



УДК 621.793

Поступила 03.02.2015

## ПРОБЛЕМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТАЛЬНЫХ ОТЛИВОК НАНОЧАСТИЦАМИ

## PROBLEMS OF MODIFICATION STEEL CASTINGS BY NANOPARTICLES

*В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ, А. Е. ЖУК, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ, С. В. ГРИГОРЬЕВ,  
К. А. ЖУК, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь*

*V. KOVALEVSKIY, A. ZHUK, A. KOVALEVSKAJA, S. GRIGOR'EV,  
K. ZHUK, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*

*Предложено для модифицирования расплава стали применять в качестве носителя-модификатора стальную дробь со структурой отпущенного мартенсита. Нанесли барьерный слой никеля, а затем нанопокрытие вольфрама (свыше 200 нм) и защитный слой кобальта, предотвращающий взаимодействие кислорода с поверхностью вольфрама. Введение модификатора создает зону переохлаждения. При взаимодействии ее с расплавом стали происходит активное перемешивание модификатора с расплавом. Последующая кристаллизация протекает при наличии большого числа центров кристаллизации, что приводит к снижению зернистости структуры и повышению вязкости и пластичности в 2–3 раза.*

*It is suggested to use steel shot with the structure of tempered martensite for smelt modifying in the capacity of carrier-modifier. It was applied barrier nickel layer and then wolfram nano-coating (over 200 nm) along with protective cobalt layer, which prevents interreaction of oxygen with wolfram surface. Introduction of the modifier creates subcooling zone. When it interreacts with smelt the process of active mixing of the modifier with the smelt takes place. Subsequent crystallization carries involving large number of crystallization centers, which leads to reduction in the structure graininess and velocity and plasticity increase by 2–3 times.*

**Ключевые слова.** *Модификаторы, карбидообразующие элементы, стальная дробь, магнетронное распыление, комбинированные катоды, слоистое нанопокрытие, плазма тлеющего разряда, морфология поверхности, дисперсные карбиды, центры кристаллизации.*

**Keywords.** *Modifying agents, carbide-forming elements, steel shot, magnetron sputtering, combined cathodes, layered nano-coating, glow-discharge plasma, surface morphology, dispersed carbides, centers of crystallization.*

### Состояние проблемы и пути ее решения

Проблема модифицирования расплава стали наночастицами обусловлена трудностями равномерного распределения модификатора в объеме расплава и выгорания его в зоне контакта с расплавленным металлом. Перспективно решение проблемы путем нанесения нанопокровов на частицы порошков группы железа. В качестве модификаторов используют карбидообразующие элементы: вольфрам, молибден, кобальт, титан и их соединения, а также никель, кобальтовые сплавы и дисилицид молибдена. Последние применяются как элементы защиты покрытий из тугоплавких металлов от кислорода. Выбор модификатора основан на возможности образовывать с железом и углеродом прочную связь (металлическую или ковалентную). Вольфрам и молибден как модификаторы способствуют созданию мелкозернистой структуры стали, прочность которой повышается в среднем до 20% [1, 2]. Вязкость разрушения и пластичность с помощью модификаторов (никеля и кобальта) может увеличиваться более чем в 2 раза. Никель применяют в качестве барьерного слоя, препятствующего взаимодействию модификаторов с железом. Механизм модифицирования связан с образованием центров кристаллизации в расплаве, которые препятствуют росту кристаллов. Рост зерна является результатом собирательной рекристаллизации, стимулируемой стремлением системы к уменьшению свободной поверхностной энергии. Влияние модификаторов на процессы самодиффузии железа определяет возможность измельчения структуры стали. Формирование мартенситной структуры дроби после закалки представляет собой образование зародышей

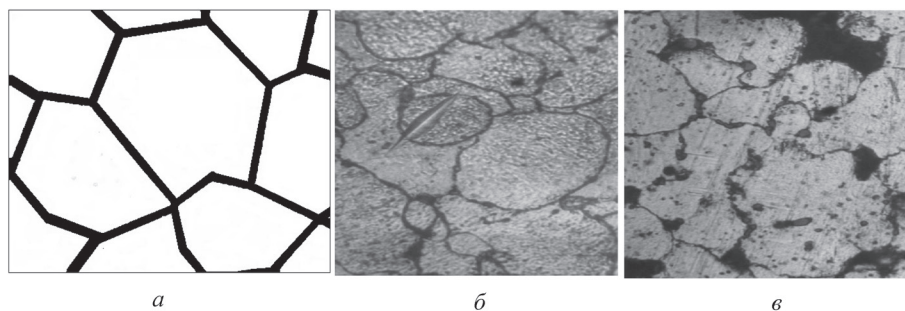


Рис. 1. Схема структуры композита с каркасным покрытием (а), структура на основе Fe с покрытием SiC после спекания в форме с низким КЛТР (б) и изменение структуры после нагрева до 1200 °С (в)

карбидной фазы и их рост внутри старой фазы [3]. Образование мартенсита аналогично образованию двойников в результате деформации. Использование микропорошков группы Fe с нанопокрывтием SiC в качестве модификаторов представляет определенные трудности, связанные с частичным растворением SiC, разрушением карбидного каркаса и коагуляцией карбидов при повторном нагреве до 1200°C, что способствует росту зерна (рис. 1).

Высокодисперсные карбидные фазы мартенсита в виде тонких пластинок толщиной в несколько периодов решетки располагаются в ферритной матрице. Рост количества кристаллов мартенсита происходит с большой скоростью. Размер кристаллов, достигнув определенной величины, не изменяется. Известны две модификации: низкотемпературная с решеткой  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C<sub>4</sub> и высокотемпературная с решеткой  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>C – карбидных когерентных фаз, располагаемых по границам зерна ( $\alpha$ -твердого раствора), играющие роль барьеров межкристаллитной диффузии [4]. Растворение и коагуляция дисперсных фаз приводят к более сильному укрупнению зерна. Алюминий и кремний уменьшают прочность межатомных связей в решетке железа и также способствуют росту зерна. Карбидообразующие элементы понижают склонность к росту зерна аустенита и повышают термическую стойкость карбидной фазы. Никель и кобальт уменьшают рост зерна феррита. Однако степень их влияния невелика. Структура отпущенного мартенсита содержит дисперсные карбиды. Повышение температуры отпуска вызывает коагуляцию карбидов и охрупчивание структуры. Предложено подготовку модификатора к введению в расплав осуществлять в два этапа.

**П е р в ы й э т а п.** Дробь, представляющую собой заэвтектоидную сталь с содержанием до 1,1% С, подвергали химико-механической обработке для очистки и активации поверхности и низкотемпературному отпуску 200–280 °С, при котором образуются высокодисперсные карбиды в ферритной матрице. Очищенная дробь обрабатывалась в энергоемком размольном агрегате-атриторе, что повышало дефектность структуры феррита с возможным формированием микротрещин. Первый этап заканчивался введением обработанной дроби в расплав стали в процессе заливки расплава стали в разливочный ковш. Внешний вид разливочного ковша с дробью перед испытаниями показан на рис. 2.

**В т о р о й э т а п** включал в себя операцию нанесения на дробь слоистого многофункционального нанопокрывтия, которое играло роль модификатора, барьерного и защитного слоя. Отключение катушки индуктивности превращает магнетрон в источник тлеющего разряда для очистки поверхности частиц. Обработку ПТР (плазмой тлеющего разряда) проводили после каждой разгерметизации камеры.

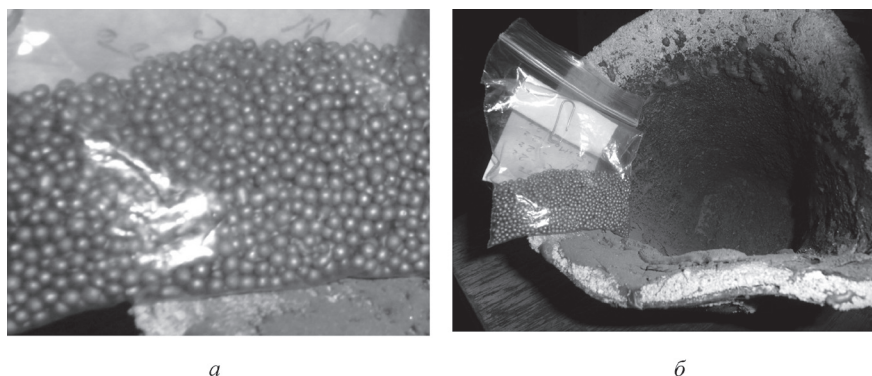


Рис. 2. Внешний вид дроби с покрытием (а), разливочный ковш (б)

**Выбор материалов нанопокровтий и условий их осаждения**

Материалом доставки модификаторов в расплав стали принята стальная дробь марки ДСК (ГОСТ 11964-81) с размером 0,3–3,6 мм, поставляемая в состоянии закалки со структурой мартенсит с твердостью по Виккерсу  $H_v$  545 – 830. После рассева выбирали дробь сферической формы диаметром < 1 мм с содержанием С – 0,8–1,1%, Мп – 0,5–1,0; Si – 0,6–1,1, Р и S < 0,05%. Покровтия на дробь наносили в МРС (магнетронной распылительной системе) распылением моно- или комбинированных катодов в условиях раздельного синтеза, размещая дробь в перемешивающем устройстве в зоне плазменной тени (200 мм от катода) при низкой зарядности и энергетичности частиц без химического взаимодействия [4]. Сложности использования нанопокровтий вольфрама и молибдена обусловлены активным взаимодействием при температуре свыше 600 °С вольфрама с кислородом. Оксид вольфрама улетучивается при 800 °С. Для защиты покрытия вольфрама использовали  $MoSi_2$  и жаропрочный сплав кобальта, в состав которого входят Cr – 17–19%, Ni – 10–12, W – 13–15, Co – остальное. Объемная доля материала дроби превосходит объем материала нанопокровтия с учетом присутствия в мартенсите высокодисперсных карбидов.

**Модифицирование расплава стали дробью с покрытием**

Использование в качестве носителя-модификатора стальной закаленной дроби (рис. 3) с длительным (свыше 2 ч) покрытием никелем, вольфрамом и кобальтовым сплавом в МРС модифицирует расплав стали, обеспечивает мелкозернистую структуру и повышенные свойства литой стали.

Выполненная модернизация МРС путем замены постоянных магнитов электромагнитной системой обеспечила снижение напряжения зажигания, изменение схемы автоматической стабилизации процесса. Режимы распыления и размеры зон эрозии приведены в табл. 1.

Увеличение длительности распыления повышает вероятность качественного покрытия за счет уменьшения дисперсии кривой нормального распределения Гаусса (рис. 4).

Скорость распыления и осаждения покрытий определяется физическими свойствами материала катода и вероятностным фактором попадания частицы в эмиссионный поток. Уменьшение дисперсии разброса наблюдается с ростом длительности процесса, что приводит к неравномерному разогреву катодов. Интенсивная эрозия катода под действием ускоренных ионов аргона протекает в узкой зоне 10–12 мм. При длительном распылении катодов (W – C) за счет нагрева до 650°С графит переносится в виде дисперсных частиц по капельному механизму, Si распыляется кластерами, а тугоплавкие металлы W и Mo – атомами [5]. Морфология поверхности излома образца из стали в исходном состоянии и результаты микрорентгеноспектрального анализа приведены на рис. 5.

Исследования излома и состава модифицированной стали приведены на рис. 6.

Фрактограммы поверхности излома исходной (а–в) и модифицированной 30 г (1/3 из 100 г) покрытой дробью (г–е) и 70 г (2/3) покрытой дробью (ж–и) стали приведены на рис. 7.

Изучение морфологии поверхности показало, что введение модификатора-вольфрама, присутствие которого отмечено в данных микрорентгеноспектрального анализа, позволяет связать углерод и образо-

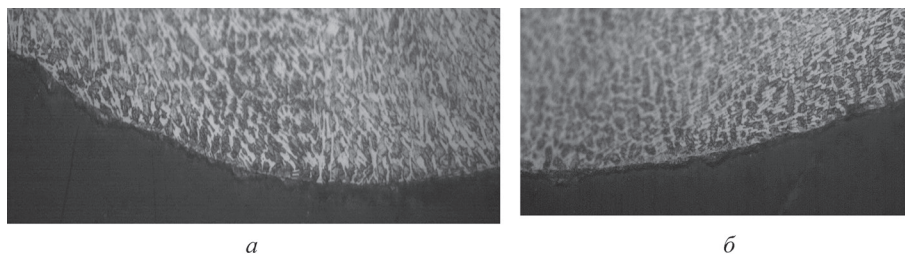


Рис. 3. Структура зоны соединения стальная дробь со структурой мартенсит и слоистое покрытие (никель, вольфрам, сплав ЭП 131) (а), мартенсит отпуска – слоистое нанопокровтие (отпуск 280 °С) (б). ×500

Таблица 1. Режимы распыления комбинированных катодов

Катод	$I_p$ , А	$U_B$ , кВ	$I_k$ , А	$P$ , Па	$V$ , мТл	$\varnothing_{зр}$ , мм	$\varnothing_{к}$ , мм
Si + Mo	0,6	0,6	0,9	0,35	77,7	79	110
(Si+C)Al	0,6	0,5	1,0	0,25	78,0	80	110/73
W+C	0,6	0,45	0,75	0,30	75,00	78	110/72
Co + Ni	0,6	0,6	0,6	3,00	73,5	69	110/73

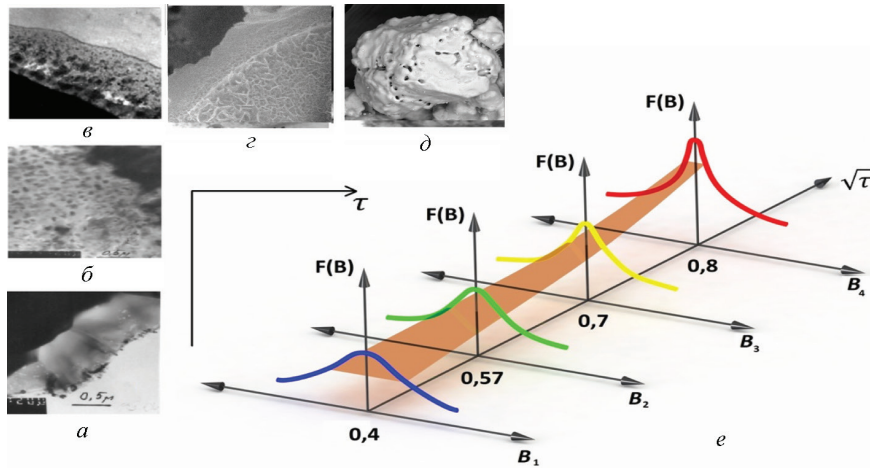
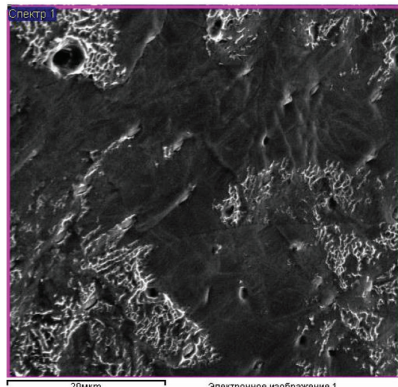
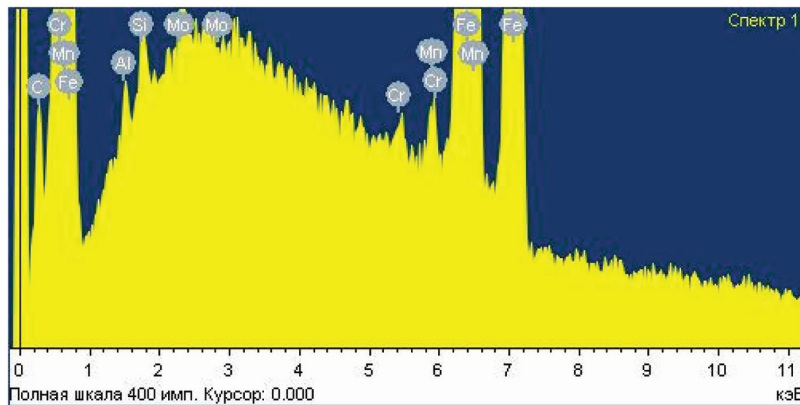


Рис. 4. Вид покрытий, наносимых на MPC: *a* – аморфное покрытие (толщиной до 20 нм); *б* – смесь карбидообразующего элемента и графита ( $B$  до 70 нм); *в* – смесь (Si – C) Al, цвет: серый, черный, белый соответственно ( $B$  100 нм); *г* – карбидообразующий элемент ( $B > 200$  нм); *д* – частица Fe с нанопокртием; *е* – кривые плотности вероятности распределения толщины покрытия  $F(B)$  в зависимости от времени распыления  $\sqrt{\tau}$

вать дисперсные карбиды. Введение модификатора создает зону переохлаждения. При взаимодействии ее с расплавом стали происходит активное перемешивание модификатора с расплавом. Последующая кристаллизация протекает при наличии большого числа центров кристаллизации. Вводили стальную закаленную дробь диаметром 1 мм с суммарной толщиной покрытия до 2 мкм в количестве 1/3 и 2/3 от

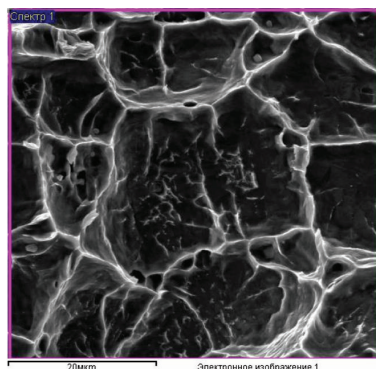


*a*

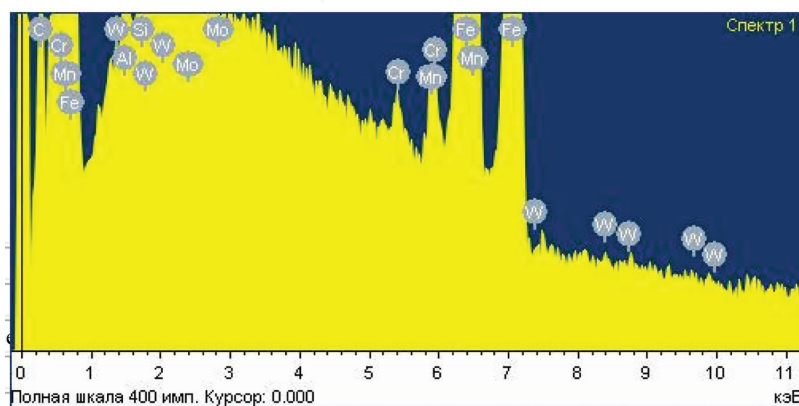


Спектр	В стат.	C	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	Итого
Спектр 1	Да	2.30	0.14	0.16	0.13	0.36	96.28	0.63	100
Среднее		2.30	0.14	0.16	0.13	0.36	96.28	0.63	100
Стандартное отклонение		0	0	0	0	0	0	0	
Макс.		2.30	0.14	0.16	0.13	0.36	96.28	0.63	
Мин.		2.30	0.14	0.16	0.13	0.36	96.28	0.63	

Рис. 5. Морфология поверхности излома исходной стали (*a*), данные микрорентгеноспектрального анализа (*б*)



а



Спектр	В стат.	C	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	W	Итог
Спектр 1	Да	3.52	0.26	0.17	0.14	0.51	94.99	0.18	0.23	100.00
Среднее		3.52	0.26	0.17	0.14	0.51	94.99	0.18	0.23	100.00
Макс.		3.52	0.26	0.17	0.14	0.51	94.99	0.18	0.23	
Мин.		3.52	0.26	0.17	0.14	0.51	94.99	0.18	0.23	

Рис. 6. Морфология поверхности излома исходной стали (а), данные микрорентгеноспектрального анализа (б)

массы дробы (100 г, что составляет 30 г и 70 г) при массе расплава стали 10 кг. Проводили испытания образцов, вырезанных из отливок исходной и модифицированной стали. Процентное отношение масс модификаторов и расплавов составляло при соотношении 1/3 0,083 мас.%, при 2/3 – 1,932 мас.% от массы расплава стали. Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине «Тинис Олсен», результаты испытаний приведены в табл. 2.

Можно отметить, что введение в расплав стали 2/3 частей модификатора в виде дробы с покрытием C – W – Co – Mo – Si толщиной 2–5 мкм увеличивает в среднем на 30–40% предел текучести и временное сопротивление, а также в 2–3 раза относительное удлинение.

### Выводы и рекомендации по практическому применению результатов

Разработаны теоретические и технологические основы создания наномодификаторов для расплава стали с использованием дробы ДСК. Предложено рассматривать две ступени модифицирования расплава стали:

- подготовка дробы со структурой мартенсит, заключающаяся в химико – механической очистке поверхности дробы, сушке и низкотемпературном отпуске, который позволяет сформировать высокодисперсные карбиды с ферритной матрицей, насыщение дробы энергией путем обработки в атриторе (повышение плотности дислокаций, образование микротрещин);

- нанесение нанопокровов из W, Mo, Ni Co на закаленную дробь со структурой мартенсит отпуска. На нанопокров вольфрама (W) наносили защитный слой кобальта и никеля или дисилицида молибдена.

Создание модификатора определяли предварительной активацией поверхности дробы обработкой плазмой тлеющего разряда, условиями и режимами нанесения покрытий магнетронным распылением охлаждаемых катодов в условиях раздельного синтеза при распылении комбинированных катодов. Различимы участки, в которых кристаллизация расплава прошла с задержкой роста зерна за счет формиро-

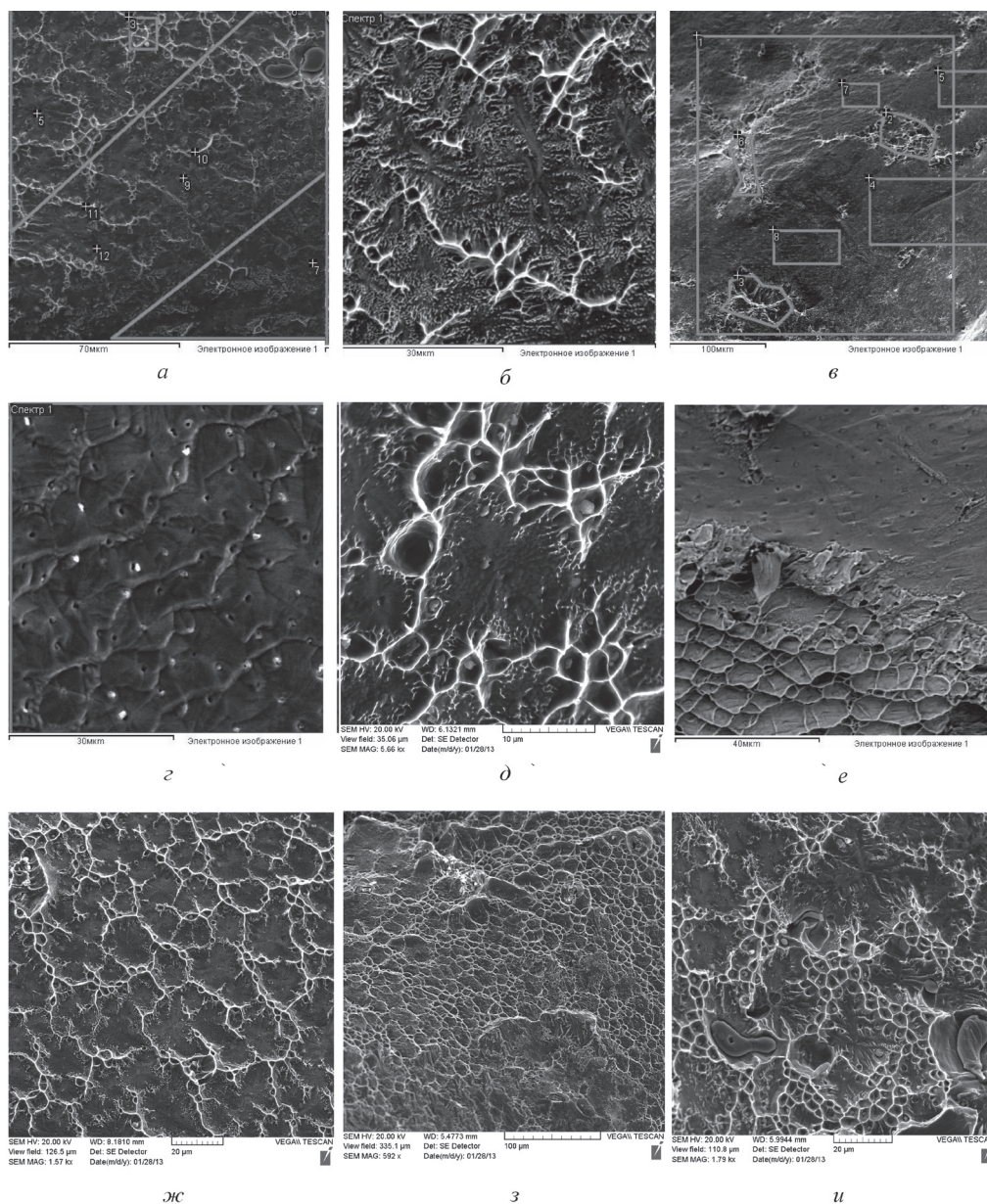


Рис. 7. Фрактограммы поверхности разрушения образца из отливки исходной стали (а–в), модифицированной стали, 1/3 модификатора – дробь с покрытием (г–е), 2/3 модификатора (ж–и)

Т а б л и ц а 3. Результаты испытаний на растяжение

Наименование образца	Номер образца	Условный предел текучести, МПа	Временное сопротивление, МПа	Относительное удлинение, %
Сталь исходная литая	1	254,4	288	—
	2	210	219,6	2,4
	3	204	216	0,8
	среднее	223,2	238,8	1,6
Сталь модифицированная 1/3 модификатора	1	162	169,2	1,2
	2*	73	73,2	—
	3	259,2	321,6	1,6
	среднее	211,2	246	1,2
Сталь модифицированная 2/3 модификатора	1	288	345,6	4,3
	2	289,2	376,8	5,2
	3	274,8	322,8	4,0
	среднее	284	348	4,5

П р и м е ч а н и е: 2\* имеет усадочные раковины, поэтому в расчетах не учитывался.

вания переохлажденных участков с высокодисперсными карбидами из мартенситной структуры дробы в расплаве стали. Размер дробы 1 мм определялся исходя из возможности сквозной прокаливаемости, что позволяет распределять дисперсные карбиды, выступающие в роли центров кристаллизации, более равномерно по объему отливки. Предложено перед нанесением покрытия выполнить низкий отпуск (нагрев до 280 °С) для распада мартенсита с образованием высодисперсного карбида. Результаты экспериментов подтвердили необходимость дальнейших исследований и разработку введения модификаторов – нанослоев вольфрама, карбида кремния, алюминия и кобальтового сплава на частицах дробы в расплавах сталей и чугунов. Важно определить при каком минимальном количестве модификатора сказывается эффект измельчения структуры. Интерес представляет модифицирование экономно легированных сталей.

### Литература

1. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: Изд. центр «Академия», 2005. 192 с.
2. Витязь П. А., Ильюшенко А. Ф., Судник Л. В., Мазалов Ю. А., Берш А. В. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. Минск: Беларуская навука, 2010. 183 с.
3. Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С. Г. Клопов [и др.] // Изв. РАН. Серия Физическая. 2006. Т. 70. № 8. С. 1204–1209.
4. Морфология поверхности и структура покрытий как показатели оценки работоспособности композиционных материалов / В. Н. Ковалевский [и др.] // Литье и металлургия. 2011. № 3 (61). С. 128–133.
5. Пластическая деформация графита при нагреве порошков-композитов / В. Н. Ковалевский [и др.] // Вестн. БНТУ. 2011. № 6. С. 9–13.

### References

1. Andrievskij R. A., Ragulja A. V. *Nanostrukturnye materialy* [Nano-structured materials]. Moscow: Izd. centr «Akademija» Publ., 2005. 192 p.
2. Vitjaz' P. A., Il'jushhenko A. F., Sudnik L. V., Mazalov Ju. A., Bersh A. V. *Funkcional'nye materialy na osnove nanostrukturirovannyh poroshkov gidrooksida aljuminija* [Functional materials on the basis of nano-structured powders of aluminum hydroxide]. Minsk: Belaruskaj navuka Publ., 2010. 183 p.
3. Modelirovanie i raschet parametrov jelektricheskogo razrjadada v planarnom magnetrone [Modeling and parameters calculation for electric discharge in a planar magnetron] / S. G. Klopov [i dr.] *Izvestija RAN. Serija Fizicheskaja*, 2006. Vol. 70, no. 8, pp. 1204–1209.
4. Morfolozija poverhnosti i struktura pokrytij kak pokazateli ocenki rabo-tosposobnosti kompozicionnyh materialov [Surface morphology and coating structure in the capacity of performance evaluations for working efficiency of composite materials] / V. N. Kovalevskij [i dr.]. *Lit'e i metallurgija*. 2011. no. 3 (61). pp.128–133.
5. Plasticheskaja deformacija grafita pri nagreve poroshkov – kompozitov [Black lead plastic deformation in the process of powder-composite heating] / V. N. Kovalevskij [i dr.]. *Vestnik BNTU*. 2011. no. 6. pp. 9–13.

### Сведения об авторах

Жук Андрей Евгеньевич, Белорусский национальный технический университет, Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 65. E-mail: a.e.zhuk@tut.by.

### Information about the authors

Zhuk Andrej, Belarusian National Technical University, Belarus, Minsk, pr. Nezavisimosti, 65. E-mail: a.e.zhuk@tut.by.