



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)











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



Получение упрочняющих покрытий из аморфизуемых сплавов Fe-Cr-Si-B-C лазерно-плазменными методами

Максим Хомяков ^{a,*}, Павел Пинаев ^b, Павел Стаценко ^c, Илья Мирошниченко ^d,
Геннадий Грачев ^e

Институт лазерной физики СО РАН, пр. Лаврентьева, 15Б, г. Новосибирск, 630090, Россия

^a  <http://orcid.org/0000-0001-8095-2092>,  mnkhomy@laser.nsc.ru, ^b  <http://orcid.org/0000-0003-1232-4945>,  pavel_academ@mail.ru,
^c  <http://orcid.org/0000-0002-5396-7990>,  statsenkopa@laser.nsc.ru, ^d  <http://orcid.org/0000-0001-6911-4207>,  mib383@gmail.com,
^e  <http://orcid.org/0000-0001-8853-3079>,  grachev@laser.nsc.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.9.048.7

История статьи:

Поступила: 14 сентября 2018
 Рецензирование: 01 октября 2018
 Принята к печати: 31 октября 2018
 Доступно онлайн: 15 декабря 2018

Ключевые слова:

Лазерная плазма
 Лазерные технологии
 Упрочнение поверхности
 Аморфные металлические покрытия
 Твердость
 Fe-Cr-Si-B-C

Благодарности

Авторы благодарны сотрудникам ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ Владимиру Андреевичу Багаеву и Любови Вадимовне Чучковой за помощь в проведении исследований структуры полученных покрытий.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 17-48-543315.

АННОТАЦИЯ

Введение. В последние годы в Институте лазерной физики разработаны основы лазерно-плазменных методов модификации поверхности и микропорошкового нанесения покрытий. Методы основаны на применении плазмы оптического пульсирующего разряда, который зажигается повторяющимися с высокой частотой следования (10...120 кГц) импульсами излучения CO₂-лазерной системы генератор-усилитель (длительность импульсов на полувывсоте $\tau = 150...200$ нс), сфокусированными на обрабатываемой поверхности в газовом или газопорошковом потоке. Ведутся работы по поиску новых актуальных применений данных методов. Интерес к получению аморфных металлических покрытий на поверхности конструкционных материалов не ослабевает во всем мире на протяжении нескольких десятилетий из-за их выдающихся физических, химических и механических свойств. **Цель работы:** получение упрочняющих покрытий из аморфизуемых сплавов системы Fe-Cr-Si-B-C, исследование возможности получения аморфной структуры покрытий лазерно-плазменными методами. **Теория.** При интенсивном тепловом воздействии пульсирующей лазерной плазмы на поверхность металлических сплавов проведено численное моделирование зависимости толщины аморфизированного слоя от свойств материала, параметров лазерного излучения и лазерной плазмы. **Методика экспериментального исследования.** Эксперименты проводились в два этапа на созданной в институте технологической установке. Сначала методом лазерно-плазменного нанесения получали сплошные покрытия из порошков марок ПР-Х4ГСП (Fe_{71,75}Cr_{3,33}Si_{3,54}B_{14,10}C_{4,81}Mn_{1,74}V_{0,73}) и ПР-Х11Г4СП (Fe_{66,8}Cr_{10,79}Si_{5,3}B_{11,42}C_{2,85}Mn_{2,84}) на поверхности стальных подложек. Затем проводили быструю лазерно-плазменную модификацию поверхности покрытий для переплава тонкого поверхностного слоя. **Результаты и обсуждение.** Численными методами для сплавов системы Fe-Si-B теоретически показана возможность получения аморфного слоя толщиной 3...5 мкм, определен требуемый диапазон параметров лазерно-плазменной модификации. Измерена твердость и определена толщина получаемых покрытий в зависимости от параметров нанесения. Твердость, измеренная методом наноиндентирования, составляет 12 ± 1 ГПа – для покрытия из порошка ПР-Х4ГСП и $8,5 \pm 0,7$ ГПа – для ПР-Х11Г4СП, толщина покрытий 0,1...0,4 мм. Структура покрытий исследована при помощи оптической микроскопии, РЭМ и рентгеновской дифракции. Показано, что лазерно-плазменная модификация поверхности приводит к изменению структуры в поверхностном слое покрытий. Характерный размер кристаллитов составляет 0,5...1 мкм. Твердость переплавленного слоя при этом возрастает до значений $13,8 \pm 0,7$ ГПа – для сплава ПР-Х4ГСП и до $10,5 \pm 0,5$ ГПа – для сплава ПР-Х11Г4СП. Аморфная фаза в переплавленном слое покрытия не обнаружена, что, вероятно, объясняется увеличением критической скорости охлаждения при лазерной аморфизации в сравнении с традиционными методами закалки из расплава.

Для цитирования: Получение упрочняющих покрытий из аморфизуемых сплавов Fe-Cr-Si-B-C лазерно-плазменными методами / М.Н. Хомяков, П.А. Пинаев, П.А. Стаценко, И.Б. Мирошниченко, Г.Н. Грачев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 21–34. – doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.4-21-34.

Введение

Интерес к получению аморфных металлических покрытий на поверхности конструкционных материалов не ослабевает на протяжении нескольких десятилетий из-за их выдающихся

*Адрес для переписки

Хомяков Максим Николаевич, м.н.с.
 Институт лазерной физики СО РАН,
 пр. Лаврентьева, 15Б,
 630090, г. Новосибирск, Россия
 Тел.: 8 (383) 330-47-36, e-mail: mnkhomy@laser.nsc.ru

физических, химических и механических свойств [1–7]. Склонность данного вещества к аморфизации можно оценивать по минимально необходимой скорости охлаждения (критической скорости охлаждения) расплава. Для чистых металлов требуемая скорость охлаждения крайне велика ($10^{10} \dots 10^{12}$ К/с), поэтому их аморфизация сильно затруднена. Однако способность металлических сплавов к аморфизации значительно различается в первую очередь в зависимости от химического состава. Например, для сплавов системы Fe-Si-B критическая скорость охлаждения, достаточная для образования аморфного состояния, составляет $10^6 \dots 10^7$ К/с [8]. В настоящее время аморфное состояние получено у широкого круга сплавов на основе железа [9–12], никеля [13], алюминия [14], меди [15], показаны их высокие эксплуатационные свойства. Развиваются методы численного моделирования для поиска лучших составов аморфизируемых сплавов [16]. Широкое распространение для создания таких покрытий получили лазерные методы [2–6, 13, 15, 17–20] ввиду возможности обеспечения высокой скорости охлаждения расплавленного слоя после прекращения лазерного воздействия (10^6 К/с и более). Активно ведутся исследования по созданию объемных аморфных тел при помощи лазерных аддитивных технологий [17–19]. В работе [20] описывается методика получения аморфных покрытий в два этапа. Вначале проводят лазерную наплавку сплава на подложку из малоуглеродистой стали с последующим быстрым переплавом поверхностного слоя для формирования аморфной структуры.

В последние годы в Институте лазерной физики разрабатываются лазерно-плазменные методы модификации поверхности и микропорошкового нанесения покрытий. Эти методы основаны на применении плазмы оптического пульсирующего разряда (ОПР), который зажигается повторяющимися с высокой частотой следования ($10 \dots 120$ кГц) импульсами излучения CO_2 -лазерной системы генератор-усилитель (длительность импульсов на полувысоте $\tau = 150 \dots 200$ нс), сфокусированными на обрабатываемой поверхности в газовом или газопорошковом потоке [21]. Показано [22–23], что лазерно-плазменная обработка в легирующей атмосфере приводит к формированию на поверхности металлов композитной структуры,

состоящей из высокотвердого наноструктурированного поверхностного слоя и промежуточного легированного или закаленного подслоя. Производительность лазерно-плазменной обработки выше в $7 \dots 10$ раз традиционной лазерной закалки и в $3 \dots 4$ раза – лазерной наплавки. Это объясняется в основном 4–5-кратным превышением эффективности энергообмена между лазерной плазмой и металлом над прямым поглощением лазерного излучения и действием гиперинтенсивного ультразвука, генерируемого плазмой ОПР с амплитудой пульсаций давления ~ 10 МПа [22]. Таким образом, актуальной является задача дальнейшего исследования и разработки новых применений лазерно-плазменного метода.

В связи с большим интересом, проявляемым во всем мире к аморфным металлическим покрытиям, целью данной работы было получение упрочняющих покрытий из аморфизируемых сплавов системы Fe-Cr-Si-B-C, а также исследование возможности получения аморфной структуры покрытий лазерно-плазменными методами. Для этого применяли лазерно-плазменное микропорошковое нанесение упрочняющих покрытий из аморфизируемых сплавов на основе железа на стальные подложки с последующей быстрой модификацией поверхности. Численное моделирование использовалось для определения параметров лазерно-плазменного воздействия, приводящего к формированию аморфного слоя.

Теория

Для интенсивного теплового воздействия пульсирующей лазерной плазмы на поверхность металлических сплавов проведено численное моделирование зависимости толщины аморфизированного слоя от свойств материала, параметров лазерного излучения и лазерной плазмы. Решалась задача теплопроводности в следующей постановке. Уравнение теплопроводности [24] в декартовой системе координат в общем виде выглядит следующим образом:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\lambda \frac{dT}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{dT}{dz} \right) + q,$$

где T – температура; ρ – плотность; λ – теплопроводность; dE/dt – прирост энергии в единице объема; q – источник теплоты. Прирост энергии

определяется соотношением $\Delta E = \rho C \Delta T$, параметры ρ , λ , C зависят от состояния материала – твердое или жидкое. Фазовые переходы – плавление и испарение – определяются через количество поглощенной энергии. Уравнение теплопроводности дополняется соответствующими начальными и граничными условиями и условиями на границах фазовых переходов. В данном случае для плоских образцов достаточно решения одномерной задачи. Основные потери тепла с поверхности возможны двумя путями: 1) излучением тепла нагретым телом и 2) в глубь материала посредством теплопередачи. Поверхностный источник тепла задается через граничные условия $dT/dn = kI(t)/\lambda$, где $I(t)$ – интенсивность в зависимости от времени (последовательность лазерных импульсов), $k = 0,4 \dots 0,5$ – экспериментально определенный коэффициент теплопередачи в режиме приповерхностной лазерной плазмы; n – направление нормали к поверхности. Средняя интенсивность вычисляется по формуле $I_{\text{ср}} = kP_{\text{л.и}}/\pi w^2$. При средней мощности лазерного излучения, падающего на образец, $P_{\text{л.и}} = 1120$ Вт, диаметре перетяжки $w = 0,7$ мм (определяется по ширине следа на образце) и $k = 0,4$ – среднее значение поглощенной интенсивности $I_{\text{ср}} = 1,16 \cdot 10^5$ Вт/см². Аналогично вводятся и потери тепла на излучение как излучение черного тела $dT/dn = \varepsilon(T^4 - T_0^4)/\lambda$, где T_0 – температура окружающей среды; ε – степень черноты.

Для решения дифференциального уравнения в частных производных использовался код собственной разработки, реализующий метод, основанный на методе конечных разностей, в котором область D непрерывного изменения аргументов в исходной задаче заменяется конечным дискретным множеством точек D_n , называемых сеткой. Как и в случае обыкновенных дифференциальных уравнений, дифференциальное уравнение в частных производных заменяется конечно-разностным уравнением. При этом производные искомой функции в выбранных узлах сетки заменяются разделенными разностями. Граничные условия заменяются разностными граничными условиями [25]. Полученную таким образом систему обычных дифференциальных уравнений решали методом Гира. Использовалась сетка с переменным шагом от 0,1 до 200 мкм.

Основное воздействие на обрабатываемый материал оказывает плазма, зажигаемая лазер-

ным импульсом. Форму импульса плазмы можно представить состоящей из двух треугольников. Длительность переднего фронта постоянная, она составляет 100 нс. Длительность заднего фронта может изменяться в зависимости от условий воздействия (типа поверхности, окружающей газовой среды, частоты импульсов) в пределах 200 нс...1 мкс.

В моделировании рассматривался сплав системы Fe-Si-B, для которого температура аморфизации составляет 945 К, критическая скорость охлаждения $8 \cdot 10^6$ К/с. Характерная картина процесса нагрева пульсирующей лазерной плазмой выглядит так, как показано на рис. 1 и 2 (частота следования лазерных импульсов 50 кГц, длительность импульса плазмы 1 мкс).

Из рис. 2 видно, что существует некоторое количество импульсов, после которого тепло распространяется на большую глубину, скорость охлаждения верхних слоев снижается, и перестает выполняться условие превышения критической скорости охлаждения. Для данного сплава это соответствует 5-6 импульсам воздействия.

На рис. 3 показана зависимость толщины аморфизированного слоя от параметров лазерно-плазменного воздействия – частоты следования лазерных импульсов (рис. 3, а) и длительности теплового воздействия плазмы, средняя интенсивность при этом сохраняется (рис. 3, б). Следует отметить, что при коротких импульсах испаряется значительная доля вещества, и вследствие этого процесс плавления-испарения ста-

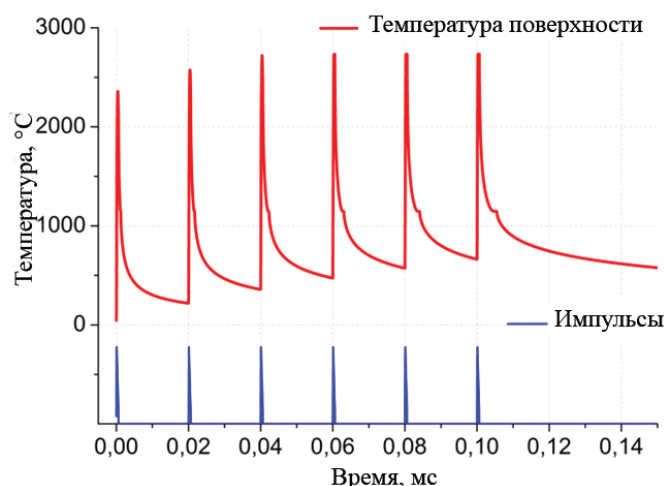


Рис. 1. Зависимость температуры поверхности при воздействии лазерной плазмы от времени

Fig. 1. Dependence of the surface temperature when exposed to laser plasma on time

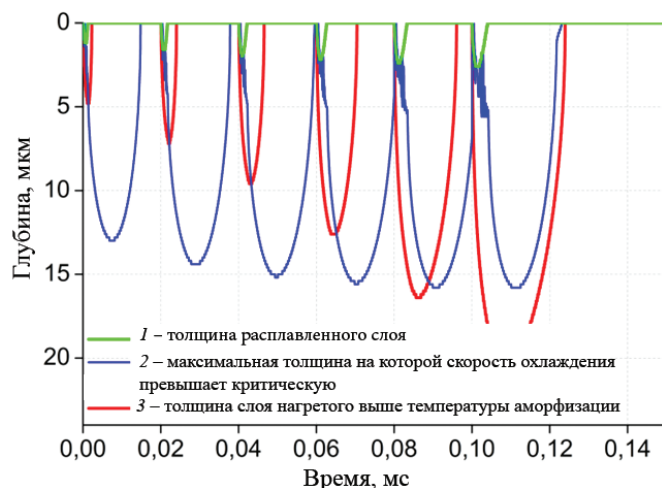


Рис. 2. Зависимости толщины расплавленного слоя: 1 – от максимальной толщины, на которой скорость охлаждения превышает критическую; 2 – от толщины слоя, нагретого выше температуры аморфизации; 3 – от времени

Fig. 2. The thickness of the molten layer:

1 – the maximum thickness at which the cooling rate exceeds the critical; 2 – the thickness of the layer heated above the amorphization temperature; 3 – depending on time

новится близким к стационарному, при котором толщина расплава мало изменяется от времени воздействия. При минимальной длительности импульса плавление и испарение начинаются уже на первом импульсе. При увеличении длительности импульса пиковая интенсивность уменьшается, и процесс сводится к ситуации, показанной на рис. 1 и 2.

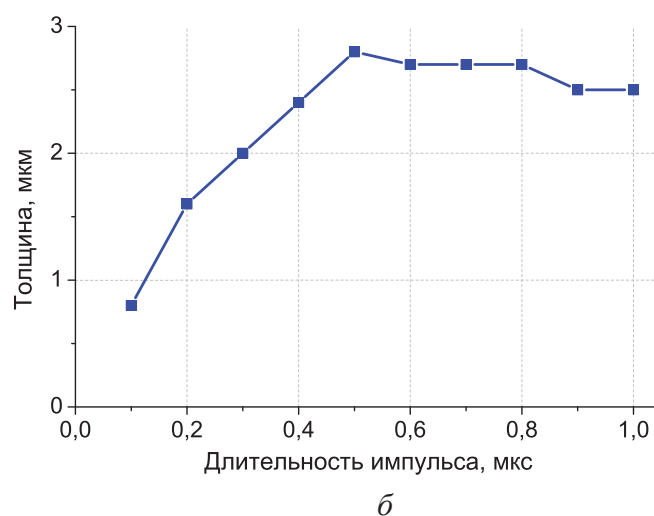
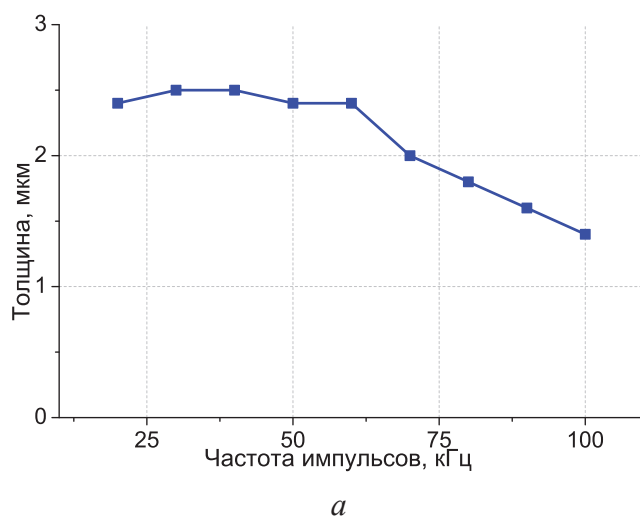


Рис. 3. Результаты численного моделирования для сплава Fe-Si-B, толщина аморфного слоя в зависимости: от частоты следования лазерных импульсов (а); длительности теплового воздействия импульса плазмы (б)

Fig. 3. The results of numerical simulation for the Fe-Si-B alloy, the thickness of the amorphous layer as a function of: the repetition rate of the laser pulses (a); the duration of the thermal action of the plasma pulse (b)

Методика экспериментального исследования

Все эксперименты по лазерно-плазменному микропорошковому нанесению покрытий и последующей лазерно-плазменной модификации проводились на созданной в институте технологической установке, которая включает в себя:

1) CO_2 – лазерную систему генератор-усилитель (СГУ) на базе лазера ЛОК-3 средней мощностью до 2 кВт и импульсной 200...800 кВт, работающую в импульсно-периодическом режиме с частотой следования импульсов 10...120 кГц. СГУ является основой установки, определяющей ее технологические возможности. Оригинальная оптическая схема СГУ позволяет формировать луч с плоским фронтом, плавным распределением интенсивности и качеством, близким к дифракционному пределу [22];

2) координатный стол с подвижной оптикой;

3) двухканальный порошковый дозатор с объемной подачей порошка производства MC Thermal Spray Equipment марки PFC-3500T;

4) двухзеркальный сканатор и фокусирующую головку со щелевым соплом, установленные на подвижной каретке координатного стола. Сканатор обеспечивает частоту сканирования в диапазоне 50...300 Гц с амплитудой 3...10 мм. Принцип сканирования луча основан на многократном пробеге лазерного пятна поперек движения образца;

5) охладитель обрабатываемого образца;

6) систему контроля параметров излучения, в том числе системы регистрации формы и частоты следования лазерных импульсов (рис. 4, а), распределения мощности в ближней и дальней зоне;

7) систему контроля стабильности процесса обработки, в том числе системы регистрации светимости и акустического сигнала плазмы. В стабильно горящей лазерной плазме каждый лазерный импульс создает оптический пробой, а значит, генерирует ударные волны, переходящие в звук, который регистрируется акустооптическим преобразователем. В случае если происходят пропуски ударных волн в периодическом сигнале (когда лазерный импульс не создал оптический пробой), тогда разряд, и, следовательно, процесс обработки считается нестабильным. В качестве акустоэлектрического преобразователя использовался ультразвуковой микрофон МК-301. Данные с микрофона усиливаются, поступают на АЦП и передаются в компьютер. Анализирующее программное обеспечение совершает быстрое преобразование Фурье (с использованием библиотеки *fftw*), накопленного в течение определенного времени (например, 0,5 с) сигнала, и анализирует его АЧХ. В случае сбоя в возникновении лазерной плазмы акустический сигнал искажается, и амплиту-

да в гармониках падает. При этом программное обеспечение выдает предупреждающее сообщение. Характерный вид акустического сигнала в случае стабильной и нестабильной лазерной плазмы представлен на рис. 4, б.

Для проведения экспериментов были выбраны коммерчески доступные порошки марок ПР-Х4ГСП ($\text{Fe}_{71.75}\text{Cr}_{3.33}\text{Si}_{3.54}\text{B}_{14.10}\text{C}_{4.81}\text{Mn}_{1.74}\text{V}_{0.73}$) и ПР-Х11Г4СП ($\text{Fe}_{66.8}\text{Cr}_{10.79}\text{Si}_{5.3}\text{B}_{11.42}\text{C}_{2.85}\text{Mn}_{2.84}$) фракции 0...40 мкм, химический состав которых хорошо соответствует аморфизируемым сплавам. Порошки произведены АО «Полема» (г. Тула, Россия) методом распыления расплава газом, имеют преимущественно сферическую форму частиц (рис. 5) со структурой литого состояния материала [26]. В качестве подложек использовались стальные пластинки размером 20×20×5 мм, изготовленные из стали Ст 3.

Микропорошковое нанесение покрытий проводилось по схеме с боковым вводом порошка в лазерную плазму и сканированием фокуса лазерного излучения перпендикулярно направлению линейного перемещения сопловой головки. Таким образом, за один проход на образце формировалась наплавленная «дорожка» шириной ≈ 4 мм. Принципиальная схема экспериментальной установки и фотография процесса лазерно-плазменного нанесения микропорошковых покрытий показаны на рис. 6. Нанесение проводили при следующих параметрах технологиче-

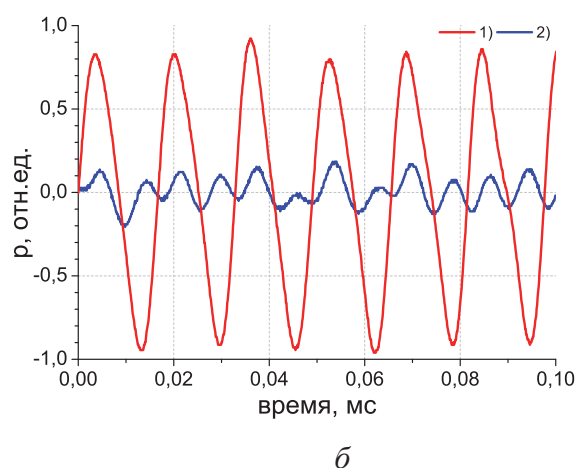
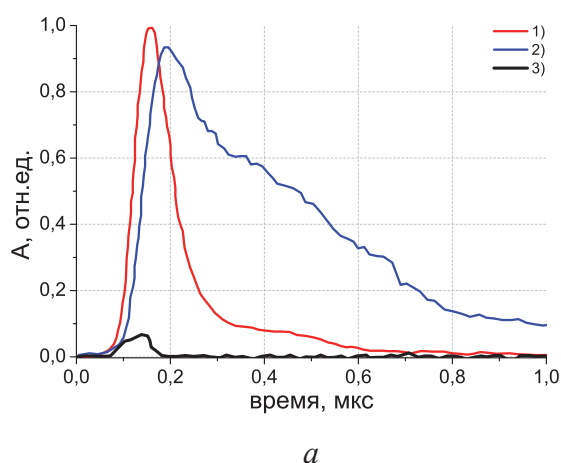
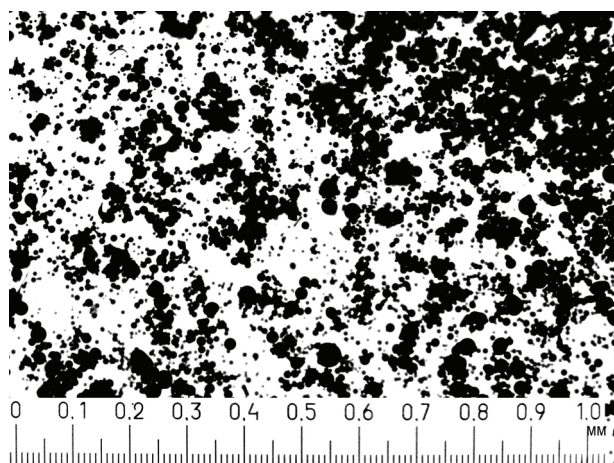


Рис. 4. Сигналы контроля стабильности технологического процесса (а):

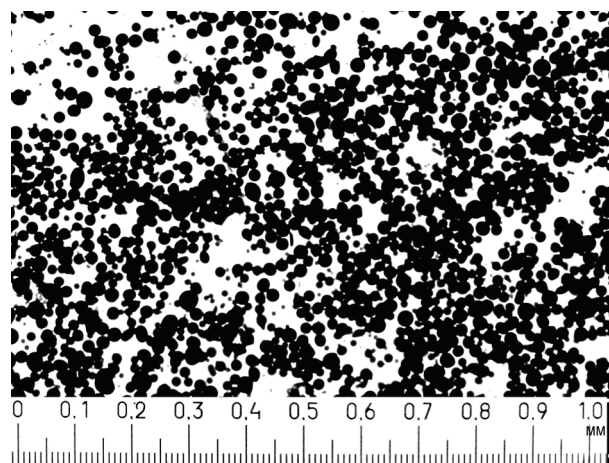
1 – форма лазерного импульса; 2 – излучение плазмы; 3 – отраженная от мишени часть лазерного импульса; б – акустический сигнал лазерной плазмы: 1 – стабильный; 2 – нестабильный

Fig. 4. Process stability control signals (a):

1 – laser pulse shape; 2 – plasma radiation; 3 – part of laser pulse reflected from the target; б – laser plasma acoustic signal: 1 – stable; 2 – unstable



a



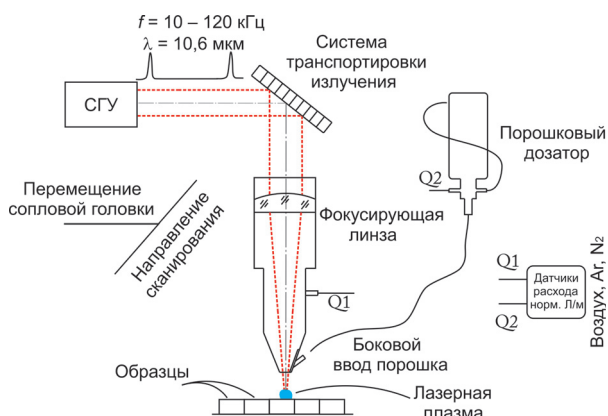
б

Рис. 5. Внешний вид частиц порошка:

a – ПР-Х4ГСП; *б* – ПР-Х11Г4СП

Fig. 5. Powder particles

a – AP-FeCr4Mn2Si2B4V1; *b* – AP-FeCr11Mn4SiB



a



б

Рис. 6. Лазерно-плазменное нанесение микропорошковых покрытий:

a – принципиальная схема установки; *б* – фотография процесса

Fig. 6. Laser-plasma application of micro powder coatings:

a – a schematic diagram of the installation; *б* – a photograph of the process

ской установки: мощность лазерного излучения на выходе из сопла $P_{\text{л}} = 1$ кВт, частота следования лазерных импульсов $F_{\text{л.и}} = 60$ кГц, длительность пика лазерного импульса на полувысоте 180 нс, частота сканирования фокуса лазерного излучения $F_{\text{скан}} = 80$ Гц, расход газа через осевой канал сопла $Q_1 = 25$ л/мин, транспортирующего $Q_2 = 10$ л/мин (через боковой ввод сопла), скорость перемещения сопловой головки (скорость нанесения) $V_{\text{лин}} = 8 \dots 20$ мм/с. В качестве рабочего газа использовался аргон.

Лазерно-плазменную модификацию полученных образцов проводили без сканирования,

в оптимальном режиме по данным численного моделирования: $P_{\text{л}} = 1$ кВт, $F_{\text{л.и}} = 60$ кГц, диаметр лазерного пятна на образце 0,8 мм. Линейная скорость относительного перемещения луча и образца составляла ≈ 8 м/с, чтобы обеспечить воздействие 5–6 импульсов на каждый участок поверхности покрытия. Для достижения таких скоростей обработки образцы устанавливались на вращающуюся вокруг оси, параллельной лазерному лучу, планшайбу, относительно которой сопловая насадка перемещалась в радиальном направлении. Таким образом, плазма действовала на образец по закручивающейся спирали, так

как координатный стол не обеспечивает настолько высокие скорости перемещения сопловой насадки. Лазерно-плазменная обработка проводилась в потоке аргона, соосного лазерному излучению для исключения изменения химического состава поверхности во время обработки. Средний радиус вращения образцов составлял 170 мм, что обеспечивало относительное равенство условий лазерно-плазменного воздействия в начале и конце образца.

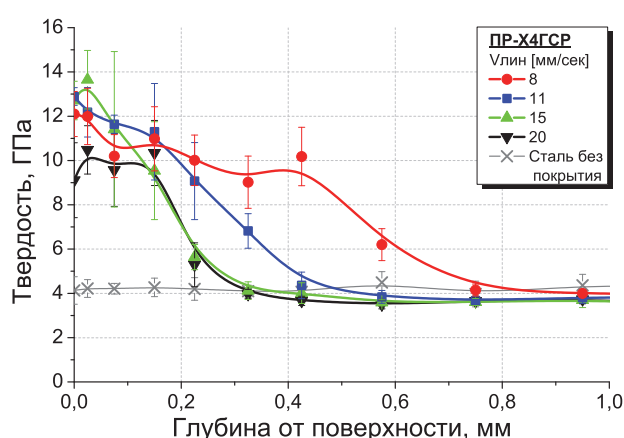
Результаты и их обсуждение

Для измерения толщины наносимого за один проход слоя покрытия подготовлены образцы с одиночными «дорожками», полученными с различной скоростью нанесения. Изготовлены косые шлифы образцов (угол 18°), измерены распределения твердости по глубине образцов. Измерения проводили на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D» (производство ФГБНУ ТИСНУМ, Россия) методом наноиндентирования (ГОСТ Р 8.748–2011) при нагрузке на индентор 50 мН. Результаты измерений твердости покрытий, полученных при $P_{\text{л}} = 1$ кВт, $F_{\text{л.и}} = 60$ кГц, $F_{\text{скан}} = 80$ Гц, $Q_1 = 25$ л/мин, $Q_2 = 10$ л/мин в зависимости от скорости нанесения $V_{\text{лин}}$, представлены на рис. 7.

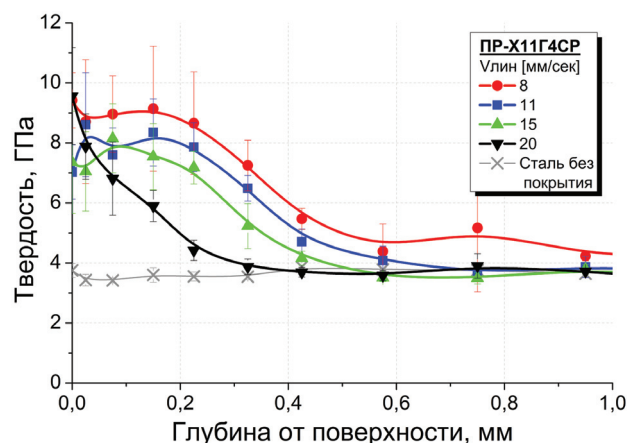
Полученные значения твердости вблизи поверхности покрытия характерны для данных сплавов: 12 ± 1 ГПа – для ПР-Х4ГСР и $8,5 \pm 0,7$ ГПа – для ПР-Х11Г4СР. Наличие достаточно широкой ($\approx 0,2 \dots 0,3$ мм) переходной зоны, в которой твердость снижается от твердости сплава к твердости подложки, вызвано перемешиванием материала порошка с материалом основы в процессе нанесения. Следует отметить, что для металлических образцов метод наноиндентирования дает несколько завышенные значения твердости (на $1 \dots 2$ ГПа) в сравнении с микротвердостью ввиду особенностей метода и малой применяемой нагрузки, что отражается также на значениях твердости стальной подложки без покрытия.

Образцы со сплошным слоем покрытия получали при $V_{\text{лин}} = 15$ мм/с путем наплавки «дорожек» с небольшим ($0,2 \dots 0,3$ мм) перекрытием. Наносилось два слоя покрытия во взаимно перпендикулярных направлениях за две установки образца для увеличения равномерности нанесения покрытия.

Исследования образцов со сплошным слоем покрытия выполнялись на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» Новосибирского государственного технического университета. Образцы для металлографических исследований подго-



а



б

Рис. 7. Распределение твердости по глубине образцов с покрытием из порошка:

а – ПР-Х4ГСР; б – ПР-Х11Г4СР в зависимости от скорости нанесения, твердость измерена методом наноиндентирования при нагрузке на индентор 50 мН

Fig. 7. Hardness distribution along the depth of the samples with a coating based on powder:

а – AP-FeCr4Mn2Si2B4V1; б – AP-FeCr11Mn4SiB depending on the speed of application, hardness measured by nanoindentation with an indenter load of 50 mN

тавливались по методике, которая включает в себя операции шлифования и полирования. Для запрессовки образцов в полимерную смолу и изготовления микрошлифов использовался пресс Buehler SimpliMet 1000. Шлифование образцов осуществлялось вручную с использованием алмазных паст с размером частиц от 60...40 мкм до 7...5 мкм. Для проведения финишного полирования использовалась эмульсия оксида кремния (силика). Исследования структуры проводились на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer Alm в диапазоне увеличений 25...1500 крат. Структуру покрытий выявляли травлением образцов 5 %-й азотной кислотой. Оптические изображения структуры характерных участков наплавленного слоя до лазерно-плазменной модификации показаны на рис. 8.

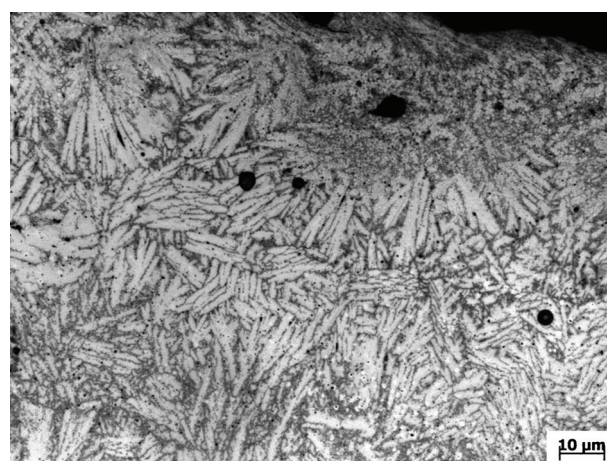
После проведения лазерно-плазменной модификации в поверхностном слое покрытий образуется тонкий переплавленный слой, структура которого не выявляется химическим травлением. Детальное исследование структуры покрытий выполняли на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP. Исследования проводились в диапазоне увеличений 50...30 000 крат в режимах обратно рассеянных и вторичных электронов. РЭМ-изображения структуры покрытий в поперечном сечении образцов до и после лазерно-плазменной модификации показаны на рис. 9 и 10. Видно, что в структуре покрытий присутствуют кристаллиты с характерным размером 0,5...1 мкм. Измерение твердости показало, что твердость переплавленного слоя возрастает до значений $13,8 \pm 0,7$ ГПа для сплава ПР-Х4ГСП ($\text{Fe}_{71,75}\text{Cr}_{3,33}\text{Si}_{3,54}\text{B}_{14,10}\text{C}_{4,81}\text{Mn}_{1,74}\text{V}_{0,73}$) и до $10,5 \pm 0,5$ ГПа – для сплава ПР-Х11Г4СП ($\text{Fe}_{66,8}\text{Cr}_{10,79}\text{Si}_{5,3}\text{B}_{11,42}\text{C}_{2,85}\text{Mn}_{2,84}$).

Наличие аморфной фазы в структуре переплавленного слоя покрытий диагностировали при помощи рентгенофазового анализа поверхности образцов на дифрактометре ARL X'TRA. Съемка дифракционных картин проводилась с применением $\text{CuK}\alpha$ излучения, время накопления сигнала на одну точку составляло 10 с. Специальная подготовка поверхности образцов не проводилась, чтобы исключить повреждение поверхностного слоя. Выявлено, что на рентгенограммах присутствуют присущие кристаллическим фазам дифракционные пики, при этом характерное гало, свидетельствующее о наличии аморфной фазы, отсутствует. Отсутствие аморфной фазы в переплавленном слое покрытия, вероятно, объясняется тем, что критические скорости охлаждения при лазерной аморфизации превышают таковые при традиционных методах закалки из расплава. Увеличение критической скорости охлаждения обусловлено влиянием непосредственного контакта расплава с кристал-

лизации



a



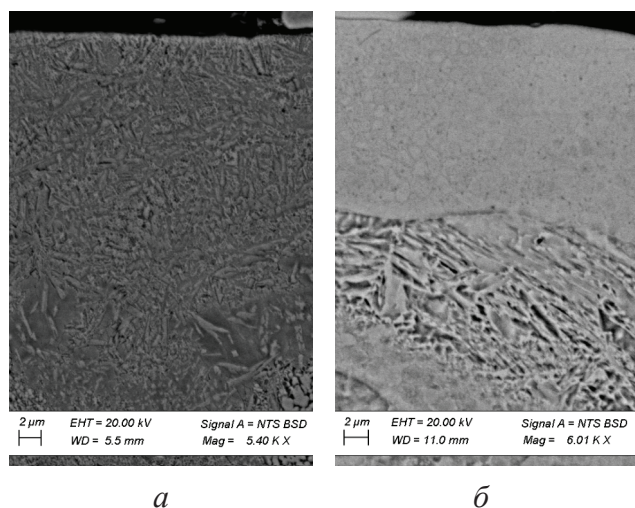
b

Рис. 8. Оптическое изображение структуры характерных участков наплавленного слоя (поперечное сечение):

a – ПР-Х4ГСП; *b* – ПР-Х11Г4СП

Fig. 8. Optical image of the characteristic structure of the coated layer (cross-section):

a – AP-FeCr4Mn2Si2B4V1; *b* – AP-FeCr11Mn4SiB



а

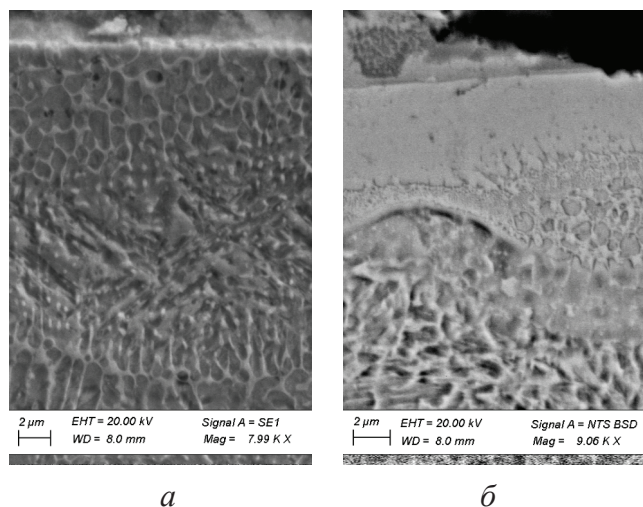
б

Рис. 9. РЭМ-изображение структуры покрытия на основе порошка ПР-Х4ГСП:

а – до и б – после лазерно-плазменной модификации (поперечное сечение)

Fig. 9. SEM image of the structure of the coating based on AP-FeCr4Mn2Si2B4V1 powder:

а – before and б – after laser-plasma modification (cross section)



а

б

Рис. 10. РЭМ-изображение структуры покрытия на основе порошка ПР-Х11Г4СП:

а – до и б – после лазерно-плазменной модификации (поперечное сечение)

Fig. 10. SEM image of the structure of the coating based on AP-FeCr11Mn4SiB powder:

а – before and б – after laser-plasma modification (cross section)

лической подложкой того же химического состава. На это указывают авторы работ [2, 3, 6, 11]. Кроме того, на этапе нанесения покрытия на стальную подложку возможно частичное подмешивание материала подложки в покрытие и не-

равномерность химического состава покрытия, что также приводит к увеличению критической скорости охлаждения.

Таким образом, целесообразным представляется провести эксперименты по лазерно-плазменной модификации поверхности сплавов в более широком диапазоне параметров. Увеличить интенсивность воздействия лазерной плазмы, а следовательно, скорость нагрева и охлаждения поверхностного слоя за счет увеличения давления аргона в 2...3 раза, частоты следования лазерных импульсов и скорости относительного перемещения луча и образца. Провести эксперименты со сплавами, имеющими существенно более низкую критическую скорость охлаждения, например, $\text{Fe}_{49,7}\text{Cr}_{17,7}\text{Mn}_{1,9}\text{Mo}_{7,4}\text{W}_{1,6}\text{B}_{15,2}\text{C}_{3,8}\text{Si}_{2,4}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ [9]. При этом особое внимание следует уделить соответствию химического состава полученного покрытия составу исходного порошка. Следует, однако, заметить, что в РФ есть сложности с доступностью данных порошков.

Выводы

1. Для интенсивного теплового воздействия пульсирующей лазерной плазмы на поверхность сплавов системы Fe-Si-B проведено численное моделирование с целью определения перспектив получения аморфных покрытий лазерно-плазменным методом. Теоретически показана возможность получения аморфного слоя толщиной 3...5 мкм, определен требуемый диапазон параметров лазерно-плазменной модификации.

2. Методом лазерно-плазменного микропорошкового нанесения покрытий получены упрочняющие покрытия на стальных подложках. Измерена твердость и определена толщина получаемых покрытий в зависимости от скорости нанесения. Твердость составляет 12 ± 1 ГПа для покрытия из порошка ПР-Х4ГСП и $8,5 \pm 0,7$ ГПа – для ПР-Х11Г4СП. Активное перемешивание порошка с материалом основы в процессе нанесения покрытий приводит к существованию переходной зоны толщиной 0,2...0,3 мм.

3. Показано, что лазерно-плазменная модификация приводит к измельчению структуры получаемых покрытий. Характерный размер кристаллитов составляет 0,5...1 мкм. Твердость

переплавленного слоя при этом возрастает на 1,5...2 ГПа до значений $13,8 \pm 0,7$ ГПа для сплава ПР-Х4ГСР и до $10,5 \pm 0,5$ ГПа – для сплава ПР-Х11Г4СР.

4. Отсутствие аморфной фазы в переплавленном слое покрытия, вероятно, объясняется тем, что критические скорости охлаждения при лазерной аморфизации превышают таковые при традиционных методах закалки из расплава. Целесообразно увеличить интенсивность воздействия лазерной плазмы, а следовательно, скорость нагрева и охлаждения поверхностного слоя за счет увеличения давления аргона в 2...3 раза, частоты следования лазерных импульсов и скорости относительного перемещения луча и образца. Провести эксперименты со сплавами, имеющими существенно более низкую критическую скорость охлаждения, например, $\text{Fe}_{49,7}\text{Cr}_{17,7}\text{Mn}_{1,9}\text{Mo}_{7,4}\text{W}_{1,6}\text{B}_{15,2}\text{C}_{3,8}\text{Si}_{2,4}$ и $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ [9]. При этом особое внимание следует уделить соответствию химического состава полученного покрытия составу исходного порошка.

Список литературы

1. *Chen H.S.* Glassy metals // *Reports on Progress in Physics*. – 1980. – Vol. 43, iss. 4. – P. 353–432. – doi: 10.1088/0034-4885/43/4/001.
2. Образование аморфной структуры в сплавах на основе железа при обработке поверхности излучением лазера / Г.Г. Бородин, Ч.В. Копецкий, В.С. Крапошин и др. // *Доклады Академии наук СССР*. – 1981. – Т. 259, № 4. – С. 826–829.
3. Аморфизация поверхности кристаллических мишеней из сплавов на основе железа при периодическом облучении импульсами CO_2 -лазера / О.В. Абрамов, В.Ю. Баранов, Е.П. Велихов и др. // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1982. – № 11. – С. 149–150.
4. Laser and electron beam processing of amorphous surface alloys on conventional crystalline metals / K. Hashimoto, N. Kumagai, H. Yoshioka, K. Asami // *Materials and Manufacturing Processes*. – 1990. – Vol. 5, iss. 4. – P. 567–590. – doi: 10.1080/10426919008953278.
5. Corrosion-resistant amorphous surface alloys / K. Hashimoto, N. Kumagai, H. Yoshioka, J.H. Kim, E. Akiyama, H. Habazaki, S. Mrowec, A. Kawashima, K. Asami // *Corrosion Science*. – 1993. – Vol. 35, iss. 1–4. – P. 363–370. – doi: 10.1016/0010-938X(93)90168-G.
6. Laser surface coating of Fe-Cr-Mo-Y-B-C bulk metallic glass composition on AISI 4140 steel / A. Basu, A.N. Samant, S.P. Harimkar, J.D. Majumdar, I. Manna, N.B. Dahotre // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 2623–2631. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.09.028.
7. Ductile FeNi-based bulk metallic glasses with high strength and excellent soft magnetic properties / J. Zhou, W. Yang, C. Yuan, B. Sun, B. Shen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 742. – P. 318–324. – doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.317.
8. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы: пер. с яп. / под ред. Ц. Масумото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
9. Iron-based amorphous metals: high-performance corrosion-resistant material development / J. Farmer, J.-S. Choi, C. Saw, J. Haslam, D. Day, P. Hailey, T. Lian, R. Rebak, J. Perepezko, J. Payer, D. Branagan, B. Beardsley, A. D'amato, L. Aprigliano // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2009. – Vol. 40A. – P. 1289–1305. – doi: 10.1007/s11661-008-9779-8.
10. Effect of Si addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of Fe-Cr-Mo-C-B-Ni-P metallic glasses / S. Zheng, J. Li, J. Zhang, K. Jiang, X. Liu, Ch. Chang, X. Wang // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 493. – P. 33–40. – doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.036.
11. Microstructure and tribological behavior of spark plasma sintered iron-based amorphous coatings / A. Singh, S.R. Bakshi, A. Agarwal, S.P. Harimkar // *Materials Science and Engineering A*. – 2010. – Vol. 527. – P. 5000–5007. – doi: 10.1016/j.msea.2010.04.066.
12. Structures and physical properties of two magnetic Fe-based metallic glasses / J. Zhang, G. Shan, J. Li, Y. Wang, C.H. Shek // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 747. – P. 636–639. – doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.085.
13. Structure and corrosion resistance properties of Ni-Fe-B-Si-Nb amorphous composite coatings fabricated by laser processing / R. Li, Z. Li, Y. Zhu, K. Qi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 580. – P. 327–331. – doi: 10.1016/j.jallcom.2013.06.111.
14. High corrosion and wear resistance of Al-based amorphous metallic coating synthesized by HVOF spraying / M. Gao, W. Lu, B. Yang, S. Zhang, J. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 735. – P. 1363–1373. – doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.274.
15. Matthews D.T.A., Ocelik V., Hosson J.Th.M. de. Tribological and mechanical properties of high power laser surface-treated metallic glasses // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Vol. 471. – P. 155–164. – doi: 10.1016/j.msea.2007.02.119.
16. General structural and dynamic characteristics beneficial to glass-forming ability of Fe-based glass-forming liquids / N. Ren, B. Shang, P. Guan, L. Hu //

Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol. 481. – P. 116–122. – doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.029.

17. 3D printing of crack-free high strength Zr-based bulk metallic glass composite by selective laser melting / D. Ouyang, N. Li, W. Xing, J. Zhang, L. Liu // *Intermetallics*. – 2017. – Vol. 90. – P. 128–134. – doi: 10.1016/j.intermet.2017.07.010.

18. Microstructure and mechanical properties of Ni-Cr-Si-B-Fe composite coating fabricated through laser additive manufacturing / Z. Chang, W. Wang, Y. Ge, J. Zhou, Z. Cui // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 747. – P. 401–407. – doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.296.

19. Additive manufacturing of iron-based bulk metallic glass larger than the critical casting thickness / Z. Mahbooba, L. Thorsson, M. Unosson, P. Skoglund, H. West, T. Horn, Ch. Rock, E. Vogli, O. Harrysson // *Applied Materials Today*. – 2018. – Vol. 11. – P. 264–269. – doi: 10.1016/j.apmt.2018.02.011.

20. Effect of the remelting scanning speed on the amorphous forming ability of Ni-based alloy using laser cladding plus a laser remelting process / R. Li, Y. Jin, Z. Li, Y. Zhu, M. Wu // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 259. – P. 725–731. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.09.067.

21. Патент 2425907 Российская Федерация. Способ модификации металлических поверх-

ностей и устройство / С.Н. Багаев, Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов, П.Ю. Смирнов. – № 2009115826/02; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 22.

22. Применение метода лазерно-плазменной модификации поверхности металлов для улучшения триботехнических характеристик цилиндров двигателей внутреннего сгорания / С.Н. Багаев, Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов, М.Н. Хомяков, А.О. Токарев, П.Ю. Смирнов // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2014. – № 1 (62). – С. 14–23.

23. Laser-plasma treatment of structural steel / A. Tokarev, Z. Bataeva, G. Grachev, A. Smirnov, M. Khomyakov, A. Gerber // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 788. – P. 58–62. – doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.788.58.

24. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с. – ISBN 978-5-397-04510-0.

25. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. – М.: Наука, 1989. – 432 с. – ISBN 5-02-013996-3.

26. Никелевые и железные самофлюсующиеся сплавы для покрытий [Электронный ресурс] // АО «Полема»: web-сайт. – URL: <http://www.polema.net/nikelevye-samofljusujushhiesja-splavy-dlja-pokrytij.html> (дата обращения: 13.11.2018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2018 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 - Metal Working and Material Science

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



Formation of Hardening Coatings based on Fe-Cr-Si-B-C Alloys with High Glass-Forming Ability by Laser-Plasma Methods

Maksim Khomyakov^{a,*}, Pavel Pinaev^b, Pavel Statsenko^c, Ilya Miroshnichenko^d, Gennadiy Grachev^e

Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the RAS, 15B Ac. Lavrentieva ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

^a <http://orcid.org/0000-0001-8095-2092>, mnkhomy@laser.nsc.ru, ^b <http://orcid.org/0000-0003-1232-4945>, pavel_academ@mail.ru,
^c <http://orcid.org/0000-0002-5396-7990>, statsenkopa@laser.nsc.ru, ^d <http://orcid.org/0000-0001-6911-4207>, mib383@gmail.com,
^e <http://orcid.org/0000-0001-8853-3079>, grachev@laser.nsc.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 14 September 2018

Revised: 01 October 2018

Accepted: 31 October 2018

Available online: 15 December 2018

Keywords:

Laser plasma
 Laser technology
 Surface hardening
 Amorphous metal coatings
 Hardness
 Fe-Cr-Si-B-C.

Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude to Vladimir A. Bataev and Lyubov V. Chuchkova of the Materials Research Center of the Novosibirsk State Technical University for their assistance in the structural study of the obtained coatings.

Funding

The reported research was funded by Russian Foundation for Basic Research and the government of the region of the Russian Federation, grant № 17-48-543315.

ABSTRACT

Introduction. In recent years, the fundamentals of the laser-plasma methods for surface modification and micropowder coating application have been developed in the Institute of Laser Physics. The methods are based on the use of optical pulsed discharge plasma. The discharge is ignited by the repetitive laser pulses focused on the surface of the workpiece in a gas or a gas-powder stream. The high pulse repetition frequency of 10–120 kHz is achieved using the generator-amplifier CO₂-laser system with the half-height pulse duration set $\tau = 150$ –200 ns. The search for other timely applications of these methods is currently ongoing. An interest in the obtaining of amorphous metallic coatings on the surface of structural materials is yet to wane after the decades of intense research done by scientists all over the world due to the outstanding physical, chemical and mechanical properties of such coatings. The **purpose** of this work is to obtain the hardening coatings based on the Fe-Cr-Si-B-C alloys with high glass-forming ability and to investigate the possibility of obtaining a coating with an amorphous structure using laser-plasma methods. **Theory.** As the surface of the metallic alloys was under the intense thermal influence of the pulsed laser plasma, the numerical modeling was applied to determine the dependence of amorphized layer's thickness on the material properties, as well as in relation to the parameters of the laser irradiation and the laser plasma. **Experimental methods.** The experiments are carried out in two stages using the installation designed at the Institute: (1) at first, the uniform coatings were prepared on the surface of steel substrates using the laser-plasma application method incorporating the powders of the AP-FeCr4Mn2Si2B4V1 (Fe_{71.75}Cr_{3.33}Si_{3.54}B_{14.10}C_{4.81}Mn_{1.74}V_{0.73}) and AP-FeCr11Mn4SiB (Fe_{66.8}Cr_{10.79}Si_{5.3}B_{11.42}C_{2.85}Mn_{2.84}) grades; (2) then, the surface coatings underwent the rapid laser-plasma modification to ensure the remelting of the thin surface layer. **Results and discussion.** The numerical methods applied have proven the theoretical possibility of obtaining an amorphous layer of about 3–5 μ m thick, based on the Fe-Si-B alloys. As a result, the parameter range required for the successful laser-plasma modification is determined. The hardness of the obtained coatings is measured and its thickness has been determined in dependence on the application parameters. The hardness is measured using the nanoindentation method and equals 12 ± 1 GPa in regards to the coating incorporating the powder AP-FeCr4Mn2Si2B4V1 and 8.5 ± 0.7 GPa in case of the powder AP-FeCr11Mn4SiB; the thickness of the coatings is up to 0.1–0.4 mm. Using optical microscopy, SEM and X-ray diffraction the structure of the coatings is investigated. It is demonstrated that the laser-plasma modification of the coatings on the surface leads to the structure refinement of the surface layer. The characteristic size of the crystallites is 0.5–1 μ m. In addition, the hardness of the remelted layer is increased up to 13.8 ± 0.7 GPa for the AP-FeCr4Mn2Si2B4V1 alloy and up to 10.5 ± 0.5 GPa for the AP-FeCr11Mn4SiB alloy. Using SEM and X-ray diffraction the structure of the coatings is investigated. The amorphous phase in the remelted coating layer is not detected, which might be due to an increase in the critical cooling rate during the laser amorphization as compared to the traditional methods of melt quenching.

For citation: Khomyakov M.N., Pinaev P.A., Statsenko P.A., Miroshnichenko I.B., Grachev G.N. Formation of hardening coatings based on Fe-Cr-Si-B-C alloys with high glass-forming ability by laser-plasma methods. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)* = *Metal Working and Material Science*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 21–34. doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.4-21-34. (In Russian).

* Corresponding author

Khomyakov Maksim N., Junior researcher
 Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the RAS,
 15B Ac. Lavrentieva ave.,
 630090, Novosibirsk, Russian Federation
 Tel.: +7 (383) 330-47-36, e-mail: mnkhomy@laser.nsc.ru

References

1. Chen H.S. Glassy metals. *Reports on Progress in Physics*, 1980, vol. 43, iss. 4, pp. 353–432. doi: 10.1088/0034-4885/43/4/001.
2. Borodina G.G., Kopetskii Ch.V., Kraposhin V.S. et al. Obrazovanie amorfnoi struktury v splavakh na osnove zheleza pri obrabotke poverkhnosti izlucheniem lazera [The formation of an amorphous structure in iron-based alloys when the surface is treated by laser radiation]. *Doklady Akademii nauk SSSR = Transactions (Doklady) of the USSR Academy of Sciences. Earth Science Sections*, 1981, vol. 259, iss. 4, pp. 826–829. (In Russian).
3. Abramov O.V., Baranov V.Yu., Velikhov E.P. et al. Amorfizatsiya poverkhnosti kristallicheskikh mishenei iz splavov na osnove zheleza pri periodicheskom obluchenii impul'sami CO₂-lazera [Amorphization of the surface of crystalline targets from iron-based alloys with periodic irradiation by pulses from a CO₂-laser]. *Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika = Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces*, 1982, no. 11, pp. 149–150. (In Russian).
4. Hashimoto K., Kumagai N., Yoshioka H., Asami K. Laser and electron beam processing of amorphous surface alloys on conventional crystalline metals. *Materials and Manufacturing Processes*, 1990, vol. 5, iss. 4, pp. 567–590. doi: 10.1080/10426919008953278.
5. Hashimoto K., Kumagai N., Yoshioka H., Kim J.H., Akiyama E., Habazaki H., Mrowec S., Kawashima A., Asami K. Corrosion-resistant amorphous surface alloys. *Corrosion Science*, 1993, vol. 35, iss. 1–4, pp. 363–370. doi: 10.1016/0010-938X(93)90168-G.
6. Basu A., Samant A.N., Harimkar S.P., Majumdar J.D., Manna I., Dahotre N.B. Laser surface coating of Fe-Cr-Mo-Y-B-C bulk metallic glass composition on AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 2623–2631. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.09.028.
7. Zhou J., Yang W., Yuan C., Sun B., Shen B. Ductile FeNi-based bulk metallic glasses with high strength and excellent soft magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 742, pp. 318–324. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.317.
8. Sudzuki K., Fudzimori Kh., Khasimoto K. *Amorfnye metally* [Amorphous metals]. Ed. by Ts. Masumoto. Translation from Japanese. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 328 p.
9. Farmer J., Choi J.-S., Saw C., Haslam J., Day D., Hailey P., Lian T., Rebak R., Perepezko J., Payer J., Branagan D., Beardsley B., D'amato A., Aprigliano L. Iron-based amorphous metals: high-performance corrosion-resistant material development. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, vol. 40A, pp. 1289–1305. doi: 10.1007/s11661-008-9779-8.
10. Zheng S., Li J., Zhang J., Jiang K., Liu X., Chang Ch., Wang X. Effect of Si addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of Fe-Cr-Mo-C-B-Ni-P metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, vol. 493, pp. 33–40. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.036.
11. Singh A., Bakshi S.R., Agarwal A., Harimkar S.P. Microstructure and tribological behavior of spark plasma sintered iron-based amorphous coatings. *Materials Science and Engineering A*, 2010, vol. 527, pp. 5000–5007. doi: 10.1016/j.msea.2010.04.066.
12. Zhang J., Shan G., Li J., Wang Y., Shek C.H. Structures and physical properties of two magnetic Fe-based metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 747, pp. 636–639. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.085.
13. Li R., Li Z., Zhu Y., Qi K. Structure and corrosion resistance properties of Ni-Fe-B-Si-Nb amorphous composite coatings fabricated by laser processing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 580, pp. 327–331. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.06.111.
14. Gao M., Lu W., Yang B., Zhang S., Wang J. High corrosion and wear resistance of Al-based amorphous metallic coating synthesized by HVOF spraying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 735, pp. 1363–1373. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.274.
15. Matthews D.T.A., Ocelik V., Hosson J.Th.M. de. Tribological and mechanical properties of high power laser surface-treated metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 471, pp. 155–164. doi: 10.1016/j.msea.2007.02.119.
16. Ren N., Shang B., Guan P., Hu L. General structural and dynamic characteristics beneficial to glass-forming ability of Fe-based glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, vol. 481, pp. 116–122. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.029.
17. Ouyang D., Li N., Xing W., Zhang J., Liu L. 3D printing of crack-free high strength Zr-based bulk metallic glass composite by selective laser melting. *Intermetallics*, 2017, vol. 90, pp. 128–134. doi: 10.1016/j.intermet.2017.07.010.
18. Chang Z., Wang W., Ge Y., Zhou J., Cui Z. Microstructure and mechanical properties of Ni-Cr-Si-B-Fe composite coating fabricated through laser additive manufacturing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 747, pp. 401–407. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.296.

19. Mahbooba Z., Thorsson L., Unosson M., Skoglund P., West H., Horn T., Rock Ch., Vogli E., Harrysson O. Additive manufacturing of iron-based bulk metallic glass larger than the critical casting thickness. *Applied Materials Today*, 2018, vol. 11, pp. 264–269. doi: 10.1016/j.apmt.2018.02.011.
20. Li R., Jin Y., Li Z., Zhu Y., Wu M. Effect of the remelting scanning speed on the amorphous forming ability of Ni-based alloy using laser cladding plus a laser remelting process. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 259, pp. 725–731. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.09.067.
21. Bagaev S.N., Grachev G.N., Smirnov A.L., Smirnov P.Yu. *Sposob modifikatsii metallicheskih poverkhnostei i ustroistvo* [Procedure for modification of metal surfaces and device]. Patent RF, no. 2425907, 2011.
22. Bagaev S.N., Grachev G.N., Smirnov A.L., Khomyakov M.N., Tokarev A.O., Smirnov P.Yu. Primenenie metoda lazerno-plazmennoi modifikatsii poverkhnosti metallov dlya uluchsheniya tribotekhnicheskikh kharakteristik tsilindrov dvigatelei vnutrennego sgoraniya [Application of the method of laser-plasma surface modification of metals to improve tribological characteristics of combustion engines]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2014, no. 1 (62), pp. 14–23.
23. Tokarev A., Bataeva Z., Grachev G., Smirnov A., Khomyakov M., Gerber A. Laser-plasma treatment of structural steel. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, vol. 788, pp. 58–62. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.788.58.
24. Samarskii A.A., Vabishchevich P.N. *Vychislitel'naya teploperedacha* [Computational heat transfer]. Moscow, Editorial URSS Publ., 2003. 784 p. ISBN 978-5-397-04510-0.
25. Samarskii A.A., Gulin A.V. *Chislennyye metody* [Numerical methods]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 432 p. ISBN 5-02-013996-3.
26. Nikelevye i zheleznye samoflyusuyushchiesya splavy dlya pokrytii [Nickel and iron self-fluxing alloys for coatings]. AO "Polema" [JSC "Polema"]: website. Available at: <http://www.polema-rus.com/eng-page/nickel-self-fluxing-alloys-for-coatings.html> (accessed 13.11.2018).

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2018 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/>).