

УДК 621.7.014

## ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АМОРФИЗИРУЕМОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si МЕТОДОМ ГАЗОПЛАМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

**Г. Г. ГОРАНСКИЙ**

*Республиканское инновационное унитарное предприятие  
«Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»*

**М. Н. ВЕРЕЩАГИН, С. Н. ЦЕЛУЕВА**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь*

### **Введение**

Существуют различные способы получения дисперсных материалов, в частности, металлических волокон, порошков [1], [2], которые позволяют сформировать различную микроструктуру материала. На формирование требуемой структуры аморфизируемого материала с заданными физико-механическими свойствами оказывают существенное влияние различные факторы, такие, как температура, скорость процесса, наличие примесей. Структурно-чувствительные механические свойства в большей степени зависят от технологических условий процесса.

Для способов получения дисперсных металлических аморфизируемых материалов в виде порошка важное значение имеет вопрос повышения температурной стабильности сплава в процессе его получения, решение которого позволит расширить область применения данных материалов [3].

Целью настоящей работы является повышение температурной стабильности аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si с фиксированным процентом легирующих элементов, полученного высокоскоростной закалкой из расплава, за счет интенсивной высокоэнергетической термомеханической обработки и расширение сортамента получаемых изделий.

### **Основная часть**

В качестве исходных материалов для получения аморфных металлических лент в процессе высокоскоростной закалки расплава использовались прецизионные сплавы на железной основе следующего состава: Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si.

Получение быстрозакаленных лент из аморфизируемых сплавов осуществлялось на экспериментальной установке для спиннингования металлического расплава. Атриторной обработке (АО) подвергались быстрозакаленные образцы сплавов, полученные со скоростями охлаждения расплава  $\Delta T / \Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$  К/с и  $\Delta T / \Delta \tau = 4 \cdot 10^5$  К/с.

Атриторная обработка материала осуществлялась в лабораторном атриторе. Исследования АО материала проводились без каких-либо активирующих диспергирование добавок.

В качестве определяющих процесс АО параметров рассматривались время АО и энергонапряженность механохимического реактора  $I$ .

Энергонапряженность определялась методом «тест-объекта» по методике [7]. В качестве модельного материала использовался Завальевский графит марки ГК-1. Работа образования новой поверхности для графита этой марки – постоянная физическая величина  $AS = 25,8$  Дж/м<sup>2</sup>. Изменение его удельной поверхности  $\Delta S$  в процессе помола в разные моменты времени  $\tau$  оценивали методом Брюнера–Эммета–Теллера (Brunauer–Emmett–Teller) (БЭТ) [8] ( $S_{\text{исх}} = 4,2$  м<sup>2</sup>/г). Скорость роста удельной поверхности порошка графита  $\Delta S/\tau$  будет для этой марки фактически постоянной величиной.

Окончательно энергонапряженность атритора, Вт/г, определялась следующим выражением:

$$I = \frac{AS \cdot \Delta S}{\tau}. \quad (1)$$

Оценка количества полезной энергии, передаваемой материалу в процессе АО, была выполнена следующим образом. Экспериментально путем измерения величин тока и напряжения в токоподводящей цепи в процессе работы атритора в установившихся режимах были построены временные зависимости потребляемой установкой мощности для рабочего режима, когда шла обработка материала, и для режима холостого хода. В случае рабочего хода имеют место затраты мощности на диспергирование и структурные перестройки в материале.

Удельная полезная мощность  $P_{\text{п}}$  определялась как разность потребляемых для этих двух режимов мощностей, отнесенная к единице массы обрабатываемого материала:

$$P_{\text{п}} = \frac{N_{\text{р}} - N_{\text{х}}}{M}, \quad (2)$$

где  $N_{\text{р}}$  – мощность, потребляемая для рабочего режима работы атритора;  $N_{\text{х}}$  – мощность, потребляемая для холостого хода;  $M$  – масса обрабатываемого материала.

Удельная полезная мощность может быть рассмотрена как основной параметр процесса АО, полностью определяющий (наряду со временем обработки) полезный эффект этого термомодеформационного воздействия.

Определение  $P_{\text{п}}$  при учете времени АО позволяет, зная кинетику изменения удельной поверхности материала, оценить энергоемкости процессов формирования новых поверхностей раздела, структурных и фазовых превращений. Расчет по формуле (2) позволил оценить кинетику изменения  $P_{\text{п}}$  при обработке аморфизированного материала. Площадь фигуры между полученным графиком и горизонтальной осью координат позволяет оценить энергию, аккумулированную материалом за соответствующий временной интервал, – энергию деформационно-термического воздействия  $E_{\text{д}}$ . Указанная физическая величина оценивалась как интеграл временной функции удельной полезной мощности атриторной обработки.

Для оценки возможных изменений в строении вещества при его АО, а также определения температурной стабильности сплавов, закаленных с различными скоростями, выполнялся деформационно-термический анализ (ДТА) подвергнутых АО образцов. ДТА поведения сплавов при нагреве выполнялся в атмосфере гелия; скорость нагрева образцов, помещенных в корундовый тигель, составляла от 2 до 10 градус/мин, температура образцов фиксировалась хромель-алюмелевой термопарой с точностью 2°. Нагрев осуществлялся до температур кристаллизации материала.

Потеря веса образцами в процессе ДТА и вакуумного отжига фиксировалась с точностью 0,2 мг на торсионных весах типа WT.

В качестве контролируемых параметров рассматривалась интенсивность экзотермического эффекта ( $\Delta T$ ) и температура его кристаллизации ( $T_{кр}$ ) в процессе ДТА.

Подготовка порошков, поверхности основы и нанесение покрытий методом высокоскоростного газопламенного напыления выполнялась на опытно-производственном участке РИУП «НТП БНТУ «Политехник». Базовым компонентом композиционного материала являлся самофлюсующийся сплав на основе никеля Ni–Cr–B–Si, в который в качестве модифицирующей добавки вводились высокотвердые частицы аморфного сплава Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si, закаленного из расплава со скоростью  $\Delta T / \Delta t = 4 \cdot 10^5$  К/с и подвергнутого АО в течение 4 ч. Количество добавки колебалось в пределах 10–50 %. Степень аморфизации сплава составляла 98 %. Газопламенным напылением наносили порошки с размером частиц 40–63 мкм при средней их скорости 100–120 м/с. Производительность процесса распыления порошка ~ 4 кг/ч. Температура нагрева стальной основы составляла 650 К. Давление газов: МАФ – 0,12 МПа, кислород – 0,19 МПа. Расход газов: МАФ – 1 м<sup>3</sup>/ч, кислород – 3,2 м<sup>3</sup>/ч. В этом случае скорость истечения газа из сопла равнялась 180–200 м/с. Температура газовой смеси < 1000 °С. Толщина получаемого покрытия – 0,8–1,1 мм.

Степень аморфизации материала после высокоскоростного газопламенного напыления определена методом рентгеноструктурного анализа.

Существенным фактором, определяющим физико-механические характеристики сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si, является скорость закалки из расплава, в том числе и в пределах того интервала, при котором происходит полная аморфизация. Применительно к процессу скорость закалки оценивалась по толщине дискретных быстрозакаленных образцов – скорость закалки обратно пропорциональна квадрату толщины образца. Сплав системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si закаливался при скорости охлаждения  $2,5 \cdot 10^5$  К/с (образец № 1) и  $4 \cdot 10^5$  К/с (образец № 2), при этом показатели прочности и твердости сплава существенно увеличиваются, а пластичность незначительно снижается. Методами рентгеноструктурного и рентгенофазного анализа выявлено, что количество аморфной фазы в образцах № 1 составляло 78 %, а в образцах № 2 – 82 %. Результаты ДТА свидетельствовали о возрастании температуры начала кристаллизации образцов. Имело место существенное усиление экзотермического эффекта кристаллизации по мере увеличения длительности АО материалов.

Полученные результаты по исследованию механики необратимого пластического деформирования многокомпонентных аморфных сплавов на основе железа и влиянию термомодеформационной обработки на их пластичность и физико-механические свойства с целью повышения термической стабильности аморфизированных сплавов позволили расширить интервал технологических температур, когда материал сохранял свое метастабильное состояние и высокий уровень механических свойств.

Температурно-временные условия сохранения этой стабильности могут быть оценены по диаграмме кристаллизации данного сплава, построенной в результате расчета по уравнению Джонсона–Мела–Аврами (Д–М–А) [6] и представленной ниже. Если кристаллизация аморфного материала прошла лишь частично и образовавшаяся (кристаллическая) фаза беспорядочно распределена в матрице, то в соответствии с уравнением Д–М–А ее объемная доля  $X(t)$  может быть определена следующим образом:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-b_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT_{кр}}\right) t^n\right), \quad (3)$$

где  $X(t)$  – доля закристаллизовавшегося объема за время  $t$ ;  $b_0$  – константа скорости;  $E_a$  – энергия активации процесса кристаллизации фазы, образующейся из аморфного материала;  $k$  – константа Больцмана,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $T_{кр}$  – температура кристаллизации сплава.

В соответствии с уравнением Д–М–А кинетика изменения объемного содержания  $X(t)$  кристаллической фазы в отжигаемых аморфных материалах может быть представлена в координатах  $\ln(-\ln(1-X(t))) - \ln(t)$  в виде прямой линии, наклон которой к оси  $\ln(t)$  представляет собой показатель  $n$  роста в уравнении Д–М–А. Обработка экспериментальных данных кинетики кристаллизации исследуемого аморфного сплава методом наименьших квадратов позволила определить его численные значения в исследованных случаях [9], [10]. Последнее возможно при знании параметров кристаллизации сплава (температуры начала кристаллизации  $T_{кр}$ , интенсивности экзотермического эффекта  $\Delta T$ , энергии активации  $E_a$ , показателя  $n$  Д–М–А). Данные показатели являются функцией, аккумулируемой сплавом при его предварительной АО энергии деформационного воздействия  $E_d$ .

Проведенные исследования позволили принять решение об использовании полученного аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si с повышенной температурной стабильностью и высокими физико-механическими свойствами в качестве покрытий высоконагруженных поверхностей трения прокатных роликов ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» с повышенной износостойкостью и высоким уровнем триботехнических свойств, наносимых методом высокоскоростного газопламенного напыления. Такое использование аморфизированного материала при условии сохранения высокого уровня свойств аморфной фазы позволяет создать новые композиционные материалы и изделия из них.

Испытания физико-механических и триботехнических свойств материалов покрытий выполнялись в Институте порошковой металлургии БГ НПК ПМ.

Степень аморфизации материала после высокоскоростного газопламенного напыления определена методом рентгеноструктурного анализа и составила 62–70 % при микротвердости 11,2–11,4 ГПа.

Испытания на износ полученных покрытий различного состава проводились на машине 2070 СМТ-1 по схеме «диск–колодка». Результаты испытаний механических и триботехнических свойств покрытий представлены в таблице.

#### Механические и триботехнические свойства покрытий с высокотвердыми частицами

Номер п/п	Материал	Твердость покрытия, HRC	Прочность адгезии, МПа	Интенсивность износа, мкм/10 <sup>3</sup> м		Коэффициент сухого трения по стали
				образец	контртело	
1	Сталь 45 (закалка ТВЧ, эталон)	50–52	–	6,8	2,2	0,21
2	Ni–Cr–Si–B + 10%-й аморфный сплав	58–62	48–55	2,7	4,3	0,21
3	Ni–Cr–Si–B + 25%-й аморфный сплав	60–66	55–60	2,1	4,9	0,20

Номер п/п	Материал	Твердость покрытия, HRC	Прочность адгезии, МПа	Интенсивность износа, мкм/10 <sup>3</sup> м		Коэффициент сухого трения по стали
				образец	контртело	
4	Ni-Cr-Si-B + 40%-й аморфный сплав	64–68	60–75	1,6	5,2	0,19
5	Ni-Cr-Si-B + 50%-й аморфный сплав	66–68	60–65	1,7	5,2	0,20

Можно видеть, что по мере возрастания в напыляемом порошке содержания высокопрочных частиц аморфного сплава до 40–50 % происходило возрастание прочности адгезии с основой и твердости покрытия на уровне, соответственно, 60–75 МПа и HRC 64–68. Повышение механических свойств сопровождается снижением пористости покрытия до 2–4 % при улучшении его триботехнических свойств – износ на уровне 1,6–1,7 мкм/10<sup>3</sup> м и коэффициент сухого трения по стали 0,19–0,20.

В соответствии с вышеуказанным на рис. 1 представлена диаграмма кристаллизации аморфизированного сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si и схема изменения его температуры при газопламенном напылении на стальную основу. Видно, что сплав данной системы без АО и закаленный с меньшей скоростью в процессе нанесения покрытия полностью кристаллизуется, тогда как сплав, подвергнутый АО и закаленный при скорости  $\Delta T / \Delta \tau = 4 \cdot 10^5$  К/с, сохраняет достигнутый уровень аморфизации и высокие механические свойства.

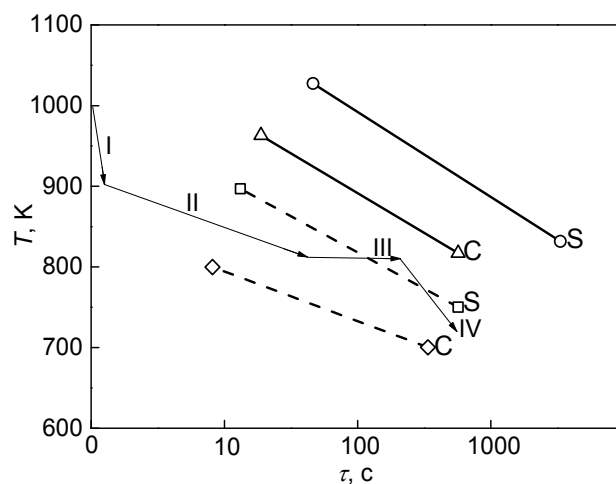


Рис. 1. Диаграммы кристаллизации аморфизированного сплава Fe–Ni–Co–Cr–Mo–Si–B и схема изменения его температуры при газопламенном напылении на стальную основу: линии C соответствуют моменту начала кристаллизации аморфной составляющей; линии S – моменту завершения этого процесса; пунктирные линии – сплав  $\Delta T / \Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$  К/с без АО ( $E_a = 260,4$  кДж/моль,  $n = 1,98$ ); сплошные линии – сплав  $\Delta T / \Delta \tau = 4 \cdot 10^5$  К/с после АО ( $E_d = 21,68$  кДж/г,  $E_a = 520,7$  кДж/моль,  $n = 3,02$ ). Участок I соответствует соударению нагретой частицы с основой и формированию первичного покрытия; участки II, III – образование многослойного покрытия с суммарной толщиной 0,8–1,2 мм; участок IV – последующее охлаждение полученного полуфабриката с покрытием

Приведенные результаты научных исследований внедрены в производство в ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК». Внедрен материал на железной основе эвтектического состава Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si в виде волокон, полу-

ченный методом быстрой закалки расплава в ГГТУ им. П. О. Сухого. Изготовленные волокна подвергались атриторной обработке в ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси и в РИУП «НТП БНТУ «Политехник» для получения аморфного порошка с повышенной термической стабильностью. Порошок использовался как один из компонентов шихты, наносимой методом газопламенного напыления с целью формирования износостойкого покрытия на рабочих поверхностях прокатных роликов ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК». Покрытия наносились на ролики, используемые при прокатке катанки круга  $\varnothing$  5,5–6,5 мм в сортопрокатном цехе данного предприятия. Ролики изготовлены из стали Ст30.



Рис. 2. Ролики прокатного производства ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» с газопламенными покрытиями рабочих поверхностей сплавами на основе железа системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si, выполненными в РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

На рис. 2 представлены ролики прокатного производства ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» с газопламенными покрытиями рабочих поверхностей сплавами на основе железа системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si, выполненными в РИУП «НТП БНТУ «Политехник». Типовые заводские ролики изготавливались из дорогих термообработанных сталей 6XB2C, 5XB2C, 60C2, 40X. Их износ наступал при прокате 200 т проката. На роликах, изготовленных из дешевой стали Ст30 с покрытием, износ наступает при 1500 т проката. Стойкость роликов с покрытием повышена по сравнению с базовым вариантом в 4,5 раза.

### Заключение

Анализ диаграмм кристаллизации закаленного из расплава и подвергнутого АО аморфизированного сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si показал смещение зоны аморфизированного состояния и зоны его кристаллизации в область более длительного и интенсивного нагрева по мере возрастания скорости закалки и длительности его АО. АО сплава, закаленного при скорости  $\Delta T / \Delta \tau = 2,5 \cdot 10^5$  К/с для температуры отжига 793 К, смещает момент начала кристаллизации к 500 с, а завершение процесса имеет место через 2700 с. Для сплава, закаленного при  $\Delta T / \Delta \tau = 4 \cdot 10^5$  К/с и подвергнутого АО при температуре отжига 793 К, кристаллизации не наблюдалось.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что достигнутая температурная стабильность сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si после АО позволяет рассматривать его как перспективный материал для процессов газопламенного напыления при нанесении износостойких покрытий с высоким уровнем триботехнических свойств.

Представленные результаты исследований значительно расширяют представления об особенностях формирования структуры и свойств аморфизируемых сплавов на основе железа и могут быть использованы специалистами предприятий порошковой металлургии как информационная база при разработке новых материалов для создания изделий новых поколений.

**Литература**

1. Заявка № 61-264108 Япония, МПК В 22 F 9/08, В 23 К 26/14. – 1986.
2. Пат. Респ. Беларусь № 4366, МПК В 22 F 9/08, В 22 D 11/04. – 2001.
3. Способ получения дисперсного металлического материала : пат. 14214 Респ. Беларусь, МПК С 1 В 22F 9/02 / М. Н. Верещагин, Г. Г. Горанский, С. Н. Целуева, С. И. Кирилук ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20090767 ; заявл. 27.05.2009 ; опубл. 30.04.2011 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 6. – С. 17.
4. Глезер, А. М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилор. – М. : Металлургия, 1992. – 208 с.
5. Верещагин, М. Н. Взаимосвязь структуры и механических свойств аморфных сплавов на железной основе / М. Н. Верещагин, Г. Г. Горанский, Е. С. Голубцова // Расплавы. – 1999. – № 4. – С. 40–51.
6. Судзуки, К. Аморфные металлы : пер. с яп. / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото ; под ред. Ц. Масумото. – М. : Металлургия, 1987. – 328 с.
7. Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа / А. Б. Борунова [и др.] // Обработка дисперсных материалов и сред : сб. науч. тр. – 1999. – Вып. 9. – С. 158–160.
8. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
9. Физико-механические свойства и структура аморфизируемого сплава системы Fe–Ni–Co–Cr–Mo–B–Si после быстрой закалки из расплава и изотермического отжига / М. Н. Верещагин [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2005. – Т. 10, № 2. – С. 43–47.
10. Особенности формирования структуры и механических свойств аморфизируемых сплавов на основе железа / М. Н. Верещагин [и др.] // Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2006. – № 4. – С. 29–33.

*Получено 29.11.2016 г.*