



УДК 621.793

Поступила 02.07.2013

В. Н. КОВАЛЕВСКИЙ, А. Е. ЖУК, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ, С. В. ГРИГОРЬЕВ, А. И. ИЛЮКЕВИЧ, БНТУ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОПОКРЫТИЙ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ СТАЛЕЙ

*Рассматриваются вопросы нанесения нанослоев вольфрама, молибдена, кобальта, карбида кремния, углерода с помощью магнетронной распределительной системы на порошки группы железа с последующим внесением их в расплав стали. Исследованы строения и свойства покрытия-модификатора и его воздействия на структуру и свойства стали.*

*The problems of applying nanolayers of tungsten, molybdenum, cobalt, silicon carbide, carbon, applied by magnetron distribution system on the powders of iron groups, followed by their introduction to the steel melt. The structure and properties of a coating modifier and its impact on the structure and properties of the steel are studied.*

### Состояние проблемы и задачи исследования

Вакуумные технологии распыления и осаждения высокотемпературных и карбидообразующих материалов с помощью планарной магнетронной распылительной системы (МРС) позволяют получать металлические (W, Mo) и керамические (SiC, MoSi<sub>2</sub>) наноструктурные покрытия с уникальным комплексом свойств и структурой [1–4]. Эффективность нанесения нанопокровтий в МРС определяется правильностью выбора рабочих параметров, их стабильностью, позволяющей осаждать пленки с постоянной скоростью и воспроизводимыми свойствами [5, 6]. Модернизированная МРС, в которой постоянные магниты заменены электромагнитной системой, обеспечивает снижение напряжения зажигания и изменение схемы автоматической стабилизации процесса. Отключение катушки индуктивности превращает магнетрон в источник тлеющего разряда, который используется для очистки поверхности подложек (частиц) для повышения адгезионной прочности покрытия с подложкой. Предельная скорость распыления и осаждения определяются подводимой мощностью, током разряда, давлением газа, теплопроводностью и условием охлаждения мишени. Площади мишени в узкой зоне эрозии рассчитывали исходя из стехиометрического состава SiC, MoSi<sub>2</sub>. Увеличение индуктивности магнитной системы до 100 мТл при давлении газа  $p = 10$  Па снижает напряжение зажигания плазмы до 400 В. При давлении  $p = 0,3–0,35$  Па высокую мощность разряда (0,8 от. ед.)

обеспечивает ток индукционной катушки (~1 А). Зависимость вольт-амперной характеристики (ВАХ) магнитного поля носит линейный характер. При длительном распылении наблюдается рост температуры до 700 °С и теплопроводность графита падает в 5,8 раза, линейная зависимость ВАХ нарушается. Режимы распыления и термической обработки (ВАХ, давление газа и магнитная индукция) выбирали с учетом теплофизических характеристик материалов катодов (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства распыляемых материалов

Свойства	Si	C	Mo	W	Co
Плотность $\rho$ , 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	2,49	2,35	9,01	19,3	9,25
Теплопроводность $\lambda$ , Вт/(м·К)	30,6	15,5	138	168	142
Теплоемкость $c$ , кал/(кг·°С)	0,84	5,4	244	134	460
КЛТР $\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	3,72	0,6	5,1	4,5	12
Температуропроводность $a$ , 10 <sup>-4</sup> м <sup>2</sup> /с	0,094	0,0010	0,0627	0,0625	0,033
Температура плавления $T_{пл}$ , °С	1412	3550	2620	3380	1480

Уровень температур при максимальном напряжении на катоде и минимальном расстоянии в пределах фарадеева пространства не превышает 130 °С, что позволяет сохранять аморфную структуру при раздельном синтезе на предварительных и финишных этапах обработки. Размещение подложки в темном фарадеевом пространстве, отличающемся низкими энергиями электронов и ионов, отвечает условиям бездефектного взаимодействия с материалом подложки, а на финишных операциях –



Рис. 1. Внешний вид распыляемого комбинированного катода и устройства для перемешивания порошка

с материалом покрытия, что позволяет создать композиционный материал с каркасной структурой упрочнителя по границе зерна. Магнетронный распылитель представляет собой разборную конструкцию, состоящую из магнитопровода с встроенной катушкой индуктивности, камеры охлаждения, узла крепления катодов. Присутствие ионов (W, Mo) в плазме взамен аргона обеспечивает обработку плазмой тлеющего разряда поверхности катода и подложки, усиливая адгезию [5]. Для планарной MPC предусматриваются плоские или конические мишени с эффективной локализацией плазмы (рис. 1).

Длительное распыление комбинированных катодов Mo–Si и Si–C (с охладителем контактирует кремний) и монокатодов W и C приводит к нагреву поверхностей катода, что снижает их эрозионную стойкость. Наносимые нанопокртия представляют собой смесь атомов, кластеров или капельной фазы (дисперсных частиц). При длительном распылении формируется аморфная структура за счет чередования распыления в жестких режимах и отключение магнитной индукции и охлаждение катодов потоком Ar под давлением 10 Па.

В задачу исследования входило совершенствование технологии получения многослойного нанопокртия из W, MoSi<sub>2</sub> и смеси (Si + C), кобальтового сплава ЭП131 и графита на порошки группы железа и титана при введении их в расплав для модифицирования стали.

**Методика исследования** нанопокртий при испытании на dilatометре «Netzsch 402 E» (Германия) позволяла определить температуру спекания. Вязкость разрушения оценивали по морфологии поверхности, полученной на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Фазовый состав

изучали на дифрактометре ДРОН-3.0 в CuK<sub>α</sub> монохроматизированном излучении, вторичную монохроматизацию осуществляли пиролитическим графитом по программе автоматизированного рентгеновского исследования «WinDif».

**Результаты исследований.** Структура исходного порошка марки ПЖРВ – ферритная. Порошок получали кристаллизацией расплава в воду. Он имел округлую форму и обладал хорошими технологическими свойствами. Перемешивание его в барабане позволяет получить каркасную структуру с многослойным покрытием. Обработка плазмой тлеющего разряда мишени и подложки осуществляется как предварительная операция для очистки их поверхности от инородных оксидных или карбидоксидных загрязнений, как промежуточная, так и окончательная при замене катода операции. Для этого использовали плазму тлеющего разряда с отключенной магнитной системой и повышенным давлением рабочего газа до 10–20 Па.

Уплотнение при термическом расширении железного порошка ПЖРВ при нагреве до 850 °C (рис. 2, а, б) и выдержке в течение 1 ч в реакторе dilatометра формирует композиционный материал каркасного типа со слоем связки α-SiC. В зоне контакта с материалом матрицы формируется силицид железа FeSi. Повторный нагрев до 1200 °C приводит к формированию в межзеренном пространстве слоя конгломерата Si+C толщиной > 200 нм за счет взаимодействия SiC каркаса с железом, в котором при нагреве наблюдается реакционная диффузия с образованием α-SiC (рис. 2, в, г). Деформация при увеличении объема частицы при нагреве протекает за счет перемещения Si при сдвиге в графите с образованием новых связей Si–C.

Осаждение в условиях отдельного синтеза при магнетронном распылении комбинированных катодов выполняется в зоне фарадеева пространства на расстоянии ~ 200 мм от катода. Конденсат осаждается с низкой энергией в виде смеси карбидаобразующего элемента и углерода или тугоплавкого металла W, Mo и Si. При кратковременном (десятки секунд) процессе образуется конденсат толщиной до 20 нм с аморфной структурой. При длительном (>60 мин) распылении с нагревом графитового катода до 650 °C перенос углерода идет в виде дисперсных частиц (капельный перенос), кремний переносится в виде кластеров. Формируется конденсат толщиной > 100 нм из смеси компонентов с аморфно-кристаллической структурой [6].

Возможный нагрев катодов в процессе эрозии влияет на состав и однородность распыляемого

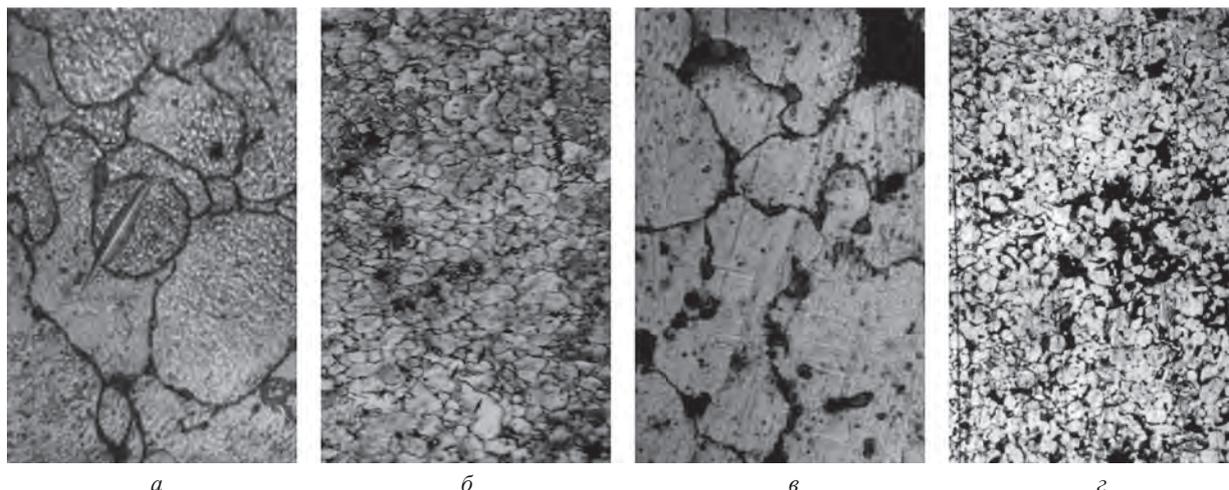


Рис. 2. Каркасная структура Si + C на ПЖРВ, нагрев 850 °С, 1 ч (*a* – x1000; *b* – x200); структура после повторного нагрева 1200 °С, 1 ч (*v* – x1000; *z* – x200)

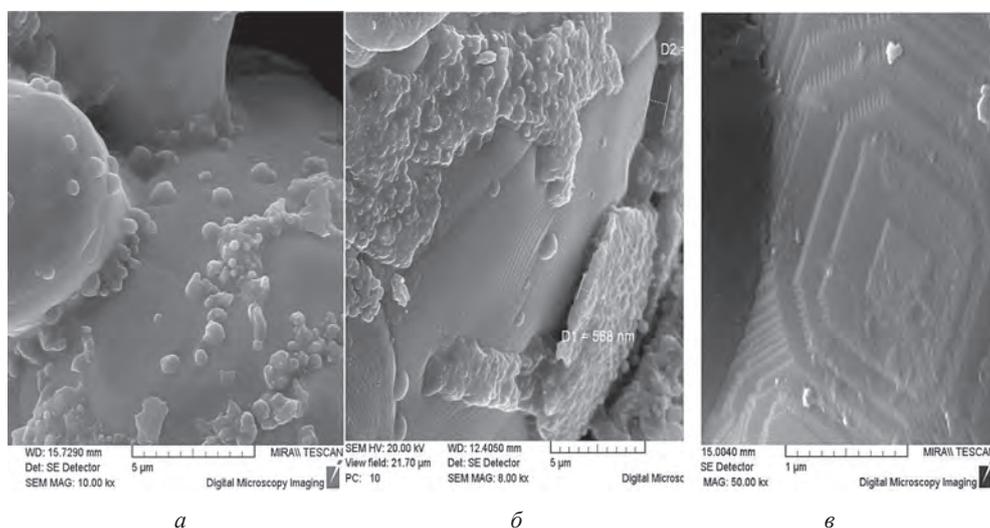


Рис. 3. Морфология поверхности аморфного Si–Mo (*a*) и Si–C (*b*), кластерного Si (*v*) покрытия порошков железа

потока и степень его активности. Источником питания регулировали толщину конденсата как функцию времени и условия осаждения. Распыление и осаждение конденсата возможно на оптимальных режимах в условиях раздельного синтеза. Морфология поверхности частиц с нанопокрывом после нагрева в dilatометре или формования на прессе и реакционного спекания в вакууме приведена на рис. 3.

Характер dilatометрической кривой изменяется при 200 °С, что связано с выгоранием технологической связки. В интервале 200–500 °С изменение не наблюдалось. В кремниевом покрытии при 500–600 °С процесс замедляется за счет уплотненного образца, при образовании силицида железа в зоне контакта с основой. В температурном интервале 600–1000 °С происходит интенсивная усадка ( $\delta = 240\%$ ) образца за счет спекания частиц порошка силицида железа через Si прослойку. Для углеродного покрытия dilatометрическая кривая

идет с более высокой степенью усадки ( $\delta = 300\%$ ). Для покрытия смесью Si + C dilatометрическая кривая показывает интенсивную усадку ( $\delta = 380\%$ ), что объясняется активным процессом реакционного спекания SiC. Сравнение dilatограмм порошков с покрытием кремнием, углеродом или их смесью приведено на рис. 4.

Из смеси Mo+ Si образование MoSi<sub>2</sub> с усадкой ( $\delta = 250\%$ ) наблюдается в интервале температур 900–940 °С. Химический состав покрытия определяли по результатам микроспектрального анализа в различных участках излома спека, полученного при нагреве в dilatометре до температур реакционного спекания. При спекании частиц Co через слоистое покрытие в dilatометре оценивали морфологию поверхности разрушения (излома) (рис. 5).

Усадку при спекании частиц через покрытие оценивали по dilatограммам, полученным при нанесении вольфрама, кремния, графита и их смеси. Реакционное спекание в покрытии проводили

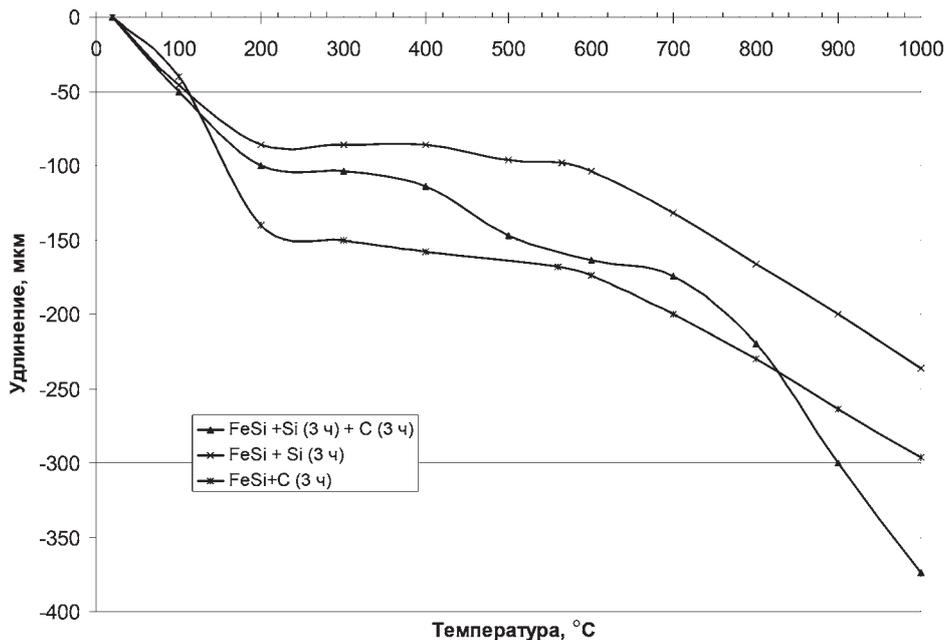
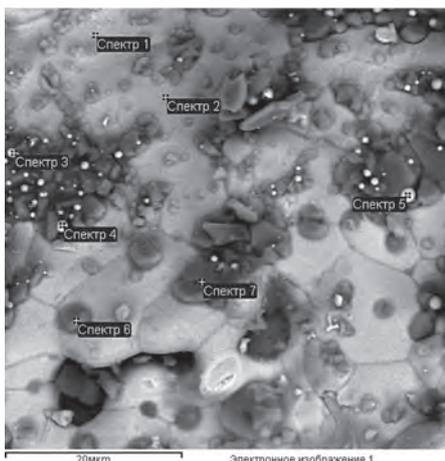


Рис. 4. Сравнение дилатогрaмм порошков силицида железа с покрытием кремнием, углеродом и смесью кремния с углеродом



Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	W	C + O
			7,22	16,9	45,32	10,54	16,69	ост
			7,29	16,9	45,60	10,26	16,6	ост
0,71	2,0		9,82	14,0	39,69	8,66	11,7	ост
			8,26	15,5	42,23	9,55	16,5	ост
			10,3	14,6	39,91	9,08	14,8	ост
2,12	9,0	0,7	38,2	1,26	3,03	0,56	1,26	ост
0,90	07	0,5	48,8	1,10	2,72	0,57	0,88	ост

Рис. 5. Морфология излома спека на основе порошка Co с покрытиями Si (40 мин), MoSi<sub>2</sub> (1 ч), C (20 мин), W (40 мин), C (20 мин), W (40 мин), C (20 мин), Si (40 мин) с данными микрорентгеноспектрального анализа и спектрами на участке 2 после спекания в дилатометре

в условиях раздельного синтеза смеси Si+C (с добавками до 5% Al) при 650–850 °C. При 650 °C образуется тонкий слой SiC, при 850 °C реакционная диффузия в объеме изделия протекает через этот слой. Образование MoSi<sub>2</sub> проходит при температуре 900–940 °C.

При длительном распылении наносили на порошки ПЖРВ и титана слой вольфрама, на который осаждали смесь Si+C, а на заключительном этапе порошки покрывали графитом. Покрытие смесью кремния и графита и слоем графита служило защитой вольфрама от агрессивной среды. Морфология поверхностей разрушения после формования шихты из порошка титана с покрытием в металлической пресс-форме под давлением 150 МПа с последующим активированным спеканием приведена на рис. 6, а, при использовании вместо кремния и углерода сплава кобальта ЭП 131 – на рис. 6, б.

Нагрев сформованной шихты при спекании привел к разрушению вольфрамового покрытия на

частице титана, которая имела более высокий коэффициент термического разрушения (рис. 6, а).

При покрытии порошка сплавом кобальта ЭП 131 на поверхности частиц формируется характерная кластерная поверхность (рис. 6, б). Картина дифракций микроспектрального анализа порошка титана с вольфрамовым покрытием приведена на рис. 7.

Характер разрушения отливки (сталь 30) представлен в обзорных фрактограммах поверхности разрушения после испытания на растяжения. Вытачивали стандартные образцы на растяжение и проводили испытания на разрывной машине «Инстрон». Фрактограммы зоны деформации (растяжения) и результаты микрорентгеноспектрального анализа для трех отливок приведены на рис. 8.

Содержание вольфрама в модифицированной стали изменялось от 0,013 до 0,94.

В качестве модельной оснастки использовали модель ручки, из которой изготавливалась форма

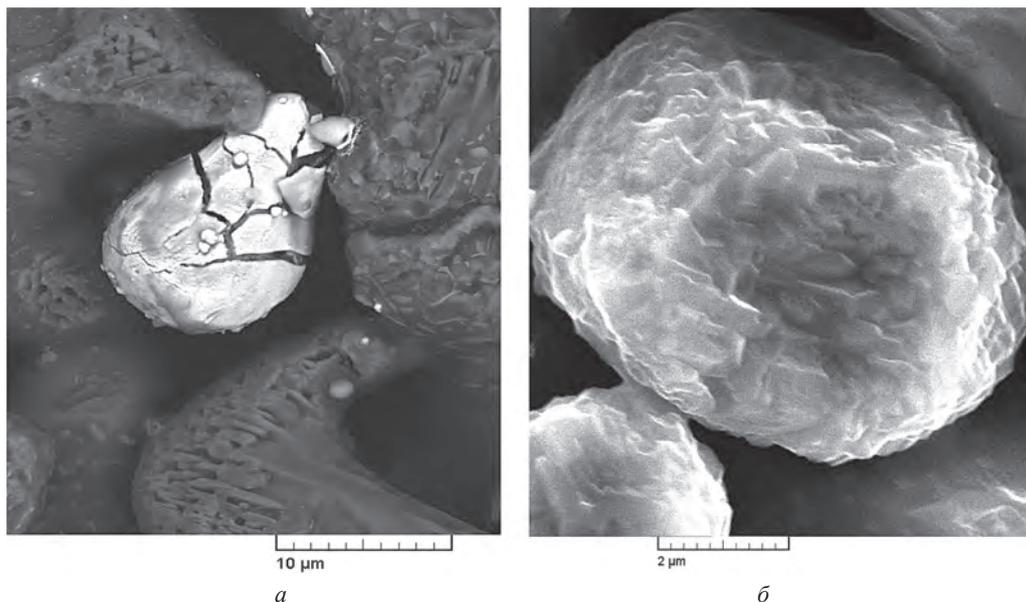


Рис. 6. Морфология излома спека на основе порошка титана с покрытиями W (40 мин), C (2 ч), W (2 ч), C (1 ч), Si+C (с добавками до 5%Al) (1 ч) и C (1 ч) (а) или W (40 мин), C (2 ч), W (2 ч), C (1 ч) и сплав ЭП 131 после формования и активированного спекания (б)

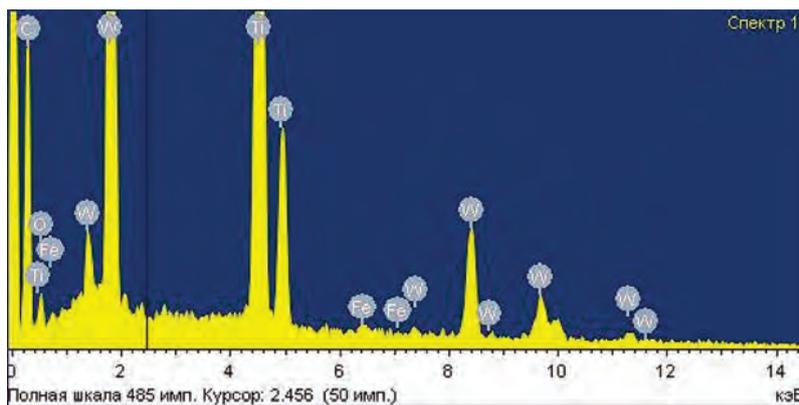


Рис. 7. Картина дифракций микроспектрального анализа порошка титана с вольфрамовым покрытием

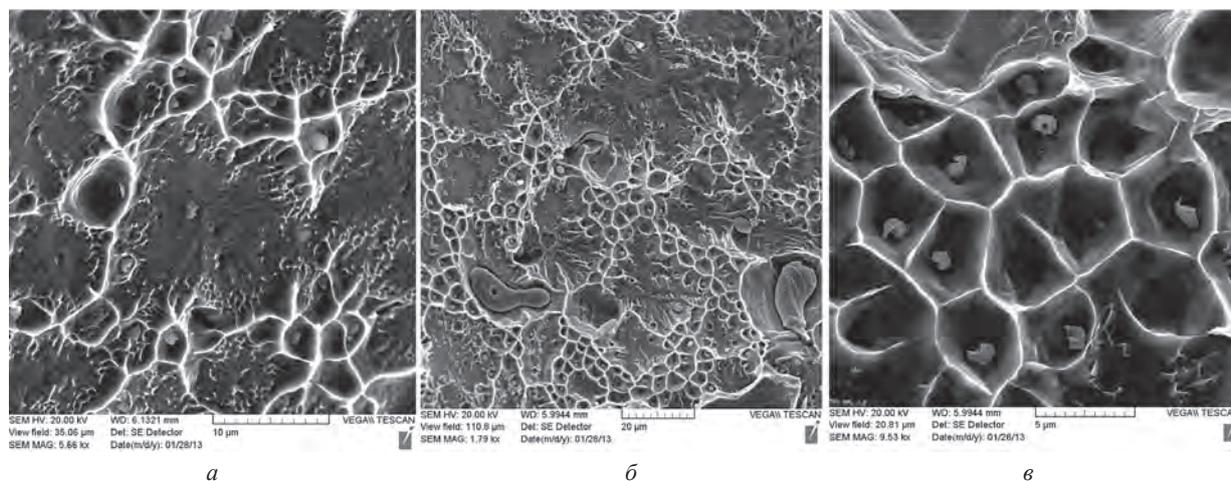


Рис. 8. Фрактограммы поверхностей разрушения образцов из исходной стали (а), модифицированной стали, сектор 1 (б) и зоны интенсивной деформации после испытания на растяжение (в)

девяти образцов от одного стояка с горизонтальным расположением оси отливок без прибыли. Модификатор W в виде нанослоя толщиной 200 нм наносили на порошок ПЖРВ и стальную химически очищенную дробь диаметром 1 мм. Модификатор – вольфрам защищали слоем SiC карбида кремния толщиной 50–70 нм и слоем графита толщиной до 50 нм. Прессовку или дробь с покрытием вводили в разливочный ковш объемом, соответствующим массе расплава стали 30, равной 10 кг. В зоне образовалась структура с участками, претерпевшими изменение от модифицирования и с участками, в которых образовались столбчатые кристаллы. Микроспектральный анализ зоны показал присутствие вольфрама.

**Выводы.** Результаты экспериментов подтвердили необходимость дальнейших исследований и разработку методов введения модификаторов – нанослоев вольфрама, карбида кремния, кобальтового сплава на частицах порошка или дроби в расплав литейной стали. Применение прессовок из порошков группы железа (Fe, Ni, Co) с нанопокрыванием вольфрамом, углеродом, SiC и MoSi<sub>2</sub> в качестве модификаторов расплава стали позволяет вносить в расплав большее количество наночастиц, поскольку частицы порошка имеют более высокую удельную поверхность, чем частички дро-

би. Использование условий отдельного синтеза при распылении комбинированных катодов (Si–C) и (Mo–Si) и осаждении конденсата из непрореагировавших элементов обеспечило активирование процесса реакционного спекания, что позволило вводить в расплав без потерь наноразмерные ингибиторы роста зерна при кристаллизации стали. Различимы участки, в которых кристаллизация расплава прошла с задержкой роста зерна. Сформирована мелкозернистая структура с четкими границами их легирования. Микрорентгеноспектральный анализ показал наличие вольфрама, кремния, их соединений в зоне разрушения. Испытания показали, что, несмотря на неравномерность распределения модификаторов, относительное удлинение стали находилось в пределах 14%.

Использование модернизированной магнетронной распылительной системы с индукционной катушкой позволило проводить распыление и осаждение нанопокровов в условиях отдельного синтеза.

Слоистое нанопокрывание на порошки железа и стальной дроби обеспечивает введение вольфрама, карбида кремния и силицидов молибдена в расплав литейной стали 30, что позволяет модифицировать сталь и получить мелкое зерно с повышенными свойствами.

### Литература

1. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М: Изд. центр «Академия», 2005.
2. Витязь П. А., Ильющенко А. Ф., Судник Л. В., Мазалов Ю. А., Берш А. В. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. Минск: Беларуская навука, 2010.
3. Костиков В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
4. Моделирование и расчет параметров электрического разряда в планарном магнетроне / С. Г. Клопов [и др.] // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2006. Т. 70. № 8. С. 1204–1209.
5. 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.
6. Пластическая деформация графита при нагреве порошков-композиций / В. Н. Ковалевский [и др.] // Вест. БНТУ. 2011. № 6. С. 9–13.