

УДК 621.762; 537.523.4

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-57-67

Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул

© 2019 г. А.А. Бурков, В.О. Крутикова

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, г. Хабаровск

Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 22.03.18 г., доработана 26.05.18 г., подписана в печать 18.06.18 г.

Статья посвящена созданию аморфных покрытий на поверхности стали 35 методом электроискровой обработки в смеси кристаллических гранул. Рассмотрена возможность управления составом покрытий путем изменения состава смеси гранул. С помощью микрорентгеноспектрального анализа выявлено, что полученные покрытия содержат W, Mo, Co и Ni в различных соотношениях. При этом за 6 ч обработки масса гранул разного состава уменьшилась на 11–16 мас.% в результате электрической эрозии. Коэффициент массопереноса варьировался в диапазоне от 33 до 54 %. Рентгеноструктурный анализ показал преобладание аморфной фазы (81–99 об.%) в структуре осажденных слоев. Отжиг покрытий при температуре 1150 °C привел к кристаллизации аморфной фазы в борокарбид типа $M_{23}(C,B)_6$, а также в α -Fe. Покрытия имели повышенную твердость 10–15 ГПа, а их износостойкость в режиме сухого скользящего износа при нагрузках 10 и 50 Н была в 3,3 и 1,6 раза выше, чем у стали 35. Набольшее ее значения при обеих нагрузках показали образцы без никеля, а самые низкие – без вольфрама. Коэффициент трения покрытий был ниже, чем у стали 35, на 13–30 % и составлял 0,27–0,31. Износостойкость покрытий в режиме сухого абразивного износа была в 3–5 раз выше по сравнению с непокрытой сталью 35. Наилучшие показатели были у образцов без никеля, а наихудшие – без кобальта. Таким образом, установлено, что вольфрам и кобальт повышают износостойкость аморфных сплавов на основе железа, тогда как никель и молибден, скорее, ухудшают их триботехническое поведение.

Ключевые слова: аморфные сплавы, металлические стекла на основе железа, покрытия, электроискровая обработка в гранулах, электроискровое легирование, износостойкость, твердость.

Бурков А.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории функциональных материалов и покрытий Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). E-mail: burkovaalex@mail.ru.

Крутикова В.О. – мл. науч. сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН (680000, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65). E-mail: nm32697@gmail.com.

Для цитирования: Бурков А.А., Крутикова В.О. Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 57–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-57-67.

Burkov A.A., Krutikova V.O.

Deposition of amorphous hardening coatings by electrospark treatment in a crystalline granule mixture

The article focuses on the preparation of amorphous coatings on the Steel 1035 surface by electric spark treat the coating composition control by changing the granule mixture composition was studied. EDS analysis showed that the coatings obtained contain W, Mo, Co and Ni in different ratios. The weight of granules having different compositions decreased by 11–16 wt.% in 6 hours of treatment as a result of electric erosion. The mass transfer coefficient varied from 33 to 54 %. X-ray diffraction analysis showed the predominance of the amorphous phase in the composition of layers deposited. Annealing of the coatings at 1150 °C led to amorphous phase crystallization into $M_{23}(C,B)_6$ type borocarbide and α -Fe. The coatings had an increased microhardness of 10–15 GPa, and their wear resistance under dry sliding wear conditions at 10 and 50 N loads was 3,3 and 1,6 times higher, respectively, than in Steel 1035. The highest values at both loads were shown by samples without nickel, while samples without tungsten featured the lowest values. The coatings had a friction coefficient within 0,27–0,31 that is lower than for Steel 1035 by 13–30 %. Wear resistance of the coatings under dry abrasive wear conditions at the 25 N load was 3 to 5 times higher as compared to uncoated Steel 1035. Samples without nickel demonstrated the best performance, while samples without cobalt had the worst indicators. Thus, it was shown that tungsten and cobalt increase wear resistance of iron-based amorphous alloys, while nickel and molybdenum tend to worsen their tribotechnical behavior.

Keywords: amorphous alloys, Fe-based metallic glasses, coatings, electrospark granule deposition, electrospark alloying, wear resistance, hardness.

Burkov A.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher laboratory of functional materials and coatings, Institute of Materials Science, the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (680042, Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya str., 153). E-mail: burkovalex@mail.ru.

Krutikova V.O. – Junior researcher, Laboratory of physical and chemical research methods, Institute of Tectonics and Geophysics the Far Eastern Science Branch of the Russian Academy of Sciences (680000, Russia, Khabarovsk, Kim Yu Chen str., 65). E-mail: nm32697@gmail.com.

Citation: Burkov A.A., Krutikova V.O. Deposition of amorphous hardening coatings by electrospray treatment in a crystalline granule mixture. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 57–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-57-67.

Введение

Аморфные сплавы (АС), также известные как металлические стекла, привлекают большое внимание исследователей благодаря уникальным механическим, магнитным, антикоррозионным и каталитическим свойствам. Однако малые размеры объемных АС (<10 мм), а также высокая удельная стоимость существенно ограничивают их промышленное применение. В связи с этим перспективным является создание покрытий из АС на конструкционных материалах для придания прочности, твердости и коррозионной стойкости их поверхности [1]. Аморфные покрытия наносятся с использованием ряда технологий, таких как магнетронное напыление [2], электролитическое осаждение [3], газопламенное напыление [4, 5], лазерная наплавка [6] и электроискровое легирование (ЭИЛ) [7].

Метод ЭИЛ является наиболее простым и достаточно эффективным для осаждения металлических материалов. При его реализации материал анода подвергается электрической эрозии в условиях воздействия электрических разрядов, переносится на катод и образует покрытие, металлургически связанное с подложкой, благодаря перемешиванию анодного и катодного металлов. Главными недостатками ЭИЛ, сдерживающими его повсеместное использование, являются сложность автоматизации процесса нанесения покрытий [8] и низкая производительность вследствие точечного воздействия разряда (~1 мм²).

Для решения этих проблем в [9] предложена технология осаждения электроискровых покрытий в среде гранул из осаждаемого материала, выполняющих функцию рабочего электрода (анода). В работе [10] показана возможность получения аморфных покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул из разных металлов и сплавов типа металл—неметалл в одну стадию. В соответствии с этой концепцией гранулы под действием многократных электрических

разрядов обмениваются материалом между собой и подложкой, формируя на поверхности катода многокомпонентный состав, не успевающий кристаллизироваться вследствие высоких скоростей охлаждения материала.

С другой стороны, исследования влияния отдельных компонентов на механические свойства АС на основе железа немногочисленны и противоречивы. Так, известно, что добавка 1–2 ат.% Co в АС состава Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ незначительно повышает его износостойкость, микротвердость и коррозионную устойчивость [11]. В статье [12] делается вывод, что добавка 2 ат.% Mo повышает твердость композиции Fe_{71,2}B₂₄Y_{4,8}Nb₄, а при превышении этого значения твердость АС снижается. Авторами [13] показано, что увеличение концентрации вольфрама до 3 ат.% в составе Fe₆₁Co_{9-x}Zr₈Mo₅W_xB₁₇ повышает температуру кристаллизации АС, а в работе [14] демонстрируется повышение твердости сплава Fe_{47-x}Cr₂₀Mo₁₀W_xC₁₅B₆Y₂ с ростом содержания вольфрама до 6 ат.%. В работе [2] выявлено, что повышение концентрации W с 20 до 30,6 ат.% увеличивает твердость и сопротивление коррозии PVD-покрытий.

В связи с вышесказанным дополнительные исследования влияния отдельных элементов на триботехнические свойства АС являются актуальными. Поэтому целью данной работы было изучение влияния вольфрама, кобальта, молибдена и никеля на особенности осаждения и износостойкость покрытий из аморфных сплавов на стали 35, полученных электроискровой обработкой в среде гранул.

Методика и материалы

Приготовление гранул

Были приготовлены пять составов смесей гранул (табл. 1), в четырех из которых отсутствовал один из металлов — Ni, Mo, Co или W. Содержа-

Таблица 1. Составы исследуемых композиций

Состав гранул, мас.%	Состав смеси гранул, ат.%				
	Full	w/o Ni	w/o Mo	w/o Co	w/o W
	Fe ₃₃ Cr ₈ Ni ₈ W ₈ Mo ₈ Co ₈ C ₁₆ B ₁₁	Fe ₄₁ Cr ₈ W ₈ Mo ₈ Co ₈ C ₁₆ B ₁₁	Fe ₄₁ Cr ₈ Ni ₈ W ₈ Co ₈ C ₁₆ B ₁₁	Fe ₄₁ Cr ₈ Ni ₈ W ₈ Mo ₈ C ₁₆ B ₁₁	Fe ₄₁ Cr ₈ Ni ₈ Mo ₈ Co ₈ C ₁₆ B ₁₁
Cr ₃ C ₂ + 50%Fe	16,7	16,8	17,7	16,9	20,3
W + 3%Fe	—	—	—	11,6	—
WC + 50%Fe	—	—	—	30,9	—
WC + 8%Co	29,6	29,7	31,4	—	—
Mo	13,6	13,7	—	13,5	16,3
Fe	11,6	20,5	20,6	—	12,7
Co	5,9	5,9	6,3	—	10,0
Ni + 10%Fe	9,3	—	9,8	9,2	11,1
B ₄ C + 80%Fe	13,4	13,4	14,2	13,4	16,3
C _{графит} + 90%Fe	—	—	—	4,6	13,3

Таблица 2. Состав, условия синтеза и свойства сплавов

Состав, мас.%	Температура спекания, °C	Время спекания, мин	Прочность, МПа	Плотность, г/см ³
Cr ₃ C ₂ + 50%Fe	1350	5	430	6,95
W + 3%Fe	1200	60	101	12,87
WC + 50%Fe	1250	5	323	9,8
WC + 8%Co	1400	60	1350	13,8
Ni + 10%Fe	1350	60	316	6,948
B ₄ C + 80%Fe	1400	5	185	5,95
C _{графит} + 90%Fe	1200	5	232	5,33

ние варьируемых элементов было одинаковым — 8 ат.%. В образце Full был полный набор металлов для сравнения осажденных покрытий. Данные композиции были выбраны по причине доступности и нетоксичности компонентов в противовес широко распространенным АС, содержащим бериллий, цирконий и ниобий [15–17]. В качестве источников бора, углерода и вольфрама использовались гранулы из кристаллических сплавов состава, мас. %: Cr₃C₂ + 50%Fe, WC + 8%Co, WC + 50%Fe, W + 3%Fe, C + 90%Fe и B₄C + 80%Fe. Они были приготовлены методом порошковой металлургии из порошков карбонильного железа, вольфрама, графита и карбидов хрома, вольфрама и бора чистотой не менее 99,5 %.

Поскольку в условиях электроискровой обработки в гранулах сплавы подвергаются сильной механической и электроискровой эрозии, то очевидно, что к прочности сплавов должны предъявляться серьезные требования, в противном случае гранулы будут быстро разрушаться, что приведет

к снижению эффективности использования электродных материалов. Поэтому состав сплавов и условия их спекания подбирались таким образом, чтобы прочность на излом гранул была не менее 100 МПа (табл. 2). Приготовленные сплавы в форме штапиков с размерами 40×10×6 мм, а также чистые металлы (никель, молибден, железо и кобальт) разрезали на гранулы в форме куба с ребром 4±1 мм с помощью алмазного слесарного инструмента.

Осаждение покрытий

Схема установки для осаждения покрытий в гранулах изображена на рис. 1. Подложка 1 из стали 35 в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм помещалась в металлический контейнер 2 высотой 45 мм, диаметром 45 мм, заполненный гранулами 3. Контейнер устанавливался под углом 45° и подсоединялся к двигателю 4. Частота вращения контейнера с гранулами составляла 60 об/мин. Образец, на который оса-

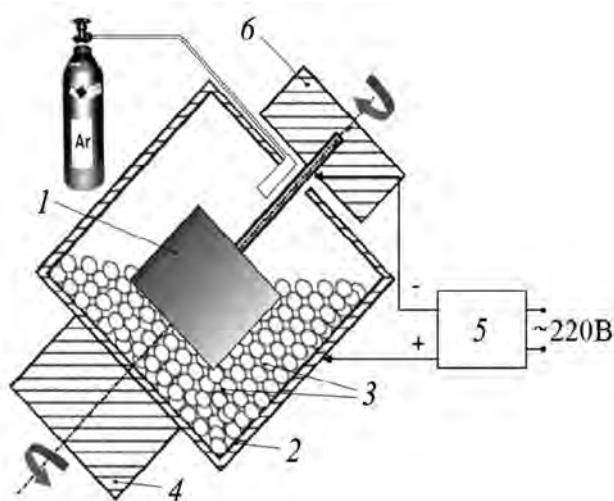


Рис. 1. Схема установки для электроискровой обработки в среде гранул

1 – подложка, 2 – металлический контейнер, 3 – гранулы, 4 и 6 – двигатели постоянного тока, 5 – генератор импульсов

ждалось покрытие, закреплялся на стальном стержне, подключенном к отрицательному выводу генератора импульсов 5, и подсоединялся к двигателю 6, вращающему катод в противоположную контейнеру сторону с частотой 30 об/мин. Положительный вывод генератора присоединялся к контейнеру. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы с амплитудой 110 А, длительностью 100 мкс и частотой 1000 Гц при напряжении 30 В. В рабочий объем контейнера подавался аргон со скоростью 7 л/мин для создания защитной атмосферы.

Благодаря взаимному обмену материалом между гранулами разного состава и подложкой, а также его перемешиванию в ходе протекания многократных электрических разрядов, происходило выравнивание составов поверхности всех гранул и поверхности катода до момента наступления равновесия [9]. Для достижения этого равновесия осуществлялась приработка гранул в течение 300 мин с незаменимым катодом, после чего в контейнер устанавливались новые подложки и осаждались покрытия. На каждый образец ЭИЛ-покрытие наносилось в течение 10 мин. Для фиксации изменения массы гранул в процессе обработки они отделялись от продуктов электрической эрозии путем просеивания через сито с ячейкой 3 мм и взвешивались на лабораторных весах SHINKO VIBRA LN-8201CE с точностью 0,1 мг.

Исследование покрытий

Рентгеновские дифракционные спектры были получены с помощью дифрактометра ДРОН-7 в CuK_α -излучении с шагом $2\theta = 0,05^\circ$ и экспозицией 5 с. Структура покрытий исследовалась с применением растрового микроскопа Sigma 300 VP, оснащенного микрорентгеноспектральным анализатором INCA Energy.

Шероховатость покрытий измерялась на профилетре TR 200. Для анализа фазовых превращений при нагреве образцы отжигались в вакуумной печи Carbolite STF при температуре 1150 °C в течение 1 ч и давлении ~1 Па.

Износостойкость покрытий согласно стандарту ASTM G99-04 исследовалась в режиме сухого скользящего износа с применением контртела в виде дисков из быстрорежущей стали Р6М5 на скорости 1,9 м/с при нагрузках 10 и 50 Н, а также в режиме сухого абразивного износа с использованием абразивных дисков на основе карбида кремния при скорости трения 0,47 м/с и нагрузке 25 Н в течение 4 мин. Микротвердость по Виккерсу измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 0,8 Н.

Результаты и их обсуждение

Особенности осаждения покрытий

В процессе ЭИЛ массы обоих электродов изменяются вследствие эрозии и преимущественного переноса материала с анода на катод. Количество материала, перенесенного на катод, определяет толщину формируемого покрытия [18]. При прохождении электрических импульсов от стенок контейнера к образцу возникают электрические разряды между гранулами и подложкой, а также между самими гранулами. В результате происходит выброс материала с поверхности гранул в пространство контейнера, на поверхность стальной подложки и на поверхности других гранул [9].

В результате эрозии гранул их масса уменьшается (рис. 2, а). Скорость электрической эрозии гранул в ходе эксплуатации была практически постоянной для всех составов, а величина ее варьировалась от 11 до 16 % за 360 мин обработки. Наименьшие ее значения наблюдались у гранул Full и w/oNi смесей, а наибольшие — у смесей гранул w/oCo и w/oW. Это связано с тем, что в их составе использовались сплавы $\text{C}_{\text{графит}} + 10\%\text{Fe}$ и $\text{W} + 3\%\text{Fe}$, которые имели самую низкую проч-

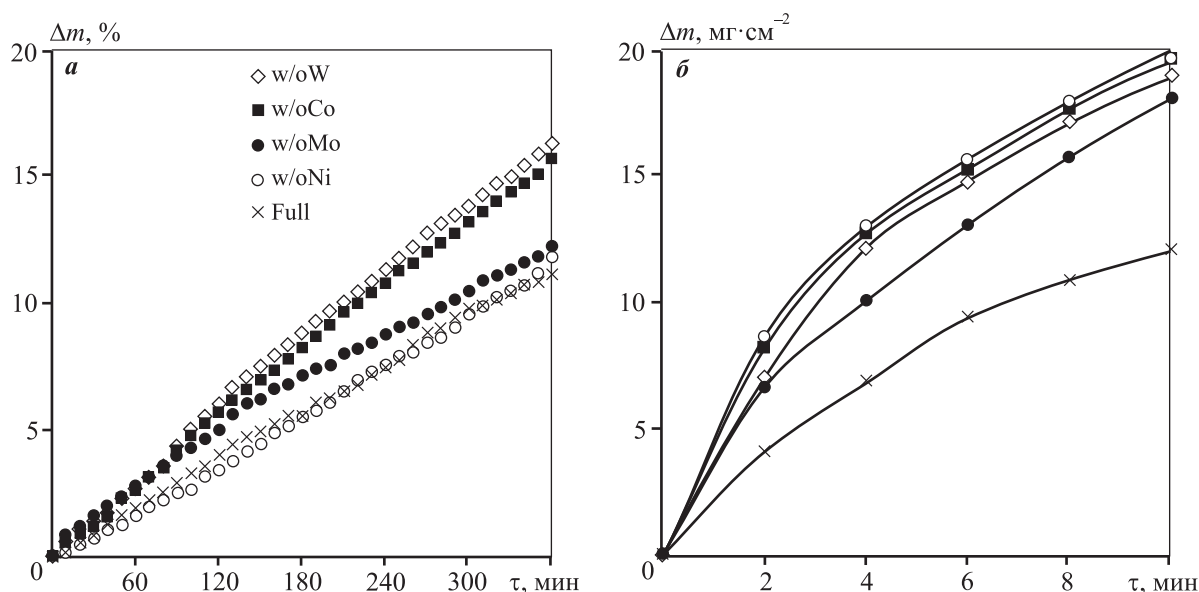


Рис. 2. Кинетика эрозии гранул в процессе электроискрового осаждения покрытий (а) и привес катодов (б)

Таблица 3. Характеристики покрытий

Наименование	$V_{\text{амор}}$, об. %	h , мкм	R_a , мкм	HV , ГПа	$k^* \cdot 10^2$
Full	98	20,1	$13,8 \pm 2,5$	$15,5 \pm 1,7$	2,8
w/oCo	99	33,1	$15,2 \pm 0,5$	$15,9 \pm 1,6$	2,9
w/oW	95	31,6	$11,3 \pm 1,3$	$22,7 \pm 4,3$	4,3
w/oNi	97	33,4	$12,2 \pm 1,3$	$15,8 \pm 1,0$	1,7
w/oMo	82	30,2	$8,7 \pm 1,4$	$19,2 \pm 2,3$	2,5

* Коэффициент износа в абразивном режиме.

ность (см. табл. 2). Таким образом, очевидно, что расход гранул обусловлен их прочностью.

Массы всех подложек увеличивались вследствие осаждения на их поверхность материала гранул (рис. 2, б). Наибольший удельный привес катода наблюдался в первые моменты осаждения, а затем он снижался, что отчетливо видно на графиках всех образцов. Наименьшая его величина зафиксирована при использовании смеси гранул Full, а наибольшая — у смесей гранул w/oNi и w/oCo.

Широко известно, что при ЭИЛ с ростом эрозии анода увеличивается привес катода. В соответствии с этим оба параметра хорошо коррелируют между собой при использовании смесей гранул Full и w/oCo. Однако остальные составы гранул такую закономерность не показали, что объясняется большим вкладом механического разрушения гранул в величину их эрозии в ходе обработки. Эф-

фективность процесса ЭИЛ принято описывать через коэффициент массопереноса, который вычисляется как отношение привеса катода к эрозии анода. В нашем случае он составил от 34 до 54 % (табл. 3), что является достаточно большой величиной для электроискровой обработки в гранулах.

Структура покрытий

Фазовый состав покрытий после 300 мин приработки гранул показан на рис. 3, а. На большинстве рентгеновских дифрактограмм видно характерное гало в области углов $2\theta = 40^\circ \pm 50^\circ$, а также отсутствуют острые брэгговские рефлексы, что означает преобладание аморфной фазы в составе покрытий. В спектре образца w/oMo наблюдаются пики никеля и ферроникеля. Объемную долю аморфной фазы ($V_{\text{амор}}$), по данным рентгеноструктурного анализа, принято описывать как отношение площади гало ($A_{\text{амор}}$) к сумме площа-

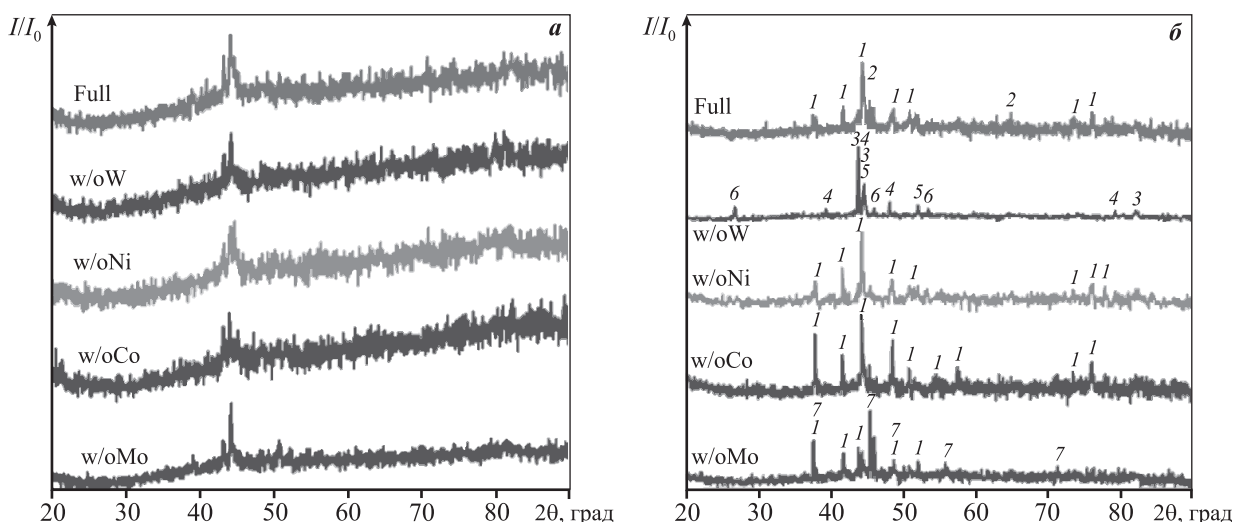


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы осажденных покрытий (*а*) и после отжига при температуре 1150 °С в течение 1 ч в вакууме 1 Па (*б*)

1 – M₂₃(CB)₆, 2 – α-Fe, 3 – FeC_{0,008}, 4 – (Cr, Fe)₇C₆, 5 – Ni, 6 – C_{графит}, 7 – Cr₅B₃

дей гало и острых брэгговских рефлексов (A_{cryst}) [19, 20]:

$$V_{\text{amor}} = \frac{\sum A_{\text{amor}}}{\sum A_{\text{amor}} + \sum A_{\text{cryst}}}.$$

Из расчета следует, что доля аморфной фазы в покрытиях составляла от 81 до 99 об.% (см. табл. 3). Наименьшее ее содержание было в покрытии без молибдена. Это свидетельствует о положительном влиянии Mo на стеклообразующую способность сплавов на основе железа (см. рис. 3, *а* и табл. 3), что согласуется с выводами работы [12].

По данным рентгенофазового анализа аморфная фаза при отжиге покрытий кристаллизуется в фазу сложного борокарбида на основе железа типа M₂₃(CB)₆, где, согласно [21], M = (Fe, Cr, W, Mo) (рис. 3, *б*). Кроме того, в составе большинства покрытий после отжига присутствуют α-Fe, ферроникель, бориды и карбиды. Данное направление кристаллизации является типичным для большинства аморфных сплавов на основе железа [5].

Изображения растровой электронной микроскопии в режиме фазового контраста и распределение элементов, согласно микрорентгеновскому анализу поперечных сечений образцов с покрытиями, показаны на рис. 4. Покрытия имели толщину $h = 20 \div 33$ мкм (табл. 3) и обладали однородной микроструктурой. На снимках видны немногочисленные поры и поперечные трещины, возникновение которых принято объяснять раз-

личием в коэффициентах теплового расширения покрытия и подложки в процессе ЭИЛ [22]. Продольные трещины, способствующие отслоению осажденного материала, наблюдались значительно реже. При этом они не имели ярко выраженной границы с подложкой. Все это свидетельствует о хорошей адгезии нанесенных металлических стекол к стали 35.

Все исследованные покрытия характеризуются аналогичной микроструктурой. В ней можно различить участки в виде линий разного контраста, не имеющие четких границ. Они являются результатом конвективного перемешивания элементов разной плотности в процессе воздействия разрядов. Темные включения в покрытиях с диаметром менее 1 мкм, вероятно, представляют собой карбид бора, перенесенный из сплава B₄C—80%Fe. В слоях подложки, примыкающих к покрытию, можно различить светлые пятна, которые могут являться результатом термического влияния электрических разрядов на структуру стали 35.

Данные микрорентгеновского спектрального анализа стоит рассматривать с учетом того, что он не фиксировал бор в силу его малой атомной массы. Постоянная концентрация элементов по сечению покрытий говорит об однородности состава осажденных слоев (см. рис. 4). В составе покрытий присутствовали все металлы, содержащиеся в соответствующих смесях гранул. Однако содержание хрома во всех образцах было выше, чем остальных элементов, несмотря на их равные концентрации

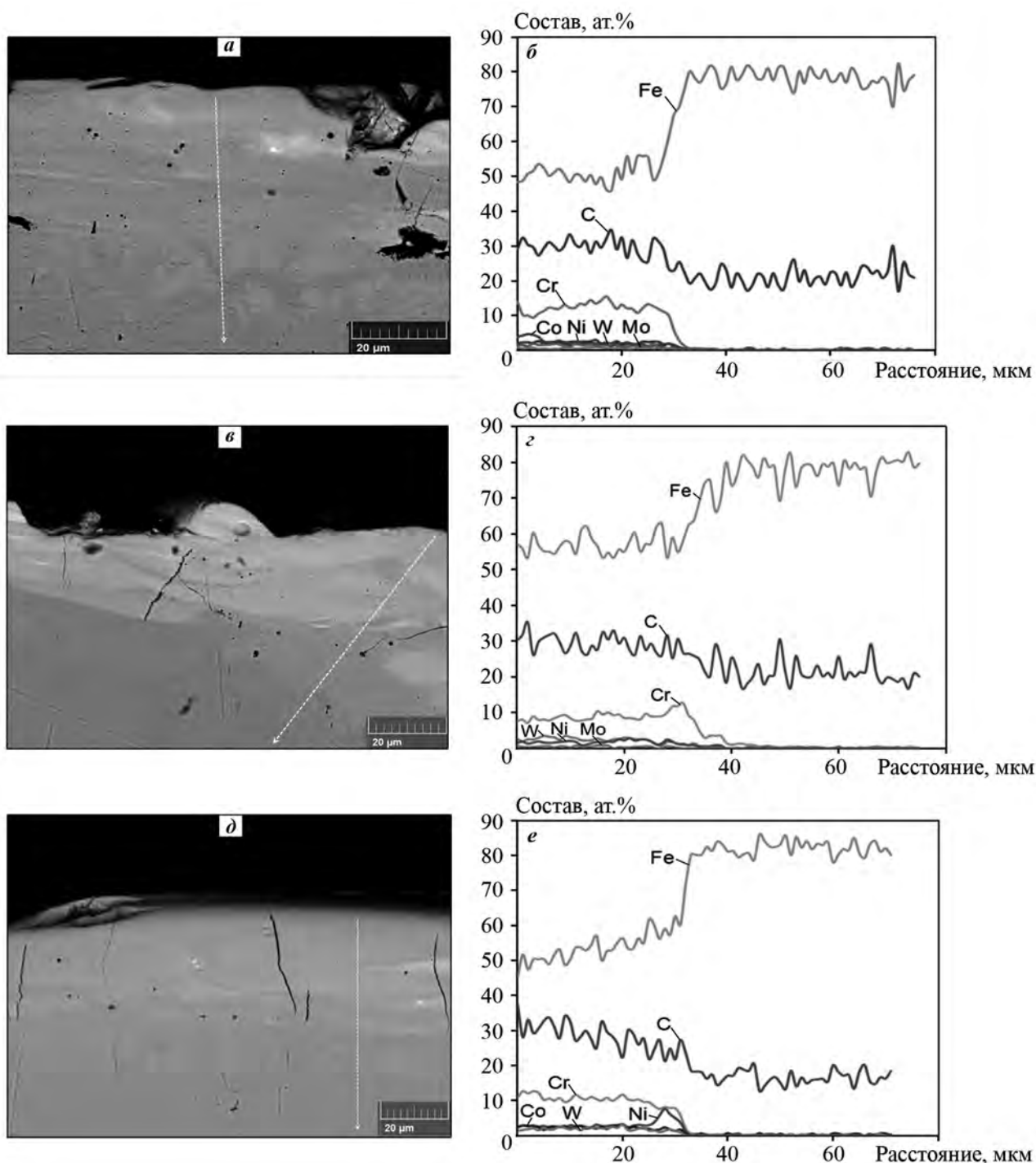


Рис. 4. СЭМ-изображения покрытий в режиме фазового контраста и данные микроанализа образцов Full (а, б), w/oCo (в, з) и w/oMo (д, е)
Пунктирная стрелка обозначает направление сканирования

(кроме железа) в смеси гранул (см. табл. 1). Вероятно, это обусловлено малой электроэрозионной стойкостью сплава Cr_3C_2 —50%Fe.

Стойкость аморфных покрытий к изнашиванию в режиме скользящего износа изучалась

относительно быстрорежущей стали Р6М5 при нагрузках $P = 10$ и 50 Н. Кинетические кривые скорости износа ($v_{\text{изн}}$) образцов показаны на рис. 5. В начальные моменты трения она была повышенной из-за шероховатости покрытий (см. табл. 3),

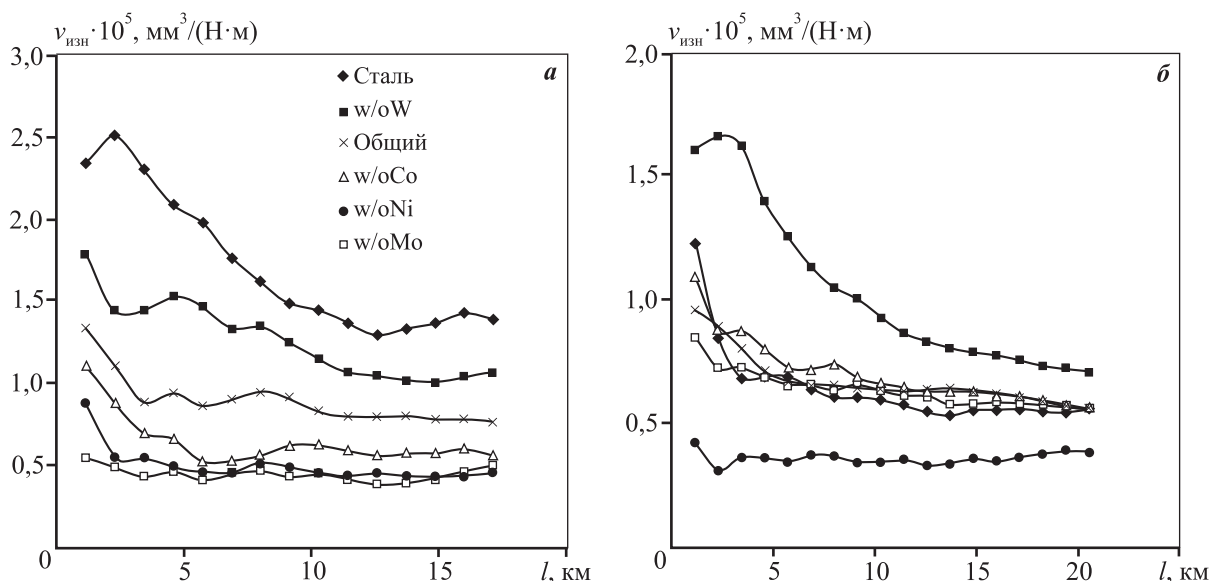


Рис. 5. Изменение скорости изнашивания покрытий в режиме сухого скольжения при нагрузках 10 Н (а) и 50 Н (б)

которая устранялась по мере износа. У стали 35 величина $v_{\text{изн}}$ снижалась с ростом времени испытаний по причине формирования наклепанного слоя. Соответственно, при $P = 50$ Н наклеп формировался быстрее, чем при 10 Н. Средняя скорость износа образцов при нагрузке 10 Н была в 1,4–3,7 раза меньше, чем у стали 35 (см. рис. 5, а). При $P = 50$ Н значения $v_{\text{изн}}$ стали и большинства покрытий были практически одинаковыми. Это свидетельствует о снижении эффекта упрочнения стали 35 аморфными покрытиями при увеличении приложенной нагрузки трения (см. рис. 5, б). Характерно, что при обеих нагрузках наибольшей износостойкостью обладали покрытия без никеля, а наименьшей — без вольфрама.

Согласно обзору [23] твердость большинства аморфных сплавов на основе железа находится в диапазоне 6–16 ГПа. На этом фоне микротвердость исследуемых покрытий была высокой — от 10 до 15 ГПа (рис. 6), что значительно больше, чем у исходной стали 35, — около 2 ГПа. Наибольшей твердостью обладало покрытие без вольфрама, а наименьшей — без никеля, что противоречит данным по износостойкости (см. рис. 5). Отжиг при температуре 1150 °С привел к снижению твердости большинства покрытий.

Износостойкость покрытий в режиме скользящего сухого износа на высокой скорости сопровождалась перегревом поверхностных слоев трущихся контрповерхностей — так называемая flash temperature [24], и сопутствующей частич-

ной кристаллизацией аморфной фазы. Поэтому изнашиванию покрытий противостояли продукты кристаллизации аморфной фазы (см. рис. 3, б) и прежде всего — твердый и износостойкий боркарбид $M_{23}(CB)_6$ [25]. Это подтверждается тем, что данные по износостойкости хорошо коррелировали с микротвердостью отожженных покрытий (рис. 7). Отсутствие фазы $M_{23}(CB)_6$ в составе безвольфрамового образца после отжига объясняет его низкую твердость относительно других

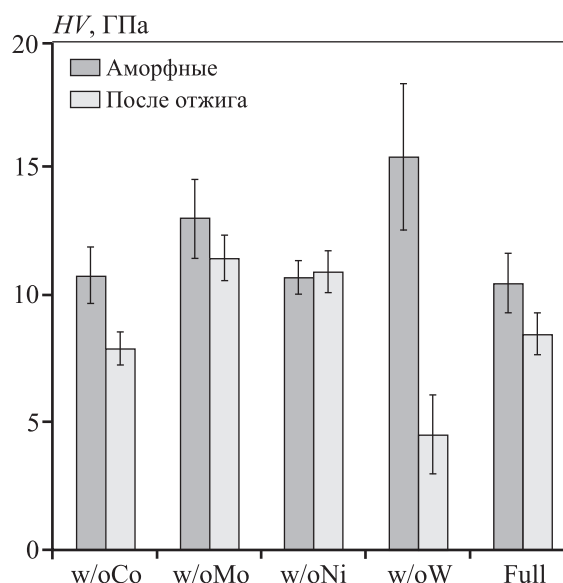


Рис. 6. Микротвердость аморфных покрытий до и после отжига при температуре 1150 °С

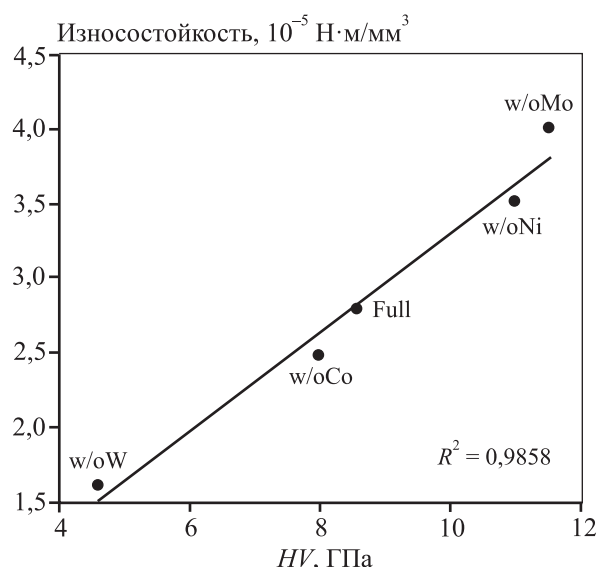


Рис. 7. Зависимость износостойкости покрытий в режиме скользящего износа при нагрузке 10 Н от твердости покрытий после отжига

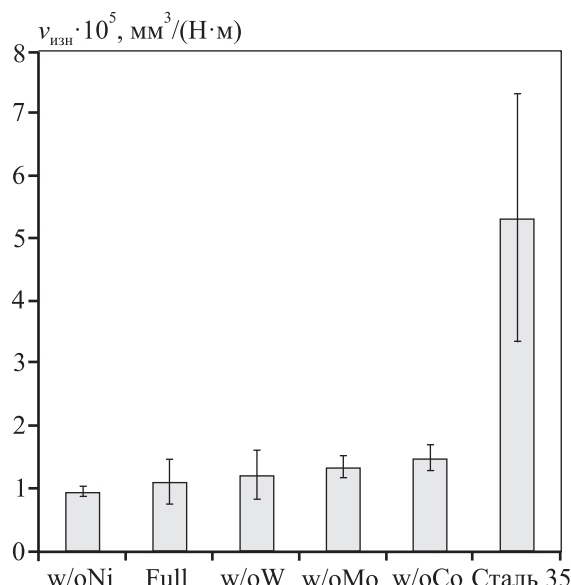


Рис. 9. Скорость износа аморфных покрытий относительно абразивного диска на основе карбида кремния при нагрузке 25 Н

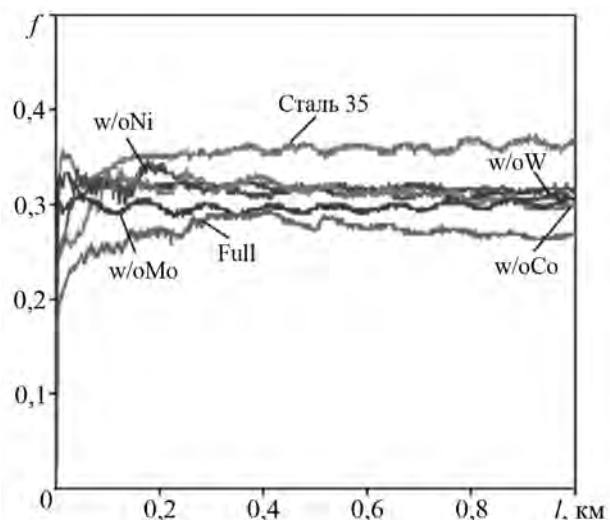


Рис. 8. Кинетика коэффициента трения аморфных покрытий и стали 35 относительно стали Р6М5

образцов (см. рис. 6). Положительное влияние вольфрама на стойкость аморфных покрытий к изнашиванию связано с тем, что он способствует образованию борокарбида $M_{23}(CB)_6$ в ходе кристаллизации аморфной фазы (см. рис. 3).

На рис. 8 приведены кривые коэффициентов трения покрытий относительно стали Р6М5. Покрытия разного состава имели схожие его значения в пределах 0,27–0,31, что ниже, чем у стали 35, на 13–30 %. Самый низкий коэффициент трения был у покрытий полного состава (Full).

В условиях сухого абразивного изнашивания,

относительно контртела на основе карбида кремния, скорость потери массы образцов была на 2 порядка выше, чем при скользящем износе (рис. 9). Скорость износа покрытий была в 3,6–5,6 раза ниже, чем у стали 35. Покрытие без никеля обладало наибольшей износостойкостью, так же как в условиях скользящего износа (рис. 5). Анализ механизма абразивного изнашивания производился на основе расчета коэффициента износа по уравнению Архарда:

$$V_w = k \frac{Pl}{H},$$

где V_w — объем материала, удаляемого изнашиванием, мм³; H — твердость материала, ГПа; k — коэффициент износа; P — нормальная нагрузка, Н; l — путь трения, м.

Вычисленный коэффициент износа аморфных покрытий находился в интервале $k = (1,7 \div 4,3) \cdot 10^{-2}$ (см. табл. 3). Согласно классификации степени абразивного износа по типу контакта [26] значения k укладываются в два диапазона: $(0,5 \div 5) \cdot 10^{-3}$ и $(5 \div 50) \cdot 10^{-3}$, которые соответствуют двух- и трех-кратному абразивному износу соответственно. В последнем случае свободные абразивные частицы захватываются поверхностью контртела и могут свободно перекатываться, вращаясь между двумя трущимися поверхностями, что на порядок снижает скорость удаления материала. В связи с этим абразивный износ изучаемых аморфных по-

крытий соответствовал двухтельному механизму изнашивания (см. табл. 3), при котором материал удаляется очень быстро.

Заключение

Методом электроискровой обработки были получены покрытия с содержанием аморфной фазы от 82 до 99 об.% на стали 35 в среде кристаллических гранул из разных металлов и сплавов. Коэффициент трения покрытий был ниже, чем у стали 35, на 13–30 %, как и скорость износа в режиме сухого скользящего износа при нагрузках 10 и 50 Н — ниже в 1,3–3,3 и 0,9–1,6 раза соответственно. Наибольшую износостойкость при обеих нагрузках показали образцы без молибдена и никеля, а наименьшую — без вольфрама.

Таким образом, выявлено, что вольфрам повышает износостойкость аморфных сплавов на основе железа, тогда как никель ее снижает. Износостойкость в режиме скольжения хорошо коррелировала с твердостью покрытий после отжига.

Литература/References

1. Zhang C., Chu Z., Wei F., Qin W., Yang Y., Dong Y., Huang D., Wang L. Optimizing process and the properties of the sprayed Fe-based metallic glassy coating by plasma spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 319. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.063.
2. Chang J.-C., Lee J.-W., Lou B.-S., Li C.-L., Chu J.P. Effects of tungsten contents on the microstructure, mechanical and anticorrosion properties of Zr–W–Ti thin film metallic glasses. *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 584. P. 253–256. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.01.063.
3. Bekish Y.N., Poznyak S.K., Tsybulskaya L.S., Gaevskaya T.V., Kukareko V.A., Mazanik A.V. Electrodeposited Ni–Co–B alloy coatings: Preparation and properties. *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. P. 620–627. DOI: 10.1149/2.1151410jes.
4. Concustell A., Henao J., Dosta S., Cinca N., Cano I.G., Guilemany J.M. On the formation of metallic glass coatings by means of cold gas spray technology. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 651. P. 764–772. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.270.
5. Zhang H., Hu Y., Hou G., An Y., Liu G. The effect of high-velocity oxy-fuel spraying parameters on microstructure, corrosion and wear resistance of Fe-based metallic glass coatings. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. Vol. 406. P. 37–44. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.041.
6. Lan X., Wu H., Liu Y., Zhang W., Li R., Chen S., Zai X., Hu T. Microstructures and tribological properties of laser clad Ti-based metallic glass composite coatings. *Mater. Charact.* 2016. Vol. 120. P. 82–89. DOI: 10.1016/j.matchar.2016.08.026.
7. Кузнецов И.С. Электроискровые покрытия из аморфного и нанокристаллического сплавов на основе железа. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2016. No. 2. С. 63–70. DOI: 10.17073/1997-308X-2016-2-63-70.
Kuznetsov I.S. Electrospray coatings of amorphous and nanocrystalline iron-based alloys. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 63–70 (In Russ.).
8. Wang X.-R., Wang Z.-Q., Lin T.-S., He P. Mass transfer trends of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings on TC11 substrate via electrospray — computer numerical control deposition. *J. Mater. Process. Technol.* 2017. Vol. 241. P. 93–102. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.09.012.
9. Burkov A.A., Pyachin S.A. Formation of WC–Co coating by a novel technique of electrospray granules deposition. *Mater. Des.* 2015. Vol. 80. P. 109–115. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.008.
10. Бурков А.А. Осаждение покрытий из металлического стекла электроискровой обработкой в среде гранул состава Fe₃₉Ni₈Cr₇W₇Mo₇Co₂C₁₆B₁₄. *Письма о материалах*. 2017. Т. 7. No. 3. С. 254–259. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-3-254-259.
Burkov A.A. Deposition of metallic glass coatings by electrospray processing in the medium of granules of Fe₃₉Ni₈Cr₇W₇Mo₇Co₂C₁₆B₁₄ composition. *Pis'ma o materialakh*. 2017. Vol. 7(3). P. 254–259 (In Russ.).
11. Liu W.-H., Shieu F.-S., Hsiao W.-T. Enhancement of wear and corrosion resistance of iron-based hard coatings deposited by high-velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 249. P. 24–41. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.041.
12. Zhu K., Jiang W., Wu J., Zhang B. Effect of Mo on properties of the industrial Fe–B-alloy-derived Fe-based bulk metallic glasses. *Int. J. Miner., Metall. Mater.* 2017. Vol. 24. P. 926–930. DOI: 10.1007/s12613-017-1479-1.
13. Wang W.-M., Zhang W.X., Gebert A., Mickel C., Schultz L. Microstructure and magnetic properties in Fe₆₁Co_{9-x}Zr₈Mo₅W_xB₁₇ (0 ≤ x ≤ 3) glasses and glass-matrix composites. *Metall. Mater. Trans. A*. 2009. Vol. 40(3). P. 511–521. DOI: 10.1007/s11661-008-9706-z.
14. Liang D.-D., Wei X.-S., Chang C.-T., Li J.-W., Wang X.-M., Shen J. Effect of W addition on the glass forming ability and mechanical properties of Fe-based metallic glass. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 731. P. 1146–1150. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.104.

15. Wiest A., Wang G., Huang L., Roberts S., Demetriou M.D., Liaw P.K., Johnson W.L. Corrosion and corrosion fatigue of Vitreloy glasses containing low fractions of late transition metals. *Scripta Mater.* 2010. Vol. 62. P. 540–543. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.12.025.
16. Liu W.-H., Shieu F.-S., Hsiao W.-T. Enhancement of wear and corrosion resistance of iron-based hard coatings deposited by high-velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 249. P. 24–41. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.041.
17. Ciftci N., Ellendt N., Soares Barreto E., Madler L., Uhlenwinkel V. Increasing the amorphous yield of $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.0596}\text{Nb}_4$ powders by hot gas atomization. *Adv. Powder Technol.* 2018. Vol. 29. P. 380–385. DOI: 10.1016/j.appt.2017.11.025.
18. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I. Electrospark coatings deposited onto an Armco iron substrate with nano- and microstructured WC–Co electrodes: Deposition process, structure, and properties. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 3715–3722. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.01.008.
19. Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д., Непанушев А.А., Рувимов С.С., Мукасян А.С. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu–Ti под действием высокоэнергетической механической обработки. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2017. No. 2. С. 14–21. DOI: 10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.
20. Cheng J., Wang B., Liu Q., Liang X. In-situ synthesis of novel Al–Fe–Si metallic glass coating by arc spraying. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 16. P. 88–95. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.032.
21. Goldschmidt H.J. Interplanar spacings of carbides in steels. *Metallurgia.* 1949. Vol. 40. P. 103–104.
22. Salmaliyan M., Malek Ghaeni F., Ebrahimnia M. Effect of electro spark deposition process parameters on WC–Co coating on H13 steel. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 321. P. 81–89. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.04.
23. Greer A.L., Rutherford K.L., Hutchings I.M. Wear resistance of amorphous alloys and related materials. *Int. Mater. Rev.* 2002. Vol. 47. P. 87–112. DOI: 10.1179/095066001225001067.
24. Vashishtha N., Sapate S.G. Abrasive wear maps for High Velocity Oxy Fuel (HVOF) sprayed WC–12Co and Cr_3C_2 –25NiCr coatings. *Tribology International.* 2017. Vol. 114. P. 290–305. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.04.037.
25. Wang Y., Jiang S.L., Zheng Y.G., Ke W., Sun W.H., Wang J.Q. Effect of molybdenum, manganese and tungsten contents on the corrosion behavior and hardness of iron-based metallic glasses. *Mater. and Corros.* 2014. Vol. 65. P. 733–741. DOI: 10.1002/maco.201206740.
26. Hutchings I.M. Mechanism of wear in powder technology: a review. *Powder Technol.* 1993. Vol. 76. P. 3–13. DOI: 10.1016/0032-5910(93)80035-9.