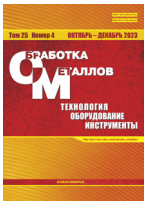
Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты). 2023 Том 25 № 4 с. 244–254
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.4-244-254

НГТУ НЭТИ

Обработка металлов
(технология • оборудование • инструменты)

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



Формирование и исследование свойств покрытий из металлического стекла FeWCrMoBC на стали 35

Александр Бурков [a], ***Леонид Коневцов*** [b, *], ***Максим Дворник*** [c], ***Сергей Николенко*** [d], ***Мария Кулик*** [e]

Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт материаловедения ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия

[a] https://orcid.org/0000-0002-5636-4669, burkovalex@mail.ru; [b] https://orcid.org/0000-0002-8820-6358, konevts@narod.ru;
[c] https://orcid.org/0000-0002-1216-4438, maxxxx80@mail.ru; [d] https://orcid.org/0000-0003-4474-5795, nikola1960@mail.ru;
[e] https://orcid.org/0000-0002-4857-1887, marijka80@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК: 621.9.048.4

История статьи:
Поступила: 01 сентября 2023
Рецензирование: 19 сентября 2023
Принята к печати: 19 октября 2023
Доступно онлайн: 15 декабря 2023

Ключевые слова:
Металлическое стекло
Покрытие
Электроискровое легирование
Жаростойкость
Смачиваемость
Коэффициент трения
Износостойкость

Финансирование
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01108-23-01 (тема № 123020700174-7).

Благодарности
Исследования частично выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» (соглашение с Минобрнауки № 13.ЦКП.21.0034)

АННОТАЦИЯ

Введение. Для получения покрытий из металлического стекла необходимо достижение высоких скоростей охлаждения расплава. Композиция FeWCrMoBC обладает высокой вязкостью расплава и достаточной стеклообразующей способностью для фиксации аморфного состояния при скоростях охлаждения, реализуемых методом электроискрового легирования с использованием кристаллического электрода. **Цель работы:** одностадийное осаждение аморфного покрытия методом электроискрового легирования с использованием кристаллического анода FeWCrMoBC, приготовленного методом литья, и исследование свойств модифицированной поверхности стали 35: смачиваемости, жаростойкости и трибологических свойств. **Методы и результаты.** Структура анода и покрытий исследовалась методом рентгенофазового анализа в CuKα-излучении на дифрактометре ДРОН-7. На рентгенограммах покрытий, в отличие от рентгенограмм материала анода, не наблюдались острые брэгговские рефлексы, а присутствовало широкое гало в диапазоне углов 2Θ = 40…50°, что указывает на их аморфную структуру. Испытание на циклическую жаростойкость проводилось при температуре 700 °С в течение 100 часов. Износостойкость и коэффициент трения образцов исследовались при сухом трении скольжения на скорости 0,47 м/с при нагрузке 25 Н относительно контртела из быстрорежущей стали Р6М5. Исследовано влияние скважности электрических импульсов на характер массопереноса (эрозия анода, привес катода, коэффициент массопереноса) при формировании покрытия. С уменьшением скважности разрядных импульсов до 9 раз эрозия анода увеличивалась до 5 раз, а привес катода возрос до 2,2 раза. Максимальный коэффициент массопереноса достигался при наибольшей скважности импульсов. Наблюдалось повышение ряда свойств поверхности стали 35 после покрытия: твердость поверхности образцов после покрытия возросла в 2,3–2,6 раза; средняя толщина покрытий находилась в диапазоне 56–80,6 мкм; угол смачивания находился в диапазоне от 108,4 до 121,3°; коэффициент трения снизился в 1,2–1,4 раза; износостойкость возросла в 2–3,3 раза; окисляемость на воздухе снизилась до 14–18 раз. **Область применения и выводы.** Достигнутые более высокие свойства (твердость, износостойкость, жаростойкость, гидрофобность) исполнительных поверхностей деталей из стали 35 после нанесения предложенных покрытий могут быть использованы в различных отраслях машиностроительного производства. Результаты работы подтвердили возможность осаждения покрытий из металлического стекла методом электроискрового легирования с использованием анодного материала FeWCrMoBC на стали 35.

Для цитирования: Формирование и исследование свойств покрытий из металлического стекла FeWCrMoBC на стали 35 / А.А. Бурков, Л.А. Коневцов, М.И. Дворник, С.В. Николенко, М.А. Кулик // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2023. – Т. 25, № 4. – С. 244–254. – DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.4-244-254.

Введение

Структура металлических стекол (МС) в отличие от металлов аморфна, характеризуется наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, что характерно для атомной структуры переохлажденных расплавов. Благодаря этому объемные метал-

***Адрес для переписки**
Коневцов Леонид Алексеевич, к.т.н., с.н.с.
Хабаровский Федеральный исследовательский центр
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
ул. Тихоокеанская, 153,
680042, г. Хабаровск, Россия.
Тел.: +7 (924) 105-97-46. **E-mail:** konevts@narod.ru

лические стекла обладают высокой эластичностью, сравнимой с полимерами, повышенными модулем Юнга [1–3], магнитными свойствами [4], каталитической активностью [5–7], устойчивостью к воздействию радиации и др. Производство объемных МС с толщиной более 10 мм на сегодня затруднительно из-за требования высокой скорости охлаждения материала. Поэтому перспективно наносить МС-покрытия для придания свойств исполнительным поверхностям массивных деталей.

МС и упрочняющие покрытия, сформированные из МС на основе железа, имеют повышенную твердость [8], повышенную износостойкость [1, 9, 10], более низкие коэффициенты трения [11], жаростойкость [12, 13], коррозионную стойкость [2, 14–16] и другие свойства [17, 18] относительно материала основы.

Для получения МС-покрытий необходимо достижение высоких скоростей охлаждения расплава. Композиция FeWCrMoBC содержит элементы с существенно различающимися атомными радиусами, благодаря этому такой расплав обладает высокой вязкостью, что затрудняет перемещение атомов для выстраивания кристаллической структуры и поэтому не требует экстремально высоких скоростей охлаждения для формирования МС в отличие от чистых металлов. Электроискровое легирование (ЭИЛ) обеспечивает достаточно высокие скорости охлаждения (10^5–10^7 К/с) [19, 20] подобных материалов в микрованне расплава для фиксации аморфного состояния. ЭИЛ основано на явлении полярного переноса материала с анода на катод при протекании микросекундных низковольтных электрических разрядов [21], вследствие чего при ЭИЛ можно использовать кристаллический электрод-анод для одностадийного осаждения аморфного покрытия [22]. Ранее мы получали аналогичные покрытия, используя электроды (аноды), изготовленные методом порошковой металлургии. **Цель** настоящей работы: одностадийное осаждение аморфного покрытия методом ЭИЛ с использованием кристаллического анодного материала FeWCrMoBC, приготовленного методом литья с большей концентрацией железа, а также исследование смачиваемости, жаростойкости и трибологических свойств покрытий.

Методика исследований

В лабораторных условиях ХФИЦ ИМ ДВО РАН методом литья был создан анодный материал композиции $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$ из смеси порошков (табл. 1). Порошки смешивались и засыпались в корундовый тигель, который помещался в муфельную печь, разогретую до 1200 °С. После выдержки в течение 15 минут тигель вынимался из печи и расплав выливался на стальную плиту при комнатной температуре. Полученный материал разрезался на прямоугольники 4×4×30 мм^3, которые служили анодами.

В качестве силового генератора импульсов при ЭИЛ использовали установку ИМЭИЛ со следующими режимами обработки: длительность разрядных импульсов $t_р$ = 50 мкс; рабочий ток $I_р$ = 195 ± 10 А; напряжение 40 ± 5 В; скважность $S = T/\tau = 50…450$, где S – скважность, T – период импульсов, τ – длительность импульса (табл. 2). Покрытия осаждали на поверхность образцов-катодов из стали 35 в форме цилиндра высотой 5 мм и диаметром 12 мм методом ЭИЛ в течение 6 мин/см^2 в среде воздуха. Величины эрозии анода и привеса катода определялись гравиметрическим методом на электронных весах BSM-120 с точностью 0,1 мг.

Для исследования структуры образцов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 в CuKα-излучении. Твердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса. Износостойкость и коэффициент трения покрытий исследовали по стандарту ASTM G99-17 при сухом трении скольжения с применением контртела в виде

Таблица 1
Table 1

Состав порошковой шихты для приготовления анода
Composition of the powder mixture for the anode preparation

	B_4C	W	Mo	Fe	Cr	C
Концентрация, вес.%	2,97	32,82	11,4	29,8	19,95	3,06

Таблица 2
Table 2

Режимы ЭИЛ
Modes of electric discharge alloying

Обозначение образцов	МС50	МС150	МС450
Скважность	50	150	450
Период, мкс	2,5	7,5	22,5
Длительность, мкс	50	50	50
Число импульсов	144 000	48 000	16 000

диска из быстрорежущей стали М45 (65 HRC) на скорости 0,47 м/с при нагрузке 25 Н. Тесты на циклическую жаростойкость проводили в муфельной печи при температуре 700 °С на воздухе. Образцы в виде куба с ребром 6 мм с покрытием на каждой грани выдерживали при заданной температуре в течение примерно 6 часов, затем охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Общее время тестирования составляло 100 часов. Во время испытания на жаростойкость образцы помещали в керамические тигли для учета массы образовавшихся оксидов.

Краевой угол смачивания определяли методом «сидячей капли» [23]. Свободную поверхностную энергию определяли по смачиванию дистиллированной водой, этанолом (C_2H_5OH), раствором хлорида натрия (6M NaCl) и муравьиной кислотой (CH_2O_2). Свободная поверхностная энергия рассчитывалась с использованием теоретической модели [24]:

$$Y_{SL} = Y_S + Y_L - $$

$$-2\sqrt{Y_S Y_L}\left[1 - \beta_1 (Y_L - Y_S)^2\right], \qquad (1)$$

что в сочетании с уравнением Юнга дает

$$Y_L(1 + \cos\Theta) =$$

$$= 2\sqrt{Y_S Y_L}\left[1 - \beta_1 (Y_L - Y_S)\right]^2, \qquad (2)$$

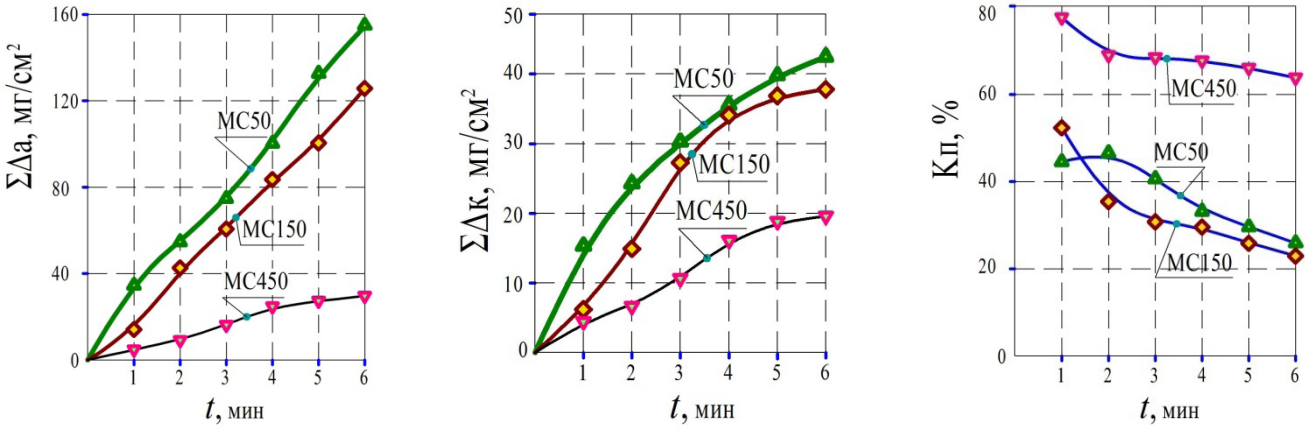
где $\beta_1 = 0{,}0001057$ (м/мН)^2; тогда уравнение (2) позволяет с некоторым допущением оценить свободную поверхностную энергию (Y_S) по измерению угла контакта жидкости с известным поверхностным натяжением Y_L.

Результаты и их обсуждение

Изучение массопереноса при ЭИЛ имеет значение для установления факта положительного привеса катода и величины удельного привеса, особенно при использовании новых электродных пар анод-катод, поскольку толщину покрытия можно рассматривать как функцию от привеса катода [25]. На рис. 1 показаны зависимости эрозии анода, привеса катода и суммарного коэффициента массопереноса от времени ЭИЛ.

Кривые электрической эрозии анодов линейно возрастали во время ЭИЛ (рис. 1, *а*), наибольшая эрозия анода наблюдалась при наименьшей скважности импульсов. С увеличением скважности в 3 и 9 раз значения величин эрозии уменьшались соответственно в 1,2 и 5 раз. Таким образом, эрозия анода нелинейно зависит от числа импульсов, посылаемых генератором. С ростом скважности из-за сокращения числа разрядных импульсов значения величин привеса уменьшались соответственно в 1,5 и 2,2 раза (рис. 1, *б*). Привес катода за первые 4 минуты ЭИЛ монотонно возрастал, а в последующие 5–6 минут наблюдалось замедление привеса из-за приближения к порогу хрупкого разрушения [21]. В соответствии с этим коэффициент массопереноса ($K_п$) постепенно снижался с ростом времени ЭИЛ для всех режимов. При скважности импульсов 450 $K_п$ был вдвое большим по сравнению с другими режимами (рис. 1, *в*). Это объясняется уменьшением количества разрядов, приходящихся на единицу обрабатываемой поверхности в единицу времени, при котором электроды остывают до более низких температур. При снижении начальной температуры анода уменьшается объем микрованны расплава и соответственно снижается эрозия при единичном разряде.

Рентгенофазовый анализ показал, что в составе анода композиции $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$



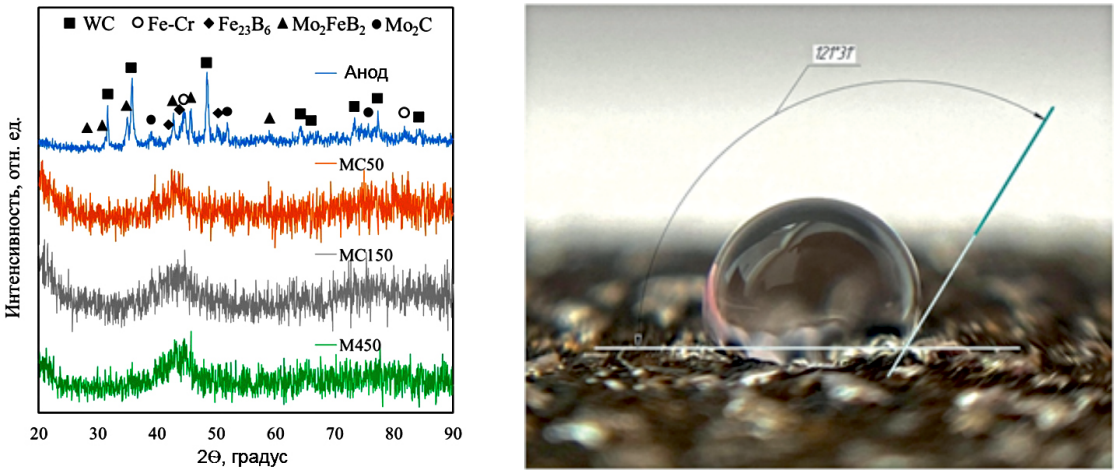
а *б* *в*

Рис. 1. Кинетика массопереноса при ЭИЛ с различной скважностью импульсов:
а – эрозия анода $\Sigma\Delta_a$, мг/см^2; *б* – привес катода $\Sigma\Delta_к$ мг/см^2; *в* – средний коэффициент массопереноса образцов МС50, МС 150 и МС 450

Fig. 1. Kinetics of mass transfer during *EDA* with different pulse intensity:
erosion of the anode $\Sigma\Delta_a$, mg/cm^2 (*a*); cathode weight gain $\Sigma\Delta_c$ mg/cm^2 (*б*); average mass-transfer coefficient $\Sigma C_{t.a}$ of specimens *MS50*, *MS150*, *MS450* (*в*)

наблюдаются фазы феррохрома (Fe-Cr), боридов и карбидов: $Fe_{23}B_4$, $MoFeB_2$, α-WC и Mo_2C (рис. 2, *а*), которых не было в составе порошковой шихты перед плавкой. Это свидетельствует об интенсивных химических реакциях в процессе выдержки композиции, представленной в табл. 1, при температуре 1200 °С. В то же время на рентгеновских спектрах покрытий, полученных с его использованием, не наблюдаются острые брэгговские рефлексы, а присутствует широкое гало в диапазоне углов 2Θ = 40…50°, что указывает на аморфную структуру осажденных слоев.

Основные характеристики ЭИЛ-покрытия на стали 35 с использованием $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$-анода приведены в табл. 3. Средняя толщина покрытий находилась в диапазоне 56–80 мкм, максимум наблюдался у образца МС50. Шероховатость поверхности покрытий по параметру R_a монотонно уменьшалась с 6,79 до 5,46 мкм с увеличением скважности. Угол контакта с дистиллированной водой находился в ди-



а *б*

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$-анода (*а*); смачиваемость поверхности покрытия образца МС450 (*б*)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the anode of the $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$ composition (*a*); wettability of the coating surface of the MG450 specimen (*б*)

Таблица 3
Table 3

Характеристики осажденных покрытий
Characteristics of the deposited coatings

Параметр	Сталь 35	МС50	МС150	МС450
Толщина покрытия $h_{ср}$, мкм	–	80,6	77,1	56,1
Шероховатость R_a, мкм	3,2 ± 1,5	6,79 ± 1,54	7,34 ± 1,74	5,46 ± 0,92
Угол смачивания, град	57,5 ± 3,8	111,9 ± 6,1	108,4 ± 7,3	121,3 ± 4,9
Энергия поверхности, мДж/м^2	39,97 ± 17,6	32,3 ± 18,7	33,1 ± 17	29,9 ± 15,5

апазоне от 108,4 до 121,3° (рис. 2, *б*), что выше в сравнении со сталью (57,5°). Была вычислена свободная поверхностная энергия покрытий, которая находилась в диапазоне 29,9–32,3 мДж/м^2, что ниже по сравнению с исходным материалом подложки (39,97 мДж/м^2). Это говорит о том, что нанесение $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$-покрытий может снизить активность поверхности стали 35 к загрязнениям и коррозии [26].

Микротвердость $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$-покрытий находилась в диапазоне 6,65–7,56 ГПа (рис. 3), что в 2,3–2,6 раза выше, чем у стали 35 без покрытия, а также превышает значения, полученные другими исследователями для МС $Fe_{47}Cr_{20}Mo_{10}W_6C_{15}B_6Y_2$ (1,28 ГПа) [27]. Микротвердость соизмерима со значениями для МС $Zr_{50}Cu_{28}Al_{14}Ni_8$ (7,2 ГПа), $Cu_{48}Zr_{42}Al_6Ti_4$ (4,0 ГПа) и $Hf_{46}Cu_{45}Al_6Ti_3$ (7,7 ГПа) [28], уступая данным, полученным для МС $Fe_{65}Ti_{13}Co_8Ni_7B_6Nb_1$ (11,6 ГПа) [27] и МС $Fe_{41}Cr_8Ni_8Mo_8Co_8C_{16}B_{11}$ (10–15 ГПа) [29].

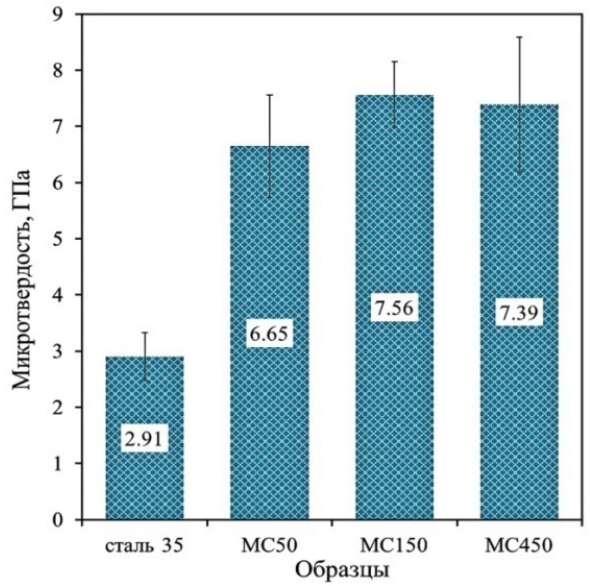
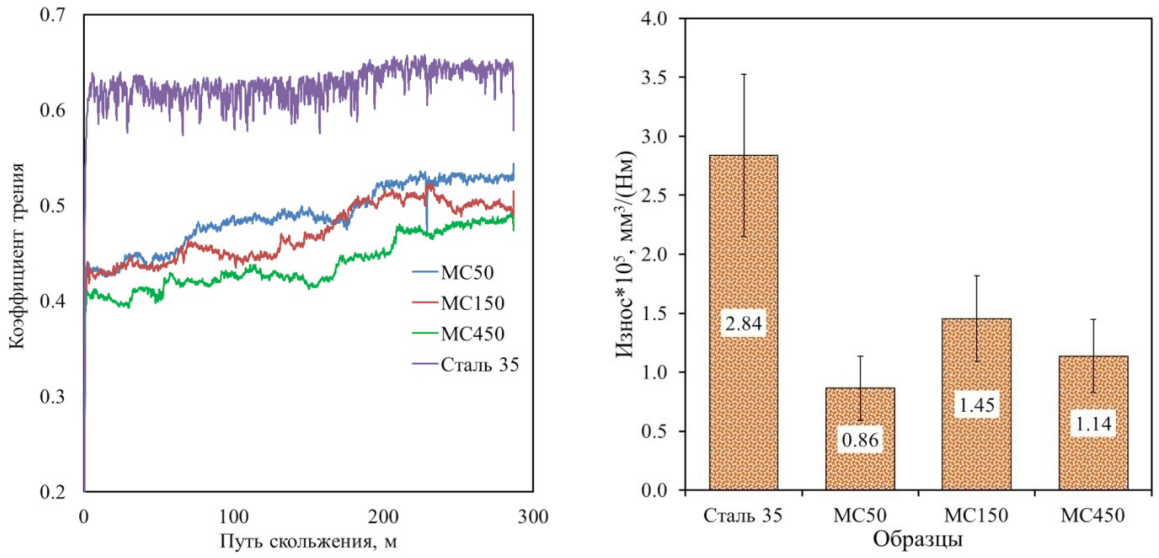


Рис. 3. Микротвердость покрытий
Fig. 3. Microhardness of coatings

Значения величин коэффициента трения исследуемых образцов с покрытиями монотонно снижались от 0,49 до 0,44 с ростом скважности импульсов от 50 до 450 (рис. 4, *а*). Коэффициент трения образцов с покрытиями был меньше, чем у стали 35 без покрытия (0,6) и соизмерим с ранее полученными данными для МС $Zr_{35}Ti_{30}Cu_{8.25}Be_{26.75}$, (0,43–0,6) [11], несколько уступая полученным данным для МС $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$ (0,27–0,35) [30]. Однако последние МС содержат бериллий, который чрезвычайно токсичен.

Приведенный износ образцов с покрытиями находился в диапазоне от $0{,}86 \cdot 10^{-5}$ до $1{,}45 \cdot 10^{-5}$ мм^3/(Н · м) (рис. 4, *б*). Таким образом, применение покрытий из металлического стекла $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$ позволяет повысить износостойкость поверхности стали 35 от 2,0 до 3,3 раза. Наиболее высокие значения износостойкости показало покрытие, полученное при наименьшей скважности 50.

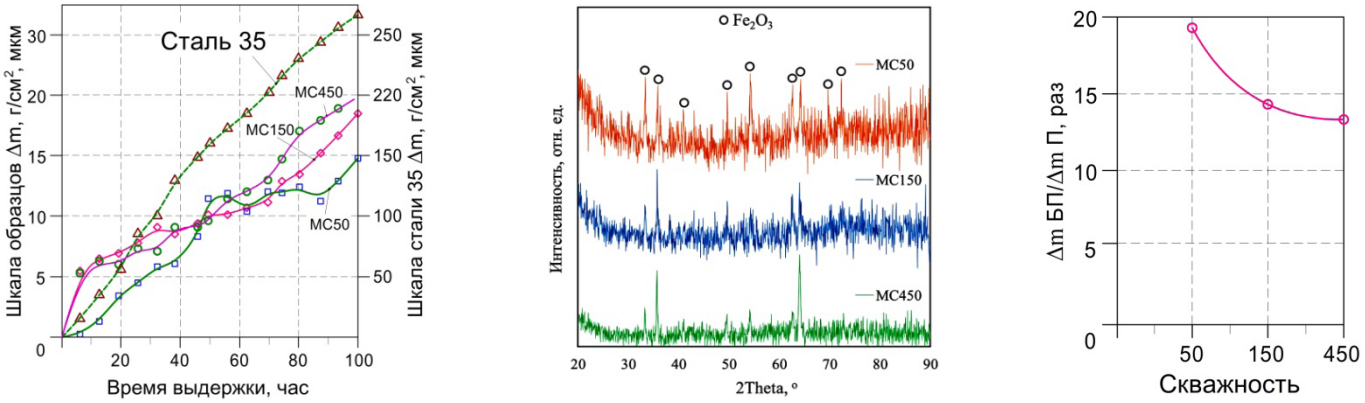
Испытание образцов на жаростойкость характеризует не только сопротивляемость материала покрытия окислению, но и сплошность осажденного слоя. Показана кинетика изменения массы образцов с $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$-покрытиями (рис. 5, *а*, левая шкала) и стали 35 без покрытия (рис. 5, *а*, правая шкала) при температуре 700 °С. Привес образцов обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде гематита (рис. 5, *б*). За 100 часов испытаний образцы с покрытиями от 13,5 до 18,8 раза меньше подверглись окислению, чем сталь 35, вследствие ограничения контакта кислорода со стальной подложкой (рис. 5, *в*). Защитный эффект покрытий увеличивался при



а *б*

Рис. 4. Коэффициент трения (*а*) и износ (*б*) покрытий по сравнению со сталью 35 при нагрузке 25 Н

Fig. 4. Coefficient of friction (*a*) and wear (*б*) of coatings compared to Steel 35 at a load of 25 N



а *б* *в*

Рис. 5. Жаростойкость при 700 °С образцов с МС-покрытиями и стали 35 без покрытия:
а – кинетика изменения массы Δ*m*, г/см^2; *б* – РФА поверхности покрытий после испытания на жаростойкость;
в – зависимость защитного эффекта покрытий от скважности импульсов

Fig. 5. High-temperature resistance of specimens at 700 °C as compared to uncoated *Steel 35*:
kinetics of mass change Δ*m*, g/cm^2 (*a*); X-ray diffraction analysis of the coating surface after high-temperature resistance tests (*б*);
change in high-temperature resistance of coated specimen (*CS*) and uncoated specimen (*US*) from pulse on-off time (*в*)

снижении скважности, что обусловлено повышением удельного числа разрядов и, как следствие, возрастанием толщины и сплошности покрытий.

Выводы

1. Показана возможность применения анодного материала композиции $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$, приготовленного методом литья, для получения ЭИЛ-покрытия из металлического стекла на стали 35.

2. С увеличением скважности импульсов от 3 до 9 раз значения величин эрозии уменьшались в 1,2 и 5 раз, привес катода снизился в 1,5 и 2,2 раза соответственно. При наименьшей интенсивности процесса коэффициент массопереноса при ЭИЛ был наибольшим.

3. В составе приготовленного анода композиции $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$ обнаружены фазы

α-WC, FeCr, $Fe_{23}B_4$, Mo_2C и $MoFeB_2$, при этом в спектрах РФА покрытий не наблюдаются острые брэгговские рефлексы, а присутствует широкое гало в диапазоне углов 2Θ = 40…50°, что указывает на аморфную структуру ЛС.

4. Толщина покрытий находилась в диапазоне от 56,1 до 80,6 мкм с шероховатостью R_a от 5,46 до 7,34 мкм. Покрытия продемонстрировали высокий контактный угол смачивания водой от 108,4 до 121,3°, что свидетельствует о высокой гидрофобности поверхности разработанных покрытий.

5. Коэффициент трения покрытий из $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$-металлического стекла был ниже, чем у стали 35, от 22 до 36 %. Их применение позволяет повысить износостойкость поверхности стали 35 от 2,0 до 3,3 раза. Наиболее высокие значения износостойкости показало покрытие, полученное при скважности импульсов 50.

6. Применение покрытий из $Fe_{31}W_{10}Cr_{22}Mo_7B_{12}C_{18}$ позволяет повысить жаростойкость стали 35 при температуре 700 °С от 13,5 до 18,8 раза. Лучшую жаростойкость показало покрытие со скважностью разрядных импульсов 50.

Список литературы

1. The effects of minor element addition on the structural heterogeneity and mechanical properties of ZrCuAl bulk metallic glasses / R. Sivaraman, In. Patra, M.N. Zainab, N.M. Hameed, T. Alawsi, S. Hashemi // Advances in Materials Science and Engineering. – 2022. – Vol. 2022. – Art. 6528470. – DOI: 10.1155/2022/6528470.

2. 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.

3. Effect of Mo on properties of the industrial Fe–B-alloy-derived Fe-based bulk metallic glasses / K. Zhu, W. Jiang, J. Wu, B. Zhang // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2017. – Vol. 24. – P. 926–930. – DOI: 10.1007/s12613-017-1479-1.

4. Microstructure and magnetic properties in $Fe_{61}Co_{9-x}Zr_8Mo_5W_xB_{17}$ ($0 \le x \le 3$) glasses and glass-matrix composites / W.M. Wang, W.X. Zhang, A. Gebert, C. Mickel, L. Schultz // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2009. – Vol. 40 (3). – P. 511–521. – DOI: 10.1007/s11661-008-9706-z.

5. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder / J.Q. Wang, Y.H. Liu, M.W. Chen, G.Q. Xie, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, J.H. Perepezko // Advanced Functional Materials. – 2012. – Vol. 22 (12). – P. 2567–2570. – DOI: 10.1002/adfm.201103015.

6. Efficient degradation of rhodamine B using Fe-based metallic glass catalyst by Fenton-like process / X. Wang, Y. Pan, Z. Zhu, J. Wu // Chemosphere. – 2014. – Vol. 117. – P. 638–643. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.055.

7. 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.

8. Effect of molybdenum, manganese and tungsten contents on the corrosion behavior and hardness of iron-based metallic glasses / Y. Wang, S.L. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke, W.H. Sun, J.Q. Wang // Materials and Corrosion. – 2014. – Vol. 65. – P. 733–741. – DOI: 10.1002/maco.201206740.

9. Fabrication, tribological and corrosion behaviors of detonation gun sprayed Fe-based metallic glass coating / H. Wu, X.-d. Lan, Y. Liu, F. Li, W.-d. Zhang, Z.-j. Chen, X.-f. Zai, H. Zeng // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – Vol. 26 (6). – P. 1629–1637. – DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64271-1.

10. Corrosion resistance of coating with Fe-based metallic glass powders fabricated by laser spraying / Y. Wang, G. Ouyang, L. Zhang, X. Wu, H. Zhang, S. Wang // Journal of Applied Sciences. – 2013. – Vol. 13 (9). – P. 1479–1483. – DOI: 10.3923/jas.2013.1479.1483.

11. Tuning apparent friction coefficient by controlled patterning bulk metallic glasses surfaces / N. Li, E. Xu, Z. Liu, X. Wang, L. Liu // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6 (1). – P. 39388. – DOI: 10.1038/srep39388.

12. *Hitit A., Şahin H.* The effect of iron content on glass forming ability and thermal stability of Co–Fe–Ni–Ta–Nb–B–Si bulk metallic glass // Metals. – 2017. – Vol. 7 (1). – P. 7. – DOI: 10.3390/met7010007.

13. *Бурков А.А.* Осаждение покрытий из металлического стекла электроискровой обработкой в среде гранул состава $Fe_{39}Ni_8Cr_7W_7Mo_7Co_2C_{16}B_{14}$ // Письма о материалах. – 2017. – Т. 7, № 3 (27). – С. 254–259. – DOI: 10.22226/2410-3535-2017-3-254-259.

14. *Zohdi H., Shahverdi H.R., Hadavi S.M.* Effect of Nb addition on corrosion behavior of Fe-based metallic glasses in Ringer's solution for biomedical applications // Electrochemistry Communications. – 2011. – Vol. 13 (8). – P. 840–843. – DOI: 10.1016/j.elecom.2011.05.017.

15. Glass-formation and corrosion properties of Fe–Cr–Mo–C–B glassy ribbons with low Cr content / M. Madinehei, P. Brun, M.J. Duarte, E. Pined, J. Klemm,

F.U. Renner // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 615. – P. 128–S131. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.245.

16. Corrosion resistant metallic glasses for biosensing applications / A. Sagasti, A.C. Lopes, A. Lasheras, V. Palomares, J. Carrizo, J. Gutierrez, J.M. Barandiaran // AIP Advances. Special Collection: 23rd Soft Magnetic Materials Conference. – 2018. – Vol. 8 (4). – P. 047702. – DOI: 10.1063/1.4994108.

17. 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.

18. Optimizing process and the properties of the sprayed Fe-based metallic glassy coating by plasma spraying / C. Zhang, Z. Chu, F. Wei, W. Qin, Y. Yang, Y. Dong, D. Huang, L. Wang // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 319. – P. 1–5. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.063.

19. *Liu L., Zhang C.* Fe-based amorphous coatings: Structures and properties // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 561. – P. 70–86. – DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.029.

20. Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process / Q.H. Li, T.M. Yue, Z.N. Guo, X. Lin // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 44A. – P. 1767–1778. – DOI: 10.1088/2051-672X/ab411b.

21. Материалогия покрытий титановых сплавов методами физикохимии и электроискрового легирования. В 2 ч. Ч. 2. ЭИЛ-покрытия / Б.А. Ляшенко, И.А. Подчерняева, Л.А. Коневцов, С.В. Коваленко, А.В. Каминский. – Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2020. – 347 с. – ISBN 978-5-7389-3025-6.

22. 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.

23. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Analysis of wetting as an efficient method for studying the characteristics of coatings and surfaces and the processes that occur on them: a review // Inorganic Materials. – 2011. – Vol. 47 (15). – P. 1667–1675. – DOI: 10.1134/S0020168511150064.

24. *Schuster J.M., Schvezov C.E., Rosenberger M.R.* Analysis of the results of surface free energy measurement of Ti_6Al_4V by different methods // *Procedia Materials Science.* – 2015. – Vol. *8. – P. 732–741*. – DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.130.

25. Comparative analysis of insulating properties of plasma and thermally grown alumina films on electrospark aluminide coated 9Cr steels / N.I. Jamnapara, S. Frangini, J. Alphonsa, N.L. Chauhan, S. Mukherjee // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 266. – P. 146–150. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.028.

26. Effect of spray powder particle size on the bionic hydrophobic structures and corrosion performance of Fe-based amorphous metallic coatings / Y.C. Li, W.W. Zhang, Y. Wang, X.Y. Zhang, L.L. Sun // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 437. – P. 128377. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128377.

27. Effect of W addition on the glass forming ability and mechanical properties of Fe-based metallic glass / D.D. Liang, X.S. Wei, C.T. Chang, J.W. Li, X.M. Wang, J. Shen // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 731. – P. 1146–1150. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.104.

28. Annealing-induced indentation recovery in thin film metallic glasses: Effects of indenter tip geometry, film thickness and film composition / A.T. Negussie, J.P. Chu, W. Diyatmik, C.M. Lee, C. Yu, Y.L. Shen, C.H. Hsueh // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 261. – P. 350–355. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.068.

29. *Бурков А.А., Крутикова В.О.* Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2019. – № 2. – С. 57–67. – DOI: 10.17073/1997-308X-2019-2-57-67.

30. Electrochemical and friction characteristics of metallic glass composites at the microstructural length-scales / A. Ayyagari, V. Hasannaeimi, H. Arora, S. Mukherjee // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8 (1). – P. 906. – DOI: 10.1038/s41598-018-19488-7.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2023 Авторы. 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 (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science. 2023 vol. 25 no. 4 pp. 244–254
ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online)
DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.4-244-254

NSTU NETI

Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

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

Formation and investigation of the properties of FeWCrMoBC metallic glass coatings on carbon steel

Alexander Burkov [a], ***Leonid Konevtsov*** [b,*], ***Maxim Dvornik*** [c], ***Sergey Nikolenko*** [d], ***Maria Kulik*** [e]

Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Materials Science of the Khabarovsk Scientific Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 153 Tihookeanskaya st., Khabarovsk, 680042, Russian Federation

[a] https://orcid.org/0000-0002-5636-4669, burkovalex@mail.ru; [b] https://orcid.org/0000-0002-8820-6358, konevts@narod.ru;
[c] https://orcid.org/0000-0002-1216-4438, maxxxx80@mail.ru; [d] https://orcid.org/0000-0003-4474-5795, nikola1960@mail.ru;
[e] https://orcid.org/0000-0002-4857-1887, marijka80@mail.ru

ARTICLE INFO

Article history:
Received: 01 September 2023
Revised: 19 September 2023
Accepted: 19 October 2023
Available online: 15 December 2023

Keywords:
Metallic glass
Coating
Electric discharge alloying
High-temperature resistance
Wettability
Coefficient of friction
Wear resistance

Funding
The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 075-01108-23-01 (topic No. 123020700174-7).

Acknowledgements
Research were partially conducted at core facility "Structure, mechanical and physical properties of materials".

ABSTRACT

Introduction. To obtain metallic glass coatings it is necessary to achieve high cooling rates of melt. *FeWCrMoBC* composition has high melt viscosity and sufficient glass-forming ability to fix of the amorphous state at cooling rates implemented by electric discharge alloying with the use of a crystalline electrode. **The purpose of the work** is one-stage deposition of amorphous coating by electric discharge alloying, using crystalline anode *FeWCrMoBC*, prepared by casting and studying the properties of modified surface of carbon steel: wettability, high-temperature resistance, tribological properties. **Methods and Results.** The structure of anode and coatings was investigated by X-ray diffraction analysis in CuK_{α} radiation on a *DRON-7* diffractometer. In contrast to the X-ray patterns of the anode material, sharp *Bregg* reflexes were not observed on the X-ray patterns of the coatings, but a wide halo was present in the range of angles $2\Theta = 40–50°$, which indicates its amorphous structure. The cyclic high-temperature resistance test was carried out at 700 °C for 100 hours. The wear rate and coefficient of friction of the specimens were studied under dry sliding friction at a speed of 0.47 m/s at a load of 25 N with the use of a counterbody made of high-speed steel *M45*. The influence of the discharge pulse duty cycle on the character of mass transfer (anode erosion, cathode weight gain, mass transfer coefficient) during coating formation was investigated. With a decrease in the duty cycle of the discharge pulses up to 9 times, the erosion of the anode increased up to 5 times, and the cathode mass gain increased up to 2.2 times. The maximum mass-transfer coefficient was achieved at the highest duty cycle. An increase in a number of surface properties of carbon steel after coating was observed: the hardness of the surface of the specimens increased by 2.3–2.6 times; the average thickness of the coatings was in the range of 56–80.6 μm; the wetting angle was in the range of 108.4–121.3°; the coefficient of friction decreased by 1.2–1.4 times; the wear resistance increased by 2–3.3 times; oxidizability in air decreased by 14–18 times. **Scope and Conclusions.** The achieved higher properties (hardness, wear resistance, high-temperature resistance, and hydrophobicity) of the executive surfaces of parts made of carbon steel after deposition of the proposed coatings can be used in various branches of engineering production. The results of the work confirmed the possibility of deposition of metallic glass coatings by electric discharge alloying with the use of cast anode material *FeWCrMoBC* on carbon steel.

For citation: Burkov A.A., Konevtsov L.A., Dvornik M.I., Nikolenko S.V., Kulik M.A. Formation and investigation of the properties of FeWCrMoBC metallic glass coatings on carbon steel. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2023, vol. 25, no. 4, pp. 244–254. DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.4-244-254. (In Russian).

*** Corresponding author**
Konevtsov Leonid A., Ph.D. (Engineering), Senior researcher
Federal State Budgetary Institution of Science
Institute of Materials Science of the Khabarovsk Scientific Center
of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
153 Tihookeanskaya st.,
680042, Khabarovsk, Russian Federation
Tel.: +7 (924) 105-97-46, **E-mail**: konevts@narod.ru

References

1. Sivaraman R., Patra In., Zainab M.N., Hameed N.M., Alawsi T., Hashemi S. The effects of minor element addition on the structural heterogeneity and mechanical properties of ZrCuAl bulk metallic glasses. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, vol. 2022, Art. 6528470. DOI: 10.1155/2022/6528470.

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

3. 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. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2017, vol. 24, pp. 926–930. DOI: 10.1007/s12613-017-1479-1.

4. Wang W.M., Zhang W.X., Gebert A., Mickel C., Schultz L. Microstructure and magnetic properties in Fe61Co9-x Zr8Mo5WxB17($0 \le x \le 3$) glasses and glass-matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, vol. 40 (3), pp. 511–521. DOI: 10.1007/s11661-008-9706-z.

5. Wang J.Q., Liu Y.H., Chen M.W., Xie G.Q. Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A., Perepezko J.H. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder. *Advanced Functional Materials*, 2012, vol. 22 (12), pp. 2567–2570. DOI: 10.1002/adfm.201103015.

6. Wang X., Pan Y., Zhu Z., Wu J. Efficient degradation of rhodamine B using Fe-based metallic glass catalyst by Fenton-like process. *Chemosphere*, 2014, vol. 117, pp. 638–643. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.055.

7. 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.

8. 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. *Materials and Corrosion*, 2014, vol. 65, pp. 733–741. DOI: 10.1002/maco.201206740.

9. Wu H., Lan X.-d., Liu Y., Li F., Zhang W.-d., Chen Z.-j., Zai X.-f., Zeng H. Fabrication, tribological and corrosion behaviors of detonation gun sprayed Fe-based metallic glass coating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, vol. 26 (6), pp. 1629–1637. DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64271-1.

10. Wang Y., Ouyang G., Zhang L., Wu X., Zhang H., Wang S. Corrosion resistance of coating with Fe-based metallic glass powders fabricated by laser spraying. *Journal of Applied Sciences*, 2013, vol. 13 (9), pp. 1479–1483. DOI: 10.3923/jas.2013.1479.1483.

11. Li N., Xu E., Liu Z., Wang X., Liu L. Tuning apparent friction coefficient by controlled patterning bulk metallic glasses surfaces. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6 (1), p. 39388. DOI: 10.1038/srep39388.

12. Hitit A., Şahin H. The effect of iron content on glass forming ability and thermal stability of Co–Fe–Ni–Ta–Nb–B–Si bulk metallic glass. *Metals*, 2017, vol. 7 (1), p. 7. DOI: 10.3390/met7010007.

13. Burkov A.A. Deposition of metallic glass coatings by electrospark processing in the medium of granules of Fe39Ni8Cr7W7Mo7Co2C16B14 composition. *Pis'ma o materialakh = Letters on materials*, 2017, vol. 7 (3), pp. 254–259. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-3-254-259. (In Russian).

14. Zohdi H., Shahverdi H.R., Hadavi S.M. Effect of Nb addition on corrosion behavior of Fe-based metallic glasses in Ringer's solution for biomedical applications. *Electrochemistry Communications*, 2011, vol. 13 (8), pp. 840–843. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.05.017.

15. Madinehei M., Brun P., Duarte M.J., Pined E., Klemm J., Renner F.U. Glass-formation and corrosion properties of Fe–Cr–Mo–C–B glassy ribbons with low Cr content. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 615, pp. S128–S131. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.245.

16. Sagasti A., Lopes A.C., Lasheras A., Palomares V., Carrizo J., Gutierrez J., Barandiaran J.M. Corrosion resistant metallic glasses for biosensing applications. *AIP Advances,Special Collection:23rd Soft Magnetic Materials Conference*, 2018, vol. 8 (4), p. 047702. DOI: 10.1063/1.4994108.

17. 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.

18. 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. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 319, pp. 1–5. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.063.

19. Liu L., Zhang C. Fe-based amorphous coatings: Structures and properties. *Thin Solid Films*, 2014, vol. 561, pp. 70–86. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.029.

20. Li Q.H., Yue T.M., Guo Z.N., Lin X. Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, vol. 44A, pp. 1767–1778. DOI: 10.1088/2051-672X/ab411b.

21. Lyashenko B.A., Podchernyaeva I.A., Konevtsov L.A., Kovalenko S.V., Kaminskii A.V. *Materialogiya pokrytii titanovykh splavov metodami fizikokhimii i elektroiskrovogo legirovaniya*. V 2 ch. Ch. 2. *EIL-pokrytiya* [Materialogy of coatings of titanium alloys by methods of physical chemistry and electrospark alloying. In 2 vol. Vol. 2. ESA coatings]. Khabarovsk, Pacific National University Publ., 2020. 347 p. ISBN 978-5-7389-3025-6.

22. 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.

23. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Analysis of wetting as an efficient method for studying the characteristics of coatings and surfaces and the processes that occur on them: a review. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47 (15), pp. 1667–1675. DOI: 10.1134/S0020168511150064.

24. Schuster J.M., Schvezov C.E., Rosenberger M.R. Analysis of the results of surface free energy measurement of Ti_6Al_4V by different methods. *Procedia Materials Science*, 2015, vol. 8, pp. 732–741. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.130.

25. Jamnapara N.I., Frangini S., Alphonsa J., Chauhan N.L., Mukherjee S. Comparative analysis of insulating properties of plasma and thermally grown alumina films on electrospark aluminide coated 9Cr steels. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 266, pp. 146–150. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.028.

26. Li Y.C., Zhang W.W., Wang Y., Zhang X.Y., Sun L.L. Effect of spray powder particle size on the bionic hydrophobic structures and corrosion performance of Fe-based amorphous metallic coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 437, p. 128377. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128377.

27. 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. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 731, pp. 1146–1150. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.104.

28. Negussie A.T., Chu J.P., Diyatmik W., Lee C.M., Yu C., Shen Y.L., Hsueh C.H. Annealing-induced indentation recovery in thin film metallic glasses: Effects of indenter tip geometry, film thickness and film composition. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 261, pp. 350–355. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.068.

29. Burkov A.A., Krutikova V.O. Osazhdenie amorfnykh uprochnyayushchikh pokrytii elektroiskrovoi obrabotkoi v smesi kristallicheskikh granul [Deposition of amorphous hardening coatings by electrospark treatment in a crystalline granule mixture]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2019, no. 2, pp. 57–67. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-2-57-67.

30. Ayyagari A., Hasannaeimi V., Arora H., Mukherjee S. Electrochemical and friction characteristics of metallic glass composites at the microstructural length-scales. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8 (1), pp. 906. DOI: 10.1038/s41598-018-19488-7.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2023 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0).