов-модификаторов.

Эффективность работы МРС определяется правильностью выбора рабочих параметров, их стабильностью, позволяющей осаждать пленки с постоянной скоростью и воспроизводимыми свойствами [2, 3]. Скорость осаждения нанопокрyтий в МРС определяется подводимой мощностью и током разряда, рабочим давлением газа. Максимальная мощность разряда достигается в слабых магнитных полях при давлении аргона $p = 10-20$ Па или при низком давлении $p = 0,3-0,35$ Па с сильным магнитным полем, формируемым током индукционной катушки $I_k > 1$ А. Предельная скорость распыления определяется условием охлаждения мишени. Эмиссионный поток в области плазмы высокой плотности ионизируется и осаждается на подложку вблизи катода со скоростью $5-50$ нм·с⁻¹ [4]. Использование потока с низкой энергией плазмы и скоростью осаждения $15-30$ нм·мин⁻¹ позволяет получить покрытие из смеси непрореагировавших тугоплавких метал-

лов (вольфрама, молибдена) и углерода, кремния, кобальта и никеля. В задачу исследования входили анализ известных работ по модифицированию расплавов стали (углеродистых и легированных), выявление приоритетных материалов-модификаторов и установление достаточной для модифицирования доли частиц-ингибиторов, исследование структуры, свойств, фазового состава и морфологии поверхности излома стали после кристаллизации расплава.

Методика проведения исследований. Методика исследования на dilatометре «Netzsch 402 E» (Германия) при нагреве железного порошка ПЖРВ с нанопокрытием со скоростью 5 °С/мин позволила определить температуру химического взаимодействия (спекания в твердой фазе) в покрытии карбидообразующих металлов и углерода, молибдена и полупроводникового кремния. Изучение морфологии сопрягаемых поверхностей покрытия порошка и стальной дроби осуществляли на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Фазовый состав порошков и частиц дроби с покрытием изучали на дифрактометре ДРОН-3.0 в $\text{CuK}\alpha$ монохроматизированном излучении, монохроматизацию пиролитическим графитом проводили по программе автоматизированного рентгеновского исследования «WinDif».

Разработка и исследования структуры и свойств модификаторов. В зоне контакта с материалом матрицы формируется силицид железа FeSi . Повторный нагрев до 1200 °С приводит к формированию в межзеренном пространстве слоя конгломерата $\text{Si}+\text{C}$ толщиной > 200 нм за счет взаимодействия SiC каркаса с железом, в котором при нагреве наблюдается реакционная диффузия с образованием $\alpha\text{-SiC}$. Деформация при увеличении объема частицы при нагреве протекает за счет перемещения Si при сдвиге в графите с образованием но-

вых связей $\text{Si} - \text{C}$. Морфология поверхности нанопокровов на частицах дроби показана на рис. 1.

Условия отдельного синтеза в магнетронном распылителе выполняются в зоне фарадеева пространства на расстоянии ~ 200 мм от катода. Осаждение конденсата происходит с низкой энергией в виде смеси $\text{Si} + \text{C}$ или $\text{Mo} + \text{Si}$. При кратковременном (≤ 2 мин) процессе образуется конденсат толщиной до 20 нм с аморфной структурой. При длительном (> 60 мин) распылении с нагревом графитового катода до 650 °С перенос углерода идет в виде дисперсных частиц (капельный перенос) либо кремний и углерод переносятся в виде кластеров, формируя каркасную структуру. Каркасная структура конденсата толщиной > 100 нм из смеси компонентов ($\text{Si} + \text{C}$) Al , $\text{W} - \text{C}$, $\text{Mo} - \text{Si}$ формируется с аморфно-кристаллической структурой [5].

Режимы распыления назначали в диапазоне линейной зависимости вольт-амперной характеристики, при низком давлении плазмообразующего газа – аргона (0,3–0,4 Па) и высокой магнитной индукции, создаваемой током катушки ≈ 1 А. Режимы термической и термомеханической обработки (нагрев в вакуумной печи и обработка плазмой тлеющего разряда при отключенной магнитной системе) выбирали с учетом теплофизических характеристик материалов катодов (табл. 1).

Температуропроводность материала катода определяли по формуле: $a = \lambda / c \rho$, где a – температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$; λ – теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; c – теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Исследования на dilatометре покрытий Si , C и смеси ($\text{Si} + \text{C}$), нанесенных на частицы порошка FeSi , проводили с целью определения температур спекания и сравнения характера процесса взаимодействия их с Fe . Установлено, что распыляемый эмиссионный поток осаждается в условиях раз-

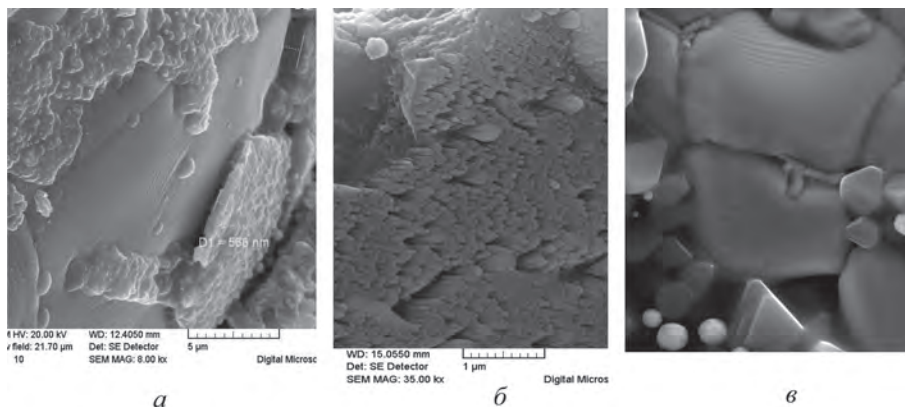


Рис. 1. Структура поверхностей излома частиц порошка Fe по покрытию из графита и кремния (а); со столбчатыми кристаллами кобальта (б); многослойным покрытием вольфрамом и кобальтовым сплавом (в)

Т а б л и ц а 1. Теплофизические свойства материалов распыляемых катодов

Свойства	Si	C	Mo	W
Плотность ρ , 10^3 кг/м^3	2,49	2,35	9,01	19,3
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	30,6	15,5	138	168
Теплоемкость c , кал/(кг·°С)	0,84	5,4	244	134
КЛТР $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	3,72	0,6	5,1	4,5
Температуропроводность a , $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$	0,094	0,0010	0,0627	0,0625
Температура плавления $T_{\text{пл}}$, °С	1412	3550	2620	3380

Т а б л и ц а 2. Химический состав спека на участке сектора 1

Спектр	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	W	C + O
Спектр 1	0,59				7,25	17,27	46,99	10,86	13,68	ост.
Спектр 2	0,28				7,52	17,42	47,47	10,45	12,95	ост.
Спектр 3	0,71	0,53	0,74	0,97	75,68	1,19	3,11	0,86	0,39	ост.
Спектр 4	1,95	9,72	2,23	1,02	36,33	1,66	3,66	0,86	0,92	ост.

дельного синтеза в виде смеси Si + C (с добавками до 5%Al), реакционное спекание с образованием α -SiC протекает при 850–920 °С. При 650 °С образуется тонкий слой SiC, реакционная диффузия в объеме изделия протекает через этот слой при температуре 850 °С. Из смеси Mo + Si образуется MoSi_2 с усадкой $\delta = 250\%$ в интервале температур 900–940 °С. Возможность введения в расплав легированных сплавов, например кобальта ЭП131, позволяет внести в расплав сразу несколько элементов (W, Cr, Ti Ni). Химический состав покрытия определяли микроспектральным анализом излома спека частиц порошка сплава Co, полученного при нагреве в dilatометре (табл. 2).

Спекание частиц Co через слоистое покрытие оценивали по морфологии поверхности излома спеков, полученных в dilatометре (рис. 2).

Кобальтовый сплав ЭП131 обладает жаропрочностью и большим запасом пластичности. Для исследования фрактограмм поверхности разрушения снижали пластичность сплава охлаждением в жидком азоте.

Модернизация МРС, в которой индукционная катушка заменяет постоянный магнит, обеспечивает высокую скорость распыления в начальный период распыления. Длительное распыление сопровождается разогревом зоны эрозии катодов. Распыление идет кластерами и капельной фазой. Осаждение конденсата на пересыпаемые порошки в зоне плазменной тени происходит с низкой энергией и скоростью осаждения (15 нм/мин).

Обработка плазмой тлеющего разряда мишеней и подложки осуществляется как предварительная операция для очистки их поверхности от инородных оксидных или карбидооксидных загрязнений, так и промежуточная или окончательная при замене катода. Для этого использовали плаз-

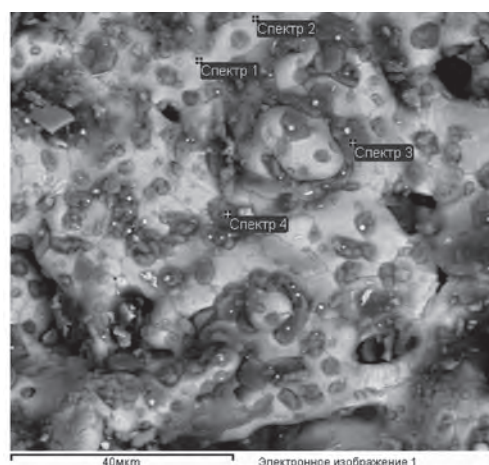


Рис. 2. Морфология излома спека на основе порошка Co с покрытием W – 40 мин, C – 3 ч, W – 2 ч, C – 1 ч, Co – 1 ч после спекания в dilatометре с последующим испытанием на сжатие в жидком азоте

му тлеющего разряда с отключенной магнитной системой и повышенным давлением рабочего газа до 10–20 Па.

Применение дроби при модифицировании стали потребовало дополнительной химической очистки с ультразвуком и обработкой плазмой тлеющего разряда. Фрактограмма поверхности разрушения покрытия дроби, ее структура, картина микроспектрального анализа дроби с покрытием вольфрамом, карбидом кремния и графитом после термообработки при 850 °С и выдержке в течение 40 мин с кривыми микроспектрального анализа приведена на рис. 3.

Химический состав покрытия на частице дроби приведен в табл. 3.

Режимы распыления и условия осаждения эмиссионного потока

Кремний, углерод, молибден, вольфрам, кобальтовый сплав ЭП131, распыление которых преду-

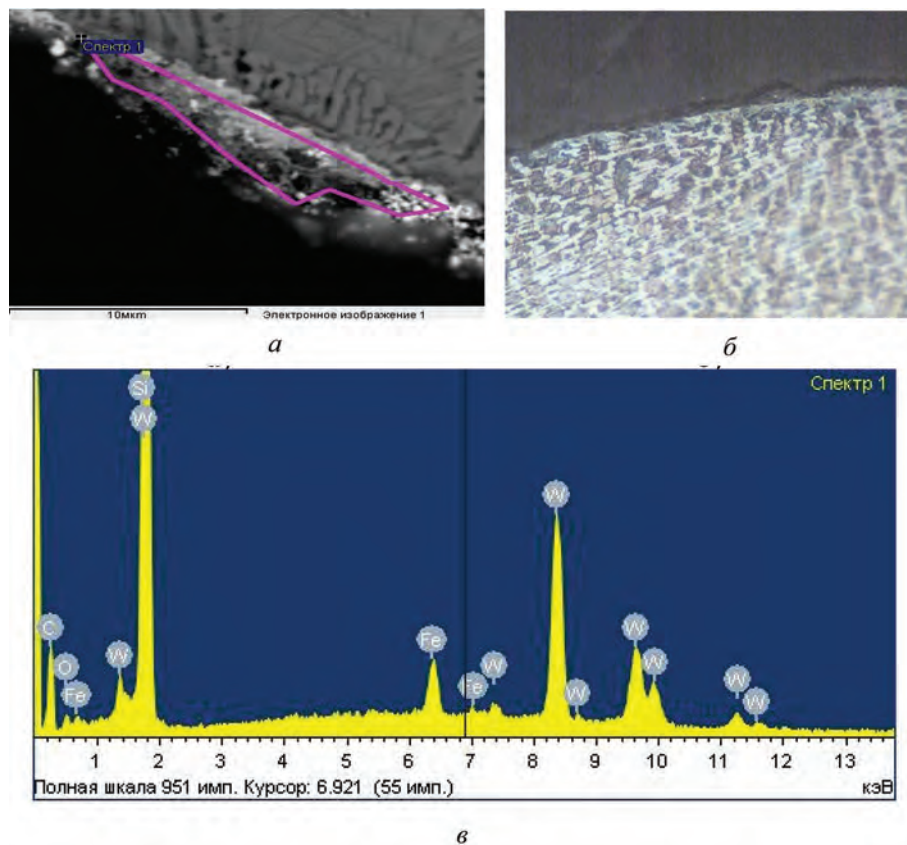


Рис. 3. Фрактограмма поверхностей разрушения частицы дроби с покрытием (а), микроструктура участка дроби с покрытием (б) и картина микроспектрального анализа дроби с покрытием (в). б – $\times 100$

Т а б л и ц а 3. Химический состав покрытия на частице дроби

Спектр	В стат.	C	O	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Sr	W	Итого
Спектр 1	Да	21,34	2,54		1,01			7,92		67,19	100,0
Спектр 2	Да	15,32	3,17					3,23	2,23	76,05	100,0
Спектр 3	Да	14,57	38,41		29,63		0,86	6,53		10,00	100,0
Спектр 4	Да	13,43	44,85	0,29	29,72	0,15	0,84	7,08		3,64	100,0
Макс.		21,34	44,85	0,29	29,72	0,15	0,86	7,92	2,23	76,05	
Мин.		13,43	2,54	0,29	1,01	0,15	0,84	3,23	2,23	3,64	

смагивали в работе, подвергали эрозии в режимах линейной зависимости тока от напряжения разряда при низком давлении аргона 0,3–0,35 Па и магнитной индукции в пределах 75–78 мТл, что позволило получить защитные карбидокремниевые нанопокрyтия на слоях вольфрама. Движение частиц в плазме определяется напряженностью электрического поля и давлением газа E/p при условии $E/p \geq 10^5 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ [2]. По нормали к катоду двигаются ионы аргона. Магнитное поле не оказывает на них воздействия. Для планарного магнетрона плотность магнитного поля к центру катушки увеличивается на трансцендентное число $e \approx 2,718$. Тугоплавкие материалы (W, Mo, Co) распыляли на предельной мощности индукции магнитного поля в жестких режимах (ток катушки 1,5 А, при магнитной индукции 85–100 мТл)

и низком давлении аргона (0,3 Па), что позволило получить высокое содержание металлических ионов до 45% в циклоиде, формирующей локализованную высокоплотную плазму. В традиционных распылительных системах ионы аргона в этой зоне составляют 80%. Присутствие атомов металлов в плазме взамен аргона позволяет использовать их для предварительной обработки плазмой тлеющего разряда поверхности катода и подложки перед нанесением покрытия, что определяет усиление адгезии. Адгезия покрытий к подложке определяется свойствами поверхностей раздела. Длительное распыление одновременно Mo и Si или C и Si (W) с использованием комбинированных катодов приводит к нагреву графита в зоне эрозии до 650 °C и переносу материала от катода на поверхность частиц в виде смеси кластеров или

дисперсных частиц. При кратковременном распылении использовали процесс с циклическим чередованием распыления в жестких режимах при давлении аргона 0,3 Па и охлаждения поверхности катода обдувом холодным аргоном под давлением 10 Па, что обеспечивало создание условий раздельного синтеза и получение смеси в аморфном состоянии. Спекание композиционного материала на основе стальной дроби со структурой, содержащей сетку цементита на перлитной основе, с многослойным покрытием Si и C, C и W, полученным длительным нанесением смеси в течение 1 ч 40 мин, формировало смесь кремния и углерода или вольфрама и углерода на поверхности частиц дроби.

Разрушение на растяжение образцов, изготовленных из отливок модифицированной стали, происходит с образованием шейки, с формированием сильно деформированной зоны с мелким зерном (рис. 4). В зоне образовалась модифицированная структура (рис. 4, а) с участками, в которых нахо-

дятся дисперсные карбиды (рис. 4, б), в сильно деформированной зоне присутствует пористость (рис. 4, в).

Микроспектральный анализ зоны показал присутствие в объеме стали вольфрама и хрома в виде карбидов. Присутствуют практически все металлы и их соединения (табл. 4).

Использование хрупкого вольфрама в качестве модификатора потребовало оценки его поведения при температурном расширении железной основы и тонкопленочного слоя вольфрама. Прессовка, полученная нанесением покрытия на частицы порошка FeSi, после нагрева в dilatометре имела трещины на вольфрамовом покрытии (рис. 5).

Использование условий раздельного синтеза при распылении комбинированных катодов (Si – C), (W – C) и (Mo – Si) и осаждении конденсата из непрореагировавших элементов позволило создать технологическое покрытие толщиной до 5 мкм, что обеспечило протекание процесса реакционно-

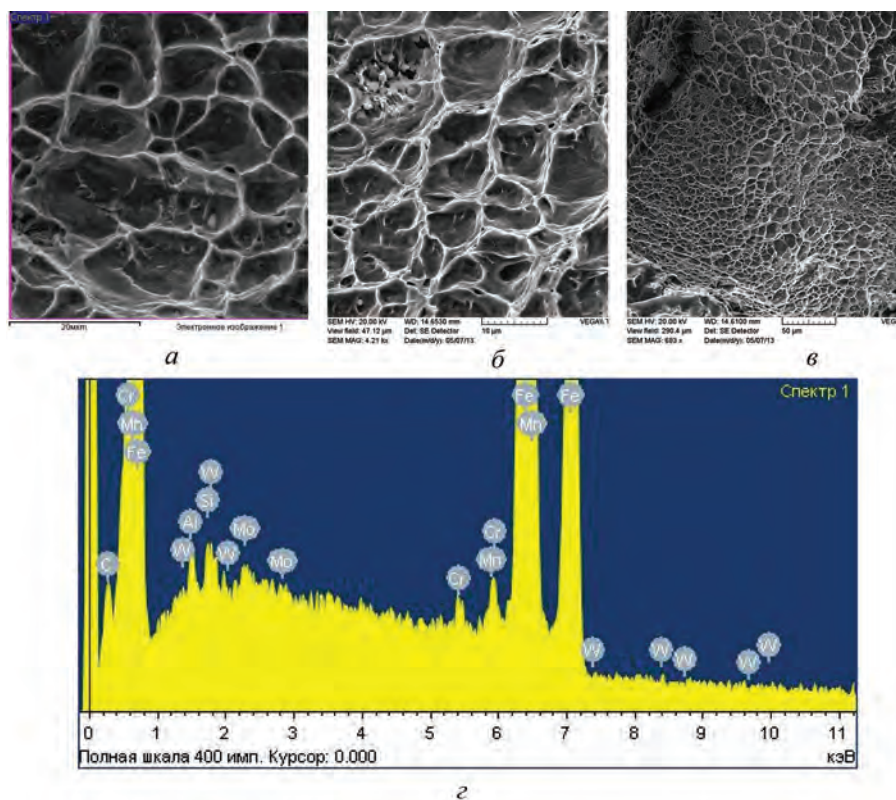


Рис. 4. Фрактограмма поверхностей разрушения образцов стали: модифицированная структура (а); участки с дисперсными карбидами (б); зона интенсивной деформации после испытания на растяжение (в); картина микроспектрального анализа (г)

Таблица 4. Химический состав модифицированной стали

Спектр	В стат.	C	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	W	Итого
Спектр 1	Да	2,52	0,33	0,15	0,22	0,53	95,74	0,28	0,23	100,00
Среднее		2,52	0,33	0,15	0,22	0,53	95,74	0,28	0,23	100,00
Станд. отклонение		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Макс.		2,52	0,33	0,15	0,22	0,53	95,74	0,28	0,23	
Мин.		2,52	0,33	0,15	0,22	0,53	95,74	0,28	0,23	

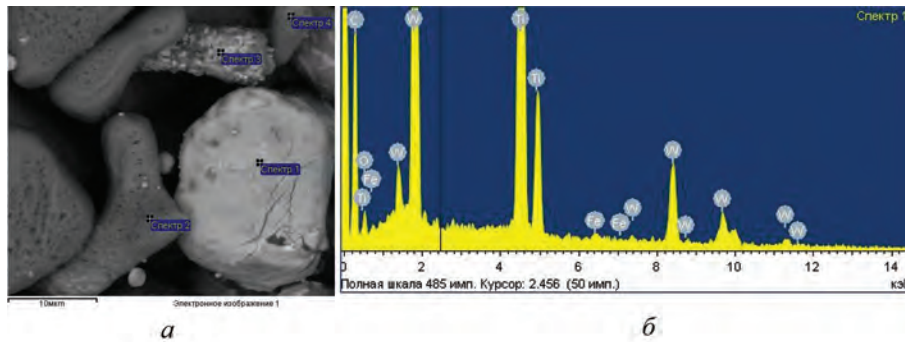


Рис. 5. Фрактограмма поверхностей разрушения прессовок для транспортировки модификатора-вольфрама в расплав стали (а) и картина микродифракций (б)

Таблица 5. Химический состав порошка с покрытием

Спектр	С	О	Ti	Fe	W	Итого
Спектр 1	19,34	3,43	42,83	0,43	33,97	100,00
Спектр 2	22,95	7,81	65,28	0,03	3,94	100,00
Спектр 3	22,70	4,94	34,82	0,57	36,97	100,00
Спектр 4	17,54	2,18	74,65	0,05	5,58	100,00
Среднее	20,63	4,59	54,39	0,27	20,11	100,00
Станд. отклонение	2,64	2,42	18,67	0,27	17,79	
Макс.	22,95	7,81	74,65	0,57	36,97	

го спекания активированного обработкой плазмы тлеющего разряда, что позволило избежать растрескивание нанослоев вольфрама и вводить материал в расплав без потерь. Наноразмерные ингибиторы роста зерна образуются в виде карбидных и силицидных соединений SiC, WC и MoSi₂, участвующих в процессе кристаллизации стали. Химический состав порошка основы с покрытием приведен в табл. 5.

При использовании в качестве транспортирующего вещества стальной дроби на заключительном этапе дробь покрывали графитом в течение 2 ч. Покрытие смесью кремния и графита и слоем графита служило защитой вольфрама от агрессивной среды. Вольфрам подвергался реакционной диффузии с образованием карбидов, которые обеспечивали повышение свойств литого материала. Слой графита при контакте с кислородом перед погружением в расплав частично сгорал, образуя защитную атмосферу. Расплав стали 35 массой 10 кг делили на три порции: в первую порцию вводили 33 г стальной дроби с покрытием с толщиной покрытия 0,3 мкм; во вторую порцию – 66 г стальной дроби с покрытием 0,3 мкм; третья порция – контрольная (из нее изготавливали образцы без модифицирующих добавок).

Выводы

Выполненные исследования позволили сформулировать требования, предъявляемые к наномодификаторам, получаемым на частицах дроби или порошков группы железа:

1) наиболее удачными следует признать тугоплавкие карбидообразующие металлы (W, Mo, Nb, V, Ta, Cr, Co), а также Si, Ti, Ni, которые в условиях отдельного синтеза при распылении металла и углерода одновременно образуют карбиды на стадии реакционного спекания;

2) для больших объемов литейных сталей следует использовать стальную дробь или прессовки из частиц порошков группы железа, на активированную поверхность которых необходимо наносить технологические покрытия, создаваемые длительным распылением комбинированного катода, что сопровождается разогревом графита и переносом его в виде кластеров или дисперсных частиц, что обеспечивает активацию процессов формования и спекания;

3) для равномерного распределения модификаторов при их введении следует предусмотреть перемешивание дроби в разливочном ковше, а после затвердевания стали рекомендуется проводить гомогенизационный отжиг;

4) для металлов, склонных к окислению при нагреве металлов вакуумной техники (W, Mo), имеющих значительное различие в значениях коэффициента термического расширения с Fe, следует осуществлять защиту поверхности карбидами, например карбидом кремния;

5) для модифицирования несколькими элементами целесообразно использовать сплавы из указанных элементов и слой графита, последний обеспечит формирование прессовки, сдвиговая дефор-

мация, вызванная различием в коэффициентах термического расширения вольфрама и железной основы при нагреве для формирования керамического защитного покрытия будет реализовываться в слое графита в процессе формирования модификаторов.

Литература

1. Ковалевский В. Н., Гордеев С. К., Корчагина С. Б., Фомихина И. В., Жук А. Е. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 5. С. 8–14.
2. Клопов С. Г., Лесневский Л. Н., Тюрин В. Н., Ушаков А. М. Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне // Изв. РАН. Сер. физическая. 2006. Т. 70. № 8. С. 1204–1209.
3. Ковалевский В. Н., Гордеев С. К., Корчагина С. Б., Фомихина И. В., Григорьев С. В., Жук А. Е. Нанесение слоистых нанопокровов на порошки алмаза и получение материалов на основе этих порошков // Порошковая металлургия. 2006. С. 86–93.
4. Ковалевский В. Н., Фигурин Б. Л., Фигурин К. Б. Температурные поля подложки при магнетронном распылении материалов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. 1997. № 1–2. С. 59–60.
5. Ковалевский В. Н., Жук А. Е. Механизмы образования слоистых многофункциональных покрытий на основе карбида кремния // Вестн. БНТУ. 2010. № 6. С. 42–47.
6. Костиков В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.