

## АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiC-Ni НА ШТАМПОВОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

© 2017

*Д.А. Романов*, кандидат технических наук,

доцент кафедры естественнонаучных дисциплин имени профессора В.М. Финкеля

*Е.В. Протопопов*, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии черных металлов, ректор  
*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк (Россия)*

*В.А. Батаев*, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения в машиностроении  
*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск (Россия)*

*Е.М. Кузиев*, кандидат технических наук,

доцент кафедры естественнонаучных дисциплин имени профессора В.М. Финкеля

*В.Е. Громов*, доктор физико-математических наук, профессор,

заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин имени профессора В.М. Финкеля

*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк (Россия)*

*Ю.Ф. Иванов*, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник

*Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, Томск (Россия)*

**Ключевые слова:** электровзрывное напыление; электронно-пучковая обработка; никель; карбид титана; композиционное покрытие; штамповая сталь.

**Аннотация:** Методами современного физического материаловедения выполнены исследования фазового и элементного состава поверхностного слоя штамповой стали X12MФ, подвергнутого электровзрывному напылению композиционного покрытия системы TiC-Ni и последующему облучению высокоинтенсивным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия. Масштаб элементов структуры поверхности покрытия после электровзрывного напыления изменяется в очень широком интервале – от сотен микрометров до десятков-сотен нанометров. По морфологическому признаку в объеме покрытия можно выделить два слоя: собственно покрытие и слой термического влияния, плавно переходящий в основной объем образца. Последующая электронно-пучковая обработка электровзрывных покрытий, осуществляемая в режиме плавления, приводит к существенному преобразованию рельефа, распределению элементов на поверхности покрытия и формированию структурно и концентрационно однородного поверхностного слоя. Рельеф поверхности выглаживается; относительно однородный серый контраст с включениями округлых частиц на поверхности покрытия замещается преимущественно серым, что указывает на более равномерное распределение элементов вдоль поверхности, иницированное обработкой. Выявлены режимы электронно-пучковой обработки, позволяющие формировать плотные, с зеркальным блеском поверхностные слои, обладающие субмикроструктурной структурой на основе карбида титана и никеля. Обнаруживаются также слои, обогащенные и обедненные карбидом титана. При этом концентрация карбида титана в пределах каждого слоя слабо зависит от расстояния до поверхности облучения. Этот факт свидетельствует о формировании в материале многослойной структуры, в которой слои с повышенным содержанием карбида титана (более прочные слои) чередуются со слоями с пониженным содержанием карбида титана (менее прочные слои).

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы системы TiC-Ni, TiC-Mo и TiC-Ni-Mo обладают высокой износостойкостью. В настоящее время композиционные покрытия на основе систем TiC-Ni [1] и TiC-Mo [2] были получены методом вакуумного плазменного напыления. Методом высокоскоростного газопламенного напыления удается получать покрытия на основе Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni<sub>20</sub>Cr [3], однако они обладают меньшей износостойкостью по сравнению с покрытиями систем TiC-Ni и TiC-Mo. Методом электроосаждения и последующей термической обработки сформированы износостойкие покрытия систем Ti-Ni [4] и V-Mo [5]. Авторами работы [6] изучена микроструктура TiC-Ni. Влияние добавления хрома на поведение сплава Ni-Mo обсуждается в работе [7]. Микроструктура композитов на основе металлической матрицы, полученных безмасляной инфльтрацией титана с использованием сплавов на железной и никелевой основах, изучена в [8]. Микроструктура и коррозионная стойкость наночастиц Ti, армированных Ni-Ti композитными покрытиями, полученных методом электроосаждения, изучены в [9],

электродугового напыления – в [10]. Износостойкость покрытий системы TiC-NiMo и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni, армированных FeCrSiB, полученных методом высокоскоростного газопламенного напыления, обсуждается в [11], а высокотемпературная эрозия покрытий на основе железа, армированных керметными частицами, – в [12]. Исследование микроструктуры и свойств покрытий на стали 45, нанесенных методом электроискрового осаждения электродами на основе TiC-Ni-Mo, произведено в [13]. Покрытия такого состава могут быть сформированы методом электровзрывного напыления (ЭВН), который позволяет получать высококачественные беспористые покрытия [14; 15]. Одной из областей применения этого метода является модификация поверхностных слоев материалов, используемых для формирования покрытий с высокой твердостью. Метод позволяет наносить покрытия из продуктов взрыва проводников, а при добавлении в область взрыва порошковых навесок различных веществ – осуществлять формирование композиционных покрытий, обладающих адгезией с основой на уровне когезии и высокими функциональными свойствами.

Перспективным направлением развития способов ЭВН композиционных покрытий является их модифицирование высокоинтенсивными электронными пучками [16]. Высокая энергетическая эффективность и однородность плотности энергии по сечению потока, хорошая воспроизводимость импульсов и высокая частота их следования позволяют использовать импульсные электронные пучки в технологических целях. Они используются для снижения шероховатости поверхности покрытий, их гомогенизации и наноструктурирования, повышения износостойкости, твердости путем импульсно-периодического переплавления и последующего высокоскоростного охлаждения путем отвода тепла в объем подложки.

Цель работы – модифицирование высокоинтенсивным электронным пучком электровзрывных композиционных покрытий системы TiC-Ni на штамповой стали X12MФ и изучение их структурно-фазового состояния.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве подложки для ЭВН была использована штамповая сталь X12MФ после отжига на зернистый перлит, которая применяется для изготовления различных штампов и в настоящее время широко используется во многих отраслях промышленности. Химический состав стали X12MФ представлен в таблице 1.

Для ЭВН использовали электровзрывную установку ЭВУ 60/10 (энергоемкость – до 60 кДж; собственная частота разряда – 10 кГц; максимальное значение заряда – 5 кВ; средняя потребляемая мощность – 0,55 кВт) с характерными значениями поглощаемой плотности мощности при обработке поверхности материала  $\sim 10^9$  Вт/м<sup>2</sup>, давления в ударно-сжатом слое плазмы вблизи облучаемой поверхности  $\sim 10^6$ – $10^7$  Па, времени обработки 100 мкс. Покрытия наносили на образцы с размерами 15×15×5 мм. Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задавали выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии установки, по которому рассчитывали поглощаемую плотность мощности [17]. Электровзрывное напыление проводили с использованием композиционного электрически взрываемого проводника [18], который в данной работе представлял собой двуслойную никелевую фольгу с заключенной в ней навеской порошка карби-

да титана TiC. Поглощаемая облучаемой поверхностью плотность мощности при напылении составляла 4,8 ГВт/м<sup>2</sup>, диаметр никелевого сопла разрядной камеры плазменного ускорителя – 20 мм, расстояние образца от среза сопла – 20 мм. Массы фольги и порошковой навески составляли 406 и 200 мг соответственно.

Последующую электронно-пучковую обработку (ЭПО) электровзрывного покрытия осуществляли высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» Института сильноточной электроники СО РАН [17]. Облучение проводили в режимах ЭПО, представленных в таблице 2.

Исследование структуры модифицированного материала осуществляли методами растровой электронной микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50. Элементный состав поверхностного слоя анализировали методами рентгеноспектрального микроанализа. Перед микроскопическими исследованиями шлифы подвергали химическому травлению раствором следующего состава: FeCl<sub>3</sub> – 3 г, HCl – 2,5 мл, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 100 мл.

Также использовали рентгеновский дифрактометр ARLX’TRA, просвечивающий микроскоп ЭМ-125, электрохимическую систему Solartron Analytical 12558WB. Фольги для просвечивающей электронной микроскопии вырезали на расстоянии 45 мкм от поверхности покрытия, чтобы исследовать пограничный слой между покрытием и подложкой. Трибологические свойства (износостойкость и коэффициент трения) покрытий изучали в геометрии диск-штифт с помощью трибометра (CSEM, Швейцария) при комнатной температуре и влажности. Нанотвердость и модуль Юнга измеряли с использованием системы Agilent U9820A Nano Indenter G200. Микротвердость измеряли на микротвердомере HVS-1000A.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

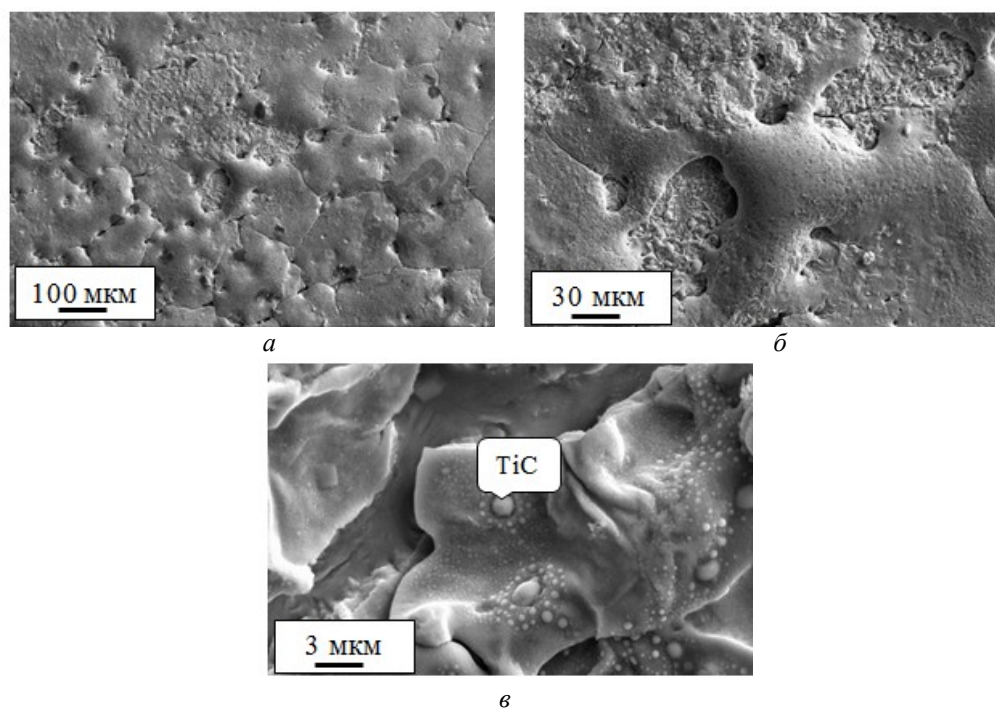
1. Структура модифицированных слоев после электровзрывного напыления. Масштаб элементов структуры поверхности покрытия после ЭВН изменяется в очень широком интервале – от сотен микрометров до десятков сотен нанометров (рис. 1). Таким же неоднородным

Таблица 1. Химический состав стали X12MФ (вес. %)

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	V	Cu	Fe
1,65	0,3	0,35	0,3	0,01	0,02	12,5	0,5	0,2	0,2	83,97

Таблица 2. Режимы электронно-пучковой обработки

Режим	Параметры электронно-пучковой обработки		
	Плотность энергии пучка электронов $E_s$ , Дж/см <sup>2</sup>	Длительность импульса $t$ , мкс	Число импульсов $N$ , имп.
1	45	100	10
2	50	100	10
3	55	100	10
4	60	100	10
5	60	200	20



**Рис. 1.** Рельеф поверхности электровзрывного композиционного покрытия системы TiC-Ni: а – общий вид; б – микроглобулы; в – композиционная структура микроглобулы

является и распределение элементов на поверхности покрытия. На качественном уровне этот факт выявляется при исследовании поверхности в обратно отраженных электронах. Относительно однородный серый контраст с включениями округлых частиц должен свидетельствовать о формировании однородного по составу покрытия. Поскольку разница относительных атомных масс карбида титана TiC (титан, 47,86 а. е. м. и углерод, 12,01 а. е. м.) и никеля (58,69 а. е. м.) составляет 1,18 а. е. м., различить эти соединения по фазовому контрасту практически невозможно [19; 20]. Методами микрорентгеноспектрального анализа различие элементного состава областей поверхности покрытия можно охарактеризовать на количественном уровне. Коэффициент неоднородности в распределении элементов на поверхности покрытия (отношение суммарного количества титана, углерода и кислорода в светлых и темных областях) достигает 2,8.

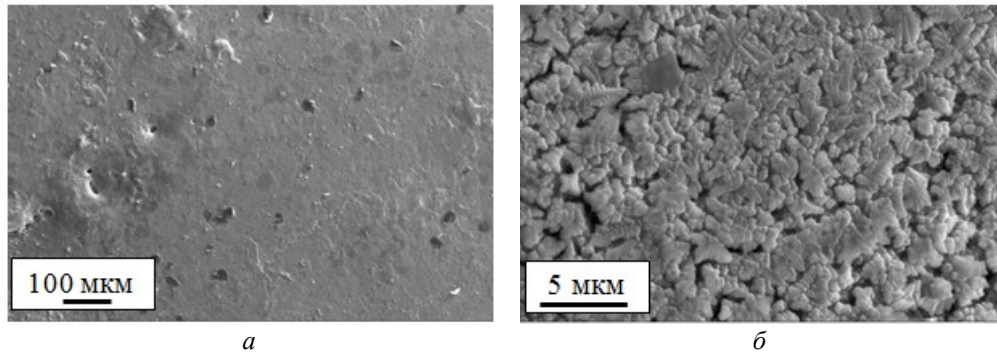
Высокий уровень неоднородности структуры покрытия по толщине и по распределению элементов в ней более наглядно выявляется при исследовании строения поперечных шлифов. Вследствие высоко развитого рельефа поверхности общая толщина напыленного покрытия изменяется в пределах от 30 до 50 мкм.

По морфологическому признаку в объеме покрытия можно выделить минимум два слоя: собственно покрытие и слой термического влияния, плавно переходящий в основной объем образца. Между слоями наблюдается различие в степени химической травимости. Слои характеризуются определенной субструктурой, размеры элементов в которой изменяются в пределах от 0,5 до 4 мкм. Судя по исследованиям, в обратно отраженных электронах структурные составляющие образованы более легкими элементами (титаном и углеродом), а матрица – более тяжелым элементом (никелем).

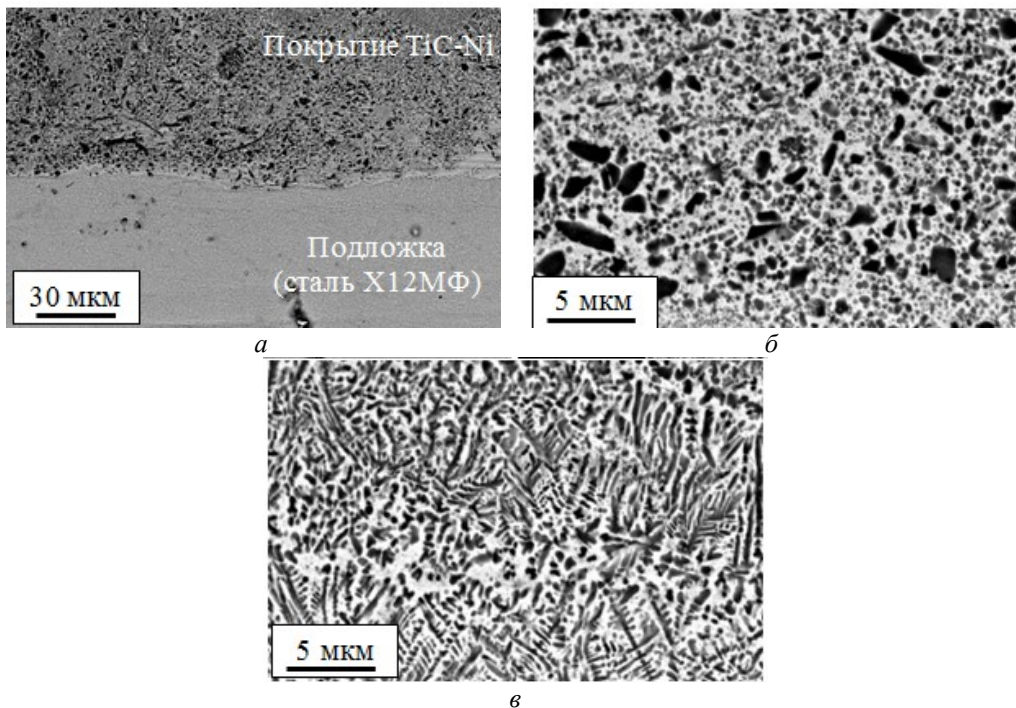
На периферии образца, где толщина покрытия составляет 30 мкм, обнаруживаются области округлой формы, существенно отличающиеся от окружающего объема материала структурой и элементным составом. Основными элементами данных областей являются углерод, кислород и кремний. Можно предположить, что данные области представляют собой поры или глобулярные включения, которые выкрошились при механической шлифовке и полировке. В связи с этим они содержат частицы шлифовальной пасты и последующего химического травления шлифа. Периферийная часть покрытия составляет не более 5 % от общего объема покрытия.

2. Структура модифицированных слоев после электровзрывного напыления и последующей электронно-пучковой обработки. Последующая электронно-пучковая обработка (ЭПО) электровзрывных покрытий приводит к существенному преобразованию рельефа и распределению элементов на поверхности покрытия. Рельеф поверхности выглаживается; относительно однородный серый контраст с включениями округлых частиц на изображении поверхности покрытия замещается преимущественно серым (рис. 2), что указывает на более равномерное распределение элементов вдоль поверхности, инициированное обработкой.

Высокоскоростное плавление и последующая высокоскоростная самозакалка поверхностного слоя вследствие отвода тепла в интегрально холодный объем образца приводят не только к выглаживанию рельефа, но и к существенному преобразованию структуры материала (рис. 3). Анализ поверхности обработки выявил два характерных типа структуры, сформировавшихся исключительно в результате ЭПО. Первый – это области со структурой дендритной кристаллизации (рис. 3 в). Продольные размеры дендритов достигают 5 мкм, поперечные – 1...2,5 мкм. Дендриты располагаются



**Рис. 2.** Структура поверхности облучения электровзрывных покрытий системы TiC-Ni высокоинтенсивным импульсным электронным пучком: а – общий вид; б – микроструктура



**Рис. 3.** Характерная структура поперечного сечения образца стали X12MΦ, подвергнутого ЭВН композиционного электровзрывного покрытия системы TiC-Ni после ЭПО: а – особенности на границе покрытия с подложкой; б – электровзрывное покрытие без ЭПО; в – слой покрытия, переплавленный при ЭПО. Сканирующая электронная микроскопия

преимущественно перпендикулярно поверхности облучения, т. е. по направлению теплоотвода. Второй – сравнительно гладкие области со структурой ячеистой кристаллизации.

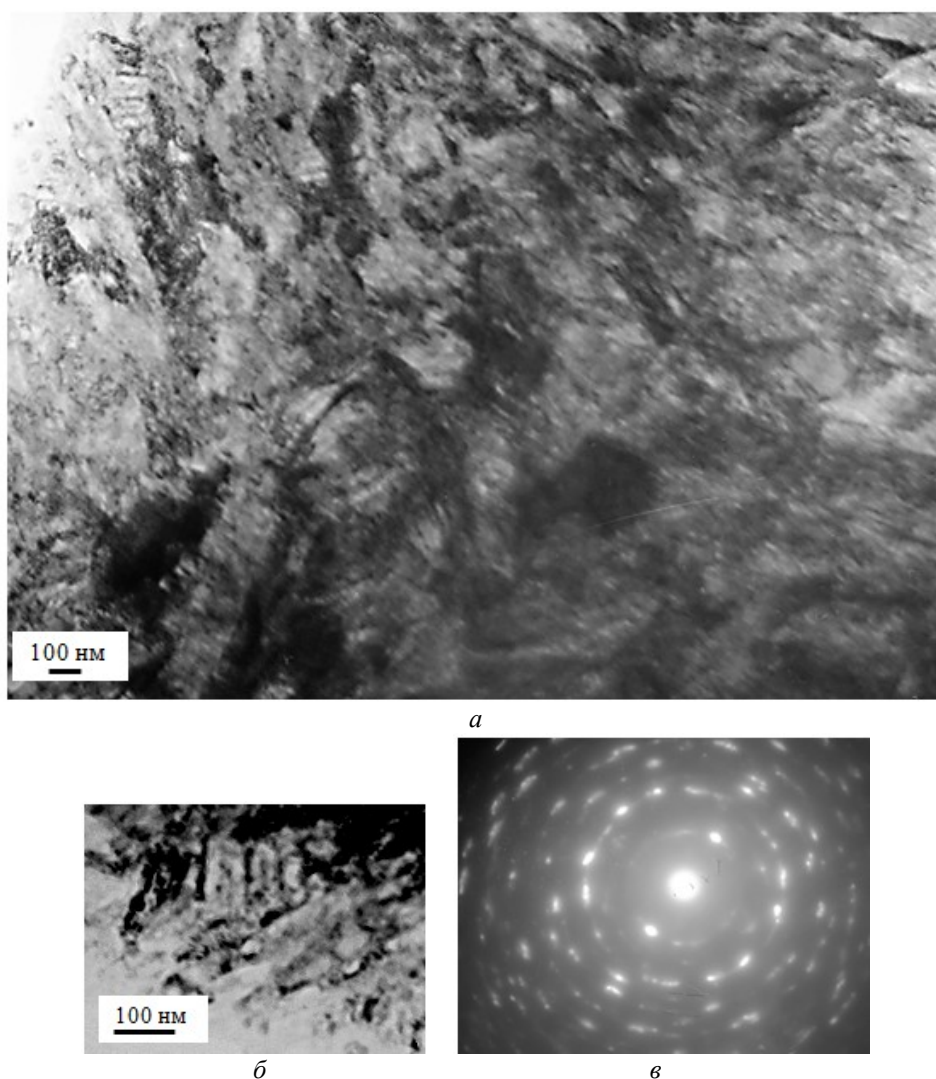
Представленные на рис. 4 области различаются элементным составом. Области, имеющие ярко выраженный темный контраст, сформированы исключительно титаном, углеродом и кислородом. Следовательно, можно предположить, что они сформированы частицами исходного порошка карбида титана, не растворившимися при ЭВН и последующей ЭПО. Области с наноразмерной субструктурой сформированы исключительно атомами никеля с небольшим содержанием титана и углерода. Можно ожидать, что данные области содержат частицы карбида титана. Области со структурой дендритной кристаллизации содержат элементы порошка карбида титана и никеля, следовательно, они были сформированы в результате жидкофазного пере-

мешивания никеля и карбида титана в процессе ЭВН с кислородом и поэтому должны иметь относительно сложный фазовый состав.

Режим 2 по влиянию на поверхность электровзрывного покрытия слабо отличается от режима 1. Увеличение плотности энергии пучка электронов до 55 Дж/см<sup>2</sup> (режим 3) приводит к формированию преимущественно структуры дендритной кристаллизации. Рентгеноспектральный микроанализ областей со структурой дендритной кристаллизации выявил присутствие как титана и углерода, так и никеля. Данный факт свидетельствует об увеличении степени дисперсности частиц карбида титана в никеле с ростом плотности энергии пучка электронов, т. е. об увеличении уровня гомогенности модифицируемого поверхностного слоя.

Преобразование структуры объема поверхностного слоя анализировали, исследуя химически протравленные поперечные шлифы. Отчетливо видно (рис. 3), что





**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя (слоя, расположенного на глубине  $\approx 45$  мкм) покрытия TiC-Ni, нанесенного на сталь X12MФ и дополнительно обработанного интенсивным импульсным электронным пучком: а, б – светлые поля; в – микроэлектронограмма

ЭПО при плотности энергии пучка электронов  $45 \text{ Дж/см}^2$  (режим 1) не приводит к формированию однородной структуры. Поверхностный слой толщиной до 40 мкм имеет дендритное строение (рис. 3 в); субструктура нижележащего слоя подобна субструктуре, формирующейся в материале при ЭВН. Следовательно, ЭПО при данном режиме обработки позволяет модифицировать слой толщиной не более 30 мкм. Весьма часто структура модифицированного слоя имеет слоистое строение. Это выявляется и при исследовании шлифов в обратно отраженных электронах (рис. 3 а), и при микрорентгеноспектральном анализе элементного состава материала.

Обнаруживаются также слои, обогащенные и обедненные карбидом титана. При этом концентрация карбида титана в пределах каждого слоя слабо зависит от расстояния до поверхности облучения. Этот факт свидетельствует о формировании в материале многослойной структуры, в которой слои с повышенным содержанием карбида титана (более прочные слои) чередуются со слоями с пониженным содержанием карбида титана (менее прочные слои).

В режиме 2 составляющие структуры покрытия незначительно отличаются от режима 1.

Подобная слоистая структура формируется в модифицированном слое и при облучении материала высокоинтенсивным импульсным пучком электронов в режиме 3. Обнаруживаются слои, различающиеся контрастом и субструктурой и имеющие меньшую толщину по сравнению со слоями, формирующимися в модифицированном слое при его облучении электронным пучком в режиме 1. При этом их количество увеличивается.

Композиционный контраст (рис. 3) также однозначно свидетельствует в пользу слоистого строения поверхностного слоя, формирующегося при комбинированной обработке покрытия. Следовательно, облучение электровзрывного покрытия высокоинтенсивным импульсным электронным пучком в режимах 1–3 не приводит к гомогенизации модифицированного слоя; формируется своеобразная слоистая структура. Можно ожидать, что существенное различие в концентрации элементов в выявленных слоях приведет к различию их прочностных и трибологических свойств.

При ЭПО покрытия в режиме 4 происходит полная гомогенизация поверхностного слоя покрытия толщиной 45 мкм (рис. 5). Структура покрытия после ЭПО характеризуется однородным распределением частиц карбида титана с размерами 0,5...1 мкм в никелевой матрице. Степень гомогенизации поверхностных слоев приведена в таблице 3.

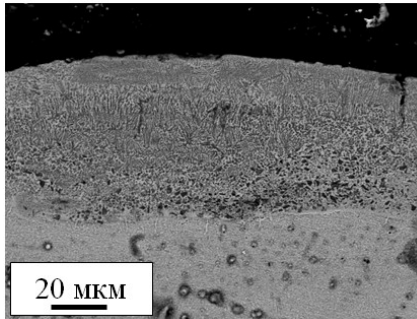


Рис. 5. Гомогенизированный поверхностный слой электровзрывного покрытия системы TiC-Ni после ЭПО

Таблица 3. Степень гомогенизации поверхностных слоев системы TiC-Ni

Режим ЭПО	Параметры гомогенизированного слоя	
	Толщина гомогенизированного слоя, мкм	Степень гомогенизации, %
1	30	85
2	35	90
3	40	95
4	45	100
5	30	80

Режим 5 по своим энергетическим параметрам сопоставим с режимом 2. Поэтому все структурные составляющие незначительно отличаются от полученных по режиму 2.

Данные рентгеноструктурного анализа покрытий систем TiC-Ni представлены в таблице 4. Согласно этим данным, основными фазами покрытия после ЭПО являются TiC, Ni и  $Ti_{0,14}Ni_{0,86}$ .

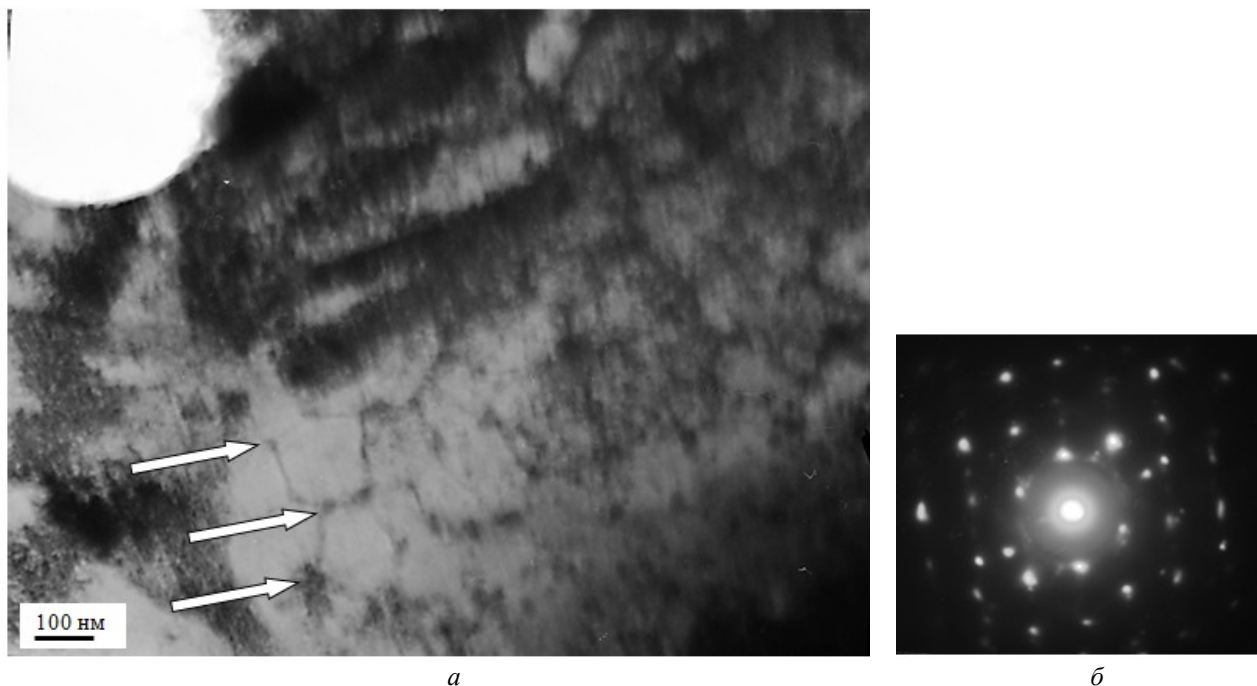
Индицирование микроэлектроннограммы, представленной на рис. 3 в, позволило выявить рефлексы, принадлежащие твердому раствору на основе  $\alpha$ -Fe (объемноцентрированная кристаллическая решетка на основе железа). Отчетливо видно, что  $\alpha$ -фаза имеет пластинчатую структуру, сформировавшуюся, очевидно, в результате мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения. Особенностью данной структуры являются ультрамалые поперечные размеры кристаллов мартенсита, величина которых составляет 40–50 нм (рис. 4 б). Очевидно, что формирование такой ультрамелкой мартенситной структуры обусловлено сверхвысокими скоростями охлаждения поверхностного слоя, реализующимися при облучении покрытия интенсивным импульсным электронным пучком. Отметим, что при печной обработке углеродистой стали с последующей закалкой в масле поперечные размеры кристаллов пакетного мартенсита изменяются в пределах от 100 до 1000 нм; поперечные размеры кристаллов пластинчатого мартенсита достигают единиц микрометра.

Следующей особенностью анализируемого слоя покрытия является формирование структуры ячеистой кристаллизации (рис. 6, ячейки кристаллизации указаны стрелками), что также свидетельствует о сверхвысоких скоростях охлаждения, имеющих место при облучении материала интенсивным импульсным электронным пучком. Индицирование микроэлектроннограмм, полученных с данных областей структуры (рис. 6 б), свидетельствует о том, что ячейки сформированы  $\alpha$ -фазой (твердый раствор на основе объемноцентрированной кристаллической решетки железа). По границам и в стыках границ ячеек кристаллизации располагаются частицы второй фазы. Индицирование микроэлектроннограммы, представленной на рис. 6 б (рис. 6 а, частицы указаны стрелками), показало, что частицы являются карбидом титана состава TiC. Частицы имеют преимущественно глобулярную форму. Размеры частиц изменяются в пределах 15–30 нм.

Таблица 4. Данные рентгеноструктурного анализа покрытий системы TiC-Ni

Режим ЭПО	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, вес. %	Параметры решетки, Å	Размер области когерентного рассеяния, нм	Относительная микродеформация кристаллической решетки $\Delta d/d \cdot 10^{-4}$
1	TiC	34,7	4,3232	87,85	0,82
	Ni	55,3	3,5771	14,59	20,5
	$Ti_{0,14}Ni_{0,86}$	10,0	3,5749	17,25	4,94
2	TiC	81,1	4,3176	53,16	4,87
	Ni	0,0			
	$Ti_{0,14}Ni_{0,86}$	18,9	3,5931	17,59	20,0
3	TiC	70,4	4,3180	371,84	3,95
	Ni	0,5	3,5259	179,54	2,38
	$Ti_{0,14}Ni_{0,86}$	29,1	3,5781	18,67	19,38
4	TiC	67,8	4,3178	66,65	3,18
	Ni	3,2	3,5221		
	$Ti_{0,14}Ni_{0,86}$	29,0	3,6079	22,64	10,95

Режим ЭПО	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, вес. %	Параметры решетки, Å	Размер области когерентного рассеяния, нм	Относительная микродеформация кристаллической решетки $\Delta d/d \cdot 10^{-4}$
5	TiC	70,2	4,3221	128,44	2,78
	Ni	1,3	3,5020	80,64	5,41
	Ti <sub>0,14</sub> Ni <sub>0,86</sub>	28,5	3,6054	19,51	3,25



**Рис. 6.** Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя (слоя, расположенного на глубине  $\approx 45$  мкм) покрытия TiC-Ni, нанесенного на сталь X12MF и дополнительно обработанного интенсивным импульсным электронным пучком:  
*а* – светлое поле; *б* – микроэлектронограмма

Частицы карбида титана наблюдаются также в областях покрытия с мартенситной структурой  $\alpha$ -фазы. В этом случае частицы располагаются хаотически, имеют глобулярную форму, размеры частиц изменяются в пределах 50–70 нм (рис. 7, частицы указаны стрелками). Можно предположить, что частицы карбида титана, расположенные в мартенситной структуре (рис. 7), являются первичными, т. е. частицами порошка, использованного при формировании модифицированного слоя. Частицы, расположенные по границам структуры ячеистой кристаллизации (рис. 6), сформировались при обработке покрытия интенсивным импульсным электронным пучком.

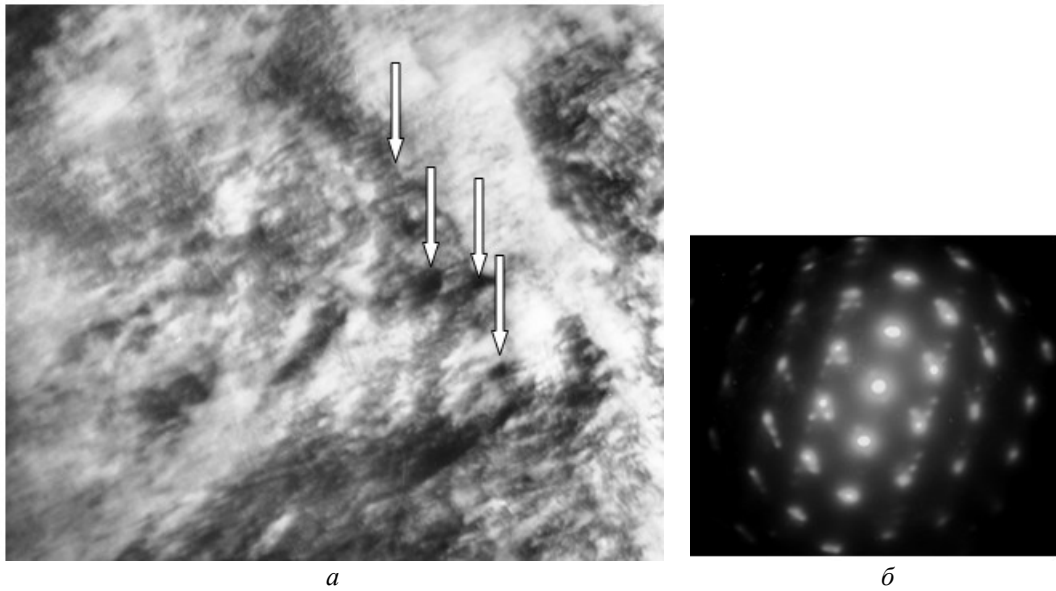
Наряду с частицами карбида титана, в структуре стали выявляются частицы карбида железа состава  $Fe_3C$  (цементит) (рис. 8, частицы цементита указаны черными стрелками). Частицы карбида титана имеют размеры 50–70 нм (рис. 8, частицы указаны светлыми объемными стрелками) и, как отмечалось выше, могут быть частицами порошка, использованного при модифицировании поверхности стали. Частицы карбида железа располагаются по границам кристаллов мартенсита (рис. 8, частицы указаны черными стрелками); размеры частиц – 10–15 нм. Можно предпо-

ложить, что данные частицы сформировались в процессе охлаждения материала после мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения, т. е. являются частицами «самоотпуска» стали.

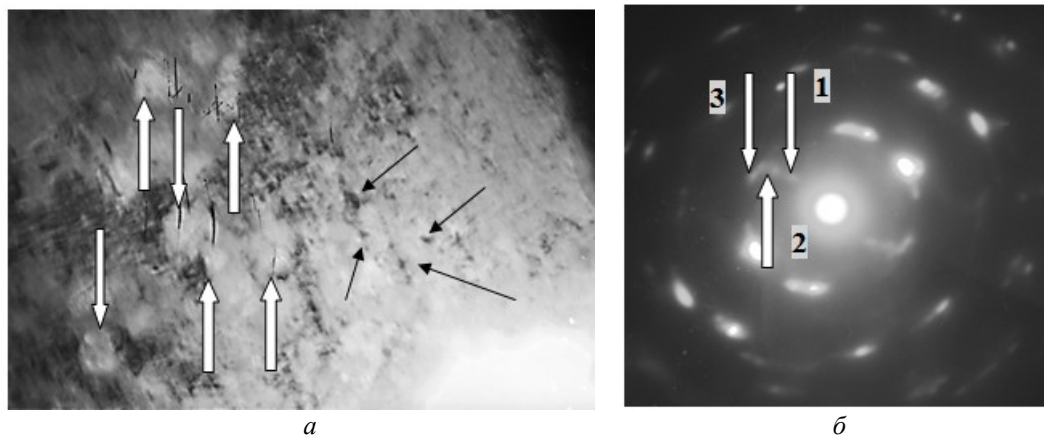
### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Выполнено электровзрывное напыление штамповой стали плазмой, формирующей при взрыве фольги никеля с навеской порошка карбида титана. Выявлено формирование покрытия толщиной до 50 мкм с градиентной структурой, в которой выявляются два слоя с различной степенью химической травимости. Распределение элементов как по глубине, так и вдоль каждого слоя неоднородно.

2. Осуществлено последующее облучение поверхности электровзрывных покрытий высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия в различных режимах. Показано, что электронно-пучковая обработка приводит к выглаживанию поверхности облучения и перераспределению элементов вдоль поверхности покрытия. Выявляются области, элементный состав которых близок к составу частиц карбида титана, области, имеющие



**Рис. 7.** Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя (слоя, расположенного на глубине  $\approx 45$  мкм) покрытия TiC-Ni, нанесенного на сталь X12MΦ и дополнительно обработанного интенсивным импульсным электронным пучком: а – светлое поле; б – микроэлектронограмма. Стрелками указаны включения карбидной фазы



**Рис. 8.** Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя (слоя, расположенного на глубине  $\approx 10$  мкм) покрытия TiC-Ni, нанесенного на сталь X12MΦ и дополнительно обработанного интенсивным импульсным электронным пучком: а – светлое поле (светлые объемные стрелки – включения карбида титана; черные стрелки – включения карбида железа); б – микроэлектронограмма (1 – рефлексы карбида железа  $[101]Fe_3C$ ; 2 – рефлексы карбида титана  $[111]TiC$ ; 3 – рефлексы  $\alpha$ -фазы  $[110]\alpha-Fe$ )

дендритную структуру, образованную карбидом титана и никелем, и области с малым содержанием карбида титана, имеющие наноразмерную ячеистую структуру. Увеличение поверхностной плотности энергии от 45 до 55 Дж/см<sup>2</sup> приводит к более равномерному распределению элементов покрытия вдоль поверхности. По глубине зоны комбинированной обработки обнаруживается несколько слоев с различной степенью однородности распределения карбида титана и никеля. Увеличение поверхностной плотности энергии приводит к уменьшению толщины слоев и увеличению их количества. Максимальная глубина зоны электронно-пучкового воздействия достигает 45 мкм. При электронно-пучковой обработке с поверхностной плотностью энер-

гии 60 Дж/см<sup>2</sup>, временем воздействия 100 мкс и числе импульсов 10 структура покрытия характеризуется однородным распределением частиц карбида титана с размерами 0,5...1 мкм в никелевой матрице. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что основными фазами покрытия после ЭПО являются TiC, Ni и Ti<sub>0,14</sub>Ni<sub>0,86</sub>. Установлено, что высокие скорости охлаждения, инициированные электронно-пучковой обработкой, приводят к формированию структуры субмикронного и наномасштабного уровня, что позволяет прогнозировать высокие прочностные и трибологические свойства модифицированного материала.

3. Пограничный слой между покрытием и подложкой сформирован твердым раствором на основе  $\alpha$ -Fe



с ультрамалыми (40–50 нм) поперечными размерами кристаллов мартенсита. Также в этом слое формируется структура ячеистой кристаллизации твердого раствора  $\alpha$ -фазы, по границам и в стыках границ ячеек кристаллизации которой располагаются частицы карбида титана TiC глобулярной формы с размером 15–30 нм. Частицы карбида титана наблюдаются также в областях покрытия с мартенситной структурой  $\alpha$ -фазы. В этом случае частицы располагаются хаотически, имеют глобулярную форму, размеры частиц – 50–70 нм. Наряду с частицами карбида титана выявляются частицы карбида железа Fe<sub>3</sub>C (цементита) с размером частиц 10–15 нм, которые располагаются по границам кристаллов мартенсита.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60032 мол а<sub>1</sub> дк и при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1118.2017.2.*

*Статья подготовлена по материалам докладов участников VIII Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 3–12 сентября 2017 г.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukushima T. High temperature properties of TiC-Ni coatings by thermal spraying // *Journal of High Temperature Society*. 2002. Vol. 28. № 4. P. 171–175.
2. Xiaoqian G., Yaran N., Liping H., Heng J., Xuebin Zh. Microstructure and tribological property of TiC-Mo coating prepared by vacuum plazma spraying // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2012. Vol. 21. № 5. P. 1083–1089.
3. Da Cunha C.A., de Lima N.B., Martinelli J.R., Bressiani A.H., Padial A.G.F., Ramanathan L.V. Microstructure and mechanical properties of thermal sprayed nanostructured Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni<sub>20</sub>Cr coatings // *Materials Research*. 2008. Vol. 11. № 2. P. 137–143.
4. Serek A., Budniok A. Electrodeposition and thermal treatment of nickel layers containing titanium // *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 352. № 1-2. P. 290–295.
5. Panek J., Budniok A. Production and electrochemical characterization of Ni-based composite coatings containing titanium, vanadium or molybdenum powders // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. № 14. P. 6478–6483.
6. Strzeciwilk D., Wokulski Z., Tkacz P. Microstructure of TiC crystals obtained from high temperature nickel solution // *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 350. № 1-2. P. 256–263.
7. Arya A., Dey G.K., Vasudevan V.K., Banerjee S. Effect of chromium addition on the ordering behaviour of Ni-Mo alloy: experimental results vs. electronic structure calculations // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. № 13. P. 3301–3315.
8. Lemster K., Graule T., Kuebler J. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated infiltration using Fe-base and Ni-base alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2005. Vol. 393. № 1-2. P. 229–238.
9. Zhao Y., Jiang C., Xu Z., Cai F., Zhang Z., Fu P. Microstructure and corrosion behavior of Ti nanoparticles reinforced Ni-Ti composite coatings by electrodeposition // *Materials and Design*. 2015. Vol. 85. P. 39–46.
10. Chang C.H., Jeng M.C., Su C.Y., Huang T.S. A study of wear and corrosion resistance of arc-sprayed Ni-Ti composite coatings // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2011. Vol. 20. № 6. P. 1278–1285.
11. Surzhenkov A., Antonov M., Goljandin D., Vilgo T., Mikli V., Viljus M., Latokartano J., Kulu P. Sliding wear of TiC-NiMo and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni cermet particles reinforced FeCrSiB matrix HVOF sprayed coatings // *Estonian Journal of Engineering*. 2013. Vol. 19. № 3. P. 203–211.
12. Surzhenkov A., Antonov M., Goljandin D., Kulu P., Viljus M., Traksmas R., Mere A. High-temperature erosion of Fe-based coatings reinforced with cermet particles // *Journal Surface Engineering*. 2016. Vol. 32. № 8. P. 624–630.
13. Николенко С.В., Сюй Н.А., Бурков А.А. Исследование микроструктуры и свойств покрытий на стали 45, нанесенных методом электроискрового осаждения электродами на основе TiC-Ni-Mo // *Цветные металлы*. 2017. № 4. С. 69–75.
14. Романов Д.А., Гончарова Е.Н., Будовских Е.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Тересов А.Д., Казимиров С.А. Анализ структуры электровзрывных композиционных покрытий системы TiC-Ni на стали после электронно-пучковой обработки // *Металлы*. 2016. № 6. С. 69–77.
15. Панин В.Е., Громов В.Е., Романов Д.А., Будовских Е.А., Панин С.В. Физические основы структурообразования в электровзрывных покрытиях // *Доклады Академии наук*. 2017. Т. 472. № 6. С. 650–653.
16. Ivanov Y., Teresov A., Ivanova O., Gromov V., Budovskikh E., Romanov D., Semina O., Alsarayeva K. Formation of surface layers in Cu-C system // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1013. P. 224–228.
17. Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф. Электровзрывное напыление износостойких и электроэрозийноустойчивых покрытий. Новокузнецк: Полиграфист, 2014. 203 с.
18. Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е. Композиционный электрически взрываемый проводник для электровзрывного напыления покрытий или электровзрывного легирования поверхности металлов и сплавов: патент РФ на изобретение № 2478732; заявл. 13.09.2011; опубл. 10.04.2013.
19. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // *Известия вузов. Физика*. 2008. Т. 51. № 5. С. 60–70.
20. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2006. 384 с.

#### REFERENCES

1. Fukushima T. High temperature properties of TiC-Ni coatings by thermal spraying. *Journal of High Temperature Society*, 2002, vol. 28, no. 4, pp. 171–175.
2. Xiaoqian G., Yaran N., Liping H., Heng J., Xuebin Zh. Microstructure and tribological property of TiC-Mo coating prepared by vacuum plazma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, vol. 21, no. 5, pp. 1083–1089.

3. Da Cunha C.A., de Lima N.B., Martinelli J.R., Bressiani A.H., Padial A.G.F., Ramanathan L.V. Microstructure and mechanical properties of thermal sprayed nanostructured  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}_{20}\text{Cr}$  coatings. *Materials Research*, 2008, vol. 11, no. 2, pp. 137–143.
4. Serek A., Budniok A. Electrodeposition and thermal treatment of nickel layers containing titanium. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, vol. 352, no. 1-2, pp. 290–295.
5. Panek J., Budniok A. Production and electrochemical characterization of Ni-based composite coatings containing titanium, vanadium or molybdenum powders. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 201, no. 14, pp. 6478–6483.
6. Strzeciwiłk D., Wokulski Z., Tkacz P. Microstructure of TiC crystals obtained from high temperature nickel solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, vol. 350, no. 1-2, pp. 256–263.
7. Arya A., Dey G.K., Vasudevan V.K., Banerjee S. Effect of chromium addition on the ordering behaviour of Ni-Mo alloy: experimental results vs. electronic structure calculations. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, no. 13, pp. 3301–3315.
8. Lemster K., Graule T., Kuebler J. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated infiltration using Fe-base and Ni-base alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, vol. 393, no. 1-2, pp. 229–238.
9. Zhao Y., Jiang C., Xu Z., Cai F., Zhang Z., Fu P. Microstructure and corrosion behavior of Ti nanoparticles reinforced Ni-Ti composite coatings by electrodeposition. *Materials and Design*, 2015, vol. 85, pp. 39–46.
10. Chang C.H., Jeng M.C., Su C.Y., Huang T.S. A study of wear and corrosion resistance of arc-sprayed Ni-Ti composite coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, vol. 20, no. 6, pp. 1278–1285.
11. Surzhenkov A., Antonov M., Goljandin D., Vilgo T., Mikli V., Viljus M., Latokartano J., Kulu P. Sliding wear of TiC-NiMo and  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$  cermet particles reinforced FeCrSiB matrix HVOF sprayed coatings. *Estonian Journal of Engineering*, 2013, vol. 19, no. 3, pp. 203–211.
12. Surzhenkov A., Antonov M., Goljandin D., Kulu P., Viljus M., Traksmaa R., Mere A. High-temperature erosion of Fe-based coatings reinforced with cermet particles. *Journal Surface Engineering*, 2016, vol. 32, no. 8, pp. 624–630.
13. Nikolenko S.V., Syuy N.A., Burkov A.A. Investigation of microstructure and properties of coatings on the steel 45, applied by TiC-Ni-Mo based electric discharge deposition. *Tsvetnye metally*, 2017, no. 4, pp. 69–75.
14. Romanov D.A., Goncharova E.N., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Kazimirov S.A., Ivanov Y.F., Teresov A.D. Structure of electroexplosive TiC-Ni composite coatings on steel after electron-beam treatment. *Russian metallurgy (Metally)*, 2016, no. 11, pp. 1064–1071.
15. Panin V.E., Panin S.V., Gromov V.E., Romanov D.A., Budovskikh E.A. The physical basics of structure formation on electroexplosive coatings. *Doklady Physics*, 2017, vol. 62, no. 2, pp. 67–70.
16. Ivanov Y., Teresov A., Ivanova O., Gromov V., Budovskikh E., Romanov D., Semina O., Alsaraeva K. Formation of surface layers in Cu-C system. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1013, pp. 224–228.
17. Romanov D.A., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F. *Elektrovzryvnoe napylenie iznoso- i elektroerozionnostoykikh pokrytiy* [Electrospray Coating of Wear and Electroerosion Resistant Coatings]. Novokuznetsk, Poligrafist Publ., 2014. 203 p.
18. Romanov D.A., Budovskikh E.A., Gromov V.E. *Kompozitsionniy elektricheskiy vzryvaemiy provodnik dlya elektrovzryvnogo napyleniya pokrytiy ili elektrovzryvnogo legirovaniya poverkhnosti metallov i splavov* [Composite Electrically Explosible Conductor for Electrospray Coating or Electrospray Doping of Metal and Alloy Surfaces]. Patent RF, no. 2478732, 2013.
19. Koval' N.N., Ivanov Yu.F. Nanostructuring of surfaces of metaloceramic and ceramic materials by electron-beams. *Russian physics journal*, 2008, vol. 51, no. 5, pp. 505–516.
20. Brandon D., Kaplan W. *Microstructural Characterization of Materials*. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1999. 409 p.

**THE ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF ELECTROEXPLOSIVE COATINGS OF THE TiC-Ni SYSTEM  
ON THE DIE STEEL AFTER THE ELECTRON-BEAM TREATMENT**

© 2017

**D.A. Romanov**, PhD (Engineering), assistant professor of Professor V.M. Finkel Chair of Natural Sciences

**E.V. Protopopov**, Doctor of Sciences (Engineering), Professor of Chair of Metallurgy of Ferrous Metals, Rector  
*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk (Russia)*

**V.A. Bataev**, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of Chair of Material Science in Mechanical Engineering  
*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk (Russia)*

**E.M. Kuziv**, PhD (Engineering), assistant professor of Professor V.M. Finkel Chair of Natural Sciences

**V.E. Gromov**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,  
Head of Professor V.M. Finkel Chair of Natural Sciences

*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk (Russia)*

**Yu.F. Ivanov**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, chief researcher

*Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of Russian academy of sciences, Tomsk (Russia)*

*Keywords:* electroexplosive spraying; electron-beam treatment; nickel; titanium carbide; composite coating; die steel.

*Abstract:* Using the methods of modern physical material science, the authors investigated the phase and elemental composition of the surface layer of H12MF die steel exposed to the electroexplosive spraying of the TiC-Ni system composite coating and the subsequent irradiation with the high-intensity electron beam of submillisecond exposure time. The scale of the elements of the coating surface structure after the electroexplosive spraying varies in a very wide range – from hundreds of micrometers to tens or hundreds of nanometers. According to the morphological sign, two layers can be identified in the coating volume: a coating as such and a layer of thermal influence smoothly changing into the sample bulk. The subsequent electron-beam treatment of electroexplosive coatings carried out in the melting mode leads to the significant transformation of a relief, the distribution of elements on the coating surface, and the formation of a structurally and concentrically homogeneous surface layer. The surface relief is smoothed out; a relatively uniform gray contrast with the inclusions of rounded particles on the coating surface is replaced predominantly with gray one that indicates the even distribution of elements along the surface initiated by the treatment. The authors identified the electron-beam processing modes allowing forming dense high-luster surface layers that have a submicrocrystalline structure based on titanium and nickel carbide. The layers enriched and depleted in the titanium carbide are detected as well. However, the concentration of titanium carbide within each layer slightly depends on the distance to the irradiation surface. This fact indicates the formation of a multilayer structure in the material, where the layers with the increased content of titanium carbide (more solid layers) alternate with the layers with the lowered content of titanium carbide (weaker layers).