

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ, ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТВЕРДОГО СПЛАВА «TiC–NiTi», МОДИФИЦИРОВАННОГО МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

В статье приведены результаты исследования влияния ионно-лучевой обработки мощным ионным пучком (МИП) на изменение топографии, морфологии, химического состава и коррозионной стойкости поверхностных слоев безвольфрамового твердого сплава системы «TiC–NiTi». Для характеристики образцов использовались методы сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, сканирующей зондовой микроскопии и металлографического анализа. Выявлено, что вследствие воздействия МИП поверхностный слой образца претерпевает оплавление с образованием протяженных микротрещин. При этом в поверхностном слое образца зафиксировано снижение концентрации кислорода с 24,6 до 13,7 ат. %, а в некоторых точках на образце и вовсе его отсутствие. Этот результат указывает на диссоциацию оксида титана под воздействием температур, возникающих в процессе облучения МИП. Наиболее вероятно, что именно термическая диссоциация оксида титана и оплавление поверхности образца являются основными причинами повышения коррозионной стойкости сплава системы «TiC–NiTi».

Ключевые слова: безвольфрамовые твердые сплавы, мощный ионный пучок, морфология поверхности, коррозионная стойкость, сканирующая и атомно-силовая микроскопия.

Введение. В настоящее время основными инструментальными материалами для проведения операций обработки металлов резанием, снятия асфальтобетонных покрытий, бурения мерзлого грунта являются твердые сплавы на основе карбида вольфрама (WC) с кобальтовой связующей фазой. Проблема дефицита и высокой стоимости производства вольфрама стимулировали разработку новых инструментальных материалов на безвольфрамовой основе, которые не должны уступать по своим характеристикам традиционным твердым сплавам. Перспективным аналогом в данном случае являются безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС) на основе карбида титана и различных связующих фаз [1–2]. Значение твердости для БВТС на основе TiC сопоставимо с твердостью вольфрамсодержащих сплавов (например, для TN20 — 91 HRA, для BK8 — 88 HRA) [3]. Однако их прочностные характеристики (предел прочности на изгиб, ударная вязкость) и теплофизические характеристики (коэффициент теплопроводности) значительно уступают сплавам на основе WC [4–5].

Твердые сплавы системы «TiC–NiTi» представляют собой композитные материалы на основе карбида титана со связующей фазой из интерметаллида NiTi. Многочисленные исследования физи-

ко-механических свойств (твердость, износостойкость) сплавов данной системы подтверждают, что данные БВТС могут использоваться в промышленности в качестве аналога традиционным карбидвольфрамовым сплавам [6–8]. Тем не менее параметры ударной вязкости и теплостойкости БВТС системы «TiC–NiTi» численно ниже по сравнению с традиционными сплавами на основе WC [9].

Для достижения повышенных эксплуатационных характеристик твердосплавных инструментов используются следующие подходы: подбор оптимального состава материала (соотношение карбидной и связующей составляющей), термомеханическая обработка, нанесение защитных покрытий [10–11]. Одним из перспективных направлений для модифицирования структуры и свойств поверхностных слоев твердых сплавов являются методы, основанные на воздействии направленных пучков заряженных частиц — ионов и электронов [12]. В частности, воздействие мощных ионных пучков наносекундной длительности за счет введения колоссального количества энергии в течение импульса (десятки наносекунд) приводит к изменению структурно-фазового и химического состава поверхностных слоев облучаемых материалов. Это, в свою очередь, оказывает значительное влияние

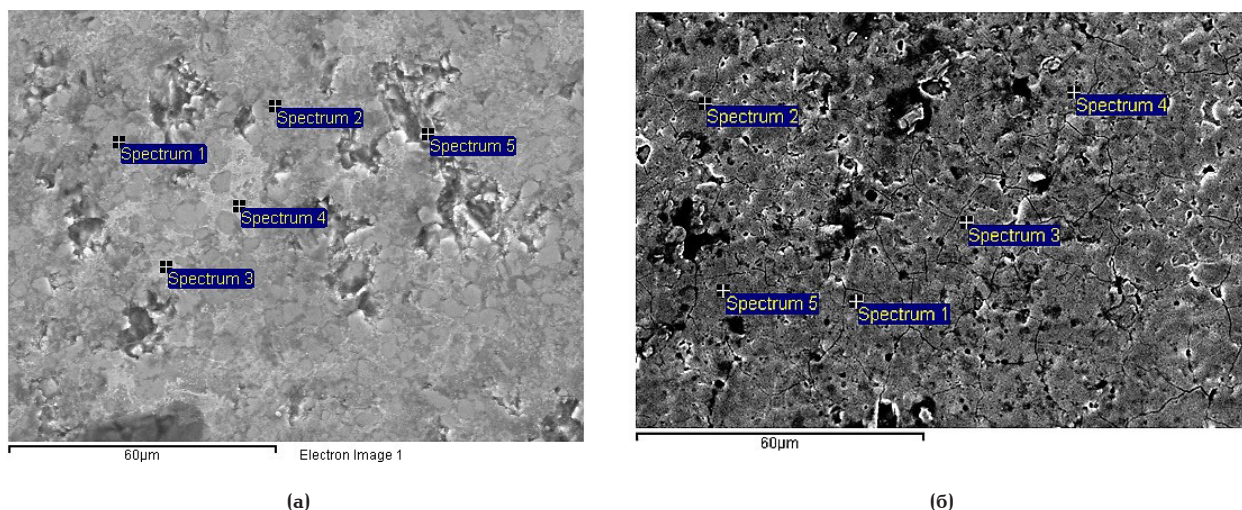


Рис. 1. Морфология поверхности БВТС 50 %TiC–50 %NiTi:
(а) исходный образец; (б) после облучения МИП

на физико-механические свойства твердых сплавов и их эксплуатационные характеристики.

Ранее проводилось большое количество исследований в области воздействия мощных ионных пучков наносекундной длительности на структуру, состав и свойства традиционных вольфрамокобальтовых твердых сплавов [13–14], однако влияние воздействия МИП на безвольфрамовые твердые сплавы изучено недостаточно и представляет большой научный и практический интерес.

Целью настоящей работы является комплексное исследование структуры, состава и коррозионной стойкости безвольфрамового твердого сплава системы «TiC – NiTi» после воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности.

Материалы и методы. В качестве объекта исследования использовался безвольфрамовый твердый сплав системы «TiC – NiTi» с соотношением карбидной и связующей фазы 1:1 (С50), полученный в Сибирском государственном автомобильно-дорожном университете, г. Омск. Исходным компонентом для изготовления образцов твердых сплавов являлась смесь порошков карбида и никелида титана с добавлением 6 % раствора каучука в чистом бензине. Полученная смесь тщательно перемешивалась и подвергалась последующей сушке. Частицы карбида титана в растворе имели средний размер в диапазоне от 1 до 5 мкм, никелида титана — от 5 до 50 мкм. Для получения образцов проводилось одностороннее холодное прессование при давлении 150 ± 10 МПа. Далее проводилось вакуумное спекание образцов в печи СШВ 1.25/25 при остаточном давлении не выше $5 \cdot 10^{-5}$ Торр и температуре 1350 ± 10 °С [15].

Образцы из БВТС подвергались шлифовке и полировке до достижения зеркального блеска, после чего облучались МИП на ускорителе «Темп» (Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск).

Состав ионного пучка: 30 % протонов и 70 % ионов углерода. Параметры облучения: средняя энергия частиц $E \sim 250$ кэВ, количество импульсов — 1 импульс, длительность импульса облучения ~ 60 нс., плотность тока пучка ~ 150 А/см², флюенс $5 \cdot 10^{13}$ ион/см².

Для исследования морфологии поверхности образцов до и после воздействия мощного ион-

ного пучка был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JCM–5700 (Омский государственный технический университет). Химический состав поверхностных слоёв БВТС был определён с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX — Energy Dispersive X–Ray analysis) при использовании приставки JED–2300, входящей в состав микроскопа JEOL JCM–5700. Диаметр зондирующего пучка электронов при исследовании методом EDX составлял $\sim 1,5$ мкм, а глубина анализа до 1 мкм.

Исследование топографии поверхности, а также определение линейных размеров элементов поверхности, проводилось с использованием метода сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Сканирование проводилось на микроскопе NTEGRA Prima (Омский государственный технический университет, г. Омск) в контактном режиме с применением зондовых датчиков CSG10 с жесткостью 0,5 Н/м.

Оценка коррозионной стойкости образцов осуществлялась с использованием стандартной процедуры, заключающейся в нагреве на воздухе образцов до температур 800 °С и их выдержкой в течение 60 минут. Нагрев осуществлялся в термической печи СНОЛ–1,6.2,5.1/11–М1. Для выявления очагов коррозии был проведен традиционный металлографический анализ на оптическом микроскопе ZEISS Axio Observer.

Результаты экспериментов. В ходе проведения исследования были получены микрофотографии поверхности исходного образца БВТС и образца после облучения МИП (рис. 1). На СЭМ-изображении исходного образца (рис. 1а) можно наблюдать зерна TiC в виде светлых пятен, которые окружает связующая фаза NiTi. После обработки МИП (рис. 1б) поверхностный слой претерпевает существенные изменения: наблюдается оплавление поверхности, а также появляются микротрещины. Эти изменения, вероятнее всего, обусловлены наличием механических напряжений в приповерхностном слое на фоне возникновения высоких температур и генерации ударной волны в процессе облучения (термобарический эффект).

Данные, полученные в результате проведения количественного анализа методом EDX, представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что хими-

Таблица 1

Состав образцов по данным EDX

№ точки	Концентрация, ат. %			
	[C]	[O]	[Ti]	[Ni]
Исходный				
1	31,96	26,81	40,25	0,98
2	25,32	33,30	35,39	5,98
3	28,58	14,84	16,96	39,62
4	25,65	13,67	22,84	37,85
5	26,02	34,45	38,02	1,50
Среднее значение	27,50	24,61	30,69	17,18
Облучение мощным ионным пучком				
1	16,76	15,15	56,56	10,98
2	30,43	—	68,19	1,38
3	27,32	—	66,71	5,36
4	33,28	—	65,59	1,13
5	17,21	12,34	62,13	8,32
Среднее значение	25,0	13,74	63,83	5,43

ческий состав исходного и облученного образцов существенно различается. Для элементного анализа исходного образца были выбраны точки, соответствующие карбидным зернам (EDX спектры, полученные в точках 1,2,5 на рис. 1а) и связующей фазе (EDX спектры, полученные в точках 3,4 на рис. 1а). На поверхности образца после облучения МИП наблюдается значительное снижение концентрации кислорода до 13,74 ат. %, а в точках 2–4 и вовсе его значение находится в диапазоне ниже предела чувствительности анализатора, относительно его концентрации в исходном образце (в среднем 24,61 ат. %) (рис. 1б). Такое изменение количественного содержания кислорода указывает на протекание процесса частичной термической диссоциации оксидов титана и никеля под воздействием МИП. В рамках погрешности, незначительное снижение содержания углерода указывает на стабильность карбидной фазы при воздействии МИП. Помимо этого, концентрация титана на поверхности образца после облучения МИП увеличивается до 63,83 ат. %

по сравнению с его концентрацией в исходном образце (в среднем 30,69 ат. %) (табл. 1). Это может свидетельствовать, во-первых, о том, что никель, как менее тугоплавкий металл по сравнению с титаном, легче испаряется из интерметаллидной связки при воздействии МИП. Во-вторых, может являться следствием сегрегации титана к поверхности связки NiTi в результате нагрева при воздействии пучка.

На рис. 2 представлены СЗМ изображения поверхности образцов БВТС. Как видно из рис. 2а, поверхность исходного образца является неоднородной. Присутствуют ярко выраженные грани, ширина которых составляет около 290 нм, данные грани, по всей видимости, являются следами шлифовки образцов на этапе пробоподготовки (рис. 2а). Помимо этого, на поверхности присутствуют зерна округлой формы, средний диаметр которых составляет ~ 240 нм. Средняя шероховатость поверхности (Ra), измеренная по полю 10×10 мкм, составляет 24 нм. Перепад высоты составляет 218 нм. Также следует отметить присутствие макрозерен в виде эллипса размером в среднем 3,5×0,6 мкм. Структура поверхности образца, облученного МИП (рис. 2б), является более сглаженной, что проявляется в отсутствии мелкозернистых включений. Макрозерна имеют схожую форму и размер, что и у исходного образца. Величина средней шероховатости, рассчитанной по полю 10×10 мкм, составляет 92,4 нм. Максимальный перепад высот 775 нм. Грани зерен являются сглаженными, что является следствием оплавления поверхности при воздействии МИП.

На рис. 3 представлены металлографические изображения поверхностных слоёв БВТС. На необлученной поверхности (рис. 3а) наблюдаются локальные очаги коррозии (участки с бурым оттенком). На изображении поверхности облученного образца (рис. 3б) таких участков практически не наблюдается. Этот результат свидетельствует о повышении коррозионной стойкости поверхности твердого сплава после обработки МИП.

Одной из возможных причин повышения стойкости к газовой коррозии облученного сплава, предположительно, может являться частичное оплавление его поверхности вследствие ионной обработки. При этом межфазные границы (границы раздела «карбидное зерно — интерметаллидная связка») на поверхности модифицированного сплава оказываются защищенными оплавленным слоем. Это может ограничивать процессы межкристаллитной

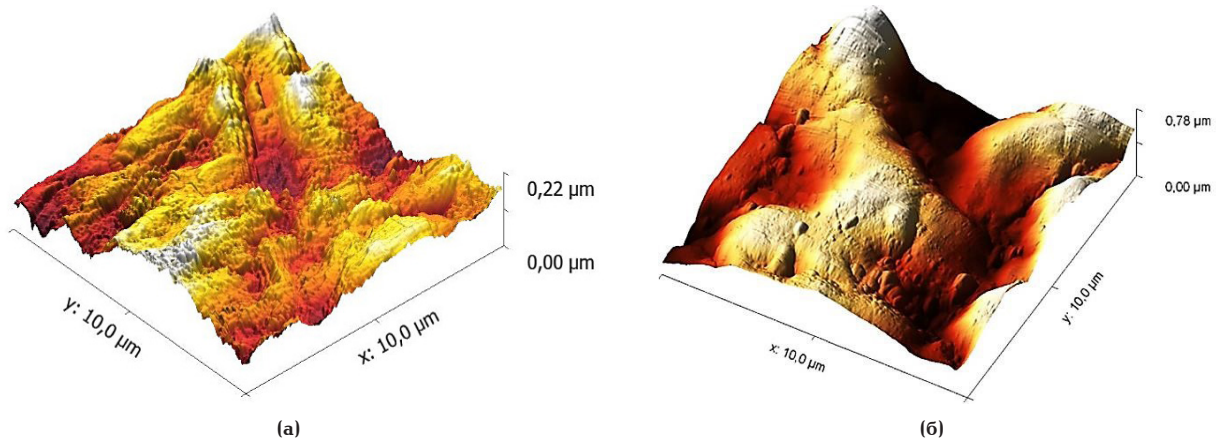


Рис. 2. СЗМ-изображения поверхности БВТС до (а) и после облучения МИП (б)

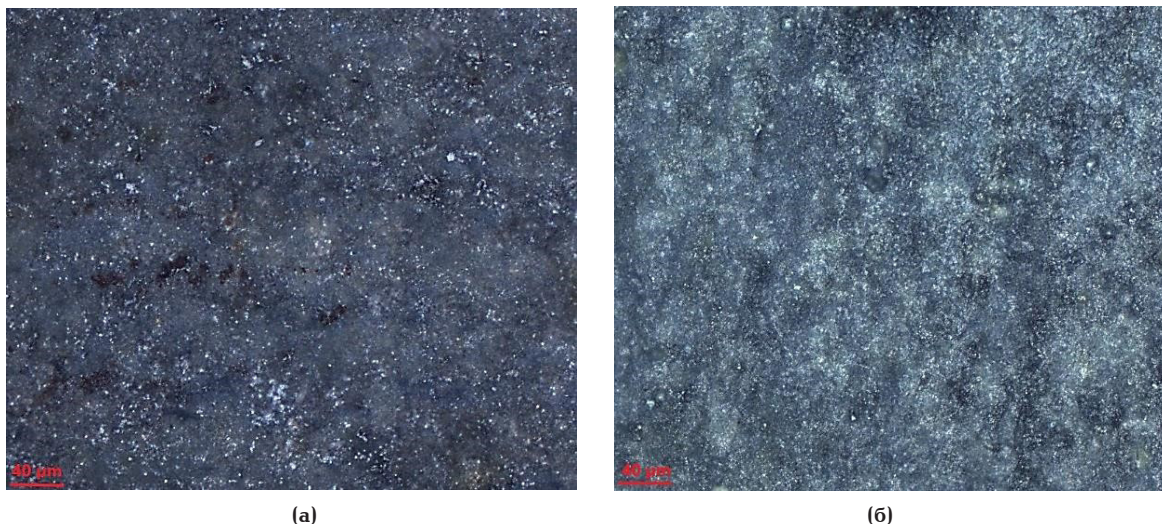


Рис. 3. Металлографические изображения БВТС С50 при увеличении $\times 200$, после высокотемпературного нагрева ($T = 800$ °С): (а) исходный образец, (б) после облучения МИП

коррозии, характерной для гетерогенных многофазных систем.

Заключение. В настоящей работе с применением методов сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, сканирующей зондовой микроскопии и металлографического анализа исследовано влияние облучения мощным ионным пучком наносекундной длительности на топографию, морфологию, химический состав поверхности, а также на коррозионную стойкость образцов безвольфрамового твердого сплава системы «TiC – NiTi». Установлено, что облучение приводит к частичному оплавлению поверхностного слоя и появлению микротрещин по причине возникновения механических напряжений, которые являются следствием высоких температур и генерации ударной волны при воздействии МИП. Оплавление поверхности также подтверждается результатами СЗМ, где обнаружено, что после воздействия МИП поверхность образца становится более сглаженной, грани зерен обретают более округлую форму. На основе проведенных исследований методом EDX отмечено снижение концентрации никеля в связующей фазе облученного образца по сравнению с исходным. Вероятно, это свидетельствует о том, что происходит испарение менее тугоплавкого никеля (по сравнению с титаном) в результате высокотемпературного воздействия на образец. Исследования, направленные на оценку склонности БВТС к газовой коррозии при высоких температурах, показали, что поверхность модифицированного сплава оказывается более устойчивой к воздействию высоких температур при атмосферных условиях. Предположено, что оплавление поверхностного слоя и диссоциация оксида титана вследствие воздействия МИП ограничивает развитие очагов межкристаллитной коррозии. Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов поверхностной модификации безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана.

Благодарности

Авторы благодарят д.т.н. Акимову В. В. (СибАДИ, г. Омск) за подготовку образцов твердого сплава,

к.ф.-м.н. Ковивчака В. С. (ОмГУ им. Достоевского, г. Омск) за проведение обработки образцов с применением МИП, к.т.н. Рогачева Е. А. за помощь при проведении анализа методами СЭМ и СЗМ, научного руководителя к.ф.-м.н. Несова С. Н. (ОмГТУ, г. Омск) и к.ф.-м.н. Корусенко П. М. (ОмГТУ, г. Омск) за ценную дискуссию и помощь в интерпретации результатов исследования.

Библиографический список

1. Бадамшин А. М., Несов С. Н., Ковивчак В. С. [и др.]. Влияние ионного облучения на морфологию, элементный и химический состав поверхностных слоев безвольфрамовых твердых сплавов // Письма в Журнал технической физики. 2021. Т. 47, № 2. С. 19–22. DOI: 10.21883/PJTF.2021.15.51228.18783.
2. Бурков П. В. Рентгенографические исследования структурных изменений твердых сплавов TiC – TiNi на разных стадиях технологического процесса // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. С. 113–118.
3. Панов В. С., Зайцев А. А. Твердые сплавы WC – Co, легированные карбидом тантала. Обзор // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 2. С. 44–48. DOI: 10.17073/1997-308X-2015-2-44-48.
4. Meng F., Zhang G. Growth model of hard phase in layer surfaced with Fe-Cr-Ti-C flux cored wire // Transactions of the China Welding Institution. 2005. Vol. 36 (3). P. 93–96.
5. Бадамшин А. М., Поворознюк С. Н., Негров Д. А. [и др.]. Исследование влияния различных видов ионно-лучевой обработки на физико-механические свойства композиционных материалов TiC – NiTi // Ученые Омска — региону: сб. тр. конф. / под общ. ред. Л. О. Штриплинга. Омск, 2021. С. 4–8.
6. Бурков П. В. Рентгенографические исследования структурных изменений твердых сплавов TiC – NiTi на разных стадиях технологического процесса // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. С. 113–118.
7. Акимов В. В. Механизм жидкофазного спекания твердых композитов TiC – TiNi // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2006. № 6. С. 33–35.
8. Акимов В. В. Исследование микротвердости безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана // Вестник ИГТУ. 2005. № 3 (23). С. 121–124.
9. Янюшкин А. С., Якимов Н. П., Петров Н. П. [и др.]. Исследование поверхности безвольфрамового твердого сплава, шлифованного комбинированным методом // Системы. Методы. Технологии. 2009. № 2 (2). С. 70–77.

10. Хижняк В. Г., Карпец М. В., Долгих В. Ю. Нанесение защитных покрытий на безвольфрамовые твердые сплавы // Порошковая металлургия. 2003. № 9. С. 118–123.
11. Пат. 2017122087 Российская Федерация, МПК С 22 С 14/00. Термомеханическая обработка никель-титановых сплавов / Ван Дорен Б., Шпенель С., Уиссман Д. (США); заявл. 27.02.14; опубл. 03.08.17, Бюл. № 22.
12. Daghbouj M., Lorincik N. Ion implantation into ZrNb nanometric multilayers // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. 2021. Vol. 77. P. 839–840. DOI: 10.1107/S0108767321088590.
13. Yu L., Shuy G. Friction modification of WC-Co by ion implantation // Surface and Coatings Technology. 2000. Vol. 128. P. 404–409. DOI:10.1016/S0257-8972(00)00642-3.
14. Wilkowski M., Werner J. Modelling of the ion implantation modification of WC-Co indexable knives for wood machining // Annals of WULS, Forestry and Wood Technology. 2019. Vol. 106. P. 57–61. DOI: 10.5604/01.3001.0013.7737.
15. Jimenez-Pique E., Chen H. Focused ion beam tomography of WC-Co cemented carbides // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2017. Vol. 67. P. 111–114. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2017.04.007.
16. Акимов В. В., Бадамшин А. М., Несов С. Н. [и др.]. Изменение структурно-фазового состояния и физико-химических свойств безвольфрамовых твердых сплавов TiC – TiNi после различных видов ионно-лучевой обработки // Омский научный вестник. 2021. № 2 (176). С. 5–9. DOI: 10.25206/1813-8225-2021-176-5-9.
-
- БАДАМШИН Артем Маратович**, ассистент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета (ОМГТУ), г. Омск.
SPIN-код: 3531-5945
Адрес для переписки: Artembadamschin@mail.ru
- ЛЕПТЮК Анна Олеговна**, студентка гр. НИ-181 ОМГТУ, г. Омск.
SPIN-код: 8942-0740
Адрес для переписки: leptyukanna@mail.ru

Для цитирования

Бадамшин А. М., Лептюк А. О. Исследование морфологии, химического состава и коррозионной стойкости твердого сплава «TiC – NiTi», модифицированного мощным ионным пучком // Омский научный вестник. 2022. № 2 (182). С. 33–37. DOI: 10.25206/1813-8225-2022-182-33-37.

Статья поступила в редакцию 11.02.2022 г.

© А. М. Бадамшин, А. О. Лептюк