

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

# МЕТАЛЛЫ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

**2**

МОСКВА • 1989

УДК 621.793.01

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Fe-B-C-51, АМОРФИЗИРОВАННОМ ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ

КОРЖИК В. Н., КУНИЦКИЙ Ю. А., БОРИСОВ Ю. С.,  
СПИВАК А. Ю., НЕМИРОВСКИЙ А. В., КРИКЛЯ А. И.

Газотермическое напыление, представляющее собой ряд методов нанесения покрытий, в настоящее время рассматривается как один из перспективных способов получения металлических сплавов с аморфной и микрокристаллической структурами [1, 2]. В работе [3] показана возможность аморфизации сплава системы Fe-B-C-Si при плазменно-дуговом напылении кристаллического порошка. Плазменные покрытия из сплава  $Fe_{60}B_{15}C_{14}Si_2$ , нанесенные на основы из меди и стали, обладают повышенными прочностью сцепления, износостойкостью, сравнительно высокой пластичностью. Для разработки рекомендаций по применению данных материалов важно знать температурные интервалы структурной устойчивости, закономерности изменения структурно-чувствительных свойств при внешних воздействиях. В настоящей работе исследованы изменения структуры и некоторых физических свойств быстрозакаленных сплавов системы Fe-B-C-Si при нагреве.

Покрытия из сплавов толщиной до 3 мм наносили с помощью серийной установки на массивную медную плиту. Структуру напыленного сплава после изотермических отжигов (0,5 ч) изучали [1, 3] на дифрактометре ДРОН-2,0 в молибденовом и железном  $K_{\alpha}$ -излучениях. Дифференциальный термический анализ (ДТА) выполняли на высокотемпературном дифференциальном калориметре фирмы «Сетарам». Дилатометрические исследования проводили с помощью каткового дилатометра при нагреве со скоростью 0,06 К/с при нагрузке  $8,8 \cdot 10^{-2}$  МПа. Удельное электросопротивление измеряли на модернизированной установке ИМАШ-5С-69 при остаточном давлении  $10^{-3}$  Па. Измерение локальных магнитных параметров проводили на магнитооптическом лазерном гистериографе в открытой магнитной цепи с частотой 50 Гц, в котором использовался меридиональный эффект Керра [4]. Участок поверхности образца, с которого регистрировали сигнал, определялся размерами сфокусированного лазерного луча и составлял 0,2 мм. Регистрирующий сигнал пропорционален составляющей намагниченности  $I_x/I_s$ , параллельной приложенному внешнему магнитному полю  $H_n$ , величина которого менялась от нуля до 16 кА/м. Для исследования образцы покрытий отделяли от основы и тщательно промывали.

Напыленный сплав имеет в основном аморфную структуру, на что указывает характерная для аморфных материалов картина рентгеновской дифракции (фиг. 1). На фоне размытых диффузных максимумов различимы пики кристаллических фаз слабой интенсивности. В направлении от основы к свободной поверхности объемное содержание кристаллических включений несколько увеличивается, а при толщинах покрытий в 2–3 мм фиксируются различия в дифрактограммах противоположных поверхностей [3].

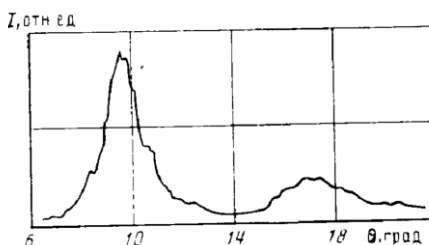
Анализ рентгенограмм быстрозакаленного сплава, снятых в мягком железном  $K_{\alpha}$ -излучении, показывает, что аморфная матрица преимущественно содержит включения твердых растворов на основе  $\alpha$ -Fe, цементита  $Fe_3(B, C)$  с орторомбической ячейкой и следы  $\gamma$ -Fe. По сравнению с цементом, полученным в равновесных условиях, при газотермическом напылении наблюдается изменение периодов решетки:  $b$  увеличивается от 0,508 до 0,514,  $a$  уменьшается от 0,452 до 0,444,  $c$  – от 0,675 до 0,668 нм. Такое изменение периодов решетки свидетельствует о час-

точной замене углерода бором. Расчеты согласно известной методике [5] показывают, что в данном случае бороцементит содержит 3—5 мас.% В.

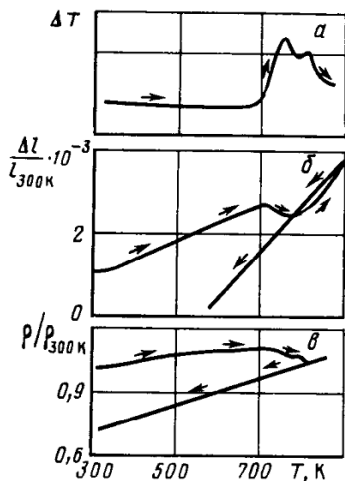
При нагреве сплава со скоростью 0,8 К/с аморфная матрица является стабильной до 670 К. Из фиг. 2, а следует, что кристаллизация происходит в две стадии. Рентгеноструктурные исследования показывают, что первому экзотермическому максимуму соответствует выделение твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe, а второму — образование бороцементита. Анализ калориметрических и рентгенографических данных позволяет заключить, что кристаллы  $\alpha$ -Fe образуются в аморфной матрице, которая впоследствии распадается путем полиморфной кристаллизации. Сравнение этих результатов с данными для аморфных лент системы Fe-B-C-Si, полученных методом спиннингования расплава [6], указывает на близость температур кристаллизации аморфных лент и сплавов, полученных газотермическим напылением. Следовательно, присутствие кристаллических включений в аморфной матрице плазменно-напыленного покрытия не снижает его термической стабильности, а сами включения, вероятно, не являются центрами кристаллизации аморфной фазы.

При нагреве до 400 К образцы плазменно-напыленного сплава  $\text{Fe}_{69}\text{V}_{15}\text{C}_{14}\text{Si}_2$  начинают интенсивно удлиняться и температурная зависимость относительного удлинения  $\Delta l/l_0=f(T)$  носит нелинейный характер (фиг. 2, б), что может быть объяснено протеканием релаксационных процессов. В дальнейшем темп роста относительного удлинения замедляется, и в интервале 400–660 К коэффициент термического расширения (КТР) принимает постоянное значение, равное  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Кристаллизация аморфной матрицы покрытия сопровождается объемными эффектами. Образование бороцементита соответствует только перегибу на кривой  $\Delta l/l_0=f(T)$ , поскольку в интервале 820–870 К, вероятно, конкурируют процессы сокращения сплава и его пластического течения при выбранной растягивающей нагрузке. Известно [7], что для ряда аморфных сплавов на основе железа в температурных интервалах кристаллизации наблюдается проявление сверхпластичности и ползучести. При охлаждении закристаллизованного покрытия от 870 К зависимость  $\Delta l/l_0=f(T)$  имеет линейный характер, а КТР составляет  $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

По сравнению с аморфными лентами аналогичного химического состава, полученными методом закалки расплава на вращающийся диск, плазменно-напыленные сплавы характеризуются более высокими значениями удельного электросопротивления  $\rho$ . Это обусловлено слоистостью их строения и пористостью. Так, для исходных напыленных покрытий  $\rho$  достигает значений  $2,05 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , а в интервале 300–650 К наблюдается немонотонный рост электросопротивления до  $2,23 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Из фиг. 2 следует, что ход температурных зависимостей электросопротивления и относительного удлинения не совпадает, т. е. релаксационные процессы, протекающие в быстрозакаленном покрытии при тепловом воздействии, по-разному влияют на  $\rho$  и  $\Delta l/l_0$ . Вероятно, немонотонный ход кривой  $\Delta l/l_0=f(T)$  в большей степени отражает процессы релаксации остаточных напряжений, возникающих в результате напыления, а зависимость  $\rho/\rho_{300\text{К}}=f(T)$  — структурной релаксации аморфной фазы. Образование твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe

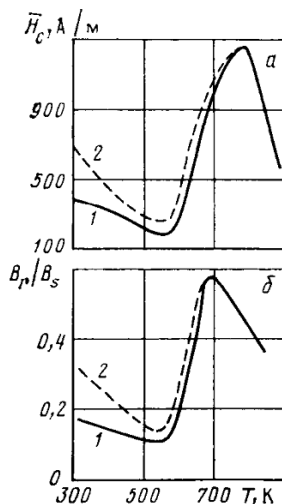


Фиг. 1. Рентгенограмма плазменно-напыленного сплава  $\text{Fe}_{69}\text{V}_{15}\text{C}_{14}\text{Si}_2$ , снятая в молибденовом  $\text{K}\alpha$ -излучении (поверхность, обращенная к основе)



Фиг. 2

Фиг. 2. Кривая ДТА (а), температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  (б) и приведенного удельного электросопротивления  $\rho/\rho_{300\text{K}}$  (в) плазменно-напыленного сплава  $\text{Fe}_{69}\text{B}_{15}\text{C}_{14}\text{Si}_2$ ; скорость нагрева 0,08 К/с



Фиг. 3

Фиг. 3. Зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  (а) и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса  $B_r/B_s$  (б) от температуры изотермического отжига в поверхностных слоях плазменно-напыленного сплава  $\text{Fe}_{69}\text{B}_{15}\text{C}_{14}\text{Si}_2$ : 1 — необработанная поверхность; 2 — поверхность после механической обработки

обуславливает скачок электросопротивления с минимумом  $\rho$ , равным  $2,07 \cdot 10^{-6}$  Ом·м при 770 К. Вторая стадия кристаллизации сопровождается менее ярко выраженным перегибом на зависимости  $\rho/\rho_{300\text{K}} = f(T)$  (фиг. 2 в). При охлаждении закристаллизованного сплава электросопротивление линейно уменьшается, достигая  $1,2 \cdot 10^{-6}$  Ом·м 300 К. Температурный коэффициент электросопротивления сплава в кристаллическом состоянии составляет  $3,2 \cdot 10^{-10}$  Ом·м/К.

При исследовании процессов перемагничивания магнитооптическим методом Керра на поверхности напыленного покрытия наблюдается устойчивая петля гистерезиса, наклоненная к направлению перемагничивающего поля  $H_{\text{п}}$ , которая не меняется при сканировании по образцу в различных направлениях. Известно [4], что аморфные сплавы, полученные в виде лент, характеризуются нестабильностью процессов перемагничивания на обеих поверхностях. Таким образом, сплавы, аморфизированные при плазменно-дуговом напылении, характеризуются большей стабильностью магнитных свойств в поверхностных слоях.

После механического удаления поверхностного слоя 1—10 мкм покрытия значения коэрцитивной силы  $H_c$  возрастают от 330 до 550 А/м. Это связано, по всей видимости, с возникновением микротрещин и увеличением внутренних напряжений в прилегающих слоях в процессе шлифования. Следует отметить, что численные значения  $H_c$  в поверхностных слоях и в объеме аморфного сплава не совпадают [4], хотя имеются общие закономерности их изменений в результате различных воздействий.

Кривые зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  от температуры изотермического отжига имеют немонотонный характер (фиг. 3, а). Они характеризуются наличием минимума в интервале 400—500 К, после чего  $H_c$  возрастает, достигая максимального значения при 780 К, затем снова уменьшается. Характерно, что кривая 1 зависимости  $H_c = f(T)$ , соответствующая необработанной поверхности сплава, проходит несколько ниже, чем кривая 2, соответствующая обработанной поверхности. Пони-

жение  $H_c$  в процессе высокотемпературного отжига сплава связано, вероятно, с протеканием процессов структурной релаксации, в результате которой уменьшаются закалочные напряжения, возникающие при формировании покрытия. Возрастание же  $H_c$  в области 600–700 К обусловлено структурными превращениями, связанными с кристаллизацией сплава.

Идентичность хода кривых 1 и 2 (фиг. 3, а) при  $T > 650$  К свидетельствует о том, что кинетика и механизм кристаллизации сплава на его поверхности в исходном состоянии и после механической обработки практически одинаковы. Уменьшение  $H_c$  в интервале 820–1000 К объяснить структурными изменениями не представляется возможным, поскольку по данным рентгеноструктурного анализа в этом интервале температур отжига фазовых превращений и изменения периодов решеток фаз  $\alpha$ -Fe и  $Fe_3(B, C)$  не зафиксировано. Вероятно, уменьшение  $H_c$  обусловлено увеличением размера зерен этих фаз. Примерно аналогичный вид имеют зависимости  $B_r/B_s$  от температур изотермического отжига (фиг. 3, б).

Таким образом, технология плазменно-дугового напыления вносит ряд особенностей в структуру сплава Fe-B-C-Si, определяющих физические свойства, и закономерности их изменений при различных воздействиях.

**Выводы.** Плазменно-напыленный сплав  $Fe_{69}B_{15}C_{14}Si_2$  имеет в основном аморфную структуру при наличии включений твердых растворов  $\alpha$ -Fe и  $Fe_3(B, C)$ . Присутствие кристаллических фаз не снижает термической стабильности аморфного состояния. Распад аморфной структуры происходит в два этапа — выделение  $\alpha$ -Fe и образование  $Fe_3(B, C)$  путем полиморфной кристаллизации. Кристаллизация сплава сопровождается объемными эффектами, скачками удельного электросопротивления и немонотонным изменением коэрцитивной силы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов Ю. С., Коржик В. Н., Куницкий Ю. А. и др. Структурные превращения в газотермических покрытиях из сплава  $Ni_{60}Nb_{40}$  при вакуумных отжигах // Порошковая металлургия. 1986. № 10. С. 39.
2. Miura H., Isa S., Omuro K / Production and coating of amorphous Fe-Ni based alloy by flame-spray quenching // Proc. 10th Int. thermal spraying conference/ Poster show. 1983. P. 1.
3. Андрейчук В. К., Борисов Ю. С., Коржик В. Н. Влияние добавок бора на структуру и свойства газотермических покрытий из сплава на основе Fe-C-Si // Интенсификация процессов повышения качества и долговечности восстановленных деталей: Сб. науч. ст. Кишинев: Кишинев, сельхоз. ин-т, 1986. С. 69.
4. Куницкий Ю. А., Лысенко М. Г., Немировский А. В. и др. Исследование локальных магнитных свойств и процессов перемагничивания в аморфных сплавах // Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов (Всесоюз. науч. конф.: Тез. докл.) М.: МИСиС, 1984. С. 195.
5. Койфман И. С., Егоршина Т. В., Ласкова Г. В. Рентгенографический анализ боросилицидизированного металла // Металловедение и терм. обраб. металлов. 1969. №2. С. 59.
6. Inal O. T., Scherer A., Reineke F. G., Borden M. I. Characterisation on crystallisation in amorphous 2605 SC alloy // Thin Solid Films. 1984. V. 119. № 4. P. 395.
7. Ищенко А. М., Михайловский В. Б., Харьков Е. И. Изменение объема и структуры аморфных сплавов Fe-B при термообработке // Физика металлов и металловедение. 1987. Т. 63. Вып. 3. С. 543.