

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПЛАВОВ ИЗ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

А.Б. Марков<sup>1)</sup>, Е.В. Яковлев<sup>1), 2)</sup>, Д.А. Шепель<sup>1)</sup>, А.В. Соловьев<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Томский научный центр СО РАН, пр. Академический 10/4, 634055 Томск, Россия

<sup>2)</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН,

пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия

almar@lve.hcei.tsc.ru, yakovev@lve.hcei.tsc.ru, dashepel@lve.hcei.tsc.ru

Представлены результаты исследований электронно-пучкового синтеза поверхностного сплава никель-алюминий. Сплав формировался путем перемешивания в жидкой фазе трехслойной Ni – Al – Ni системы на стальной подложке низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) микросекундной длительности. В работе путем решения уравнения теплопроводности был определен оптимальный режим облучения для формирования поверхностного сплава. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что в результате облучения НСЭП формируется поверхностный сплав, представляющий собой высокотемпературную интерметаллическую фазу NiAl. Толщина поверхностного сплава составляет 4-5 мкм. Установлено, что износостойкость сформированного NiAl поверхностного сплава в 2.7 раза выше по сравнению с исходной стальной подложкой.

**Ключевые слова:** низкоэнергетический сильноточный электронный пучок; поверхностный сплав; сплав никель-алюминий; износостойкость.

## FORMATION OF SURFACE ALLOYS FROM LAYER COMPOSITE COATINGS WITH A LOW-ENERGY HIGH-CURRENT ELECTRON BEAM

A.B. Markov<sup>1)</sup>, E.V. Yakovev<sup>1), 2)</sup>, D.A. Shepel<sup>1)</sup>, A.V. Solovjev<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Tomsk Scientific Center SB RAS, 10/4 Akademicheskii Ave., 634055 Tomsk, Russia

<sup>2)</sup>Institute of High Current Electronics,

10/4 Akademicheskii Ave., 634055 Tomsk, Russia

almar@lve.hcei.tsc.ru, yakovev@lve.hcei.tsc.ru, dashepel@lve.hcei.tsc.ru

The results of studies of electron-beam synthesis of nickel-aluminum surface alloy are presented. The alloy was formed by mixing in the liquid phase of a three-layer Ni - Al - Ni system on a steel substrate with a low-energy high-current electron beam (LEHCEB) of microsecond duration. In the work, by solving the heat conduction equation, the optimal irradiation regime for the formation of a surface alloy was determined. The data of X-ray structural analysis showed that as a result of the LEHCEB irradiation, a surface alloy is formed, which represents the high-temperature intermetallic NiAl phase. The thickness of the surface alloy is 4-5 microns. It was established that the wear resistance of the surface alloy formed by NiAl is 2.7 times higher compared to that for the initial steel substrate.

**Key words:** low-energy high-current electron beam; surface alloy; nickel-aluminum alloy; wear resistance.

### Введение

В настоящее время существует множество методов нанесения интерметаллических покрытий, таких как электроосаждение, осаждение из паровой фазы (PVD), химическое осаждение из паровой фазы (CVD), термическое и холодное напыление, механическое легирование, индукционный высокоэнергетический нагрев, лазерное и электронно-пучковое легирование а, также, формирование покрытия путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1,2]. Все они обладают своими достоинствами и недостатками. Также при нанесении интерметаллических Ni-Al покрытий существуют трудности, связанные со значительным различием в физических свойствах никеля и алюминия, например, их температур плавления и, коэффициентов термического расширения. Отдельной проблемой является низкая адгезия покрытия к подложке [2]. В данной работе для формирования поверхностного интерметаллического соединения Ni-Al использовалась электронно-пучковая машина РИТМ-СП (ООО Микросплав, Томск, Россия), дей-

ствующая на основе разработанного в Институте сильноточной электроники СО РАН источника низкоэнергетических сильноточных электронных пучков (НСЭП) [3]. Отличительной особенностью этой машины является широкоапертурный пучок, который обеспечивает равномерность физических свойств по всей площади покрытия, а электронно-пучковый метод обеспечивает отсутствие проблем с адгезией за счет вплавления покрытия в подложку. Сформированный с помощью НСЭП поверхностный сплав интерметаллического соединения и является объектом исследований данной работы. Целями данной работы является: 1) экспериментальное и расчетное исследование оптимальных режимов формирования интерметаллического поверхностного сплава Ni-Al на подложках из углеродистой стали; 2) изучение структуры сформированного сплава; 3) изучение практически важных свойств сформированных покрытий.

### Методика эксперимента

В качестве подложек использовали образцы из

Ст3 (0.17 С, 0.04 Р, 0.04 S, 1.4 Mn, 0.4 Si, Fe – остальное, в вес.%), размерами 15×15×2 мм. Поверхностный сплав формировался путем однократного НСЭП облучения многослойной системы чередующихся слоев никеля и алюминия общей толщиной 2,5 мкм: Ni (0,5 мкм)–Al (1.5 мкм)–Ni (0,5 мкм) – подложка (Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe). Перед осаждением слоев исходные подложки облучали НСЭП для очистки их поверхности от атмосферных газов и оксидных пленок. Плотность энергии НСЭП как для предварительного облучения подложки, так и для последующего облучения многослойной системы Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe определялась с помощью моделирования температурных полей и составляла  $E_s=4.2\pm 0.9$  Дж/см<sup>2</sup>. Параметры НСЭП были следующие: энергия электронов 20 кэВ, длительность импульса 2.5 мкс. Количество импульсов при предварительном и последующем облучении было 30 и 1, соответственно. В работе проведены исследования морфологии и топографии поверхности образцов с помощью методов растровой электронной микроскопии (Philips SEM-515) и оптической профилометрии (МНП-1). Элементный состав поверхностного слоя определяли с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДС). Фазовый состав поверхностного слоя определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (Shimadzu-5000) методом скользящего пучка с углом наклона  $\omega=5^\circ$ .

### Результаты и их обсуждение

В результате расчетов было установлено, что порог плавления чистых Al, Ni и Ст3 составляет 2.3, 3.8 и 2.1 Дж/см<sup>2</sup>, соответственно. Порог плавления многослойной системы Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe находится в интервале 4.2-4.3 Дж/см<sup>2</sup>. На рис. 1 представлена рассчитанная зависимость толщины расплавленного слоя, образующегося на облучаемой поверхности под воздействием НСЭП, от его плотности энергии. Первая порция расплава появляется при плотности энергии НСЭП 1.6 Дж/см<sup>2</sup>, причем плавиться начинает Al слой под поверхностью. С увеличением плотности энергии до 1.8 Дж/см<sup>2</sup> происходит постепенное увеличение толщины расплава в алюминиевом слое. При 1.8 Дж/см<sup>2</sup> уже весь Al слой находится в расплавленном состоянии, а при дальнейшем увеличении плотности энергии толщина расплава не меняется, растет только время его жизни. При 3.5 Дж/см<sup>2</sup> очередно начинают плавиться Ni слои: первым плавится слой, расположенный на облучаемой поверхности, при этом, в материале подложки плавления еще нет. Плотность энергии при которой плавятся все пленки (4.2-4.3 Дж/см<sup>2</sup>), соответствует порогу плавления системы, она отмечена на кривой белой точкой. При этой плотности энергии частично плавится и подложка. При дальнейшем увеличении плотности энергии толщина расплавленного слоя продолжает расти практически линейно. Но при плотностях энергии более 7 Дж/см<sup>2</sup> зависимость отклоняется от линейной, поскольку начинается испарение материала с поверхности и часть энергии тратится на него. Таким образом, оптимальная плотность энергии НСЭП для синтеза вы-

сокотемпературной интерметаллической фазы NiAl составляет 4.2-4.3 Дж/см<sup>2</sup>.

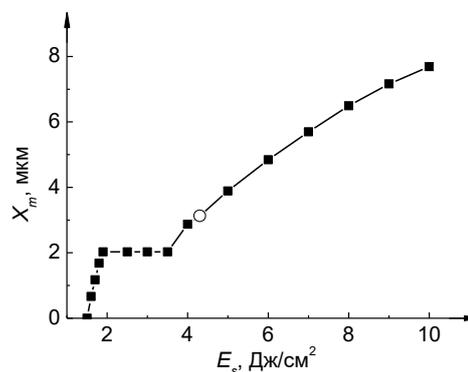


Рис. 1. Зависимость толщины расплава от плотности энергии НСЭП для многослойной системы Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe

Fig. 1. Thickness of the melt vs LENCEB energy density for multilayer system Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe

Изображение структуры поперечного шлифа образцов со сформированным многослойным Ni-Al покрытием до облучения НСЭП представлено на рис. 2. Как видно из рисунка, Ni-Al покрытие до облучения представляет собой достаточно однородные чередующиеся пленки, среднее значение толщины всего покрытия составляет  $2.4\pm 0.1$  мкм, а максимальное и минимальное значение  $\approx 2.6$  и  $\approx 2.3$  мкм, соответственно. На шлифе можно отчетливо различить три отдельных слоя, толщина которых, считая от поверхности, составляет  $\approx 0.45$ ,  $\approx 1.5$  и  $\approx 0.45$  мкм, соответственно.

Исследование фазового состава поверхностного слоя проводили для исходной подложки, образца с многослойным Ni-Al покрытием (до облучения) и образца со сформированным поверхностным сплавом (после облучения НСЭП). Полученные рентгенограммы представлены на рис. 3. Как видно из рисунка фазовый состав для подложки в исходном состоянии, как и ожидалось, представлен единственной фазой  $\alpha$ -Fe (рис. 3а). После напыления многослойного Ni-Al покрытия, на дифракционной картине закономерно появляются пики Ni и Al (рис. 3б). Формирование поверхностного сплава путем однократного электронно-пучкового перемешивания многослойной Ni-Al системы приводит к качественному изменению фазового состава. Из рис. 3в видно, что пики Ni и Al на дифракционной картине отсутствуют, а все присутствующие пики идентифицируются как фаза интерметаллического соединения NiAl. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в результате жидкофазного НСЭП перемешивания многослойного Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe покрытия эквиатомного состава формируется интерметаллическая высокотемпературная фаза NiAl.

Результаты трибологических испытаний, а также измерения микротвердости поверхности для исходной подложки и образцов с Ni-Al покрытием до и после облучения НСЭП показали, что коэффициент износа для исходной стальной подложки

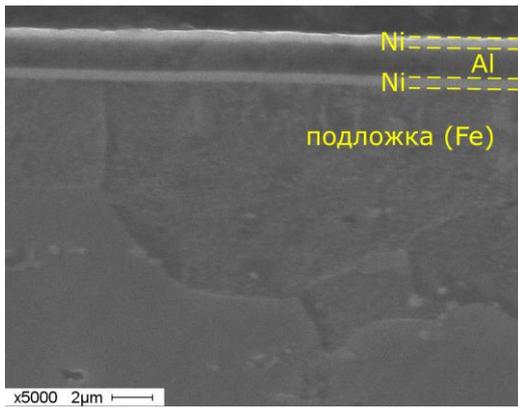


Рис. 2. РЭМ изображения структуры поперечного шлифа образцов с многослойным Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5) покрытием до облучения НСЭП

Fig. 2. SEM image of the structure of the cross-section of samples with multilayer Ni (0.5) / Al (1.5) / Ni (0.5) coating before LEHCEB irradiation

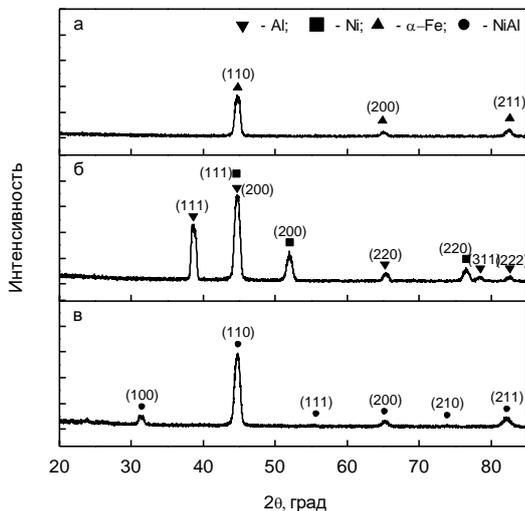


Рис. 3. Рентгенограммы образцов полученные методом скользящего пучка. а – исходный образец, б и в – образцы с многослойным Ni-Al покрытием до и после облучения НСЭП, соответственно

Fig. 3. Radiographs of the samples obtained by the method of a sliding beam. a - the original sample, b and c - samples with a multilayer Ni-Al coating before (b) and after (c) LEHCEB irradiation

составляет  $0.8 \times 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \times \text{м})$ . Значение микротвердости поверхности для исходного образца составляет  $\text{HV}=1.13 \text{ ГПа}$ . Напыление на подложку Ni-Al многослойного покрытия приводит к уменьшению износостойкости более чем в 2.5 раза (коэффициент износа увеличивается до  $2.1 \times 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \times \text{м})$ ). Причина такого уменьшения износостойкости заключается в том, что под нагрузкой контртела, верхний слой никеля разрушается и при

трении контртела с поверхностью образца действует как абразив, увеличивая износ подложки. При этом микротвердость поверхностного слоя незначительно выше, чем для подложки без покрытия  $\text{HV}=1.23 \text{ ГПа}$ . В результате электронно-пучкового перемешивания Ni-Al многослойной системы и формирования поверхностного сплава происходит увеличение износостойкости в 2.7 раза по сравнению с исходным образцом (коэффициент износа уменьшается до  $0.3 \times 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \times \text{м})$ ). Значение микротвердости поверхностного слоя составляет  $\text{HV}=1.76 \text{ ГПа}$ , что также выше исходной подложки на 55%. Понятно, что повышение механических свойств поверхностного сплава связано с формированием более твердой и износостойкой интерметаллической NiAl фазы.

### Заключение

С помощью проведенного моделирования температурных полей в многослойной системе Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe было установлено, что порог плавления всех пленок этой системы находится в интервале  $4.2\text{-}4.3 \text{ Дж/см}^2$ , и эта плотность энергии является оптимальной для формирования поверхностного Ni-Al сплава.

В результате облучения НСЭП микросекундной длительности многослойной системы Ni(0.5)/Al(1.5)/Ni(0.5)/Fe и перемешивания пленок в жидкой фазе формируется поверхностный сплав, состоящий в основном из интерметаллической высокотемпературной фазы NiAl.

Показано, что износостойкость сформированного NiAl поверхностного сплава в 2.7 раза выше износостойкости исходной стальной подложки.

### Библиографические ссылки

- 1 Sierra C., Vazquez A.J. NiAl coatings on carbon steel by self-propagating high-temperature synthesis assisted with concentrated solar energy: mass influence on adherence and porosity. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2005; 86(1): 33–42.
- 2 Yu Y., Zhou J., Chen J., Zhou H., Guo C., Wang L., и др. Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings. *Wear* 2012; 274-275: 298 – 305.
- 3 Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padei A.G. A РИТМ-СП facility for the surface alloying. *Instruments and Experimental Techniques* 2011; 54(6): 862–866.

### References

- 1 Sierra C., Vazquez A.J. NiAl coatings on carbon steel by self-propagating high-temperature synthesis assisted with concentrated solar energy: mass influence on adherence and porosity. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2005; 86(1): 33–42.
- 2 Yu Y., Zhou J., Chen J., Zhou H., Guo C., Wang L., et al. Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings. *Wear* 2012; 274-275: 298 – 305.
- 3 Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padei A.G. A РИТМ-СП facility for the surface alloying. *Instruments and Experimental Techniques* 2011; 54(6): 862–866.