

УДК 621.762:669.017

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОСИНТЕЗА АМОРФНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Г.Г. ГОРАНСКИЙ

(Белорусский национальный технический университет, Минск),

Е.Д. МАНОЙЛО

(Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск)

Определены параметры перекристаллизации (температура начала процесса, интенсивность экзотермического эффекта, энергия активации, показатель Джонсона - Мела - Аврамы) при изотермическом отжиге аморфных сплавов системы Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co, полученных механохимическим синтезом с последующей деформационной обработкой при атриторном диспергировании. Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа показано, что термическая стабильность аморфных сплавов и параметры перехода: аморфный сплав — кристаллическая фаза определяются степенью аккумуляции материалом энергии деформационного воздействия. Показана метастабильность аморфного состояния става в условиях его газопламенного напыления.

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 рациональных 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 [1], в сочетании с их высокоскоростным газопламенным напылением [2].

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 параметры перекристаллизации при отжиге аморфных сплавов системы Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co, полученных механохимическим синтезом и диспергированием в атриторе.

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 $I = 1,4$ Вт/г (определялась как разность измеренных потребляемых мощностей в цепи привода при работе атритора в режимах холостого и рабочего ходов). В качестве определяющего параметра процессов атриторной обработки (АО), как и в [1, 2], рассматривалась величина механической энергии E_d , прошедшей через материал за время τ :

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

Механосинтез проводился в течение 12 часов до достижения материалом уровня аморфизации C_0 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 (с целью сравнения) для сплава того же состава, полученного закалкой расплава при скорости охлаждения $\Delta T/\Delta \tau = 4 \cdot 10^5$ К/с.

Идентификация отдельных кристаллических фаз, а также момента их зарождения при отжиге аморфного сплава осуществлялась методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра «Дрон-3» в монохроматизированном $CoK\alpha$ излучении. О нахождении сплава в рентгеноаморфном состоянии судили 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».

Дифференциально-термический анализ (ДТА) сплавов выполнялся в атмосфере гелия; скорость нагрева образцов, помещенных в корундовый тигель, составляла 2, 5 и 10 °С в минуту; температура образцов фиксировалась хромель-алюмелевой термопарой с точностью 2 °С. При нагреве на термограммах наблюдались экзотермические пики, свидетельствующие о полной или частичной перекристаллизации аморфной фазы. В качестве контролируемых параметров процесса были взяты: исходное количество аморфной фазы (C_0), температура перекристаллизации T_v , интенсивность экзотермического эффекта (ΔT), энергия активации процесса (E_a). Последняя, как и в работах [1, 2], 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; $R = 8,3143 \cdot 10^3$ – универсальная газовая постоянная, Дж·кмоль⁻¹·К⁻¹; A – постоянная, обусловленная физическими свойствами изучаемого материала.

Воспользовавшись экспериментальными значениями T_v при различных V и представив результаты в виде графиков в координатах $\ln(T_v^2/V) = f(1/T_v)$, 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 процесса перекристаллизации исследуемых сплавов.

Кинетика изменения объемного содержания аморфной фазы (C) при изотермическом отжиге подвергнутых АО 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 [3] ее объемная доля

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

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 [3].

Кинетика изменения объема аморфной фазы в отжигаемых 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 было рассчитать b_0 и, используя метод наименьших квадратов, определить значения показателя n для всех исследованных образцов.

Газопламенное напыление на стальную основу метастабильных аморфных порошков с размером частиц 40 - 60 мкм проводилось с использованием аппарата ТЕНА-П при расходе горючей смеси (кислород:ацетилен = 6:1) 2,8 м³/ч 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 - с помощью прибора ИССО-1 по разработанным оригинальным методикам [4]. В указанных режимах напыления скорость полета частиц составляла 70 - 80 м/с при достижении ими температур 1100 - 1200 К (в течение 1 - 210⁻³ с). С момента соударения температура материала в течение 80 - 100 с снижалась до 840 К (температура основы), оставаясь на этом уровне в процессе дальнейшего формирования многослойного покрытия (от 400 до 800 с в зависимости от толщины слоя и габаритов заготовки). Последующее охлаждение покрытия со стальной основой велось со скоростью около 0,5 °С в секунду.

Результаты и их обсуждение. Полученные термограммы свидетельствуют о смещении температур начала перекристаллизации в область больших значений и росте экзотермического эффекта процесса после АО аморфного сплава независимо от метода его изготовления (табл. 1).

Таблица 1

Влияние АО 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

Микротвердость H_d 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 АО 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 близкому порядку отличны от кристаллизующихся метастабильных фаз, поэтому кристаллизация должна быть гетерогенной, а роль диффузии атомов достаточно велика.

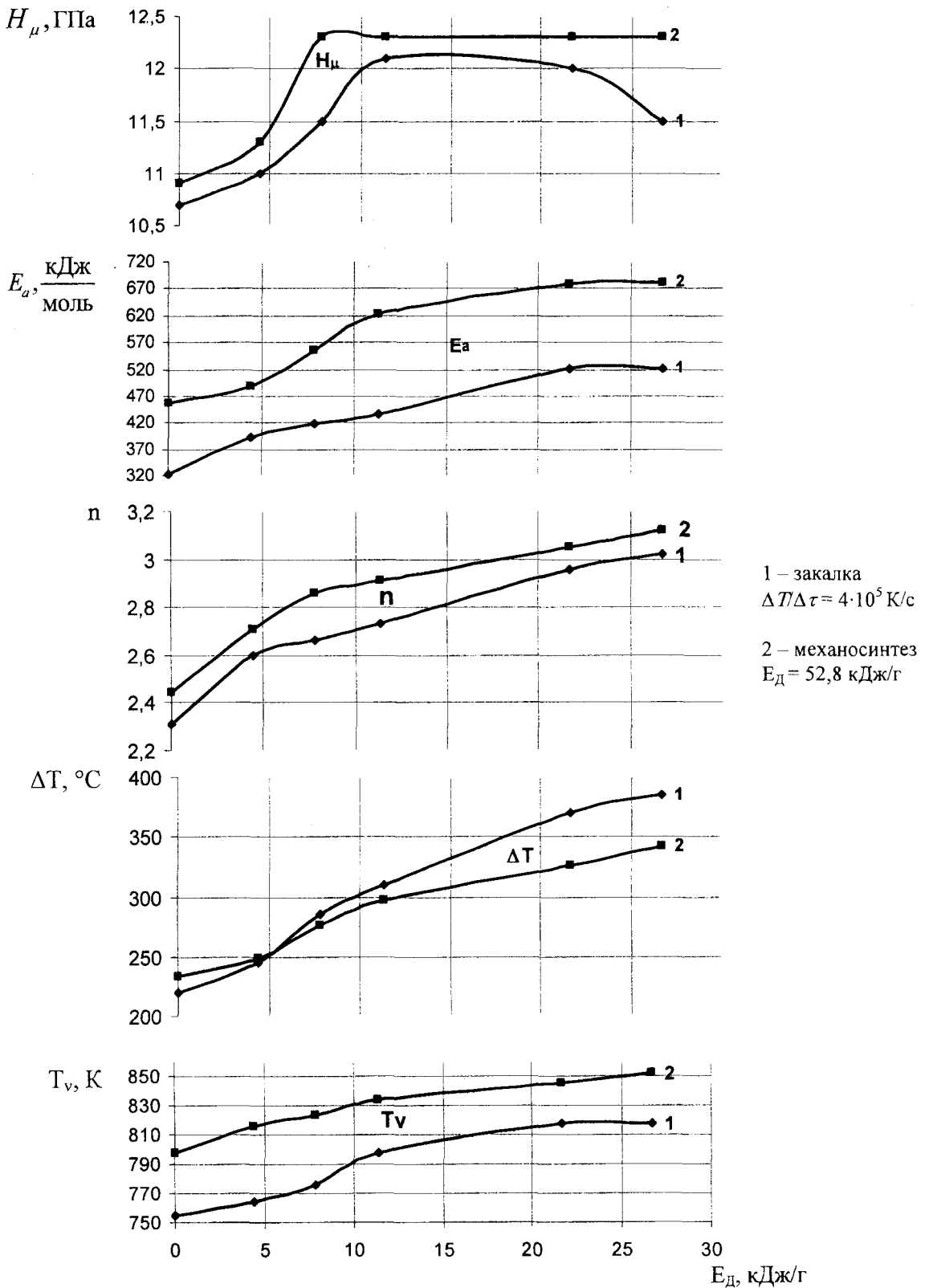


Рис. 1. Микротвердость и параметры перекристаллизации аморфных сплавов Fe-Ni-Mo-Cr-Co-Si-B в зависимости от энергии деформационного воздействия E_d при предварительной атритторной обработке

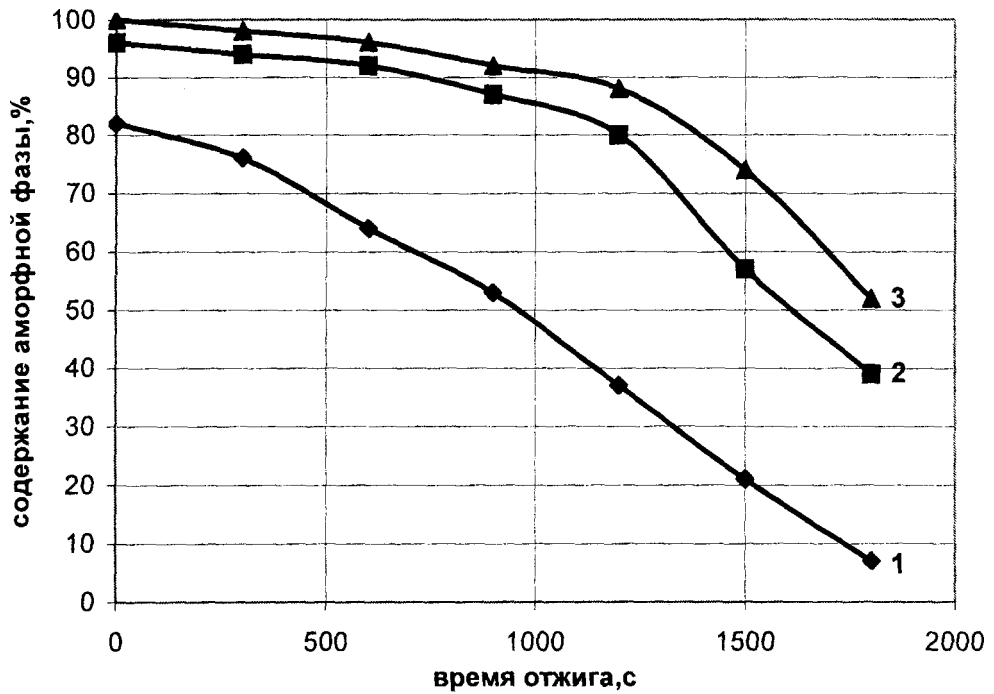


Рис. 2. Кинетика перекристаллизации аморфного сплава Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co:
 1 – $T_V = 755$ К, закалка ($\Delta T/\Delta \tau = 4,0 \cdot 10^5$ К/с) без АО;
 2 – $T_V = 818$ К, закалка ($\Delta T/\Delta \tau = 4,0 \cdot 10^5$ К/с) + 6 ч АО ($E_D = 26,7$ кДж/г);
 3 – $T_V = 852$ К, 12 ч механосинтез ($E_D = 52,8$ кДж/г) + 6 ч АО ($E_D = 26,4$ кДж/г)

Т, К

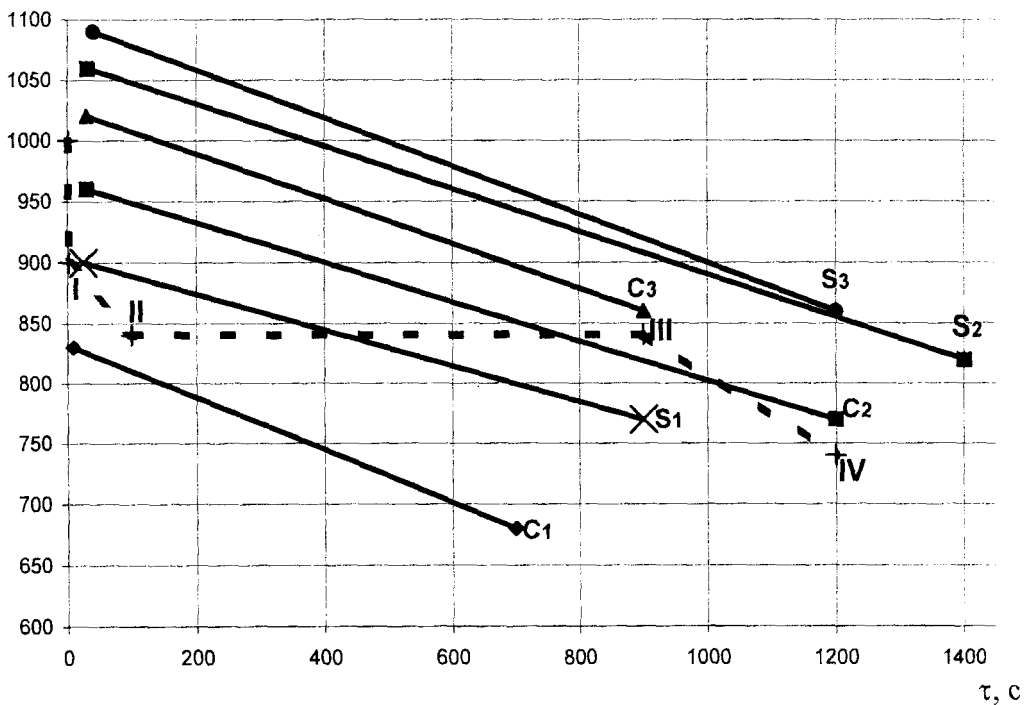


Рис. 3. Диаграммы перекристаллизации сплава Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co и схема изменения температуры при высокоскоростном газопламенном напылении на сталь. Линии С и S – начало и завершение перекристаллизации. Индексы 1, 2, 3 для сплавов соответственно: закалка без АО; закалка + АО; механосинтез + АО

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

В процессе 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) α -фазы (Fe-Cr), γ -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 роста фаз соответствует значениям n примерно от 2 до 3, что свидетельствует о гетерогенной кристаллизации за счет роста с постоянной скоростью первичных зародышей [3]. 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 (основываясь на значениях 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.

Наглядно судить о температурно-временной стабильности сплавов можно по диаграммам их перекристаллизации (см. рис. 3). Их построение в координатах температура нагрева T - время выдержки t было осуществлено по уравнению (3) с учетом приведенных выше 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 АО полностью перекристаллизовался;
- аморфный сплав после закалки с последующей АО имел до 40 % кристаллических включений;
- механически синтезированный с последующим диспергированием в атриторе аморфный сплав

оказался метастабильным, сохранив строение и высокий уровень свойств (см. рис. 3).

Оптимальным вариантом подготовки аморфного сплава Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co признан его механосинтез в атриторе при прохождении через порошковую шихту энергии деформации $E_d = 52,8...54,2$ кДж/г (в течение 12 ч) с последующим диспергированием в атриторе при прохождении через материал энергии деформации $E_d = 26,4...26,8$ кДж/г (в течение 6 ч). Сплав полностью аморфизирован, обладает высокой температурной стабильностью, имея параметры перекристаллизации: температура $T_v = -852$ К, энергия активации $E_a = 680,7$ кДж/моль, показатель Д М-А- $n = 3,12$.

Для данного сплава по вышеприведенным режимам газопламенного напыления изготовлены опытные партии деталей с покрытиями, сохраняющими аморфную и нанокристаллическую структуру, для высоконагруженных узлов трения (прокатные ролики металлокорда для РУП БМЗ и др.). Результаты комплексных испытаний механических и триботехнических свойств покрытий, созданных газопламенным напылением, а также импульсным электроспеканием [5], представлены в табл. 2.

Таблица 2

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

Свойства газопламенных покрытий	Показатели
Твердость материала HRC	58...63
Микротвердость, ГПа	9,2...9,8
Остаточная пористость, %	до 8
Толщина покрытия, мм	до 0,7...0,8
Прочность адгезии с основой, МПа	52,0...56,0
Прочность когезии материала покрытия, МПа	260...320
Пластичность материала покрытия 5, %	1,4...1,6
Ударная вязкость материала, кДж/м ²	88...92
Коэффициент сухого трения по стали	0,16...0,17
Износ, мкм / км ($V = 12... 14$ м/с, $p = 3,2...3,5$ МПа)	0,17...0,19
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 фиксированных режимах отжига (температура, время) степень перехода: аморфный сплав —► 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-B-Si-Mo-Co в условиях газопламенного напыления позволяет получить покрытия с высоким уровнем механических и триботехнических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горанский Г.Г. Особенности кристаллизации аморфных материалов на основе железа после атриторного диспергирования // Потенциал науки - развитию промышленности: Материалы междунар. науч.-техн. конф. - Мн.: БГПА, 2002, Т. 1. - С. 69 - 74.
2. Горанский Г.Г. О повышении при механоактивации температурной стабильности аморфных сплавов на основе железа // *Металлургия: Сб.* - № 26. - Мн., 2002. - С. 119-124.
3. Быстрозакаленные металлические сплавы: Материалы V междунар. конф. / Под ред. С. Штиба, Г. Варлимонта. - М.: Металлургия, 1989. - 376 с.
4. Манойло Е.Д. Повышение основных свойств газопламенных порошковых покрытий путем управления скоростью, температурой и теплосодержанием частиц: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.- Мн.: Метолит, 2002. - 22 с.
5. Особенности атриторной обработки и электроспекания порошков из быстрозакаленных сплавов на железной основе / Г.Г. Горанский, М.Н. Верещагин, С.И. Кирилук, О.А. Сычева // *Материалы. Технологии. Инструменты.* - 2002. - Т. 7, № 4. - С. 76 - 80.