

УДК 621.762:669.017

**ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АМОРФНЫХ ПОРОШКОВ
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА К ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМУ НАПЫЛЕНИЮ**

*канд. техн. наук, доц. Г.Г. ГОРАНСКИЙ
(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

Определены параметры перекристаллизации при отжиге аморфных сплавов системы Fe-Ni-Cr-BSi Mo-Co, полученных механохимическим синтезом с последующей деформационной обработкой в атриторе. Показано, что термическая стабильность аморфных сплавов и параметры перехода: аморфный сплав — кристаллическая фаза определяются степенью аккумуляции материалом энергии деформационного воздействия. Оценена кинетика перекристаллизации отдельных фаз, построены диаграммы процесса. Показана метастабильность аморфного состояния сплава в условиях его газопламенного напыления. Определены механические и триботехнические характеристики материала покрытия.

Введение. Механические и триботехнические свойства износостойких покрытий из сплавов на основе железа могут быть повышены формированием в покрытии макрообъемов с аморфной и наноразмерной структурой. Одним из вариантов создания подобных покрытий может быть использование в качестве наносимого материала аморфных порошков на основе системы Fe - Ni - Cr - B - Si - Mo - Co, полученных в результате механосинтеза и диспергирования в атриторе, в сочетании с их высокоскоростным газопламенным напылением.

Цель. Для обоснования возможности сохранения порошком метастабильной аморфной структуры, а также оценки допустимых интенсивности и длительности температурного воздействия на него в процессе высокоскоростного газопламенного напыления в работе поставлена цель: определить влияние технологических режимов механохимического синтеза и диспергирования в атриторе на параметры перекристаллизации аморфных сплавов системы Fe - Ni - Cr - B - Si - Mo - Co при их нагреве.

Методы исследований. Механохимический синтез порошка аморфного сплава Fe-Ni-Cr-B-Si - Mo-Co и его диспергирование осуществлялись в атриторе с вертикальной осью вращения импеллера при энергонапряженности 1,4 Вт/г (определялась как разность измеренных потребляемых мощностей в цепи привода при работе атритора в режимах холостого и рабочего хода). В качестве определяющего параметра процесса атриторной обработки (АО) рассматривалась величина механической энергии E_d , переданная материалу за время t :

$$E_d = I t. \quad (1)$$

Механосинтез проводился в течение 12 часов до достижения материалом уровня аморфизации не менее 85 % при прохождении через порошковую шихту энергии деформации: $E_d = 52,8 - 54,2$ кДж/г. Дальнейшая АО и отжиг образцов проводились как для этого материала, так и для сплава того же состава (с целью сравнения), полученного закалкой расплава при скорости охлаждения $\Delta T/\Delta t = 4,10^5$ К/с.

Идентификация кристаллических фаз, а также моменты их зарождения при отжиге аморфного сплава осуществлялась методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра «Дрон-3» в монохроматизированном CoK_α -излучении. Нахождение сплава в рентгеноаморфном состоянии определяли по слиянию максимумов дифракционных линий в диапазоне углов $2\theta = 15...60^\circ$ в сплошное непрерывное «гало». Зарождение и рост при перекристаллизации отдельных кристаллических фаз сопровождался появлением из «гало» и ростом соответствующих пиков — максимумов дифракционных линий. Их принадлежность конкретной фазе определялась путем сопоставления с таблицами ASTM. Содержание каждой фазы рассчитывалось как отношение площадей всех соответствующих ей пиков к суммарной площади всех проявившихся пиков и «гало».

В таблице 1 приведены параметры дифракционных максимумов, выявленных в процессе рентгенофазового анализа отжигаемых аморфных сплавов, а также представлены виды идентифицированных фаз.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) сплавов выполнялся в атмосфере гелия; скорость нагрева образцов, помещенных в корундовый тигель, составляла 2, 5 и 10 град/мин; температура образцов фиксировалась хромель-алюмелевой термопарой с точностью 2 град. При нагреве на термограммах наблюдались экзотермические пики, свидетельствующие о полной или частичной перекристаллизации аморфной фазы. Контролируемые параметры процесса — исходное количество аморфной фазы (C_0), температура перекристаллизации T_v , интенсивность экзотермического эффекта (ΔT), энергия активации процесса (E_a).

Энергия активации процесса рассчитывалась по уравнению Киссингера:

$$\ln(T_v^2/V) = E_a/RT_v + A, \quad (2)$$

где T_v – температура нагрева, соответствующая максимуму экзотермического пика ΔT при перекристаллизации аморфной фазы, К; V – скорость нагрева материала в процессе отжига, град/с; E_a – энергия активации процесса перекристаллизации аморфной фазы, Дж/моль; $R = 8,3143 \cdot 10^3$ Дж/(моль \cdot К $^{-1}$) – универсальная газовая постоянная; A – постоянная, обусловленная свойствами изучаемого материала.

Зная экспериментальные значения T_v при различных V и представив результаты в виде графиков в координатах $\ln(T_v^2/V) = f(1/T)$, для всех сплавов были получены семейства прямых линий, тангенсы угла наклона которых к оси $1/T_v$ были численно равны конкретным для каждого материала значениям E_a/R . Расчет, выполненный по методу наименьших квадратов, позволил определить энергии активации перекристаллизации исследуемых сплавов.

Таблица 1

Кристаллические фазы и параметры дифракционных максимумов

Вид кристаллической фазы	d, Å	2θ, град	I/I ₀	hkl
Твердые растворы на основе α- и γ-Fe-Ni	4,24	20,94	60	
	3,34	26,67	100	
	2,88	31,04	80	
	2,53	35,51	80	220
Fe-Cr (σ фаза)	2,13	42,4	100	410
	2,06	43,8	80	330
	2,01	44,9	60	202
	1,96	46,2	80	420
	1,93	47,1	100	411
	1,88	48,5	80	331
Fe-Cr-Mo (λ фаза)	2,46	36,5	50	311
	2,37	37,9	50	002
	2,16	41,8	50	330
	2,13	42,4	100	
	2,11	42,9	50	202
	2,05	44,1	50	212
	2,01	45,0	100	411
1,96	46,2	50	331	
Fe ₂ B	3,61	24,6	7	110
	2,12	42,5	25	002
	2,01	45,0	100	121
FeSi	2,00	45,1	100	210
	1,83	49,7	48	211
Co ₂ B	3,53	25,1	6	110
	2,50	35,7	18	200
	1,97	45,7	100	211
Ni ₂ B	2,49	35,9	24	200
	1,97	45,8	100	211

Кинетика изменения объемного содержания аморфной фазы (C) при изотермическом отжиге подвергнутых атриторной обработке образцов была оценена с использованием рентгенофазового анализа по описанной выше методике. Отжиг проводили при температурах перекристаллизации, ранее измеренных методом ДТА. При частичной перекристаллизации аморфного материала и беспорядочном распределении кристаллической фазы в соответствии с уравнением Джонсона – Мела – Аврамы ее объемная доля

$$\chi(t) = 1 - C_0 \exp[-b_0 \exp(-E_a/kT)^n], \quad (3)$$

где $\chi(t)$ – доля закристаллизовавшегося объема за время t ; C_0 – исходная доля аморфного материала; b_0 – константа скорости; E_a – энергия активации процесса; k – константа Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T – температура перекристаллизации; n – показатель Д-М-А (Джонсона – Мела – Аврамы).

Кинетика изменения объема аморфной фазы в сплавах может быть представлена в координатах $\ln[-\ln(C(t)/C_0)] - \ln(t)$ в виде прямых линий. Их наклон к оси $\ln(t)$ равен показателю n в уравнении Джонсона – Мела – Аврамы, а пересечение с осью $\ln(t)$ идет в точках, координаты которых соответствуют $\ln(b_0) - E_a/kT$. Зная E_a из экспериментов по ДТА, можно рассчитать b_0 и, используя метод наименьших квадратов, определить значения показателя n для всех образцов.

Газопламенное напыление на стальную основу аморфных порошков с размером частиц 40... 60 мкм проводилось с использованием аппарата ТЕНА-П при расходе горючей смеси 2,8 м³/ч (кислород:ацетилен = 6:1) и производительности напыления порошка 3,0 кг/ч. Дистанция напыления 80...90 мм. Измерение температуры летящих в газопламенной струе частиц проводилось инфракрасным спектрометром ИСМ-4; оценка температур на поверхности покрытия в процессе его формирования - прецизионным пирометром «Крок-2» с погрешностью измерения ±2 °С, скорость полета частиц порошка - прибором ИССО-1. Скорость полета частиц составляла 70...80 м/с при достижении ими температур 1100... 1200 К (в течение 1...210³ с). С момента соударения температура материала в течение 20...30 с снижалась до 840 К (температура основы), оставаясь на этом уровне в процессе дальнейшего формирования многослойного покрытия (от 200 до 400 с в зависимости от толщины слоя и габаритов заготовки). Последующее охлаждение покрытия с основой велось со скоростью 0,5 град/с.

Результаты и их обсуждение. Полученные термограммы свидетельствуют о смещении температур начала перекристаллизации в область ббльших значений и росте экзотермического эффекта процесса после атриторной обработки аморфного сплава независимо от метода его изготовления (табл. 2). Микротвердость Нц аморфного сплава после АО, а также кинетика и параметры его последующей перекристаллизации при нагреве являются функцией энергии деформационного воздействия на материал E_d (рис. 1, 2).

Рост температурной стабильности (увеличение T_v , E_a , n) по мере аккумуляции энергии деформации при атриторной обработке имел место для всех сплавов. Тем не менее сплавы, полученные механосинтезом, обладали более высокой температурной стабильностью. Различия нельзя объяснить исключительно степенью аморфизации материала. Надо учесть особенности формирования центров кристаллизации и их роста. Этими центрами являются присутствующие в аморфной матрице кластеры различных размеров, формирующиеся либо при высокоскоростной закалке, либо при механосинтезе. Они по своему химическому и топологическому ближнему порядку отличны от кристаллизующихся метастабильных фаз, поэтому кристаллизация должна быть гетерогенной, а роль диффузии атомов достаточно велика.

Таблица 2

Влияние атриторной обработки на экзотермический эффект перекристаллизации аморфного сплава Fe - Ni - Cr - B - Si - Mo - Co

Метод получения	Время АО, ч	E_d , кДж/г	C_0 , %	T_v , К	ΔT , К
Закалка $\Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5$ К/с	0	—	82	755	220
	6	26,72	98	818	385
Синтез при АО, $\tau = 12$ ч $E_d = 52,8$ кДж/г	0	—	85	798	234
	6	26,42	100	852	342

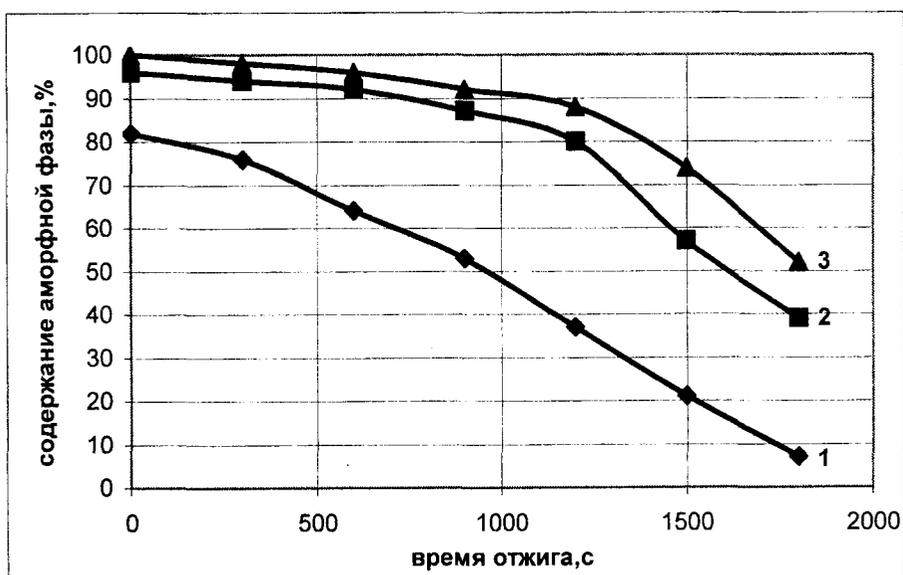


Рис. 1. Кинетика перекристаллизации аморфного сплава Fe - Ni - Cr - B - Si - Mo - Co:

- 1 - $T_v = 755$ К, закалка ($\Delta T/\Delta \tau = 4,0 \cdot 10^5$ К/с) без АО;
- 2 - $T_v = 818$ К, закалка ($\Delta T/\Delta \tau = 4,0 \cdot 10^5$ К/с) + 6 ч АО ($E_d = 26,7$ кДж/г);
- 3 - $T_v = 852$ К, 12 ч механосинтез ($E_d = 52,8$ кДж/г) + 6 ч АО ($E_d = 26,4$ кДж/г)

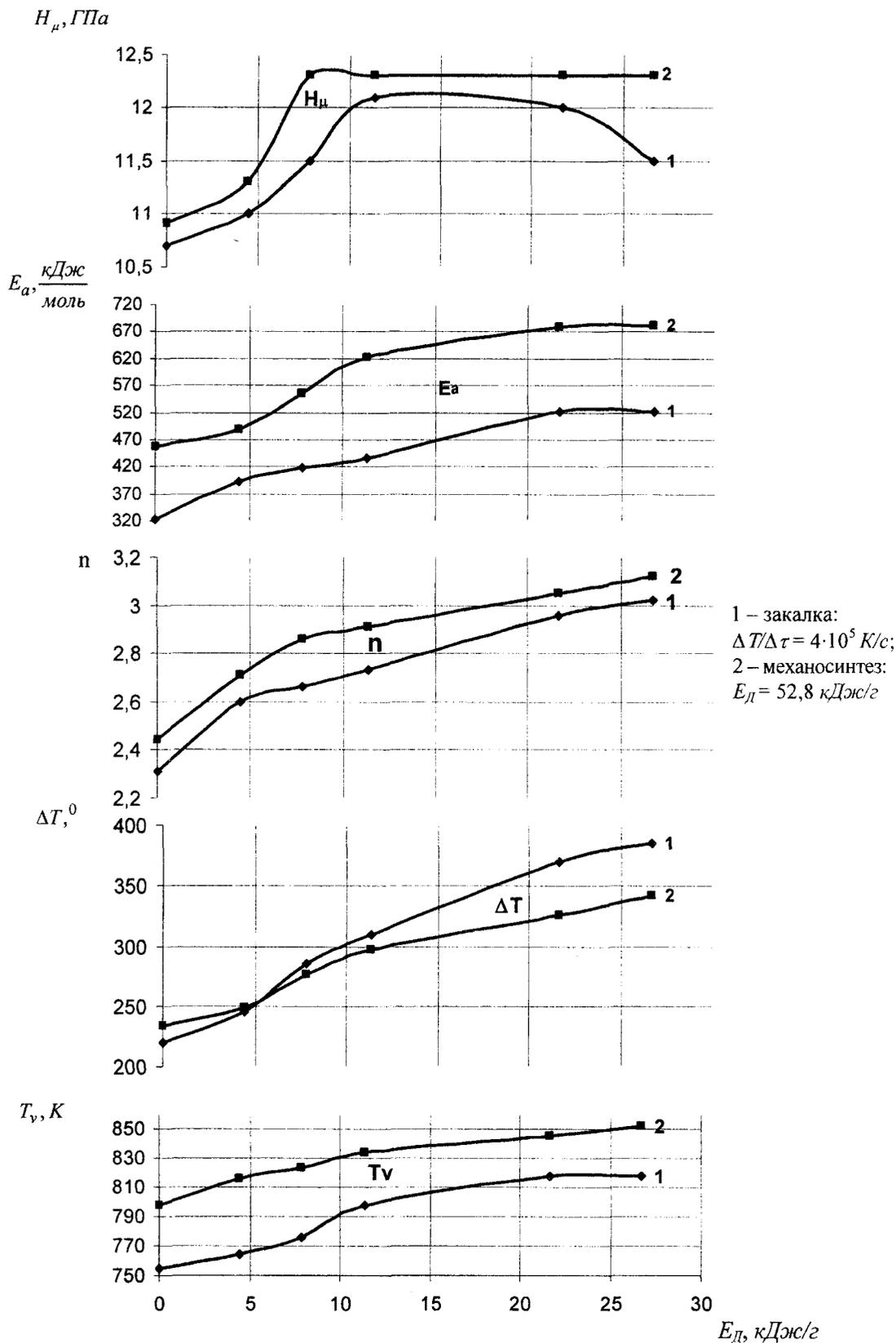


Рис. 2. Микротвердость и параметры перекристаллизации аморфных сплавов Fe - Ni - Mo - Cr - Co - Si - В в зависимости от энергии деформационного воздействия E_d при предварительной атриторной обработке

Деформационное воздействие на аморфный материал при АО, снижая содержание присутствующих в виде примесей кристаллических фаз, нарушая ближний порядок расположения атомов, существенно уменьшая коэффициенты диффузии элементов, сокращает число зародышей новых фаз и скорость их роста, тормозя перекристаллизацию и вызывая переход от нестабильной структуры к метастабильной.

При перекристаллизации последовательно начинается зарождение и рост ограниченных твердых растворов Fe - Mo, Fe - B, Fe - Si, Ni - Cr и непрерывных твердых растворов аустенитного класса Fe - Ni, Fe - Co, Fe - Cr; в дальнейшем появляются кристаллические (интерметаллидные) σ -фазы (Fe - Cr), λ -фазы (Fe - Cr - Mo), бориды Fe₂B, Ni₂B, Co₂B, силицид FeSi. Инкубационный период образования интерметаллидов обусловлен диффузией компонентов, необходимой для достижения в отдельных микрообъемах сплава требуемого стехиометрического соотношения. Кинетика образования кристаллических фаз при отжиге аморфных сплавов системы Fe - Ni - Cr - B - Si - Mo - Co (табл. 3) соответствует значениям n от 2 до 3, что свидетельствует о гетерогенной кристаллизации за счет роста с постоянной скоростью первичных зародышей. Частота же образования новых зародышей минимальна и не оказывает влияния на кинетику процесса. Для образцов после механосинтеза и последующей АО исходное количество кристаллической фазы и (исходя из значений n) количество зародышей заметно ниже, что объясняет меньшие скорости роста кристаллических фаз (увеличение температур кристаллизации и энергии активации процесса). Значения n , близкие к 3, соответствуют эвтектической кристаллизации. Меньшие значения означают выраженную направленность роста кристаллов. Переменные значения n свидетельствуют о наложении различных механизмов кристаллизации в зависимости от степени аккумулируемой сплавом энергии E_d . Возрастание n от 2 к 3 означает при гетерогенном механизме процесса переход от преимущественно поверхностных зародышей к преимущественно объемным зародышам.

Таблица 3

Кинетика изменения состава фаз при отжиге сплава Fe - Ni - Cr - B - Si - Mo - Co

Условия изготовления и время АО; параметры кристаллизации	$t_{отж}, c$	Фазовый состав, %							
		Аморфная фаза	Твердые растворы на основе α -и γ -Fe-Ni	Fe-Cr (σ фаза)	Fe-Cr-Mo (λ фаза)	Fe ₂ B	FeSi	Co ₂ B	Ni ₂ B
Закалка $\Delta T/\Delta t = 4,0 \cdot 10^5$ К/с $\tau_d = 0$ (T_v) _и = 755 К $E_a = 322,4$ кДж/моль $n = 2,31$	0	82	18						
	300	76	24						
	600	64	30	3	2	1			
	900	53	35	5	4	3			
	1200	37	41	7	6	5	1	2	1
	1500	21	45	10	8	7	3	3	3
	1800	7	50	13	10	8	5	4	3
Закалка $\Delta T/\Delta t = 4,0 \cdot 10^5$ К/с, $\tau_d = 6$ ч (T_v) _и = 818 К $E_a = 520,7$ кДж/моль $n = 3,02$	0	96	4						
	300	94	6						
	600	92	8						
	900	87	13						
	1200	80	17	2	1				
	1500	57	28	6	4	3			2
	1800	39	33	8	7	5	2	3	3
Механохимический синтез и аморфизация в процессе АО, $\tau_d = 18$ ч (T_v) _и = 852 К $E_a = 680,7$ кДж/моль $n = 3,12$	0	100	2						
	300	98	4						
	600	96	8						
	900	92	10						
	1200	88	19	2					
	1500	74	32	5	2				
	1800	52		9	4	2			1

Судить о температурно-временной стабильности сплавов можно по диаграммам их перекристаллизации (рис. 3). Их построение в координатах температура нагрева T – время выдержки t осуществлено по уравнению (3) с учетом эмпирических значений параметров процесса. Наложение на диаграммы перекристаллизации схемы термического цикла, характерного для газопламенного напыления покрытия, позволяет оценить возможность сохранения сплавом при этой операции аморфного состояния, определить состав и количество образующихся кристаллических фаз. В указанном диапазоне режимов газопламенного напыления покрытий аморфный сплав после закалки без атриторной обработки полностью перекристаллизовался; после закалки с последующей АО имел до 40 % кристаллических включений; меха-

нически синтезированный с последующим диспергированием в атриторе аморфный сплав оказался метастабильным, сохранив строение и высокий уровень свойств (см. рис. 3).

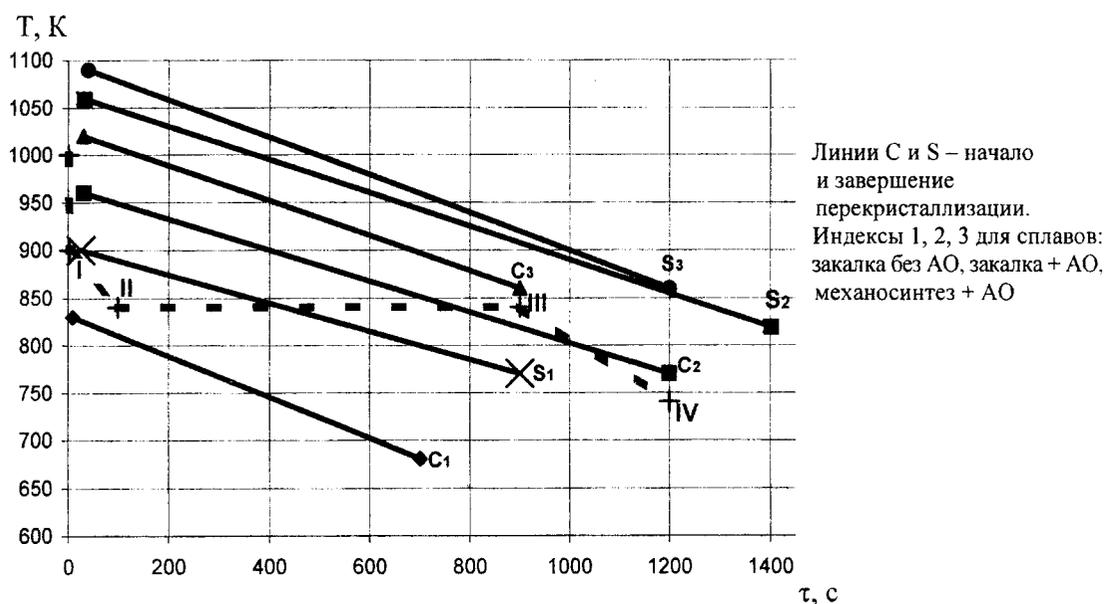


Рис. 3. Диаграммы перекристаллизации сплава Fe - Ni - Cr - V - Si - Mo - Co и схема изменения температуры при газопламенном напылении на сталь

Оптимальный вариант подготовки аморфного сплава Fe - Ni - Cr - V - Si - Mo - Co: механосинтез в атриторе при прохождении через порошковую шихту энергии деформации $E_n = 52,8 - 54,2$ кДж/г (12 ч) с последующим диспергированием с энергией деформации $E_o = 26,4 - 26,8$ кДж/г (6 ч). Сплав полностью аморфизирован, обладает высокой температурной стабильностью (параметры перекристаллизации: температура $T_v = 852$ К, энергия активации $E_a = 680,7$ кДж/моль, показатель $n = 3,12$).

Из данного сплава для РУП «Белорусский металлургический завод» по приведенным режимам газопламенного напыления изготовлены опытные партии прокатных роликов с покрытиями, сохраняющими аморфную и нанокристаллическую структуру. Результаты испытаний свойств покрытий представлены в табл. 4.

Таблица 4

Механические и триботехнические свойства газопламенных покрытий из сплава Fe - Ni - Cr - V - Si - Mo - Co с аморфной и нанокристаллической структурой

Параметры, размерность	Значения
Твердость материала HRC	58...63
Микротвердость, ГПа	12,2...11,8
Остаточная пористость, %	до 5
Толщина покрытия, мм	до 0,3...0,4
Прочность адгезии, МПа	52,0...56,0
Прочность когезии материала покрытия, МПа	450...480
Пластичность материала покрытия δ , %	1,4...1,6
Ударная вязкость материала, кДж/м ²	88...92
Коэффициент сухого трения по стали	0,15...0,16
Износ, мкм/км ($V = 12 - 14$ м/с, $p = 3,2 - 3,5$ МПа)	0,12...0,14
Температура эксплуатации, °С	до 400...420

Выводы. Термическая стабильность аморфных сплавов определяется количеством присутствующей в них в форме примеси кристаллической фазы (закалочных зародышей или остатка не вступивших в механосинтез дисперсий). При отжиге (температура, время) степень перехода: аморфный сплав \rightarrow кристаллическая фаза (термическая стабильность аморфной составляющей) обусловлена энергией деформации, аккумулированной сплавом в процессе его АО при аморфизации остаточных кристаллов, снижении свободного объема системы, повышении степени равномерности распределения легирующих компонентов. Метастабильность аморфных сплавов Fe - Ni - Cr - V - Si - Mo - Co в условиях газопламенного напыления позволяет получить покрытия с высоким уровнем механических и триботехнических свойств.