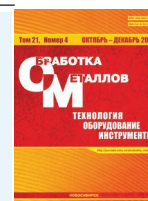




Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)


Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Получение аморфных покрытий электроискровой обработкой стали 35 в смеси железных гранул с CrMoWCBSi порошком

Александр Бурков *

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия

 <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>,  burkovalex@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.762; 537.523.4

История статьи:

Поступила: 22 августа 2019
 Рецензирование: 17 сентября 2019
 Принята к печати: 15 ноября 2019
 Доступно онлайн: 15 декабря 2019

Ключевые слова:

Покрyтия
 Аморфные сплавы
 Металлические стекла
 Электроискровое легирование
 в гранулах
 Износостойкость
 Жаростойкость

АННОТАЦИЯ

Введение. Металлические стекла вызывают интерес исследователей как материалы, которые могут быть использованы в качестве защитных покрытий для металлов и сплавов. Исследование новых способов формирования покрытий из металлических стекол является актуальной задачей. **Цель работы:** изучение условий формирования и свойств покрытий из металлических стекол, полученных методом электроискровой обработки стали 35 в смеси железных гранул и многокомпонентной порошковой шихты, состоящей из хрома, вольфрама, молибдена, кремния, бора и углерода. **Методика исследований.** Порошковая шихта имела средний размер частиц 0,3 мкм. Объемная доля порошковой шихты в смеси гранул варьировалась от 2,5 до 9,3 об. %. Покрытия наносились при энергии импульсов 0,33 Дж с частотой 1 кГц в течение 8 мин в среде аргона. Состав и структуру покрытий изучали методами рентгеновского дифракционного анализа, растровой микроскопии и энергодисперсионного анализа. **Результаты и обсуждение.** Средняя толщина покрытий находилась в узком диапазоне 41...43 мкм. Доля аморфной фазы в покрытиях составила от 78 до 95 об. %. Распределение элементов по сечению покрытий было однородным. С ростом содержания порошка в смеси гранул концентрация железа в покрытиях снижалась с 60 до 41 ат. %. При этом соотношение остальных элементов в составе покрытий соответствовало составу многокомпонентного порошка, что говорит о равномерном участии частиц порошков разного сорта в формировании наносимого слоя. Скорость изнашивания образцов с покрытиями в режиме сухого скольжения находилась в диапазоне $0,7...5,9 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм, что в 2,5...6,5 раз меньше, чем у стали 35 без покрытия. Циклическая жаростойкость образцов с покрытиями при температуре 700 °С за 100 часов испытаний была в 15...30 раз выше, чем у стали 35, что объясняется, прежде всего, наличием хрома и кремния в покрытиях.

Для цитирования: Бурков А.А. Получение аморфных покрытий электроискровой обработкой стали 35 в смеси железных гранул с CrMoWCBSi порошком // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2019. – Т. 21, № 4. – С. 19–30. – DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.4-19-30.

Введение

В последнее время металлическими стеклами называют многокомпонентные аморфные металлические сплавы, различие в атомном радиусе элементов которых составляет не менее 12 % [1, 2]. Причем содержание неметаллических элементов (P, Si, C, B) в их составе обычно составляет около 30 ат. %. Все это обеспечивает высокую стеклообразующую способность дан-

ных систем и не требует экстремально высоких скоростей охлаждения материала для фиксации аморфной структуры из расплава по сравнению с чистыми металлами. Металлические стекла (МС) привлекают больше внимания исследователей из-за уникального сочетания высокой твердости, износостойкости, высокой коррозионной устойчивости, хорошей биосовместимости и нецитотоксичности [3–8]. Наиболее популярными методами нанесения покрытий из МС являются магнетронное напыление, термическое распыление, газопламенное напыление, лазерная наплавка и электроискровое легирование (ЭИЛ) [9–14]. Технология ЭИЛ является наиболее простой и эффективной для осаждения металлических

*Адрес для переписки

Бурков Александр Анатольевич, к.ф.-м.н., с.н.с.
 Институт материаловедения
 Хабаровского научного центра ДВО РАН,
 ул. Тихоокеанская, 153
 680042, г. Хабаровск, Россия
 Тел.: +79141618954, e-mail: burkovalex@mail.ru

материалов, позволяет формировать покрытие, металлургически связанное с подложкой. Главные недостатки ЭИЛ, сдерживающие его повсеместное использование, – это сложность автоматизации процесса нанесения покрытий, особенно на подложки с криволинейной поверхностью, и низкая производительность вследствие точечного воздействия разряда ($\sim 1 \text{ мм}^2$). Для устранения этих недостатков была предложена и успешно реализована методика осаждения покрытий путем электроискровой обработки в среде гранул из осаждаемого материала, выполняющих функцию рабочего электрода (анода) [15]. Эта методика позволяет в автоматическом режиме осаждать покрытия на подложки с криволинейной поверхностью, при этом покрытие формируется одновременно по всей поверхности подложки, контактирующей с гранулами.

Традиционно для получения аморфных покрытий методами газопламенного напыления, лазерной наплавки и ЭИЛ применяются готовые аморфные порошки. Ранее нами была показана возможность одностадийного формирования покрытий из металлических стекол методом электроискровой обработки в смеси кристаллических гранул, состоящих из чистых металлов и сплавов металлов с неметаллами [16]. В соответствии с этой концепцией гранулы под действием многократных электрических разрядов обмениваются материалом между собой и подложкой, что позволяет формировать на поверхности последней многокомпонентный состав, не успевающий кристаллизоваться вследствие высоких скоростей охлаждения материала после прекращения разряда. Среди недостатков данного подхода можно выделить трудности приготовления гранул из сплавов с высокой долей неметаллических элементов (B, C, Si), их низкую прочность и, как следствие, неравномерность электрической и механической эрозии таких сплавов при осаждении и слабо контролируемый состав аморфных покрытий. Для преодоления этих недостатков впервые предлагается методика электроискрового осаждения порошковых материалов в среде железных гранул для получения аморфных покрытий. Ее суть заключается в использовании порошковой шихты из металлов (W, Mo, Cr) и неметаллов (Si, C, SiB_4) в вычисленных на основании литературных данных соотношениях [17–19], которая засыпается в реактор электро-

искровой установки вместе с гранулами из железа. При прохождении разрядов между железными гранулами и стальной подложкой будет происходить внедрение порошка в поверхность подложки, конвективное и диффузионное перемешивание элементов и фиксация аморфной структуры из многокомпонентного расплава с высокой стеклообразующей способностью. При этом источником железа будут выступать железные гранулы и стальная подложка. Поэтому цель настоящей работы – изучение условий формирования и свойств покрытий из МС на стали 35, полученных одностадийной электроискровой обработкой в среде железных гранул с добавлением разного количества порошковой смеси.

Материалы и методы исследования

В качестве осаждаемого материала использовалась порошковая шихта (табл. 1) и гранулы из стали Ст3. Исходные порошки хрома, молибдена, вольфрама, графита, кремния и тетраборида кремния имели чистоту не менее 99,5 вес. %. Порошковая шихта приготавливалась их измельчением в шаровой мельнице РМ 400 в течение четырех часов в аргоне при скорости вращения 250 об/мин. По данным сорбтометра Sorbi-M, шихта имела средний размер частиц 0,3 мкм. Объемная доля порошка в смеси гранул варьировалась от 2,5 до 9,3 об. % (табл. 2). Схема установки для осаждения покрытий в среде гранул показана на рис. 1.

Гранулы изготавливались путем нарезания проволоки из стали Ст3 диаметром $4 \pm 0,5$ мм на цилиндры длиной 4 ± 1 мм. Были приготовлены

Таблица 1

Table 1

Состав порошковой шихты
The powder mixture composition

Порошок Powder	Вес. % wt. %	Элемент Element	Ат. % at. %
Cr	21,73	Cr	19,99
Mo	20,09	Mo	10,01
W	38,53	W	10,02
C	6,04	C	24,06
SiB_4	7,68	B	20,63
Si	5,93	Si	15,29

Обозначение образцов, содержание карбида хрома в смеси гранул и характеристики покрытий
Designation of samples, the in the mixture of granules and characteristics of the coatings

Обозначение образцов / Designation of samples	Концентрация порошка, об. % / Powder content, Vol. %	Шероховатость покрытий (R_a), мкм / Roughness of coatings (R_a), μm	Толщина покрытий, мкм / Thickness of coatings, μm	Объем аморфной фазы, об. % Amorphous phase volume, %
MG 2,5	2,5	$7,9 \pm 1,0$	43 ± 12	78,0
MG 4,9	4,9	$6,9 \pm 2,6$	$42,2 \pm 13$	85,6
MG 7,1	7,1	$8,7 \pm 1,1$	43 ± 15	91,0
MG 9,3	9,3	$7,9 \pm 2,7$	41 ± 10	94,8

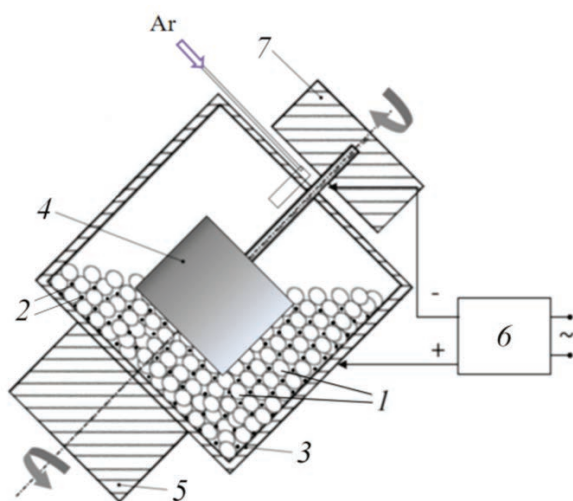


Рис. 1. Схема осаждения электроискровых покрытий в смеси гранул

Fig. 1. Scheme of deposition of electrospark coatings in a mixture of granules

четыре смеси из гранул стали Ст3 и порошковой шихты в различных соотношениях (табл. 2). Гранулы 1 и порошок 2 засыпались в контейнер 3 из стали 35 высотой 45 мм и диаметром 45 мм. Подложка (катод) 4 из стали 35 в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм, размещалась в центре контейнера. Контейнер устанавливался под углом 35° и подсоединялся к двигателю 5. Частота вращения контейнера с гранулами составляла $60 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Катод закреплялся на стальной стержень, подключенный к отрицательному выводу генератора импульсов 6, и подсоединялся к двигателю 7, вращающему образец в противоположную относительно контейнера сторону с частотой $60 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Положительный вывод генератора подсоединялся к контейнеру, и гра-

нулы выступали в качестве анода. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А при напряжении 30 В, длительностью 100 мкс с частотой 1 кГц. В рабочий объем контейнера подавался защитный газ – аргон со скоростью $10 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ для предотвращения окисления и азотирования поверхности образцов.

Фазовый состав и структура покрытий исследовались с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении и растворяющего электронного микроскопа (СЭМ) Sigma 300 VP, оснащенного микроанализатором INCA Energy.

Износостойкость покрытий исследовалась по стандарту ASTM G99 при сухом трении скольжения с применением контртела в виде диска из быстрорежущей стали Р6М5 на скорости $0,47 \text{ мс}^{-1}$ при нагрузках 25 и 70 Н. Износ образцов измеряли гравиметрическим способом с точностью 0,1 мг и рассчитывали интенсивность изнашивания по формуле $W = \Delta m / (\rho Pl)$, где Δm – потеря массы образца при истирании; ρ – плотность покрытия, которая принималась равной плотности стали 35; P – нагрузка и l – длина пути трения. Коэффициент трения был измерен в процессе испытания на износ с использованием бесконтактного динамического датчика момента вращения $M 40 \dots 50 \text{ Н} \cdot \text{м}$. Испытания на жаростойкость проводили в печи при температуре 700°C на воздухе. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение ~ 6 ч, затем удаляли и охлаждали в эксикаторе до комнатной

температуры. Во время испытания образцы помещались в корундовый тигель для учета массы отслоившихся оксидов. Общее время тестирования составляло 100 часов. Изменение массы всех образцов измеряли с использованием лабораторных весов чувствительностью 0,1 мг.

Результаты и обсуждение

При осаждении покрытий в смеси стальных гранул и порошка наблюдалось увеличение массы подложек в результате отложения материала из гранул и порошка на катод (рис. 2). Прирост массы подложек был близким для всех образцов. С увеличением времени обработки он замедлялся. Замедление прироста массы катода при ЭИЛ является базовой закономерностью [20]. Оно вызвано наступлением так называемого «порога хрупкого разрушения легированного слоя» вследствие накопления дефектов в структуре покрытия. Поэтому оптимальное время осаждения МГ покрытий составило 8 мин. Наибольший прирост массы наблюдался для образца с наибольшей концентрацией порошка в смеси гранул, однако однозначной корреляции между концентрацией порошка и приростом массы катодов не наблюдалось. Шероховатость

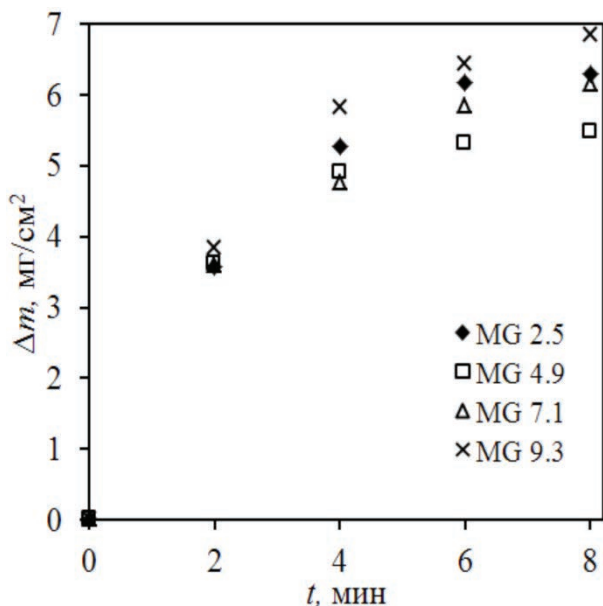


Рис. 2. Кинетика прироста массы подложек в процессе электроискровой обработки в смеси железных гранул с порошком

Fig. 2. Kinetics of the cathode weight gain of at the electrospark processing in a mixture of iron granules with powder

покрытий (Ra) находилась в пределах 7...9 мкм (табл. 2), что соответствует традиционным ЭИЛ-покрытиям для данной энергии импульсов [21]. Толщина покрытий была близкой к 41...43 мкм (табл. 2), поскольку она определяется не столько количеством перенесенного на катод материала, сколько энергией разряда, формирующего ванну расплава на поверхности катода.

Результаты анализа рентгеновских дифрактограмм порошковой смеси и осажденных покрытий показаны на рис. 3. В спектре порошка наблюдались рефлексы молибдена, вольфрама, хрома, кремния и графита. На рентгеновских дифрактограммах всех покрытий видно характерное гало в области углов $2\theta = 40...50^\circ$, что означает преобладание аморфной фазы в составе покрытий. В спектрах покрытий наблюдались острые брэгговские рефлексы с низкой интенсивностью, соответствующие α Fe из подложки и W. Долю аморфной фазы, по данным рентгеноструктурного анализа, принято описывать как отношение суммы площадей гало к сумме площадей гало и острых брэгговских рефлексов [10, 22]:

$$V_{\text{amor}} = \frac{\Sigma A_{\text{amor}}}{\Sigma A_{\text{amor}} + \Sigma A_{\text{cryst}}},$$

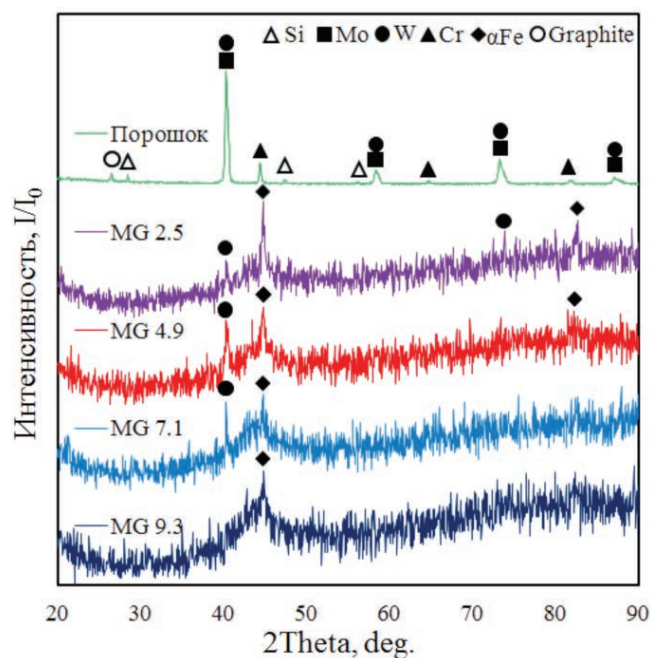
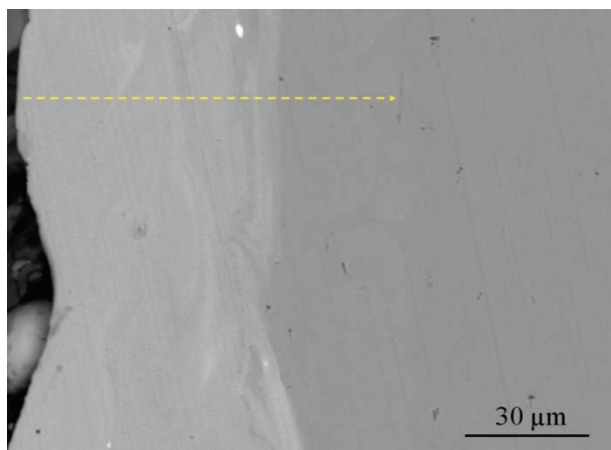
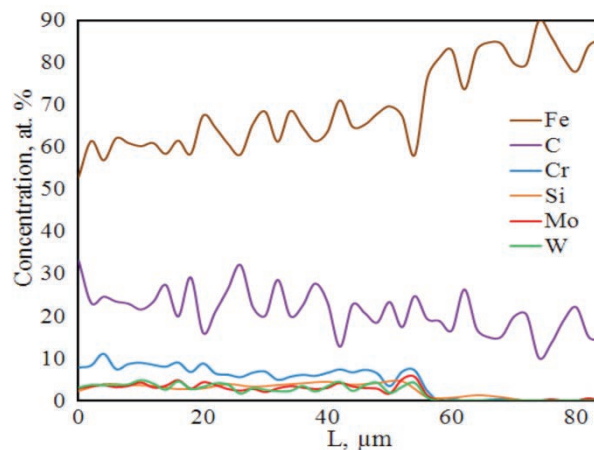


Рис. 3. Результаты рентгеноструктурного анализа порошковой шихты и осажденных покрытий

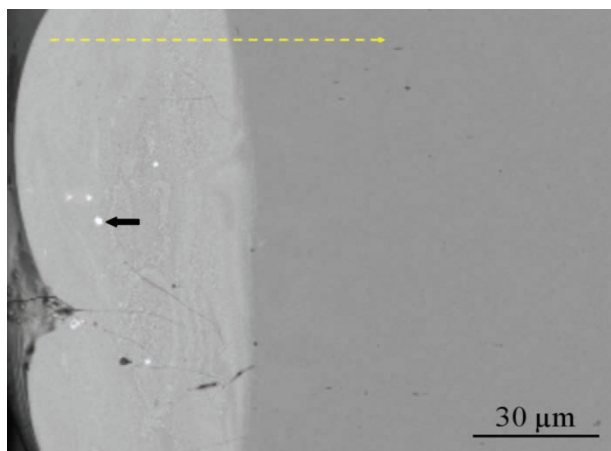
Fig. 3. The X-ray analysis of powder mixture and deposited coatings



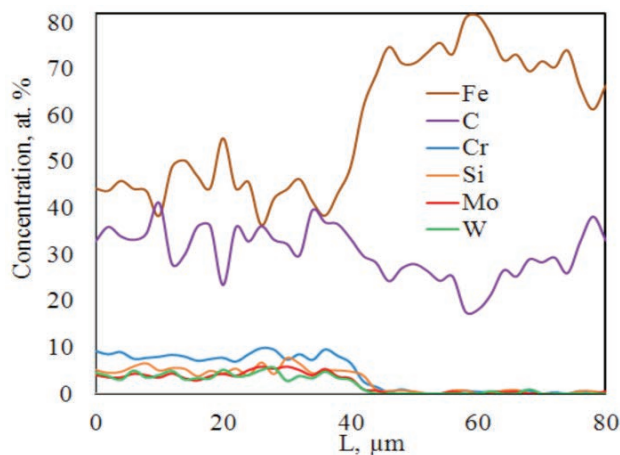
a



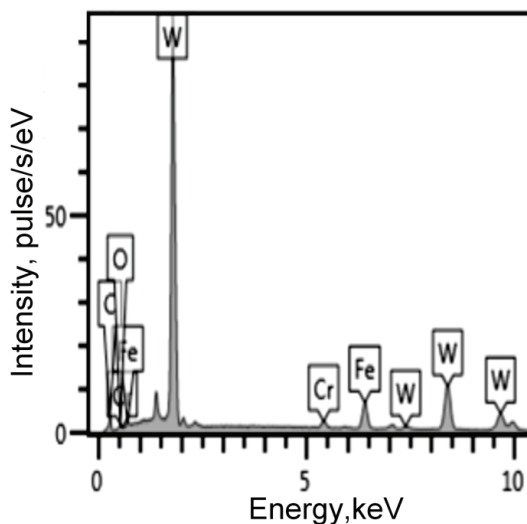
b



b



z



d

Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий MG 2,5 (а), MG 9,3 (б) и распределение элементов по толщине соответствующих покрытий (б, з); желтая пунктирная линия обозначает место сканирования; на рисунке (д) показан МРС-спектр к рисунку (б), где черной стрелочкой указан участок съемки
 Fig. 4. SEM images of cross section of the coatings MG 2,5 (a), MG 9,3 (b) and the distribution of elements in thickness of the respective coatings (b, z); the yellow dashed line indicates the location of the scan; figure (d) shows the EDS spectrum for figure (b), where the black arrow indicates the area of the survey

где $V_{\text{амор}}$ – это объемная доля аморфной фазы; A_{cryst} и $A_{\text{амор}}$ – это площади кристаллических пиков и аморфных гало соответственно. Из расчета следует, что с ростом объемной доли порошка в смеси гранул (см. табл. 2) возрастала доля аморфной фазы в покрытиях от 78 до 95 об. %.

Растровые изображения поперечного сечения покрытий MG 2,5 и MG 9,3 в режиме фазового контраста показаны на рис. 4 а, в. Из них следует, что в структуре покрытий имеются поперечные трещины, возникшие в результате многократных циклов нагрева/охлаждения материала. МРС-сканирование поперечного сечения покрытий показало, что их состав был однороден по толщине (рис. 4, б, г). Светлые пятна в структуре покрытий соответствуют вольфраму (рис. 4, д), который не полностью растворился в смеси элементов из-за высокой температуры плавления.

На рис. 5 показаны средние значения концентрации элементов по данным МРС-анализа, снятые с разных участков покрытий. Он показывает, что концентрация железа в покрытиях достигала ~60 ат. %. Это означает, что железо переносилось в покрытия со стальных гранул и подложки, причем его количество уменьшалось с увеличением содержания порошковой шихты в смеси гранул. Концентрация других элементов увеличивалась до содержания порошка 7,1 об. %, но дальше

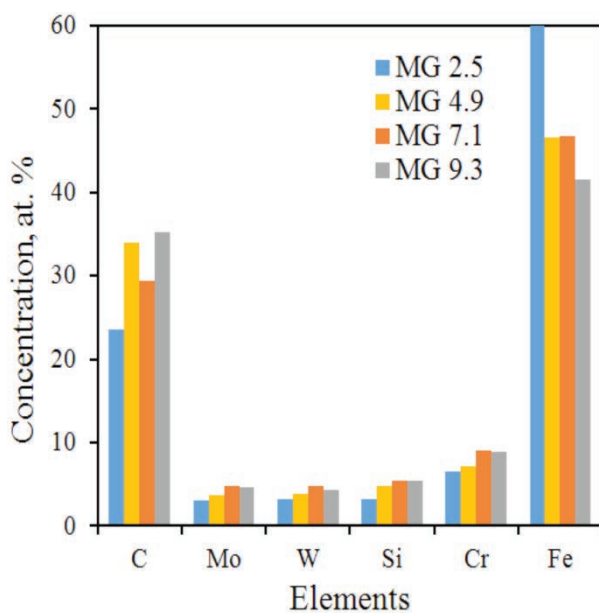


Рис. 5. Средний состав поперечного сечения покрытий MG по данным МРС анализатора

Fig. 5. Average cross section composition of MG coatings according to EDS data

практически не изменялась. Это свидетельствует о приближении к максимальному значению содержания порошка в смеси гранул. Соотношение элементов в порошковой шихте (см. табл. 1) и осажденных покрытиях было одинаковым, что говорит о равномерном участии частиц порошков разного сорта в формировании наносимого слоя.

Данные МРС-анализа позволяют вычислить массовую долю порошка, участвующую в формировании покрытия. Поскольку энергодисперсионный спектрометр не учитывал бор, но с достаточной четкостью фиксировал молибден, то можно оценить содержание бора в покрытиях через отношение концентраций бора и молибдена в шихте. Вычисленное значение содержания бора в покрытиях находится в диапазоне от ~6 до 9 ат. %. С учетом этого приближения была оценена доля порошка в составе покрытия, которая составила от ~40 до 60 вес. %.

Средние значения коэффициента трения покрытий находились в диапазоне 0,96...0,99 при нагрузке 25 Н и 0,77...0,89 при нагрузке 70 Н (рис. 6, а). Коэффициент трения стали 35 без покрытий был близок к покрытиям – 0,9 и 0,83 соответственно. Результаты испытания покрытий из металлических стекол и стали 35 на износ в условиях сухого скольжения показаны на рис. 6, б. Из рисунка следует, что скорость изнашивания образцов с покрытиями находилась в диапазоне $0,7...1,8 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$, что в 2,5...6,5 раз меньше чем у стали 35. Характерно, что для всех образцов скорость изнашивания при нагрузке 70 Н была ниже, чем при 25 Н, что согласуется с данными по коэффициенту трения образцов. Наибольшей износостойкостью обладало покрытие MG 2,5, которое содержало наименьшую долю аморфной фазы и соответственно было наименее хрупким.

На рис. 7 показана кинетика изменения массы образцов с MG-покрытиями и стали 35 при температуре 700 °С. Прирост массы образцов обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде оксида железа(III) в модификации гематита (рис. 7). За 100 часов испытаний образцы с покрытиями в 15...30 раз меньше подверглись окислению, чем сталь 35 вследствие ограничения контакта кислорода с подложкой. На вставке к рис. 7 изображена рентгеновская дифрактограмма поверхности

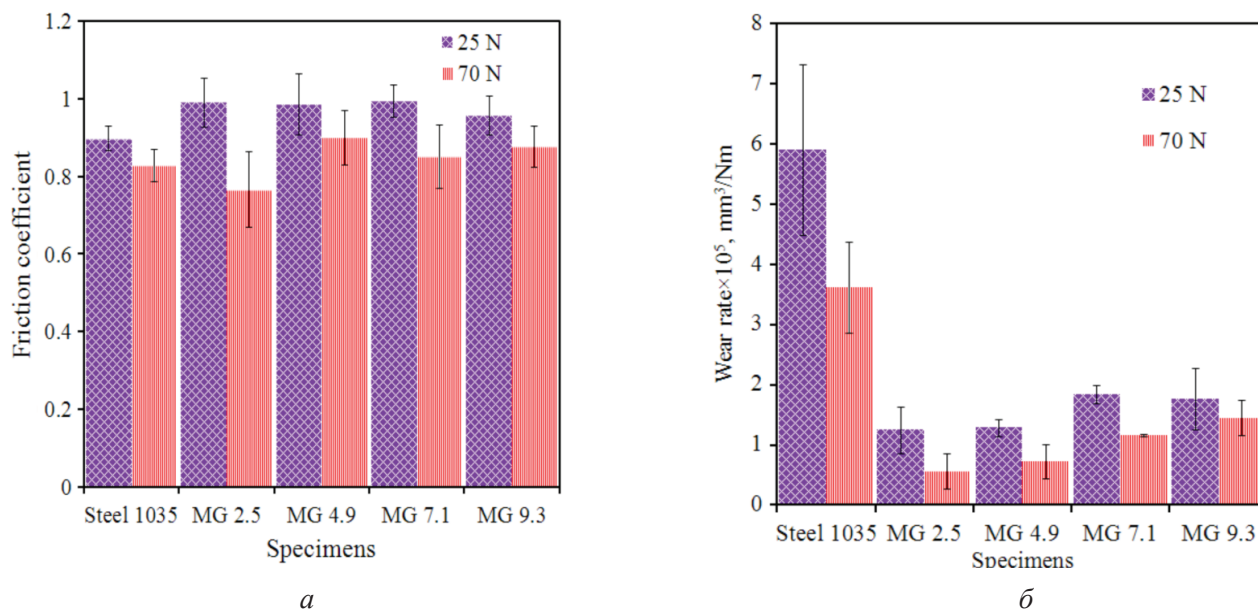


Рис. 6. Средние значения коэффициента трения (а) и скорости износа (б) MG покрытий по сравнению со сталью 35 при 25 и 70 Н

Fig. 6. The variations of friction coefficient curves (a) and wear rates (б) of MG coatings as compared steel 1035 under 25 and 70 N

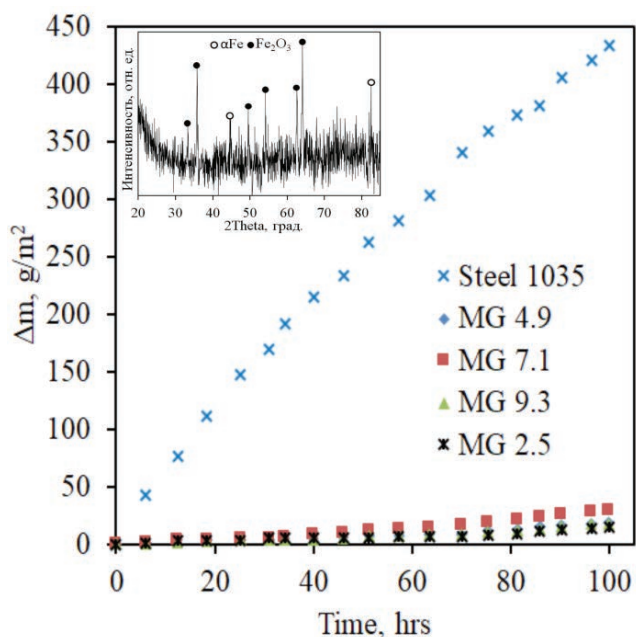


Рис. 7. Жаростойкость MG покрытий при температуре 700 °С, по сравнению со сталью 35; на вставке показана рентгеновская дифрактограмма покрытия MG 9.3 после испытания на жаростойкость

Fig. 7. Oxidation resistance of MG coated samples as compared to uncoated steel AISI 1035 at 700 °C; the inset shows a X-ray diffraction pattern of MG 9.3 coating after corrosion resistance testing

покрытия MG 9.3 после испытания на жаростойкость. На ней помимо гематита можно различить рефлексы αFe , что свидетельствует

о небольшой толщине оксидного слоя, сквозь который проникает рентгеновское излучение. Лучшие защитные свойства продемонстрировали покрытия MG 2,5 и MG 9,3. Следует отметить, что значительная роль в высокой жаростойкости MG-покрытий отводится хрому и кремнию, оксиды которых обладают высокими барьерными свойствами [23, 24]. Различие в жаростойкости разных покрытий связано с дефектностью их структуры, плотностью пор и трещин, сквозь которые проникает кислород к подложке, и в меньшей степени – с различием в их составе.

Выводы

Получены покрытия из металлических стекол методом электроискровой обработки стали 35 в смеси гранул из низколегированной стали и многокомпонентного порошка. Доля аморфной фазы в покрытиях составила от 78 до 95 об. %. Распределение элементов по сечению покрытия было однородным, при этом соотношение элементов в составе покрытия соответствовало таковому в составе многокомпонентной порошковой шихты. Применение полученных аморфных покрытий значительно улучшает стойкость стали 35 к износу и высокотемпературному окислению.

Список литературы

1. *Inoue A.* Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48. – P. 279–306. – DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00300-6.
2. *Takeuchi A., Inoue A.* Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element // *Materials Transactions*. – 2005. – Vol. 46, iss. 12. – P. 2817–2829. – DOI: 10.2320/matertrans.46.2817.
3. Investigate the effects of the substrate surface roughness on the geometry, phase transformation, and hardness of laser-cladded Fe-based metallic glass coating / *M.Z. Ibrahim, A.A.D. Sarhan, T.Y. Kuo, F. Yusuf, M. Hamd, C.S. Chien* // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2018. – Vol. 98. – P. 1977–1987. – DOI: 10.1007/s00170-018-2354-6.
4. *Wang X., Gong P., Yao K.-F.* Mechanical behavior of bulk metallic glass prepared by copper mold casting with reversed pressure // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2016. – Vol. 237. – P. 270–276. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.06.023.
5. Fabrication and mechanical properties of bulk metallic glass matrix composites by in-situ dealloying method / *W. Guo, H. Kato, R. Yamada, J. Saida* // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 707. – P. 332–336. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.167.
6. *Huang J.C., Chu J.P., Jang J.S.C.* Recent progress in metallic glasses in Taiwan // *Intermetallics*. – 2009. – Vol. 17. – P. 973–987. – DOI: 10.1016/j.intermet.2009.05.004.
7. Bulk metallic glasses for biomedical applications / *J. Schroers, G. Kumar, T.M. Hodges, S. Chan, T.R. Kyriakides* // *JOM: The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 2009. – Vol. 61. – P. 21–29. – DOI: 10.1007/s11837-009-0128-1.
8. Corrosion performances in simulated body fluids and cytotoxicity evaluation of Fe-based bulk metallic glasses / *Y.B. Wang, H.F. Li, Y.F. Zheng, M. Li* // *Materials Science and Engineering: C*. – 2012. – Vol. 32, iss. 3. – P. 599–606. – DOI: 10.1016/j.msec.2011.12.018.
9. Effects of tungsten contents on the microstructure, mechanical and anticorrosion properties of Zr-W-Ti thin film metallic glasses / *J.-C. Chang, J.-W. Lee, B.-S. Lou, C.-L. Li, J.P. Chu* // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 584. – P. 253–256. – DOI: 10.1016/j.tsf.2015.01.063.
10. In-situ synthesis of novel Al-Fe-Si metallic glass coating by arc spraying / *J. Cheng, B. Wang, Q. Liu, X. Liang* // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 716. – P. 88–95. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.032.
11. Production of Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄ metallic glass-coated bipolar plate for fuel cell by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray coating method / *S.-C. Kim, S.-I. Yamaura, Y. Shimizu, K. Nakashima, T. Igarashi, A. Makino, A. Inoue* // *Materials Transactions*. – 2010. – Vol. 51. – P. 1609–1613. – DOI: 10.2320/matertrans.MAW201006.
12. Microstructures and tribological properties of laser cladded Ti-based metallic glass composite coatings / *X. Lan, H. Wu, Y. Liu, W. Zhang, R. Li, S. Chen, X. Zai, T. Hu* // *Materials Characterization*. – 2016. – Vol. 120. – P. 82–89. – DOI: 10.1016/j.matchar.2016.08.026.
13. Production of amorphous and nanocrystalline iron based coatings by electro-spark deposition process / *M.F. Hasanabadi, F.M. Ghaini, M. Ebrahimnia, H.R. Shahverdi* // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 270. – P. 95–101. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.03.016.
14. In situ synthesis and characterization of Fe-based metallic glass coatings by electrospark deposition technique / *A.A. Burkov, S.A. Pyachin, M.A. Ermakov, A.V. Syuy* // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2017. – Vol. 26. – P. 901–908. – DOI: 10.1007/s11665-016-2493-6.
15. *Burkov A.A., Pyachin S.A.* Formation of WC-Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition // *Materials and Design*. – 2015. – Vol. 80. – P. 109–115. – DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.008.
16. *Burkov A.A., Chigrin P.G.* Effect of tungsten, molybdenum, nickel and cobalt on the corrosion and wear performance of Fe-based metallic glass coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 351. – P. 68–77. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.078.
17. The effect of high-velocity oxy-fuel spraying parameters on microstructure, corrosion and wear resistance of Fe-based metallic glass coatings / *H. Zhang, Y. Hu, G. Hou, Y. An, G. Liu* // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2014. – Vol. 406. – P. 37–44. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.041.
18. On the formation of metallic glass coatings by means of Cold Gas Spray technology / *A. Concustell, J. Henao, S. Dosta, N. Cinca, I.G. Cano, J.M. Guilemany* // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 651. – P. 764–772. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.270.
19. Microstructure and corrosion behavior of Fe-based amorphous composite coatings developed by atmospheric plasma spraying / *P. Bijalwan, A. Kumar, S.K. Nayak, A. Banerjee, M. Dutta, T. Laha* // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 796. – P. 47–54. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.046.



20. *Verkhoturov A.D., Murzin L.M.* Mechanism of the electrical erosion of composite materials during electrospark alloying // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 1973. – Vol. 12. – P. 680–683. – DOI: 10.1007/BF00794396.

21. *Ribalko A.V., Sahin O.* A modern representation of the behaviour of electrospark alloying of steel by hard alloy // *Surface and Coatings Technology.* – 2006. – Vol. 201. – P. 1724–1730. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.02.044.

22. Crystallization of amorphous Cu50Ti50 alloy prepared by high-energy ball milling / N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, A.A. Nepapushev, D.Y. Kovalev, I.D. Kovalev, S. Ruvimov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2018. –

Vol. 741. – P. 575–579. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.062.

23. *Garip Y., Ozdemir O.* Comparative study of the oxidation and hot corrosion behaviors of TiAl-Cr intermetallic alloy produced by electric current activated sintering // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2019. – Vol. 780. – P. 364–377. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.324.

24. Oxidation of pentatitanium trisilicide (Ti₅Si₃) powder at high temperature / J.-I. Matsushita, T. Satsukawa, N. Iwamoto, X. Wang, J. Yang, T. Goto, T. Sekino, X. Wu, S. Yin, T. Sato // *Materials Science Forum.* – 2016. – Vol. 868. – P. 38–42. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.868.38.

Конфликт интересов

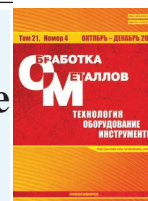
Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

© 2019 Автор. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Production Amorphous Coatings by Electrospark Treatment of Steel 1035 in a Mixture of Iron Granules with CrMoWCBSi Powder

Alexander Burkov*

Institute for Material Studies, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, 153 Tikhookeanskaya st., Khabarovsk, 680042, Russian Federation

<https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>, burkovalex@mail.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 22 August 2019

Revised: 17 September 2019

Accepted: 15 November 2019

Available online: 15 December 2019

Keywords:

Coatings

Amorphous alloys

Metallic glass

Electrospark deposition in granules

Wear resistance

Oxidation resistance

ABSTRACT

Introduction. Metallic glasses are of interest to researchers as materials that can be used as protective coatings for metals and alloys. The study of new methods for forming coatings made of metallic glass is an urgent task. **Purpose:** to study the conditions of formation and properties of metallic glass coatings obtained by the method of electrospark treatment of steel 1035 in a mixture of iron granules and a multicomponent powder mixture consisting of chromium, tungsten, molybdenum, silicon, boron and carbon. **Methods.** The powder mixture had an average particle size of 0,3 μm . The volume fraction of the powder in the mixture with granules varied from 2,5 to 9,3 vol. %. Coatings are deposited at pulse energy of 0,33 J with a frequency of 1 kHz for 8 minutes in argon. The composition and structure of the coatings are studied by X-ray diffraction analysis, scanning microscopy, and energy dispersive analysis. **Results and discussion.** The average thickness of the coatings is in a narrow range of 41...43 microns. The proportion of the amorphous phase in the coatings ranges from 78 to 95 vol. %. The distribution of elements over the coating cross section is uniform. With increasing powder content in the mixture of granules, the iron concentration in the coatings decreases from 60 to 41 at. %. In this case, the ratio of the remaining elements in the composition of the coatings corresponds to the composition of the multicomponent powder, which indicates the uniform participation of powder particles of different grades in the formation of the deposited coatings. The wear rate of samples with coatings in the dry sliding mode is in the range $0,7...5,9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, which is 2,5...6,5 times lower than that of steel 1035 without coating. The cyclic corrosion resistance of samples with coatings at a temperature of 700 °C for 100 hours of testing is 15...30 times higher than that of steel 1035, which is explained, first of all, by the presence of chromium and silicon in the coatings.

For citation: Burkov A.A. Production amorphous coatings by electrospark treatment of steel 1035 in a mixture of iron granules with CrMoWCBSi powder. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2019, vol. 21, no. 4, pp. 19–30. DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.4-19-30. (In Russian).

References

1. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, pp. 279–306. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00300-6.
2. Takeuchi A., Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transactions*, 2005, vol. 46, iss. 12, pp. 2817–2829. DOI: 10.2320/matertrans.46.2817.
3. Ibrahim M.Z., Sarhan A.A.D., Kuo T.Y., Yusuf F., Hamd M., Chien C.S. Investigate the effects of the substrate surface roughness on the geometry, phase transformation, and hardness of laser-cladded Fe-based metallic glass

* Corresponding author

Burkov Alexander A., Ph.D. (Physics and Mathematics),
Institute for Material Studies, Khabarovsk Scientific Center,
Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
153 Tikhookeanskaya st.,
680042, Khabarovsk, Russian Federation
Tel.: +79141618954, e-mail: burkovalex@mail.ru

coating. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, vol. 98, pp. 1977–1987. DOI: 10.1007/s00170-018-2354-6.

4. Wang X., Gong P., Yao K.-F. Mechanical behavior of bulk metallic glass prepared by copper mold casting with reversed pressure. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, vol. 237, pp. 270–276. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.06.023.

5. Guo W., Kato H., Yamada R., Saida J. Fabrication and mechanical properties of bulk metallic glass matrix composites by in-situ dealloying method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 707, pp. 332–336. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.167.

6. Huang J.C., Chu J.P., Jang J.S.C. Recent progress in metallic glasses in Taiwan. *Intermetallics*, 2009, vol. 17, pp. 973–987. DOI: 10.1016/j.intermet.2009.05.004.

7. Schroers J., Kumar G., Hodges T.M., Chan S., Kyriakides T.R. Bulk metallic glasses for biomedical applications. *JOM: The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2009, vol. 61, pp. 21–29. DOI: 10.1007/s11837-009-0128-1.

8. Wang Y.B., Li H.F., Zheng Y.F., Li M. Corrosion performances in simulated body fluids and cytotoxicity evaluation of Fe-based bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, vol. 32, iss. 3, pp. 599–606. DOI: 10.1016/j.msec.2011.12.018.

9. 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, pp. 253–256. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.01.063.

10. Cheng J., Wang B., Liu Q., Liang X. In-situ synthesis of novel Al-Fe-Si metallic glass coating by arc spraying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 716, pp. 88–95. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.032.

11. Kim S.-C., Yamaura S.-I., Shimizu Y., Nakashima K., Igarashi T., Makino A., Inoue A. Production of Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄ metallic glass-coated bipolar plate for fuel cell by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray coating method. *Materials Transactions*, 2010, vol. 51, pp. 1609–1613. DOI: 10.2320/matertrans.MAW201006.

12. 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. *Materials Characterization*, 2016, vol. 120, pp. 82–89. DOI: 10.1016/j.matchar.2016.08.026.

13. Hasanabadi M.F., Ghaini F.M., Ebrahimnia M., Shahverdi H.R. Production of amorphous and nanocrystalline iron based coatings by electro-spark deposition process. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 270, pp. 95–101. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.03.016.

14. Burkov A.A., Pyachin S.A., Ermakov M.A., Syuy A.V. In situ synthesis and characterization of Fe-based metallic glass coatings by electrospark deposition technique. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, vol. 26, pp. 901–908. DOI: 10.1007/s11665-016-2493-6.

15. Burkov A.A., Pyachin S.A. Formation of WC-Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition. *Materials and Design*, 2015, vol. 80, pp. 109–115. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.008.

16. Burkov A.A., Chigrin P.G. Effect of tungsten, molybdenum, nickel and cobalt on the corrosion and wear performance of Fe-based metallic glass coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 351, pp. 68–77. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.078.

17. 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. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, vol. 406, pp. 37–44. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.041.

18. Concustell A., Heno 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. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 651, pp. 764–772. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.270.

19. Bijalwan P., Kumar A., Nayak S.K., Banerjee A., Dutta M., Laha T. Microstructure and corrosion behavior of Fe-based amorphous composite coatings developed by atmospheric plasma spraying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 796, pp. 47–54. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.046.

20. Verkhoturov A.D., Murzin L.M. Mechanism of the electrical erosion of composite materials during electrospark alloying. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1973, vol. 12, pp. 680–683. DOI: 10.1007/BF00794396.

21. Ribalko A.V., Sahin O. A modern representation of the behaviour of electrospark alloying of steel by hard alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, pp. 1724–1730. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.02.044.
22. Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Nepapushev A.A., Kovalev D.Y., Kovalev I.D., Ruvimov S., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Crystallization of amorphous Cu50Ti50 alloy prepared by high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 741, pp. 575–579. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.062.
23. Garip Y., Ozdemir O. Comparative study of the oxidation and hot corrosion behaviors of TiAl-Cr intermetallic alloy produced by electric current activated sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 780, pp. 364–377. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.324.
24. Matsushita J.-I., Satsukawa T., Iwamoto N., Wang X., Yang J., Goto T., Sekino T., Wu X., Yin S., Sato T. Oxidation of pentatitanium trisilicide (Ti₅Si₃) powder at high temperature. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 868, pp. 38–42. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.868.38.

Conflicts of Interest

The author declare no conflict of interest.

© 2019 The Author. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).