

УДК 669.1.08.29:621.785

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ*

Романов Д.А., к.т.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин
им. профессора В.М. Финкеля (romanov_da@physics.sibsiu.ru)
Протопопов Е.В., д.т.н., профессор кафедры металлургии
черных металлов (protopopov@sibsiu.ru)

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Проведена электронно-пучковая обработка покрытий систем TiC–Mo, TiC–Ni, TiB₂–Mo и TiB₂–Ni, нанесенных на поверхность стали Hardox 450 методом электровзрывного напыления. Установлено, что после электровзрывного напыления покрытий исследуемых систем рельеф поверхности имеет ряд морфологических особенностей: деформированные закристаллизовавшиеся микроглобулы, наплывы, микрократеры, микротрещины, наслоения. После электронно-пучковой обработки покрытий на их поверхности исчезают микроглобулы, микрократеры и микротрещины, формируется поликристаллическая структура, в объеме которой наблюдается структура ячеистой кристаллизации. Шероховатость покрытий после электронно-пучковой обработки составляет 1,1 – 1,2 мкм. Установлено, что толщина слоев электровзрывных покрытий, модифицированных электронным пучком, в зависимости от поверхностной плотности энергии имеет линейный характер. Максимальная толщина покрытия наблюдается при использовании системы TiB₂–Mo, минимальная – системы TiC–Ni, что объясняется их теплофизическими свойствами. В покрытиях выявлены следующие субструктуры: ячеистая, полосовая, фрагментированная, субзеренная, а также зерна с хаотически распределенными дислокациями и дислокациями, формирующими сетки. Электронно-пучковая обработка покрытий приводит к формированию композиционной наполненной структуры по всему сечению переплавляемого слоя, формированию в нем более дисперсной и однородной структуры по сравнению с покрытиями, сформированными без электронно-пучковой обработки. Размеры включений карбида титана или диборида титана в молибденовой или никелевой матрице уменьшаются в 2 – 4 раза по сравнению с их размерами сразу после электровзрывного напыления. В объеме зерен молибдена или никеля и на границах обнаруживаются частицы вторых фаз (карбида титана или диборида титана) округлой формы. По размерам они могут быть разделены на два класса: частицы исходных порошков с размерами 80 – 150 нм, не растворившиеся в процессе облучения; частицы размерами 10 – 15 нм, выделившиеся при кристаллизации расплава. Основой структурообразования в электровзрывных порошковых покрытиях являются динамические ротации напыляемых частиц, которые формируют вихревую структуру как в покрытии, так и в верхних слоях подложки. Сформированные покрытия обладают повышенными эксплуатационными свойствами: нано- и микротвердостью, модулем упругости первого рода, износостойкостью в условиях сухого трения скольжения.

Ключевые слова: электровзрывное напыление, электронно-пучковая обработка, структура, свойства, карбид титана, диборид титана, никель, молибден, износостойкость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-12-972-979

Одним из главных факторов, ограничивающим срок службы деталей машин различного назначения, является их механическое изнашивание. В большинстве случаев выход из строя деталей машин обусловлен локальным изнашиванием рабочих поверхностей в местах интенсивного взаимодействия с рабочей средой или с сопряженной деталью [1, 2]. До сих пор основным способом повышения надежности и долговечности деталей механизмов и машин является создание новых объемных композиционных материалов. Однако оно становится все более проблематичным из-за дефицита и дороговизны композиционных добавок, повышаю-

щих стоимость таких деталей. В этих условиях оказывается экономически и технически целесообразно развивать принципиально иной подход, при котором механическая прочность детали обеспечивается применением экономичных подложек, а специальные свойства поверхности – формированием на ней сплошных или локальных композиционных покрытий, свойства которых соответствуют эксплуатационным требованиям. Экономия при этом может достигать 90 %. Экспертные оценки подтверждают эту тенденцию. Одним из приоритетных направлений физики конденсированного состояния является разработка методов повышения эксплуатационных характеристик различных материалов. С учетом этого упрочнение поверхности деталей, работающих в условиях интенсивного механического изнашивания, является актуальной задачей развития новых современных технологий.

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

Параметры формирования покрытий

Table 1. Coating formation parameters

Покрытие	Параметры ЭВН		Параметры ЭПО		
	q , ГВт/м ²	m , мг	E_s , Дж/см ²	t , мкс	N , имп.
TiC – Mo	4,5	405/205	50	100	10
			55	100	10
			60	100	10
			60	200	20
TiC – Ni	4,5	505/265	45	100	10
			50	100	10
			55	100	10
			60	100	10
TiB ₂ – Mo	4,5	205/410	60	100	10
			60	200	20
			45	100	10
			50	100	10
TiB ₂ – Ni	4,5	265/530	55	100	10
			60	100	10
			60	200	20
			45	100	10

П р и м е ч а н и е. Частота следования импульсов составляла 0,3 Гц. Цветом выделены режимы ЭПО, обеспечивающие максимальные значения характеристик. Через косую приведены значения масс навесок материалов системы.

Композиционные материалы систем TiC–Mo, TiC–Ni, TiB₂–Mo и TiB₂–Ni обладают высокой износостойкостью [3 – 15]. Покрытия такого состава могут быть сформированы методом электровзрывного напыления (ЭВН), который позволяет получать высококачественные беспористые покрытия [16 – 19].

Целью настоящей работы являлось модифицирование высокоинтенсивным электронным пучком электровзрывных композиционных покрытий систем TiC–Mo, TiC–Ni, TiB₂–Mo и TiB₂–Ni на стали Hardox 450 и изучение их структурно-фазового состояния и свойств.

В качестве подложки для ЭВН была использована сталь Hardox 450, которая применяется для изготовления измельчителей, ножей грануляторов, призматических ножей и целого ряда других конструктивных элементов. В настоящее время сталь Hardox 450 широко используется во многих отраслях промышленности, ее химический состав следующий: 96,721 % Fe, 0,19 % C, 0,7 % Si, 1,6 % Mn, 0,025 % P, 0,01 % S, 0,25 % Cr, 0,25 % Ni, 0,004 % B (по массе) (приведены максимальные значения).

Напыление покрытий проводили с использованием электровзрывной установки ЭВУ 60/10М, которая состоит из емкостного накопителя энергии и импульсного плазменного ускорителя, содержащего коаксиально-торцевую систему электродов с размещенным на них проводником, разрядную камеру, локализирующую продукты взрыва и переходящую в сопло, по которому эти продукты взрыва истекают в вакуумную технологическую камеру с остаточным давлением 100 Па. Электровзрыв происходит в результате пропускания через металлическую фольгу тока большой плотности при разряде на нее накопителя энергии. Из продуктов взрыва формируется сверхзвуковая многофазная плазменная струя, которая служит для напыления покрытий при времени импульса 100 мкс. Подробности методики ЭВН покрытий изложены в работах [16 – 19]. Последующую электронно-пучковую обработку (ЭПО) электровзрывных покрытий осуществляли высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке СОЛО Института сильноточной электроники СО РАН [20]. Параметры комбинированной обработки (E_s – поверхностная плотность энергии пучка электронов; t – длительность импульсов; N – количество импульсов; m – масса навески порошка; q – удельная плотность мощности) приведены в табл. 1.

Исследования структуры покрытий проводили с использованием электронной сканирующей (растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO50) и просвечивающей (микроскоп ЭМ-125) микроскопии, рентгеноструктурного анализа (ARL X'TRA) и оптической интерферометрии (комплекс изучения топографии поверхности Zygo NewViewTM 7300). Упрочнение поверхности оценивали по улучшению износостойкости в условиях сухого трения скольжения (трибометр, CSEM), изменению нанотвердости и модуля Юнга

(Agilent U9820A Nano Indenter G200), микротвердости (микротвердомер HVS-1000A).

Методом СЭМ установлено, что после ЭВН покрытий исследуемых систем рельеф поверхности имеет ряд морфологических особенностей. К ним относятся неравномерно распределенные многочисленные деформированные закристаллизовавшиеся микроглобулы с характерными диаметрами от 1 до 50 мкм, осевшие на поверхности из тыла струи. Микроглобулы образованы из металла фольги и частиц порошков, используемых для ЭВН. Формирование напылов обусловлено радиальным течением металла от центра пятна напыления к периферии; микрократеры, микротрещины, наслоения образуются в результате конденсации частиц продуктов взрыва фольги и порошков, достигающих облучаемой поверхности из тыла струи.

После ЭПО электровзрывных покрытий независимо от элементного состава и режима облучения поверхность облучения выравнивается, исчезают микроглобулы, микрократеры и микротрещины. Формируется

поликристаллическая структура, размер зерен которой при плотности энергии пучка электронов 60 Дж/см² ($t = 100$ мкс, $N = 10$ имп.) изменяется в пределах от 3 до 40 мкм. Увеличение длительности воздействия пучка электронов до 200 мкс ($N = 20$ имп.) при этой же плотности энергии пучка электронов приводит к формированию более однородной зеренной структуры (размер зерен изменяется в пределах от 10 до 20 мкм). В объеме зерен независимо от плотности энергии пучка электронов наблюдается структура ячеистой кристаллизации, характерная для материала, охлажденного с высокими скоростями. Размер ячеек изменяется в пределах 0,25–0,50 мкм.

Методом оптической интерферометрии определяли характеристики топографии поверхности покрытий. Электронно-пучковая обработка электровзрывных покрытий приводит к формированию зеркального блеска их поверхности и уменьшению примерно в два раза значений параметра шероховатости R_a до 1,1–1,2 мкм (рис. 1) по сравнению с покрытиями после ЭВН. Параметры шероховатости сформированных покрытий приемлемы для практического использования.

Важной особенностью электровзрывных покрытий является формирование в них единичных хаотически расположенных фрагментов порошка и фольги размерами от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров, которые могли испытывать перемещение как целого, имеющее ротационный характер. Они названы динамическими ротациями, поскольку только они имеют такой характер перемещений и такую форму в формирующемся под действием падающих и отраженных фронтов ударных волн покрытии. Динамические ротации выявляются как на поверхности покрытий (рис. 2, а, б), так и на поперечных шлифах (рис. 2, в, г), имеют хорошо различимую тонкую (от 1 до 2–3 мкм) границу с окружающим материалом покрытия. Расстояния между областями динамических ротаций (хоть и не имеют постоянного значения) в среднем могут быть оценены примерно как 10–50 мкм.

Возникновение динамических ротаций в материале покрытий, удельный вес компонентов которых отличается почти в два раза, происходит в процессе разряда емкостного накопителя энергии электровзрывной установки и сопровождается импульсно-периодическим термосиловым воздействием на подложку с формирующимся на ней покрытием. При этом слой покрытия, напыленный за время одного полупериода разряда, подвергается ударно-волновому воздействию многофазной плазменной струи во время следующего полупериода. В основе структурообразования в двухслойной системе покрытие – подложка лежит закон сохранения момента импульса. При этом поворотные моменты частиц покрытия создают встречные поворотные моды деформации в подложке, которые вызывают диспергирование частиц ЭВН-покрытия на

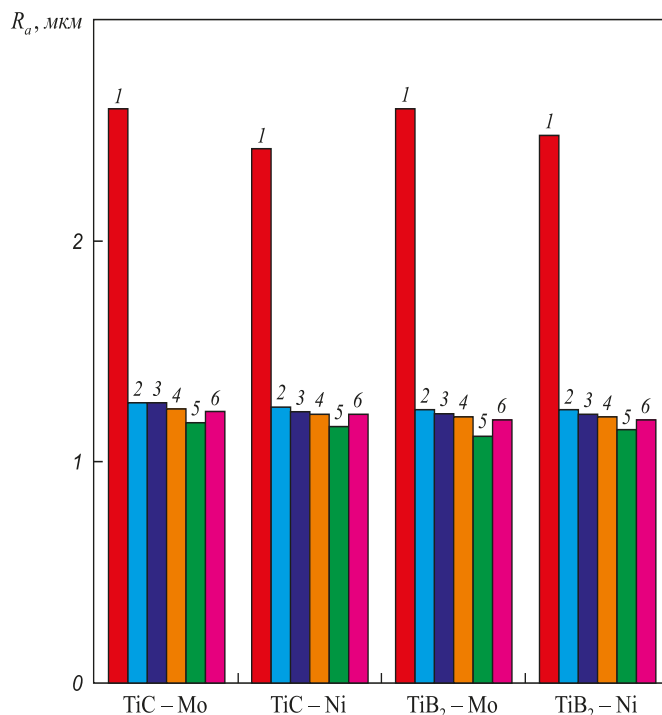


Рис. 1. Параметр шероховатости R_a поверхности электровзрывных покрытий после ЭВН (1) и после ЭПО по различным режимам: 2 – $E_s = 45$ Дж/см², $t = 100$ мкс, $N = 10$ имп.; 3 – $E_s = 50$ Дж/см², $t = 100$ мкс, $N = 10$ имп.; 4 – $E_s = 55$ Дж/см², $t = 100$ мкс, $N = 10$ имп.; 5 – $E_s = 60$ Дж/см², $t = 100$ мкс, $N = 10$ имп.; 6 – $E_s = 60$ Дж/см², $t = 200$ мкс, $N = 20$ имп.

Fig. 1. Roughness parameter R_a of the surface of electric explosive coatings after EES (1) and after EBT for various modes: 2 – $E_s = 45$ J/cm², $t = 100$ μ s, $N = 10$ pulses; 3 – $E_s = 50$ J/cm², $t = 100$ μ s, $N = 10$ pulses; 4 – $E_s = 55$ J/cm², $t = 100$ μ s, $N = 10$ pulses; 5 – $E_s = 60$ J/cm², $t = 100$ μ s, $N = 10$ pulses; 6 – $E_s = 60$ J/cm², $t = 200$ μ s, $N = 20$ pulses

более низких масштабных уровнях. Такие многоуровневые структуры создаются не только в покрытии, но и в верхних слоях подложки, диспергируя интерфейс в двухслойной системе.

Независимо от фазового состава покрытия и режима облучения электронным пучком выявлены следующие субструктуры: ячеистая, полосовая, фрагментированная, субзеренная, а также зерна с хаотически распределенными дислокациями и дислокациями, формирующими сетки. Такие дислокации выявляются также и во всех указанных выше субструктурах. Увеличение длительности импульса воздействия пучка (от 100 до 200 мкс) и количества импульсов (с 10 до 20) способствовало, преимущественно, формированию дислокационной субструктуры с более совершенными границами. Преимущественным типом дислокационной субструктуры для покрытий систем TiC–Mo и TiC–Ni является субзеренная, а для покрытий систем TiB₂–Mo и TiB₂–Ni – полосовая.

Количество субструктуры (δ , %), формирующейся в электровзрывных покрытиях после ЭПО, приведено ниже:

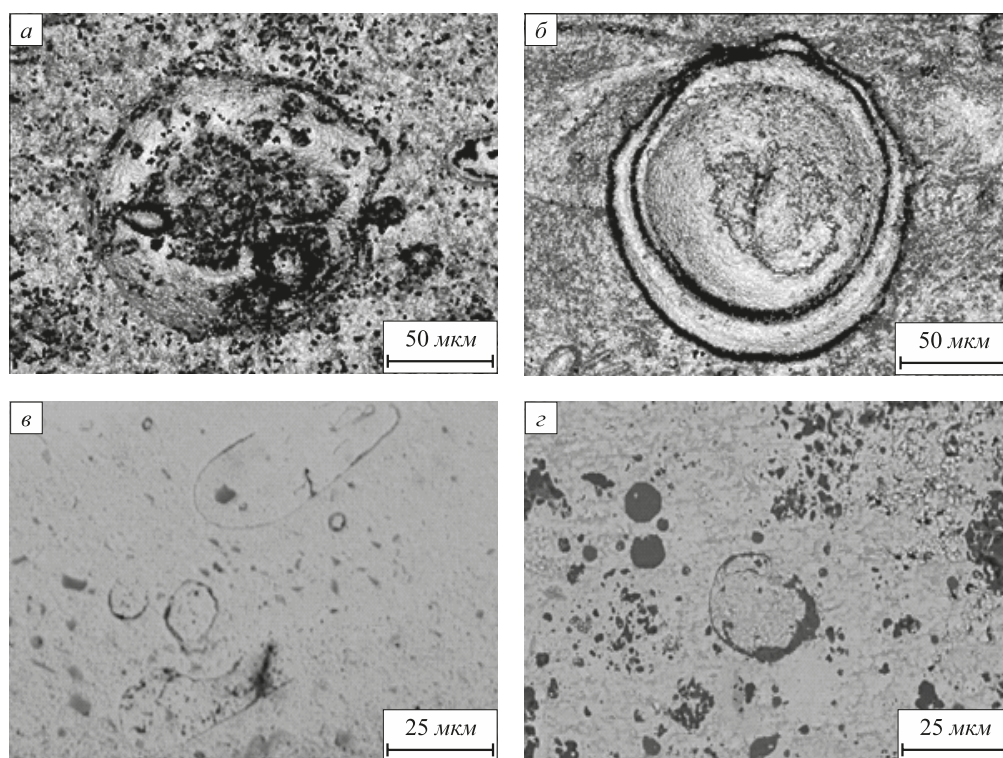


Рис. 2. Микрофотографии характерных областей округлой формы мезоскопического масштаба в структуре покрытий, полученные методами оптической интерферометрии поверхности (*a, б*) и сканирующей электронной микроскопии прямых шлифов (*в, з*): *a* и *б* – область динамической ротации на поверхности покрытия системы TiC–Ni и TiB₂–Mo; *в* и *з* – область динамической ротации в объеме покрытия системы TiC–Ni и TiB₂–Mo

Fig. 2. Typical microphotographs of rounded areas of mesoscopic scale in the structure of coatings obtained by optical surface interferometry (*a, б*) and scanning electron microscopy of straight sections (*в, з*): *a* and *б* – area of dynamic rotation on the surface of coating of the TiC–Ni and TiB₂–Mo system; *в* and *з* – area of dynamic rotation in volume of the coating of the TiC–Ni and TiB₂–Mo system

Покрытие	δ, %, субструктуры				
	ячеис- тая	полосо- вая	фрагмен- тирован- ная	суб- зеренная	дислокацион- ный хаос или сетчатая
TiC–Mo	7	24	25	40	4
TiC–Ni	8	20	27	37	8
TiB ₂ –Mo	12	37	5	15	31
TiB ₂ –Ni	9	45	12	16	18

Электронно-пучковая обработка покрытий всех систем приводит к формированию композиционной наполненной структуры по всему сечению переплавляемого слоя, формированию в нем более дисперсной и однородной структуры по сравнению с нижележащим слоем. Размеры включений карбида титана или диборида титана в молибденовой или никелевой матрице уменьшаются в 2–4 раза по сравнению с их размерами сразу после ЭВН.

Исследованиями методом ПЭМ покрытий установлено, что в объеме зерен молибдена или никеля и на границах обнаруживаются частицы вторых фаз: карбида титана или диборида титана. Эти частицы имеют округлую форму, по размерам могут быть разделены

на два класса: частицы исходных порошков, не растворившиеся в процессе облучения, размерами в пределах 80–150 нм; частицы, выделившиеся при кристаллизации расплава, размеры которых изменяются в пределах 10–15 нм. Матрица из молибдена или никеля имеет поликристаллическую структуру, размер зерен которой изменяется в весьма широком диапазоне. Основа покрытия – зерна, размеры которых составляют десятки микрометров. В объеме таких зерен выявляется дислокационная субструктура в виде хаоса или сеток; скалярная плотность дислокаций $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Как правило, в таких зернах наблюдаются хаотически расположенные включения порошков субмикронных размеров. Менее часто встречаются области покрытия, размеры зерен в которых составляют 20–40 нм. Микроэлектрограммы, полученные с таких участков покрытия, имеют кольцевое строение, что также свидетельствует о малом (нанодиапазон) размере зерен. Характерной особенностью таких областей является присутствие наноразмерных включений второй фазы. Анализ микроэлектрограмм свидетельствует о том, что это частицы карбида или диборида титана размерами 5–20 нм. Эти частицы являются источником внутренних полей напряжений, о чем свидетельствуют

изгибные экстинкционные контуры, располагающиеся вокруг частиц. Принимая во внимание малый размер частиц и наличие связи между матрицей и частицами (присутствие изгибных экстинкционных контуров), можно утверждать, что они выделились из твердого раствора в процессе кристаллизации и охлаждения покрытия. Методом ПЭМ установлено, что наряду с диборидом титана в покрытии при использовании системы TiB_2 –Mo вторыми фазами также являются Ti_2B_5 , MoB_4 , Mo_2BC , а при использовании системы TiB_2 –Ni вторыми фазами являются Ti_2B_5 , FeB. Содержание этих фаз не превышает 2 % от объема покрытия.

На рис. 3 представлена зависимость толщины модифицированных слоев электровзрывных покрытий (h) от поверхностной плотности энергии при ЭПО. Видно, что толщина проплавления электронным пучком электровзрывных покрытий при использовании различных систем в зависимости от поверхностной плотности энергии имеет линейный характер. Максимальная тол-

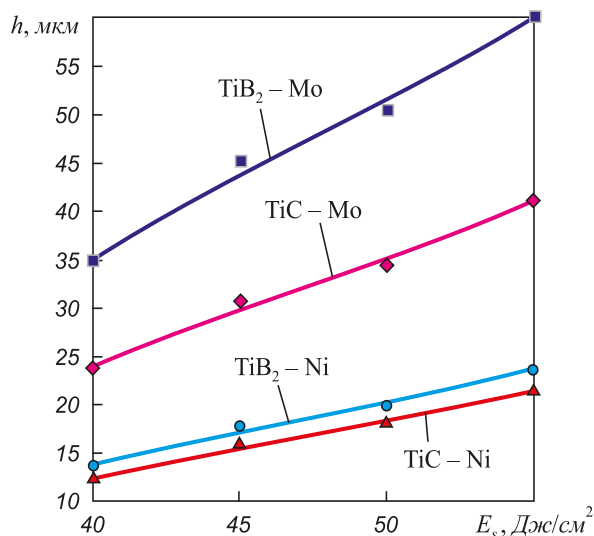


Рис. 3. Зависимость толщины модифицированных слоев электровзрывных покрытий от поверхностной плотности энергии при ЭПО

Fig. 3 Dependence of the thickness of modified layers of electric explosive coatings on surface energy density at EBT

щина проплавления наблюдается при использовании системы TiB_2 –Mo, минимальная – системы TiC–Ni. Согласно теоретическим расчетам покрытие при использовании системы TiB_2 –Mo имеет максимальную температуропроводность χ ($6,64 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$), а системы TiC–Ni – минимальную температуропроводность ($8,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$). Толщина проплавления электронным пучком электровзрывных покрытий при использовании системы TiB_2 –Ni близка к толщине проплавления системы TiC–Ni. Толщина проплавления электронным пучком электровзрывных покрытий системы TiC–Mo занимает промежуточное положение среди всех систем. Все вышеизложенное полностью соответствует теории, согласно которой толщина проплавления электронным пучком определяется теплофизическими свойствами и должна быть пропорциональна корню квадратному из значения температуропроводности и увеличиваться с ростом значений поверхностной плотности энергии.

Обработка ЭВН приводит к одновременному повышению до нескольких раз различных эксплуатационных характеристик: нано- и микротвердости, модуля упругости первого рода, износостойкости в условиях сухого трения скольжения. Максимальные значения относительной износостойкости имеют покрытия при использовании системы TiC–Ni и составляют 10,2 (табл. 2). Упрочнение достигается за счет образования мелкодисперсных фаз в вязкой металлической матрице.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрены физико-технические и материаловедческие основы упрочнения и защиты поверхности стали Hardox 450 при ЭВН композиционных покрытий систем TiC–Mo, TiC–Ni, TiB_2 –Mo и TiB_2 –Ni.

– Установлено, что параметр шероховатости поверхности покрытий после ЭПО во всех случаях уменьшается в два раза по сравнению с таковым после ЭВН и не превышает 1,2 мкм.

– Электровзрывные композиционные покрытия с наполненной структурой всех систем после ЭПО представляют собой металлическую матрицу с расположенными в ней упрочняющими соединениями с размерами частиц фаз от 20 – 150 нм до 0,1 – 5,0 мкм. Ультра-

Т а б л и ц а 2

Значения трибологических характеристик, микро- и нанотвердости, модуля упругости первого рода электровзрывных покрытий после ЭПО

Table 2. Values of tribological characteristics, micro- and nanohardness, modulus of elasticity of the first type of electrospray coatings after EBT

Покрытие	$W \cdot 10^{-6}$, мм³/Н·м	$\frac{W(\text{подложка})}{W(\text{покрытие})}$	μ	HV	HV, ГПа	E_s , ГПа
TiC – Mo	40,5	3,9	0,354	320 – 2400	14,0	402
TiC – Ni	15,6	10,2	0,533	450 – 2400	5,5	398
TiB_2 – Mo	48,3	3,3	0,374	320 – 3000	4,5	504
TiB_2 – Ni	25,2	6,3	0,451	450 – 3000	6,2	495

дисперсные (с характерными размерами 20 – 150 нм) частицы упрочняющих фаз образуются в процессе растворения частиц порошков и последующей кристаллизации покрытия. Частицы с характерными размерами 0,1 – 5,0 мкм представляют собой частицы порошков, применяемых для напыления.

– Основой структурообразования в электровзрывных порошковых покрытиях являются динамические ротации напыляемых частиц, при которых формируется вихревая структура как в покрытии, так и в верхних слоях подложки. Это вызывает диспергирование всех структурных элементов покрытия, их взаимное проникновение друг в друга и размытие интерфейса между динамическими ротациями и матрицей покрытия, что способствует улучшению свойств покрытия.

– Установлен ряд морфологических особенностей поверхности, образующихся после ЭПО композиционных покрытий различных систем. При режиме ЭПО $E_s = 60 \text{ Дж/см}^2$, $t = 100 \text{ мкс}$, $N = 10 \text{ имп.}$ размер зерен поликристаллической структуры изменяется в пределах от 3 до 40 мкм. Увеличение длительности импульса до 200 мкс и их числа до 20 имп. приводит к формированию более однородной зеренной структуры с размером зерен 10 – 20 мкм. В объеме зерен независимо от плотности энергии пучка электронов наблюдается структура ячеистой кристаллизации, характерная для материала, охлажденного с высокими скоростями. Размер ячеек изменяется в пределах 0,25 – 0,50 мкм.

– Независимо от фазового состава покрытия и режима облучения электронным пучком выявлены следующие дислокационные субструктуры: ячеистая, полосовая, фрагментированная, субзеренная, а также зерна с хаотически распределенными дислокациями и дислокациями, формирующими сетки. Такие дислокации выявляются также и во всех указанных выше субструктурах. При увеличении длительности импульса воздействия пучка от 100 до 200 мкс и количества импульсов с 10 до 20 преимущественно формируется дислокационная субструктура с более совершенными границами. Преимущественным типом дислокационной субструктуры для покрытий систем TiC–Mo и TiC–Ni является субзеренная, для покрытий систем TiB₂–Mo и TiB₂–Ni – полосовая.

– Толщина слоев электровзрывных покрытий различных систем, модифицированных электронным пучком, в зависимости от поверхностной плотности энергии имеет линейный характер. Ее максимальное значение наблюдается при использовании системы TiB₂–Mo, минимальное – системы TiC–Ni, что объясняется их теплофизическими свойствами.

– Установлено, что ЭВН приводит к одновременному повышению до нескольких раз различных эксплуатационных характеристик: нано- и микротвердости, модуля упругости первого рода, износостойкости в условиях сухого трения скольжения. Максимальную (10,2) относительную износостойкость имеют покрытия системы

TiC–Ni. Упрочнение достигается за счет образования мелкодисперсных фаз в вязкой металлической матрице.

Выводы. Методом электровзрывного напыления на поверхности стали Hardox 450 были получены износостойкие покрытия систем TiC–Mo, TiC–Ni, TiB₂–Mo и TiB₂–Ni, после чего была произведена их электронно-пучковая обработка. Изучена структура покрытий на их поверхности и на поперечных шлифах, определен фазовый состав и дислокационная субструктура покрытий. Сформированные покрытия обладают повышенными эксплуатационными свойствами: нано- и микротвердостью, модулем упругости первого рода, износостойкостью в условиях сухого трения скольжения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вонперук А.А., Валиев Р.М., Ведищев Ю.Г., Шак А.В., Купцов С.Г., Фоминых М.В., Мухинов Д.В., Иванов А.В. Абразивная износостойкость покрытий, нанесенных методом высокоскоростного газопламенного напыления // Известия Самарского научного центра РАН. 2010. Т. 12. № 1 (2). С. 317 – 320.
2. Ibragimov A.R., Ilinkova T.A., Shafigullin L.N., Saifutdinov A.I. Investigation of mechanical properties of thermal coatings obtained during plasma spraying of powder zirconium dioxide // IOP Conference Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2017. Vol. 789. P. 012022.
3. Savkova J., Houdková Š., Kašparová M. High temperature tribological properties of the HVOF sprayed TiC-based coatings // Metal. 2012. Vol. 25. No. 5.
4. Xiaoqian G., Yaran N., Liping H., Heng J., Xuebin Z. Microstructure and tribological property of TiC-Mo coating prepared by vacuum plasma spraying // Journal of Thermal Spray Technology. 2012. Vol. 21. No. 5. P. 1083 – 1089.
5. Da Cunha C.A., de Lima N.B., Martinelli J.R., de Almeida Bressiani A.H., Fernando Padial A.G., Ramanathan L.V. Microstructure and mechanical properties of thermal sprayed nanostructured Cr₃C₂-Ni₂₀Cr coatings // Materials Research. 2008. Vol. 11. No. 2. P. 137 – 143.
6. Serek A., Budniok A. Electrodeposition and thermal treatment of nickel layers containing titanium // Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 352. No. 1-2. P. 290 – 295.
7. 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. P. 6478 – 6483.
8. Strzeczinski 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. P. 256 – 263.
9. Arya A., Dey G.K., Vasudevan K., Vijay, 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. P. 3301 – 3315.
10. 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. P. 229 – 238.
11. 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 & Design. 2015. Vol. 85. P. 39 – 46.
12. 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. P. 1278 – 1285.
13. Surzhenkov A., Antonov M., Goljandin D., Vilgo T., Mikli V., Viljus M., Latokartano J., Kulu P. Sliding wear of TiC-NiMo and Cr₃C₂-Ni cermet particles reinforced FeCrSiB matrix HVOF

- sprayed coatings // *Estonian Journal of Engineering*. 2013. Vol. 19. No. 3. P. 203 – 211.
14. Surzhenkov A., Antonov M., Goljandin D., Kulu P., Viljus M., Traksmäa R., Mere A. High-temperature erosion of Fe-based coatings reinforced with cermet particles // *Journal Surface Engineering*. 2016. Vol. 32. No. 8. P. 624 – 630.
15. Николенко С.В., Сюй Н.А., Бурков А.А. Исследование микро-структуры и свойств покрытий на стали 45, нанесенных мето-дом электроискрового осаждения электродами на основе TiC – Ni – Mo // *Цветные металлы*. 2017. № 4. С. 69 – 75.
16. Romanov D.A., Goncharova E.N., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Teresov A.D. Elemental and Phase Composition of TiB₂–Mo Coating Sprayed on a Steel by Electro-Explosive Method // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8. No. 3. P. 423 – 427.
17. Romanov D.A., Goncharova E.N., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Ivanov Yu. F., Teresov A.D., Kazimirov S.A. Structure of electro-explosive TiC–Ni composite coatings on steel after electron-beam treatment // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016. No. 11. P. 1064 – 1071.
18. Romanov D.A., Goncharova E.N., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Ivanov Yu. F., Teresov A.D. Structure of Electroexplosive TiB₂–Ni composite coatings after electron beam processing // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2015. Vol. 6. No. 5. P. 536 – 541.
19. Пат. 2518037 РФ. Способ электровзрывного напыления компо-зиционных износостойких покрытий системы TiC – Mo на по-верхности трения / Д.А. Романов, О.В. Олесюк, Е.А. Будовских, В.Е. Громов; заявл. 25.03.2013; опубл. 10.06.2014. Бюл. № 16.
20. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхно-сти металлокерамических и керамических материалов при им-пульсной электронно-пучковой обработке. // *Известия вузов. Физика*. 2008. № 5. С. 60 – 70.

Поступила 22 сентября 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. NO. 12, pp. 972–979.

FORMATION OF THE STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF ELECTRIC EXPLOSIVE WEAR-RESISTANT COATINGS AFTER ELECTRON-BEAM TREATMENT

D.A. Romanov, E.V. Protopopov

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-12-972-979

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

REFERENCES

- Abstract.** In the present work, coatings of TiC–Mo, TiC–Ni, TiB₂–Mo, and TiB₂–Ni systems were applied to the surface of Hardox 450 steel by the method of electrospray coating. After that, the electron-beam treatment of the coatings was carried out. It was established that after electro-explosive spraying of the coatings of the systems under investigation, a number of morphological features of the relief are formed on the surface: deformed crystallized microglobules, incrustations, microcraters, microcracks, layers. After the electron-beam treatment of the coatings, microglobules, microcraters and microcracks disappear on their surfaces, a polycrystalline structure is formed, in the bulk of which the structure of cellular crystallization is observed. The roughness of the coatings after electron beam treatment is 1.1 – 1.2 μm. It was also established that the thickness of the layers of electrically explosive coatings modified by an electron beam, depending on the surface energy density, is linear. Its maximum value is observed for the TiB₂–Mo system, the minimum – for the TiC–Ni system, which is explained by their thermophysical properties. In the coatings the following substructures are revealed: cellular, strip, fragmented, subgrain, and also grains with chaotically distributed dislocations and dislocations that form grids. Electron beam treatment of coatings leads to the formation of a composite filled structure throughout the entire section of the remelted layer, forming a more dispersed and homogeneous structure in it than in coatings without electron beam treatment. Dimensions of inclusions of titanium carbide or titanium diboride in molybdenum or nickel matrix are reduced by a factor of 2 – 4 compared with their dimensions immediately after electrospray deposition. Particles of the second phases are found in the volume of molybdenum or nickel grains and at the boundaries: titanium carbide or titanium diboride. They have a rounded shape and can be divided into two classes in size: 1. particles of initial powders with dimensions of 80 – 150 nm, not dissolved in the irradiation process; 2. particles released during crystallization of the melt with dimensions of 10 – 15 nm. The basis of the structure formation in electric explosive powder coatings is the dynamic rotation of the sputtered particles, which form a vortex structure both in the coating and in the upper layers of the substrate. Formed coatings have increased performance properties: nano- and microhardness, a modulus of elasticity of the first kind and wear resistance in conditions of dry sliding friction.
- Keywords:** electric explosive spraying, electron-beam treatment, structure, properties, titanium carbide, titanium diboride, nickel, molybdenum, wear resistance.
1. Vopneruk A.A., Valiev R.M., Vedishchev Yu.G., Shak A.V., Kup-tsov S.G., Fominykh M.V., Mukhinov D.V., Ivanov A.V. Abrasive wear resistance of coatings applied by the method of high-speed flame spraying. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2010, vol. 12, no. 1 (2), pp. 317–320. (In Russ.).
 2. Ibragimov A.R., Ilinkova T.A., Shafigullin L.N., Saifutdinov A.I. Investigation of mechanical properties of thermal coatings obtained during plasma spraying of powder zirconium dioxide. *IOP Conference Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2017, vol. 789, pp. 012022.
 3. Savkova J., Houdková Š., Kašparová M. High temperature tribological properties of the HVOF sprayed TiC-based coatings. *Metal*. 2012, vol. 25, no. 5.
 4. Xiaoqian G., Yaran N., Liping H., Heng J., Xuebin Z. Microstruc-ture and tribological property of TiC–Mo coating prepared by vac-uum plazma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2012, vol. 21, no. 5, pp. 1083–1089.
 5. Da Cunha C.A., de Lima N.B., Martinelli J.R., de Almeida Bres-siani A.H., Fernando Padial A.G., Ramanathan L.V. Microstruc-ture and mechanical properties of thermal sprayed nanostructured Cr₃C₂–Ni₂₀Cr coatings. *Materials Research*. 2008, vol. 11, no. 2, pp. 137–143.
 6. Serek A., Budniok A. Electrodeposition and thermal treatment of nickel layers containing titanium. *Journal of Alloys and Com-pounds*. 2003, vol. 352, no. 1–2, pp. 290–295.
 7. Panek J., Budniok A. Production and electrochemical characteriza-tion of Ni-based composite coatings containing titanium, vanadium or molybdenum powders. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 201, no. 14, pp. 6478–6483.
 8. Strzeciwiłk D., Wokulski Z., Tkacz P. Microstructure of TiC crys-tals obtained from high temperature nickel solution. *Journal of Al-loys and Compounds*. 2003, vol. 350, no. 1–2, pp. 256–263.
 9. Arya A., Dey G.K., Vasudevan V.K. et al. Effect of chromium addi-tion on the ordering behaviour of Ni–Mo alloy: experimental results vs. electronic structure calculations. *Acta Materialia*. 2002, vol. 50, no. 13, pp. 3301–3315.
 10. Lemster K., Graule T., Kuebler J. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated in-filtration using Fe-base and Ni-base alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2005, vol. 393, no. 1–2, pp. 229–238.

11. 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 & Design*. 2015, vol. 85, pp. 39–46.
 12. 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.
 13. Surzhenkov A., Antonov M., Goljandin D., Vilgo T., Mikli V., Viljus M., Latokartano J., Kulu P. Sliding wear of TiC–NiMo and Cr₃C₂–Ni cermet particles reinforced FeCrSiB matrix HVOF sprayed coatings. *Estonian Journal of Engineering*. 2013, vol. 19, no. 3, pp. 203–211.
 14. Surzhenkov A., Antonov M., Goljandin D., Kulu P., Viljus M., Traksmäa 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.
 15. Nikolenko S.V., Syui N.A., Burkov A.A. Investigation of microstructure and properties of coatings on steel 45 deposited by electro-spark deposition by TiC–Ni–Mo electrodes. *Tsvetnye metally*. 2017, no. 4, pp. 69–75. (In Russ.).
 16. Romanov D.A., Goncharova E.N., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Teresov A.D. Elemental and phase composition of TiB₂–Mo coating sprayed on a steel by electro-explosive method. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. vol. 8, no. 3, pp. 23–427.
 17. Romanov D.A., Goncharova E.N., Budovskikh E.A. et al. Structure of electroexplosive TiC – Ni composite coatings on steel after electron-beam treatment. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, no. 11, pp. 1064–1071.
 18. Romanov D.A., Goncharova E.N., Budovskikh E.A., Gromov V.E., Ivanov Yu. F., Teresov A.D. Structure of electroexplosive TiB₂ – Ni composite coatings after electron beam processing. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2015, vol. 6, no. 5, pp. 536–541.
 19. Romanov D.A., Olesyuk O.V., Budovskikh E.A., Gromov V.E. *Sposob elektrovzryvnogo napyleniya kompozitsionnykh iznosostoikikh pokrytii sistemy TiC–Mo na poverkhnosti treniya* [Method of electrospray spraying of composite wear-resistant coatings of the TiC–Mo system on friction surface]. Patent no. 2518037 RF. *Byulleten' izobretenii*. 2014, no. 16. (In Russ.).
 20. Koval' N.N., Ivanov Yu.F. Nanostructuring of surface of cermet and ceramic materials under pulsed electron beam treatment. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2008, no. 5, pp. 60–70. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The study was financially supported by the Russian Foundation for basic research within the framework of the scientific project No. 16-32-60032 mol_a_dk and by the grant of the President of the Russian Federation for the state support of young Russian scientists – candidates of sciences MK-1118.2017.2.
- Information about the authors:**
- D.A. Romanov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (romanov_da@physics.sibsiu.ru)
E.V. Protopopov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy (protopopov@sibsiu.ru)

Received September 22, 2017