

ЛИТЕРАТУРА

1. *Войтович, Р.Ф.* Окисление тугоплавких соединений / Р.Ф. Войтович, Э.А. Пугач. М.: Металлургия, 1978. 112 с.
2. *Самсонов, Г.В.* Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов, И.М. Веницкий. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
3. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений* / под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
4. *Вознесенский, В.А.* Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В.А. Вознесенский. М.: Статистика, 1974. 192 с.

УДК 621.762:669.017

Г.Г. ГОРАНСКИЙ, канд. техн. наук,
Б.А. КАЛЕДИН, канд. техн. наук (БНТУ)

СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНОСИНТЕЗА АМОРФНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Механические и триботехнические свойства износостойких покрытий из сплавов на основе железа могут быть улучшены 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 атритторе [1], в сочетании с их высокоскоростным газопламенным напылением [2].

Целью данной работы было обоснование возможности сохранения порошком метастабильной аморфной составляющей при его температурной обработке. Это оценивается по величине параметров перекристаллизации при отжиге аморфных сплавов указанной системы [1, 2]. Обладая подобной информацией, можно прогнозировать допустимую интенсивность и длительность температурного воздействия на материал в процессе его газопламенного напыления с частичным сохранением аморфной составляющей или ее полной перекристаллизацией [1, 2].

Температурная стабильность аморфных порошковых композиций обусловлена методом их получения, длительностью и режимами предварительной обработки порошков [1-3]. В данной работе рассматриваются два варианта получения аморфного порошка: закалка из расплава и механосинтез с последующим диспергированием в атритторе и без диспергирования.

Механический синтез порошка аморфного сплава Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co и его диспергирование осуществлялись в атритторе с вертикальной осью вращения импеллера при энергонапряженности $I = 1,4$ Вт/г. В качестве определяющего параметра процессов ат-

третичной обработки (АО) была принята величина механической энергии E_D , прошедшей через материал за время τ ($E_D = I\tau$) [1–3].

Механосинтез проводился в течение 12 ч до достижения материалом уровня аморфизации не менее $Co = 85\%$ при прохождении через порошковую шихту энергии деформации $E_D = 52, \dots, 54, 2$ 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 $\Delta E/\Delta t = 4 \cdot 10^5$ К/с.

Идентификация отдельных кристаллических фаз, а также момент их зарождения при отжиге аморфного сплава определялись методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «Дрон-3» в монохроматизированном Co $K\alpha$ -излучении [1–3]. Методика оценки параметров перекристаллизации и степени деформационного воздействия на материал также полностью соответствовала ранее используемым авторами методикам работ [1–3].

Поскольку микротвердость H_μ аморфного сплава после АО, а также кинетика и параметры его последующей перекристаллизации при нагреве (энергия активации процесса E_a , кДж/моль; температура перекристаллизации T_V , К; интенсивность экзотермического эффекта ΔT , К; показатель Джонсона – Мела – Аврами n) являются функцией энергии деформационного воздействия на материал E_D в процессе АО [1–3], с целью выделения определяющих факторов предварительной обработки материала было осуществлено статистическое моделирование процесса механосинтеза аморфной порошковой композиции и ее последующей АО. В качестве контролируемых функциональных параметров оптимизации были приняты вышеперечисленные величины H_μ (Y_1), E_a (Y_2), n (Y_3), ΔT (Y_4), T_V (Y_5), а в качестве управляемых внешних факторов – способ подготовки порошкового материала: закалка при скорости охлаждения $\Delta T/\Delta t = 4 \cdot 10^5$ К/с или механосинтез при $E_D = 52, 8$ кДж/г (X_1), а также энергия деформационного воздействия на материал E_D в процессе АО (X_2).

При проведении эксперимента был выбран план 2×3 , где 2 – два уровня способа обработки (закалка, механосинтез), а 3 – три уровня энергии деформации E_D .

Опыты проводились в случайном порядке, ошибки воспроизводимости опытов составляли $S_1 = 0, 117$ ГПа, $S_2 = 4, 94$ кДж/моль, $S_3 = 0, 0276$, $S_4 = 3$ К и $S_5 = 20$ К. Матрица плана и результаты опытов приведены в табл. 1, где X_1 , X_2 – кодированные уровни факторов: способа приготовления порошка ($X_1 = -1$ – закалка; $X_1 = +1$ – механосинтез) и обработки в атритторе при различных значениях энергии деформации ($X_2 - E_D = 0; 12, 5$ и 25 кДж/г).

План эксперимента 2×3 при статистическом моделировании
механосинтеза аморфного порошка

Номер опыта	X_1	X_2	X_1X_2	X_2^2	$Y_1 = H_\mu$	$Y_2 = E_a$	$Y_3 = n$	$Y_4 = \Delta T$	$Y_5 = T_V$
1	-	-	+	+	10,667	320	2,307	220	756
2	-	0	0	0	12,112	400	2,773	315	802
3	+	-	-	+	11,722	520	3,000	380	818
4	+	-	-	+	10,889	458	2,467	235	498
5	+	0	0	0	12,278	584	2,933	300	834
6	+	+	+	+	12,278	682	3,107	335	850

После статистической обработки результатов эксперимента по методике работы [4] и проверки значимости коэффициентов уравнений были получены адекватные модели:

$$Y_1 = H_\mu, \text{ ГПа} = 12,195 + 0,157X_1 + 0,611X_2 - 0,806X_2^2; \quad (1)$$

$$Y_2 = E_a, \text{ кДж/моль} = 492 + 81X_1 + 0,106X_2 + 6X_1X_2; \quad (2)$$

$$Y_3 = n = 2,853 + 0,081X_1 + 0,333X_2 - 0,133X_2^2; \quad (3)$$

$$Y_4 = \Delta T, \text{ К} = 307,5 - 7,5X_1 + 65X_2 - 15X_1X_2 - 15X_2^2; \quad (4)$$

$$Y_5 = T_V, \text{ К} = 818 + 28,5X_2. \quad (5)$$

Из уравнения (1) видно, что на микротвердость получаемой композиции H_μ наибольшее влияние оказывает $E_D(X_2)$ при ее АО, влияние же способа приготовления порошка (X_1) намного меньше. Максимальное значение $H_\mu = 12,35$ ГПа получено при $X_1 = +1$ и $X_2 = 0$, т.е. при механосинтезе и последующей АО с $E_D = 12,5$ кДж/г.

Если в уравнение (1) подставить $X_1 = +1$, получим уравнение наработки

$$Y_1 = 12,352 + 0,611X_2 - 0,806X_2^2$$

с точкой перегиба $X_{2e} = 0,379$ ($E_D = 17,2$ кДж/г), в которой $Y_1 = 12,47$ ГПа. С учетом же ошибки эксперимента ($S_1 = 0,117$ ГПа) этот результат практически не отличается от $Y_1 = 12,35$ ГПа.

Анализ уравнения (2) также показывает, что на энергию активации процесса перекристаллизации аморфного порошка при нагреве наибольшее влияние оказывает энергия деформации порошка при его предварительной АО $E_D(X_2)$. При ее возрастании идет неуклонный рост E_a . Максимальное значение получено при $X_1 =$

= +1 (механосинтез) и $X_2 = +1$ ($E_D = 25$ кДж/г). В этом случае $E_a = 685$ кДж/моль.

Из уравнений (3) – (5) также видно, что на параметры перекристаллизации $Y_3 = n$, $Y_4 = \Delta T$ и $Y_5 = T_V$ наибольшее влияние оказывает энергия деформации порошка при его предварительной АО E_D (X_2). Более того, на $T_V = Y_5$ первый фактор – способ получения порошка (X_1) – не влияет, как это видно из уравнения (5).

Таким образом, можно сделать вывод, что сплавы, полученные механосинтезом ($X_1 = +1$), обладают более высокой температурной стабильностью.

Определенный интерес представляет выявление тесноты связи между исследуемыми параметрами оптимизации. Для этого рассчитали коэффициенты парной корреляции: $R_{1,2}$, $R_{1,3}$, $R_{1,4}$, $R_{1,5}$, $R_{2,3}$, $R_{2,4}$, $R_{2,5}$, $R_{3,4}$, $R_{3,5}$ и $R_{4,5}$ по формуле

$$R_{ij} = \frac{\sum_1^N \Delta Y_i \Delta Y_j}{\sqrt{\sum_1^N \Delta Y_i^2 - \sum_1^N \Delta Y_j^2}},$$

где ΔY_i , ΔY_j – разности между текущим и средним значениями параметров Y_i и Y_j , т.е. $\Delta Y_i = Y_i - \bar{Y}_i$, а $\Delta Y_j = Y_j - \bar{Y}_j$. В результате получили следующие значения коэффициентов парной корреляции:

$$R_{1,2} = 0,924; \quad R_{1,3} = 0,99;$$

$$R_{1,4} = 0,958; \quad R_{1,5} = 0,905;$$

$$R_{2,3} = 0,947; \quad R_{2,4} = 0,960;$$

$$R_{2,5} = 0,957; \quad R_{3,4} = 0,859;$$

$$R_{3,5} = 0,945; \quad R_{4,5} = 0,931,$$

что выше табличного значения $R_{кр} = 0,8114$ (при $\alpha = 0,05$ и $f = 6 - 2 = 4$). Это позволяет выразить связь между всеми параметрами в виде линейных корреляционных уравнений:

$$Y_2 = E_a = 169,2Y_1 - 1485,6; \tag{6}$$

$$Y_3 = n = 0,44Y_1 - 2,39; \tag{7}$$

$$Y_4 = \Delta T = 81,94Y_1 - 661,25; \tag{8}$$

$$Y_5 = T_V = 1,628 + 0,0023Y_2; \tag{9}$$

$$Y_4 = \Delta T = 75,71 + 0,45Y_2; \quad (10)$$

$$Y_5 = T_V = 690,61 + 0,249Y_2; \quad (11)$$

$$Y_4 = \Delta T = 165Y_3 - 158,8; \quad (12)$$

$$Y_5 = T_V = 538,7 + 98Y_3; \quad (13)$$

$$Y_5 = T_V = 660,365 + 0,502Y_4. \quad (14)$$

Уравнения (6) – (14) позволяют по одному из параметров рассчитать все остальные. Значения рассчитанных коэффициентов корреляции сведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов корреляции

Параметр	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
H_μ		0,924	0,99	0,958	0,905
E_a	0,924		0,947	0,961	0,957
n	0,99	0,947		0,859	0,945
ΔT	0,958	0,961	0,859		0,931
T_V	0,905	0,957	0,945	0,931	

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что деформационное воздействие на аморфный материал при его АО снижает содержание присутствующих в виде примесей кристаллических фаз, нарушает ближний порядок расположения атомов, существенно уменьшает коэффициенты диффузии элементов, сокращает число зародышей новых фаз и скорость их роста, тормозя процесс перекристаллизации и вызывая переход от нестабильной структуры к метастабильной.

Для исследования кинетики перекристаллизации аморфного сплава Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co был также проведен эксперимент по плану 3x3, где 3 – три уровня времени отжига, с (0, 750 и 1500) и три уровня предварительной подготовки порошковой композиции (закалка со скоростью $\Delta T/\Delta t = 4 \cdot 10^5$ К/с без АО, отжиг при $T_V = 755$ К; закалка со скоростью $\Delta T/\Delta t = 4 \cdot 10^5$ К/с + 6 ч АО при $E_D = 26,7$ кДж/г, отжиг при $T_V = 818$ К; 12 ч механосинтез при $E_D = 52,8$ кДж/г + АО при $E_D = 26,4$ кДж/г, отжиг при $T_V = 852$ К).

В качестве параметра оптимизации (Y_6) выбрали содержание аморфной фазы S_A , %. Ошибка воспроизводимости опытов $S_6 = 1,3\%$ (1,7% от среднего значения $Y_6 = 75\%$). Матрица плана и результаты опытов приведены в табл. 3.

Матрица плана и результаты исследования кинетики перекристаллизации

Номер опыта	X_1	X_2	X_1X_2	X_1^2	X_2^2	$Y_6, \%$
1	-	-	+	+	+	82,7
2	-	0	0	+	0	96,7
3	-	+	-	+	+	100,0
4	0	-	0	0	+	60,0
5	0	0	0	0	0	90,0
6	0	+	0	0	+	94,7
7	+	-	-	+	+	20
8	+	0	0	+	0	56,7
9	+	+	+	+	+	73,3

После обработки результатов получена адекватная модель в виде полинома второго порядка:

$$Y_6 = C_A, \% = 87,8 - 21,6X_1 + 17,6X_2 + 9X_1X_2 - 10X_1^2 - 9,4X_2^2. \quad (15)$$

Из уравнения (15) видно, что наибольшее влияние на содержание аморфной фазы оказывает время отжига (X_1). Максимальное же содержание этой фазы ($Y_6=100\%$) получается при $X_1 = -1$ и $X_2 = +1$, т.е. в отсутствии отжига ($\tau = 0$) при следующем оптимальном режиме получения порошка: 12 ч механосинтез в атритторе при $E_D = 52,8$ кДж/г + 6 ч АО при $E_D = 26,4$ кДж/г. В этом случае сплав Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co полностью аморфизирован, обладает высокой температурной стабильностью: энергия активации перекристаллизации $E_a = 680,7$ кДж/моль, показатель $n = 3,12$. Именно этот режим аморфизации порошковой композиции был принят в качестве базового при подготовке материала для последующего его газотермического напыления на рабочие поверхности роликов для прокатки катанки круга 5,5 (металлокорд) в сортопрокатном цехе РУП «БМЗ». Для стана 150 изготовлена опытно-промышленная партия роликов 12 типоразмеров в количестве 5500 штук. Опытные прокатные ролики изготовлены из стали 30 с покрытиями толщиной 0,5...0,6 мм рабочих поверхностей вышеуказанным сплавом. В структуре покрытий сохраняется до 35 об.% метастабильной аморфной составляющей.

Натурные испытания роликов свидетельствуют: материалы покрытий за счет аморфной составляющей в структуре, метастабильной при напылении и в условиях эксплуатации, имеют более высокие механические и триботехнические свойства, чем традиционно применяемые на РУП «БМЗ» для изготовления прокатных роликов термообработанные высоколегированные стали [3]. Это

обеспечивает увеличение стойкости опытных деталей по сравнению с базовым вариантом до 7,5 раза (с 200 до 1500 т проката). Использование покрытий с аморфной составляющей на рабочих поверхностях роликов не снижает качества поверхности проката. Стоимость опытных деталей ниже по сравнению с базовым вариантом в 1,16 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горанский, Г.Г. О повышении при механоактивации температурной стабильности аморфных сплавов на основе железа / Г.Г. Горанский // *Металлургия*. 2002. № 26. С. 119–124.
2. Горанский, Г.Г. О кинетике и параметрах перекристаллизации метастабильных аморфных сплавов на основе железа / Г.Г. Горанский // *Металлургия*, 2003. № 27. С. 89–93.
3. Горанский, Г.Г. Особенности механосинтеза аморфных порошков на основе Fe для газотермического напыления покрытий / Г.Г. Горанский, Е.Д. Манойло // *Вестник ПГУ*. 2003. № 4. Т. 2. С. 47–52.
4. Вознесенский, В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В.А. Вознесенский. М.: Финансы и статистика, 1981. 264 с.