

УДК 621.762:539.121.8.04

DOI: 10.25206/1813-8225-2021-176-5-9

В. В. АКИМОВ¹
А. М. БАДАМШИН²
С. Н. НЕСОВ²
С. Н. ПОВОРОЗНЮК²
А. А. КРУТЬКО²
Я. А. СИДОРОВА¹

¹Сибирский государственный
автомобильно-дорожный университет,
г. Омск

²Омский государственный
технический университет,
г. Омск

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО- ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕЗВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ TiC-TiNi ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

С применением экспериментальных методов анализа исследованы морфология, элементный состав и химическое состояние твердых сплавов системы «TiC-TiNi» в исходном состоянии и после различных видов ионно-лучевой обработки. Установлено, что воздействие непрерывного ионного пучка приводит к повышению микротвердости исследуемых сплавов на 10–12 %. При облучении образцов импульсным ионным пучком в результате деструкции поверхностных слоев значение микротвердости снижается на 20 %, вследствие чего данный вид модифицирования не является предпочтительным для сплавов системы «TiC-TiNi».

Ключевые слова: карбид титана, ионно-лучевая обработка, непрерывный ионный пучок, импульсный ионный пучок, структура, морфология.

Введение. Актуальной задачей современного материаловедения является создание новых композиционных материалов, обладающих повышенным комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик при достаточно низкой их себестоимости. Кроме того, немаловажным фактором считается вопрос эффективного ресурсосбережения. В результате этого к новым материалам, при-

менение которых будет иметь массовый характер, предъявляются требования широкого распространения и простоты получения их компонентов.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей отрасли в качестве материалов для изготовления бурового инструмента (шарошечные и лопастные долота) используют твердые сплавы на основе карбида вольфрама и кобальта. Здесь кобальт вы-

ступает в роли связующей фазы в твердом сплаве. Данный класс материалов обладает высокой твердостью, износостойкостью и широким диапазоном рабочих температур. Однако дефицит и дороговизна вольфрама и кобальта вызвали большой интерес в области разработки новых твердых сплавов на безвольфрамовой основе.

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный и теоретический опыт в области разработки безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС). Проведенные многочисленные исследования [1–7] позволяют сделать вывод о том, что оптимальным аналогом карбида вольфрама (массовая доля которого в твердом сплаве может достигать 98 %) является карбид титана TiC. Применяемые в промышленности БВТС на основе карбида титана обладают высокой твердостью и склонностью к релаксации внутренних напряжений, однако значительно уступают вольфрамсодержащим сплавам по эксплуатационным свойствам (износостойкость, предельная рабочая температура), что говорит о необходимости проведения дальнейших исследований с целью повышения их характеристик [8].

Целью работы является исследование влияния ионных пучков различной интенсивности на комплекс физико-механических характеристик сплавов системы «TiC-TiNi» и изменение их структурно-фазового состояния. Влияние ионного облучения на свойства БВТС в настоящее время изучено недостаточно и представляет большой научный интерес. В работе исследовалось влияние непрерывного пучка ионов аргона (Ar^+) и циркония (Zr^+) с энергией 20 кэВ и флюенсом 10^{17} ион/ $см^2$, и мощного протон-углеродного пучка наносекундной длительности.

Методика проведения исследований. В данной работе проводились исследования повышения физико-химических свойств БВТС на основе карбида титана (TiC) со связующей интерметаллидной фазой никелид титана (TiNi) методом ионно-плазменной обработки. Сплавы данной системы за счет уникальных релаксационных свойств связующей фазы обладают высокими демпфирующими способностями и вязкостью, в результате чего они могут быть использованы для изготовления инструмента, работающего в условиях динамических и знакопеременных нагрузок (шарошечные и лопатные долота для нефтеперерабатывающих буровых установок). На основании большого количества исследований влияния ионной имплантации на свойства вольфрамсодержащих твердых сплавов [9, 10] известно, что воздействие непрерывными газометаллическими ионными пучками в диапазоне энергий 20–30 кэВ и дозой облучения порядка 10^{17} ион/ $см^2$, за счет структурно-фазовых изменений в приповерхностном слое облучаемого материала, приводит к значительному (до 2–3 раз) увеличению износостойкости как в условиях внешнего трения, так и при резании металлов.

Воздействие импульсных ионных пучков наносекундной длительности с плотностью тока порядка 100–150 А/ $см^2$ оказывает значительно большее влияние на изменение структуры и свойств твердых сплавов за счет введения большого количества энергии за короткие промежутки времени ($\sim 10^{-8}$ с).

При облучении импульсными ионными пучками наблюдается заметное повышение плотности дислокаций внутри карбидных зерен и упрочнение межфазных границ, что повышает сопротивляемость адгезионно-усталостному изнашиванию. Тем не менее воздействие импульсного ионного пуч-

ка может приводить к образованию микротрещин в сплаве и является предпочтительным для материалов с большим количеством связующей фазы. Влияние ионного облучения на свойства БВТС в настоящее время изучено еще недостаточно и представляет значительный научный интерес.

Используемые материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись БВТС системы «TiC-TiNi» с содержанием связующей фазы от 30 до 70 об. %. Исходным компонентом для изготовления образцов твердых сплавов являлась смесь спрессованных порошков карбида и никелида титана с добавлением 6 % раствора каучука в чистом бензине. Размер частиц карбида титана находился 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. Вакуумное спекание проводилось в печи СШВ 1,25/25 при остаточном давлении не выше $5 \cdot 10^{-5}$ Торр и температуре 1350 ± 1 °С.

Ионная имплантация образцов БВТС ионами аргона и циркония проводилась с использованием установки для ионной имплантации (ОИЦ СО РАН, г. Омск) при давлении остаточного газа 10^{-4} Торр. Значение энергии ионов составляло 20 кэВ при дозе облучения 10^{17} ион/ $см^2$.

Облучение импульсным ионным пучком проводилось на ускорителе «Темп» (Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского) протон-углеродным пучком (30 % H^+ и 70 % C^+) с энергией частиц $E \approx 250$ кэВ. Длительность импульса облучения τ составляла 60 нс, плотность тока пучка 150 А/ $см^2$.

Анализ структурно-фазовых изменений БВТС проводился с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV в Омском региональном центре коллективного пользования ОИЦ СО РАН (ОмЦКП СО РАН, г. Омск). Исследование влияния облучения на изменение химического состава поверхностных слоёв БВТС проводилось с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на приставке INCA-350 Oxford Instruments. Диаметр зондирующего пучка электронов при исследовании методом EDX составлял $\sim 1,5$ мкм, а глубина анализа до $\sim 2-3$ мкм.

Микротвердость образцов определялась с использованием микротвердомера Shumadzu HNV-2 с нагрузкой на индентор 0,2 НВ.

Результаты исследования и обсуждения. На рис. 1 представлены SEM изображения поверхности образцов твердого сплава состава 50 % TiC — 50 % TiNi в исходном состоянии (рис. 1а) и после различных видов ионно-лучевой обработки. Видно, что облучение приводит к значительным изменениям морфологии поверхности. После облучения непрерывным ионным пучком (рис. 1б) микрорельеф поверхности становится более развитым: по границам карбидных зёрен наблюдается наличие разветвленной сети мелких пор, что, по-видимому, является следствием селективного распыления связующей фазы TiNi.

Анализ SEM изображения поверхности образца (рис. 1в), облученного импульсным пучком, свидетельствует о значительном оплавлении поверхностного слоя с образованием большого количества дефектных областей с наличием микротрещин, проходящих преимущественно по границам зерен, а также частичным отслаиванием поверхностного слоя.

Состав образцов, по данным EDX

№ точки	Концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Ti]	[Ni]	[Zr]
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	—
Облучение непрерывным ионным пучком					
1	45,12	2,71	51,55	0,61	0,01
2	36,65	19,04	43,17	1,10	0,04
3	45,06	4,08	50,00	0,34	0,53
4	14,02	34,15	16,47	35,28	0,07
5	21,77	28,61	13,62	35,97	0,03
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	—

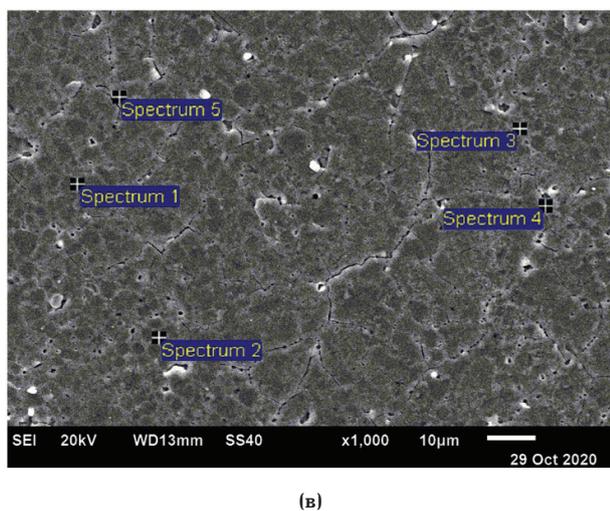
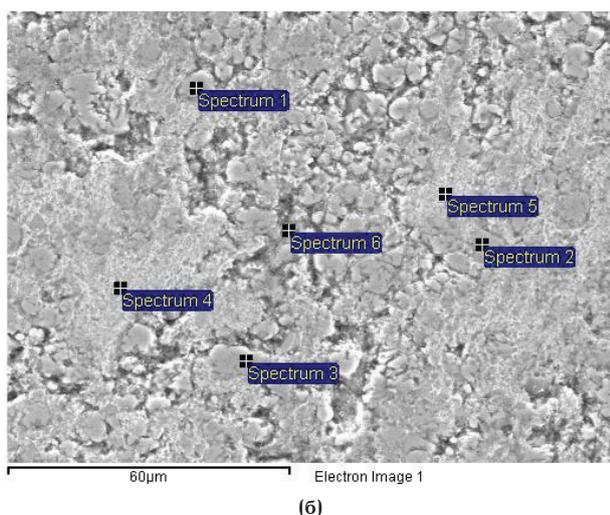
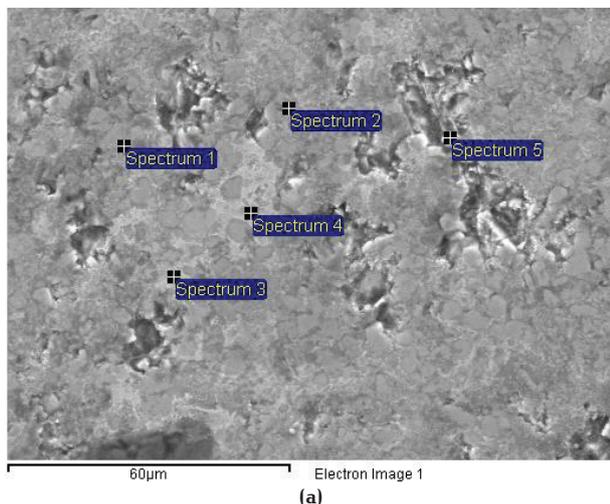


Рис. 1. Структура БВТС 50 % TiC–50 % TiNi в исходном (а), после облучения непрерывным ионным (б) и импульсным ионным пучком (в) состояниях

Образование микротрещин, предположительно, связано с возникновением значительных внутренних напряжений, вызванных неравномерным термическим расширением связующей и карбидной фаз, в условиях быстрого нагрева и охлаждения в процессе облучения (порядка 10^7 К/с) [11, 8]. При этом характерный размер карбидных зёрен при различных видах ионно-лучевой обработки практически

не изменяется по сравнению с исходным образцом и составляет 1–5 мкм.

В табл. 1 представлены данные количественного EDX анализа исследуемых образцов. Как видно из значений данных таблицы, концентрации химических элементов в различных точках поверхности БВТС существенно различаются, что обусловлено, по-видимому, гетерогенностью состава твердого сплава. Во всех образцах наблюдается наличие титана, никеля, углерода и кислорода. В образце, облученном непрерывным ионным пучком, также присутствует небольшое количество циркония, что, очевидно, связано с его частичным внедрением в поверхностные слои материала при облучении.

Для элементного анализа на поверхности образцов выбирались точки, соответствующие как карбидным зёрнам (точки с низким содержанием никеля), так и связующей фазе (точки с высоким содержанием никеля).

Результаты количественного элементного анализа показывают, что для исходного образца в точках, отвечающих карбидным зёрнам (точки № 1, 2, 5), средняя концентрация кислорода составляет ~ 31,5 ат. %. Для образца, облученного непрерывным ионным пучком, концентрация кислорода в карбидных зёрнах (точки № 1, 2, 3) снижается более чем в 3 раза и составляет ~ 8,6 ат. %. При

Микротвердость образцов

Состав сплава	Микротвердость исходных образцов HV, ед.									
	H _{μ1}	H _{μ2}	H _{μ3}	H _{μ4}	H _{μ5}	H _{μ6}	H _{μ7}	H _{μ8}	H _{μ9}	H _{μcp}
50TiC – 49,5 TiNi – 0,5 B	1237	1321	1278	1321	1464	1306	1296	1328	1281	1314
50 TiC – 49 TiNi – 1 B	1421	1037	1321	1382	1102	1160	1285	1352	1371	1270
50 TiC – 48 TiNi – 2 B	1126	1413	1172	1090	1237	1382	1136	1278	1365	1244
50TiC-50TiNi	1027	1278	1351	1351	1031	1037	1121	1256	1031	1165
40TiC – 60 TiNi	1080	990	859	969	899	705	800	961	908	908
Состав сплава	Микротвердость после непрерывного ионного пучка HV, ед.									
	H _{μ1}	H _{μ2}	H _{μ3}	H _{μ4}	H _{μ5}	H _{μ6}	H _{μ7}	H _{μ8}	H _{μ9}	H _{μcp}
50TiC – 49,5 TiNi – 0,5 B	1518	1414	1351	1653	1392	1398	1421	1516	1653	1479
50 TiC – 49 TiNi – 1 B	1396	1141	1426	1498	1221	1351	1363	1489	1367	1361
50 TiC – 48 TiNi – 2 B	1518	1306	1464	1233	1366	1398	1315	1472	1451	1391
50TiC – 50TiNi	1351	1336	1482	1366	1451	1414	1385	1351	1296	1381
40TiC – 60 TiNi	1113	1046	899	969	988	924	954	1025	1073	988
Состав сплава	Микротвердость после импульсного ионного пучка HV, ед.									
	H _{μ1}	H _{μ2}	H _{μ3}	H _{μ4}	H _{μ5}	H _{μ6}	H _{μ7}	H _{μ8}	H _{μ9}	H _{μcp}
50TiC – 50TiNi	951	1015	984	879	1056	937	951	897	1121	977

этом для образца, облученного импульсным ионным пучком, концентрация кислорода в точках, отвечающих карбидным зернам, снижается ниже предела чувствительности метода EDX.

Для исходного образца средняя концентрация кислорода в точках, отвечающих связующей фазе (точки № 3, 4), составляет ~ 14,3 ат. %, тогда как для образца, облученного непрерывным ионным пучком (точки № 4, 5), данное значение возрастает до ~ 31,4 ат. %, что может указывать на частичное окисление связки твердого сплава.

У образца, подвергнутого облучению импульсным ионным пучком, наблюдается значительное повышение концентрации титана в поверхностном слое связующей фазы. Среднее отношение титана к никелю исходного образца составляет — 0,51, а у образца, подвергнутого облучению непрерывным ионным пучком, — 0,4. После воздействия импульсного ионного пучка данное отношение составляет 6,2, что является следствием эффекта сегрегации титана на свободной поверхности, вызванного высокотемпературным нагревом при облучении [12].

В табл. 2 приведены данные значений микротвердости образцов с различным соотношением карбидной и связующей фазы в исходном состоянии и после облучения непрерывным ионным пучком. Воздействие импульсного ионного пучка исследовалось на образце 50 % об TiC – 50 % об TiNi. Как видно из данных таблицы, облучение непрерывным ионным пучком приводит к увеличению микротвердости БВТС ~ 10–12 %. Основной причиной увеличения микротвердости является повышение дефектности кристаллической решетки кар-

бидной фазы в результате образования структуры с высокой плотностью дислокаций, что, в свою очередь, приводит к деформационному упрочнению карбидных зёрен. При воздействии импульсного ионного пучка среднее значение микротвердости снижается на 15 %, что является следствием частичной деструкции и локального отслаивания поверхностного слоя БВТС с образованием термических микротрещин [13, 14].

Заключение и выводы. Методами SEM и EDX проведено исследование структурно-фазового и химического состояния образцов БВТС 50 % об TiC — 50 % об TiNi после различных видов ионно-лучевой обработки. Экспериментально установлено, что облучение БВТС системы «TiC – TiNi» непрерывным ионным пучком аргона (Ar⁺) и циркония (Zr⁺) с энергией 20 кэВ и флюенсом порядка 10¹⁷ ион/см² приводит к частичному окислению связующей фазы на поверхности образца, что повышает коррозионную стойкость.

Воздействие импульсного протон-углеродного пучка (30 % H⁺ и 70 % C⁺) с энергией частиц E ≈ 250 кэВ вызывает частичное разрушение поверхностного слоя БВТС: образуются термические микротрещины и локальные надрывы на связующей фазе, что в значительной степени снижает коррозионную стойкость.

После облучения непрерывным ионным пучком наблюдается повышение микротвердости исследуемых образцов на 10–12 %, в результате чего данный метод модифицирования является перспективным способом повышения твердости и износостойкости инструментов из безвольфрамовых твердых сплавов, работающих в условиях абразивного износа

и динамических нагрузок (шарошечные и лопастные долота для нефтедобывающих буровых установок).

Благодарности

Авторы выражают благодарность кандидату физико-математических наук Ковивчаку В. С. за проведение облучения образцов безвольфрамовых твердых сплавов импульсным ионным пучком наносекундной длительности.

Авторы благодарят руководство ОмЦКП СО РАН за предоставление оборудования для исследования образцов методами SEM и EDX.

Библиографический список

1. Бурков П. В. Рентгенографические исследования структурных изменений твердых сплавов TiC-NiTi на разных стадиях технологического процесса // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. Р. 113–118.
2. Акимов В. В. Механизм жидкофазного спекания твердых композитов TiC-TiNi // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2006. № 6. С. 33–35.
3. Акимов В. В. Исследование микротвердости безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана // Вестник ИГТУ. 2005. № 3 (23). С. 121–124.
4. Сенкевич К. С. Перспективы получения и применения гибридных конструкций и композитов из титановых сплавов и нитинола // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 4. С. 71–78. DOI: 10.17073/1997-308X-2017-4-71-78.
5. Кулешов А. К., Якушевич А. С., Углов В. В. Микроструктура, теплоперенос и плавление слоев твердого сплава, содержащего карбид титана и вольфрама, в условиях мощной импульсной обработки // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 1. С. 55–63.
6. Русинов П. О., Бледнова Ж. Н. Структурные и технологические закономерности формирования поверхностных слоев из материала с эффектом памяти формы высокоскоростным газоплазменным напылением // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2014. № 6. С. 322–329.
7. Хейфец М. Л., Колмаков А. Г., Клименко С. А. Физико-химический, структурный анализ строения материалов от химической неупорядоченности к неравновесной термодинамике // Механика машин, механизмов и материалов. 2017. № 2 (39). С. 65–72.
8. 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.
9. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / пер. с англ. под ред. С. Л. Баженова с доп. О. В. Егоровой. Москва: Техносфера, 2004. 384 с. ISBN 5-94836-018-0.
10. Андриевский Р. А. Нанокompозиты на основе тугоплавких соединений: состояние разработок и перспективы // Материаловедение. 2006. № 4. С. 20–24.
11. Клубович В. В., Рубанник В. В. Мартенситные превращения в никелиде титана ионно-плазменного напыления TiN покрытия // Материалы, технологии, инструменты. 2019. Т. 18, № 2. С. 47–51.
12. Uglov V., Kuleshov A., Soldatenko E. A. [et al.]. Structure, phase composition and mechanical properties of hard alloy treated by intense pulsed electron beams // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206. P. 2972–2976.
13. Poletika T. M., Girsova S. L., Lotkov A. I. [et al.]. Substructural-Phase Transformations during Heat Treatments

of the Ti–50.9 at % Ni Nanocrystalline Alloy // Technical Physics Letters. 2012. Vol. 44 (12). P. 1120–1123. DOI: 10.1134/S1063785018120520.

14. Kovivchak V. S., Panova T. K., Michailov K. A. Formation of regular structures on the surface of metals under the effect of a high-power ion beam of nanosecond duration // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2013. DOI: 10.3103/S1067821213060138.

АКИМОВ Валерий Викторович, доктор технических наук, доцент (Россия), профессор кафедры «Автомобили, конструкционные материалы и технологии» Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета (СибАДИ), г. Омск.

SPIN-код: 8808-0899

AuthorID (РИНЦ): 517777

AuthorID (SCOPUS): 55665004500

ResearcherID: O-5124-2015

Адрес для переписки: splavtini@mail.ru

БАДАМШИН Артем Маратович, инженер кафедры «Материаловедение и машиностроение», секция «Материаловедение и технология конструкционных материалов» Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

SPIN-код: 3531-5945

ORCID: 0000-0002-6695-4945

Адрес для переписки: Artembadamschin@mail.ru

НЕСОВ Сергей Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры «Физика» ОмГТУ.

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (SCOPUS): 35068425200

ResearcherID: J-3407-2013

Адрес для переписки: nesov55@mail.ru

ПОВОРОЗНИК Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Материаловедение и машиностроение», секция «Материаловедение и технология конструкционных материалов» ОмГТУ.

SPIN-код: 2805-9830

AuthorID (РИНЦ): 33013

AuthorID (SCOPUS): 57192694672

Адрес для переписки: povorozn@mail.ru

КРУТЬКО Андрей Александрович, кандидат технических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Материаловедение и машиностроение», секция «Материаловедение и технология конструкционных материалов» ОмГТУ.

SPIN-код: 6202-2690

ORCID: 0000-0002-7121-5004

AuthorID (SCOPUS): 57211277289

Адрес для переписки: andrey_904@mail.ru

СИДОРОВА Яна Александровна, инженер кафедры «Автомобили, конструкционные материалы и технологии» СибАДИ, г. Омск.

Адрес для переписки: sidorova_ya@inbox.ru

Для цитирования

Акимов В. В., Бадамшин А. М., Несов С. Н., Поворозник С. Н., Крутько А. А., Сидорова Я. А. 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.

Статья поступила в редакцию 24.02.2021 г.

© В. В. Акимов, А. М. Бадамшин, С. Н. Несов,

С. Н. Поворозник, А. А. Крутько, Я. А. Сидорова