

## О КИНЕТИКЕ И ПАРАМЕТРАХ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АМОΡФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Повышение температурной стабильности аморфных сплавов на основе Fe может расширить область их применения в качестве материалов износостойких покрытий, наносимых газотермическими методами на рабочие поверхности узлов прокатного оборудования.

Целью данной работы является доказательство возможности решения указанной проблемы механосинтезом и механоактивацией порошков системы Fe – Ni – Cr – B – Si – Mo – Co при их атриторной обработке (АО).

В развитие результатов работы [1] определено количество аморфной и кристаллических фаз (а также проведена их идентификация) при частичной перекристаллизации в процессе отжига аморфных сплавов, полученных: 1) закалкой из расплава с последующей механоактивацией при АО; 2) механохимическим синтезом в атриторе.

Методика и режимы закалки подробно описаны в [2], методика АО и выбор в качестве определяющего параметра процесса уровня аккумуляции материалом энергии деформационного воздействия ( $E_d$ ) обоснованы в [3].

Идентификация отдельных кристаллических фаз, а также момента их зарождения при отжиге аморфного сплава осуществлялась методом рентгенофазового анализа. О нахождении сплава в рентгеноаморфном состоянии судили по слиянию максимумов дифракционных линий в диапазоне углов  $2\theta = 15...60^\circ$  в сплошной непрерывный спектр – «гало». Зарождение и последующий рост при перекристаллизации отдельных кристаллических фаз сопровождался появлением их «гало» и ростом соответствующих пиков – максимумов дифракционных линий. Их принадлежность конкретной фазе определялась путем сопоставления с таблицами ASTM. Содержание конкретной фазы рассчитывалось как отношение площадей всех соответствующих ей пиков к суммарной площади всех проявившихся пиков и «гало». В табл. 1 приведены параметры дифракционных максимумов, выявленных в процессе рентгенофазового анализа отжигаемых аморфных сплавов, а также представлены виды идентифицированных фаз.

Кристаллические фазы и параметры дифракционных максимумов

Вид кристаллической фазы	$d, \text{Å}$	$2\theta, \text{град}$	$I/I_0$	$hkl$
Твердые растворы на основе $\alpha$ - и $\gamma$ -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 ( $\sigma$ -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 ( $\gamma$ -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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> B	3,53	25,1	6	110
	2,50	35,7	18	200
	1,97	45,7	100	211
Ni <sub>2</sub> B	2,49	35,9	24	200
	1,97	45,8	100	211

Как и в работе [1], методом дифференциально-термического анализа с применением уравнения Киссингера определены параметры перекристаллизации сплавов (температура начала процесса  $T_v$ , интенсивность экзотермического эффекта  $\Delta T$ , энергия активации  $E_a$ , показатель Джонсона — Мелла — Авраими)  $n$  в зависимости от аккумулируемой материалом при АО энергии деформационного воздействия. Результаты для сплавов системы Fe-Ni-Cr-B-Si-Mo-Co, полученных закалкой с АО и синтезом при АО, представлены в табл. 2.

Увеличение температурной стабильности сплавов (рост  $T_v$ ,  $E_a$ ,  $n$ ) по мере аккумуляции энергии деформации при АО имеет место для всех сплавов независимо от методики изготовления аморфного материала. Тем не менее, начиная с момента изготовления (достижения степени исходной аморфизации порядка 85%) сплавы, полученные механосинтезом, обладали более высокой температурной стабильностью.

Деформационное воздействие на аморфный материал при АО вызывает переход от нестабильной структуры к метастабильной, разрушение части закалочных зародышей, нарушение ближнего порядка расположения атомов, существенное снижение коэффициентов диффузии элементов.

Таблица 2

Параметры перекристаллизации аморфных сплавов системы Fe – Ni – Cr – В – Si – Mo – Co

Метод получения	Время АО, ч	$E_d$ АО, кДж/г	$C_p$ , %	$T_p$ , К	$\Delta T$ , град	$E_d$ , кДж/моль	$n$
Закалка, $\Delta T/\Delta\tau = 4,0 \cdot 10^5 \text{K/c}$	0	—	82	755	220	322,4	2,31
	1	4,44	82	764	245	392,8	2,60
	1,5	7,83	86	776	285	418,6	2,66
	2	11,36	88	798	310	434,6	2,73
	4	21,68	96	818	370	520,7	2,96
	6	26,72	98	818	385	520,7	3,02
Синтез при АО, $\tau = 12 \text{ ч}$ , $E_d = 52,8 \text{ кДж/г}$	0	—	85	798	234	456,8	2,44
	1	4,42	85	816	248	489,3	2,71
	1,5	7,65	90	824	276	554,4	2,86
	2	11,02	96	834	297	622,7	2,91
	4	21,54	100	846	326	678,3	3,05
	6	26,42	100	852	342	680,7	3,12

Эти факторы, снижая число зародышей новых фаз и скорость их роста, тормозят процесс кристаллизации.

Характер изменения параметров кристаллизации для сплавов после закалки с АО (сплав I) и сплавов после механосинтеза при АО (сплав II) аналогичен, однако абсолютный их прирост к моменту завершения АО более выражен для сплава II. Это обеспечивает ему большую температурную стабильность. Различия нельзя объяснить исключительно степенью аморфизации материала. Надо учесть особенности формирования центров кристаллизации и их роста. Кристаллизация аморфного материала идет в центрах, которыми являются присутствующие в аморфной матрице кластеры различных размеров, формирующиеся либо при высокоскоростной закалке, либо при механосинтезе. По своему химическому и топологическому ближнему порядку они отличны от кристаллизующихся метастабильных фаз, поэтому кристаллизация должна быть гетерогенной, а роль диффузии атомов достаточно велика.

Значение  $n$  растет от  $\sim 2$  и стабилизируется на уровне  $\sim 3$ . Это свидетельствует об образовании кристаллической фазы за счет роста первичных зародышей, радиус которых увеличивается с постоянной скоростью [1]. Частота же образования новых зародышей минимальна и не оказывает влияния на кинетику процесса. Значения  $n$ , близкие к 3, соответствуют эвтектической кристаллизации. Если они меньше — это означает выраженную направленность роста кристаллов. Переменные значения  $n$  свидетельствуют о наложении различных механизмов кристаллизации в зависимости от количества аккумулируемой сплавом энергии  $E_d$ . Возрастание  $n$  от 2 до 3 означает при гетерогенном механизме процесса переход от преимущественно поверхностных зародышей к преимущественно объемным.

Кинетика образования кристаллических фаз при отжиге аморфных сплавов системы Fe–Ni–Cr–В–Si–Mo–Co представлена в табл. 3. Приведенные в таблице результаты позволяют строить в координатах температура – время диаграммы кристаллизации сплавов, наглядно указывая области появления тех или иных фаз. Наложение на диаграмму кристаллизации

Кинетика изменения состава фаз при изотермическом отжиге сплава Fe – Ni – Cr – B – Si – Mo – Co после его закалки и АО

Условия изготовления и время АО; параметры кристаллизации	Время отжига, с	Фазовый состав, %							
		Аморфная фаза	Твердые растворы на основе $\alpha$ - и $\gamma$ -Fe-Ni	Fe-Cr ( $\sigma$ -фаза)	Fe-Cr-Mo ( $\gamma$ -фаза)	Fe <sub>2</sub> B	FeSi	Co <sub>2</sub> B	Ni <sub>2</sub> B
Закалка $\Delta T/\Delta \tau = 4,0 \cdot 10^3 \text{ K/c}$ , $\tau_a = 0$ ; $T_v = 755 \text{ K}$ , $E_a = 322,4 \text{ кДж/моль}$ , $n = 2,31$	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 $\Delta T/\Delta \tau = 4,0 \cdot 10^3 \text{ K/c}$ , $\tau_a = 6 \text{ ч}$ ; $T_v = 818 \text{ K}$ , $E_a = 520,7 \text{ кДж/моль}$ , $n = 3,02$	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, $\tau_a = 18 \text{ ч}$ ; $T_v = 852 \text{ K}$ , $E_a = 680,7 \text{ кДж/моль}$ , $n = 3,12$	0	100	—	—	—	—	—	—	—
	300	98	2	—	—	—	—	—	—
	600	96	4	—	—	—	—	—	—
	900	92	8	—	—	—	—	—	—
	1200	88	10	2	—	—	—	—	—
	1500	74	19	5	2	—	—	—	—
	1800	52	32	9	4	2	—	—	1

графика термического цикла, характерного для конкретной технологической операции, позволяет оценить возможность сохранения сплавом при этой операции аморфного состояния или определить состав и количество образующихся кристаллических фаз.

Термическая стабильность аморфных сплавов определяется количеством присутствующей в них в форме первичной 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, снижением свободного объема системы, повышением степени равномерности распределения легирующих компонентов.

Полученный методом механосинтеза с последующей активирующей обработкой в атриторе порошковый материал с метастабильной аморфной структурой явился основой композиционных покрытий, нанесенных методом высокоскоростного газопламенного напыления на рабочие поверхности роликов для прокатки катанки диаметром 5,5 мм (металлокорд) в сортопрокатном цехе РУП БМЗ. Для стана 150 изготовлена опытно-промышленная партия роликов семи типоразмеров в количестве 2120 штук. Опытные прокатные ролики изготовлены из стали 30 с покрытиями рабочих поверхностей вышеуказанным сплавом с метастабильной аморфной структурой толщиной 0,5...0,6 мм.

Натурные испытания прокатных роликов свидетельствуют о том, что 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. 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 металлокорда.

Стоимость опытных деталей ниже по сравнению с базовым вариантом в 1,16 раза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горанский Г.Г. Особенности кристаллизации аморфных материалов на основе железа после атриторного диспергирования // Мат-лы междунар. науч.-техн. конф. «Потенциал науки – развитию промышленности». Мн.: БГПА, 2002. Т. 1. С. 69 – 74.
2. Верещагин М.Н., Горанский Г.Г., Голубцова Е.С. Взаимосвязь структуры и механических свойств аморфных сплавов на железной основе // Расплавы. 1999. № 4. С. 40 – 51.
3. Горанский Г.Г. О повышении при механоактивации температурной стабильности аморфных сплавов на основе железа // Металлургия, 2002. № 26. С. 119 – 124.