

Физико-химические свойства и функциональные характеристики безвольфрамового твердого сплава системы “TiC – TiNi”, подвергнутого ионно–лучевой обработке

А. М. Бадамшин, С. Н. Несов, С. Н. Поворознюк,
В. В. Акимов, Д. А. Полонянкин, А. А. Крутько,
Е. А. Рогачёв, Е. В. Князев, О. Ю. Бургонова

Исследовано влияние непрерывного ионного пучка состава ($Ar^+ + Zr^+$) с энергией ионов $E \approx 20$ кэВ и дозой облучения $D \approx 5 \cdot 10^{17}$ ион/см² на фазовый состав, химическое состояние, микротвердость, износостойкость при трении об абразив и коррозионную стойкость безвольфрамовых твердых сплавов системы “TiC – TiNi”. Анализ структуры, морфологии и химического состояния образцов до и после ионной обработки проводили методами растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновского дифракционного анализа. Выявлены особенности изменения физико-химического состояния безвольфрамового твердого сплава системы “TiC – TiNi”, подвергнутого облучению непрерывным ионным пучком. Экспериментально установлено, что ионно-лучевая обработка обеспечивает повышение микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости безвольфрамового твердого сплава.

Ключевые слова: непрерывный ионный пучок, безвольфрамовые твердые сплавы, поверхностное модифицирование, карбид титана, никелид титана, микротвердость, износостойкость.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-5-72-81

Введение

В настоящее время по причине дефицита и высокой стоимости вольфрама ведутся исследования в области разработки состава и технологии изготовления твердых сплавов на безвольфрамовой основе [1, 2]. Наиболее распространенными аналогами традиционных твердых сплавов на основе карбида вольфрама (WC) являются безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС) на основе карбида титана (TiC). БВТС на основе карбида титана обладают высокой твердостью и износостойкостью, что обуславливает возможность их использования для изготовления, в частности, коронок буровых установок, эксплуатируемых в нефтедобывающей отрасли. К недостаткам БВТС на основе карбида титана, существенно ограничивающих область их

применения, относятся сравнительно низкие значения ударной вязкости и предела прочности на изгиб [3].

Исследования в области разработки состава и технологии спекания БВТС с целью повышения их эксплуатационных характеристик привели к появлению твердых сплавов системы “TiC – TiNi” [4, 5]. БВТС данной системы за счёт уникальных демпфирующих свойств связующей фазы (никелида титана) и хорошей смачиваемости карбидных зёрен обладают удовлетворительной вязкостью, тем не менее, прочностные характеристики данной группы материалов уступают традиционным твердым сплавам на основе карбида вольфрама.

Помимо исследований, направленных на разработку новых составов и технологий изготовления твёрдосплавных материалов существуют альтер-

нативные методы модифицирования их структуры и свойств, основанные на облучении пучками заряженных частиц (ионов и электронов) различной интенсивности [6, 7], а также лазерного излучения [8]. При таких воздействиях существенные изменения происходят в тонких поверхностных слоях облучаемых материалов (от десятков нанометров до нескольких мкм), свойства которых в целом характеризуют общий ресурс работы инструментов при различных условиях изнашивания, при этом, вязкоупругие свойства сердцевины и линейные размеры модифицируемого изделия не изменяются. Это дает определенные преимущества перед традиционными методами повышения износ- и коррозионной стойкости изделий (термическая обработка, нанесение покрытий). Стоит отметить, что технология ионно-лучевой обработки (ИЛО) хорошо себя зарекомендовала в области повышения эксплуатационных характеристик традиционных твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Так, например, в работе [9] показано увеличение стойкости пластин из сплава ВК6 в 2 – 2,5 раза при обработке жаропрочного хромоникелевого сплава. Влияние ионного облучения на структуру и свойства БВТС в настоящий момент изучено недостаточно и представляет высокий научный и практический интерес.

Цель настоящей работы — исследование влияния непрерывного ионного пучка состава ($Ar^{+}+Zr^{+}$) на фазовый и химический состав поверхностных слоёв, а также физико-механические свойства и функциональные характеристики БВТС системы “TiC – TiNi”.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали БВТС системы “TiC – TiNi” с соотношением карбидной (TiC) и связующей (TiNi) составляющих 50:50 об. %. Образцы подготавливали традиционным методом порошковой металлургии (холодное прессование с последующим спеканием в вакуумной печи при температуре 1280 ± 10 °C). Спеченные образцы подвергали шлифовке и полировке. Подготовленные образцы имели цилиндрическую форму с диаметром $d = 15$ мм и высотой $h = 10$ мм.

Модифицирование БВТС непрерывным ионным пучком ($Ar^{+}+Zr^{+}$) проводили с использованием установки для ионной имплантации (ОНЦ СО РАН, г. Омск). Давление в камере при ионной имплантации составляло $\sim 10^{-2}$ Па. Значение средней энергии ионов составляло ~ 20 кэВ, расчётная доза облучения — $\sim 1 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Анализ морфологии поверхности образцов БВТС проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Jeol JCM-5700 (JEOL Ltd., Япония) и методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) на микроскопе NTEGRA Prima (ООО НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме с применением зондовых датчиков DCP-20 (ООО НТ-МДТ, Россия).

Исследование состава и химического состояния тонких поверхностных слоёв образцов осуществляли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на аналитическом комплексе Surface Science Center, (Riber, Франция) в ОНЦ СО РАН (г. Омск). Для возбуждения рентгеновского излучения использовали немонохроматический источник с Al-анодом с энергией рентгеновских квантов равной 1486,6 эВ. РФЭС спектры были получены в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ Торр) с использованием двухкаскадного анализатора MAC-2 (Riber, Франция) типа двойного цилиндрического зеркала. Диаметр рентгеновского пучка составлял ~ 5 мм, мощность источника — 240 Вт. Разрешение по энергии при регистрации спектров остовных линий составляло $\sim 0,2$ эВ. Глубина анализа данным методом — ~ 2 нм.

Фазовый состав образцов БВТС до и после обработки установлен методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XDR-7000 (Shimadzu, Япония) в Омском государственном техническом университете. Параметры режима съёмки дифрактограмм: напряжение на трубке — 40 кВ, ток — 30 мА, CuK_{α} излучение ($\lambda = 1,54$ Å), диапазон углов 2θ — от 30° до 60° . Съёмку дифрактограмм проводили на двух противоположных поверхностях образца, одну из которых была подвергали ионному воздействию, другая была в исходном состоянии.

Коррозионную стойкость твердых сплавов определяли методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых на потенциостате-гальваностате Elins P20-X (Elins, Россия) в среде физиологического раствора с pH = 5,0 – 7,5. Измерения проводили по трех-электродной схеме. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, в качестве противоиэлектрода — электрод из чистой платины.

Микротвердость образцов определяли с использованием микротвердомера Shimadzu HNV-2 (Shimadzu, Япония). Нагрузка на индентор составляла 1,961 Н и 2,942 Н. Число испытаний в каждой серии — 9.

Испытание образцов на износостойкость при трении об абразив проводили на специальном

стенде. Давление на образец P было постоянным и составляло 0,1 МПа. Скорость движения образца $V = 2,08$ м/с. В качестве контртела был использован абразивный круг на основе карбида кремния величина зернистости которого по ГОСТ 3647-80 составляла 40. Для оценки массового износа применяли аналитические электронные весы Ohaus PA 2114C (Ohaus, США) с чувствительностью 10^{-4} г. Для построения кинетических кривых изнашивания взвешивание образцов проводили при достижении: 120, 360, 900, 1320 и 2400 с испытания.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ изображения микроструктур БВТС в исходном состоянии (*a*) и после облучения ионным пучком (*b*). В исходном состоянии поверхностный слой твердого сплава (рис. 1*a*) является неоднородным и представляет собой систему из зёрен округлой формы с характерным размером $\sim 3 - 5$ мкм, равномерно распределенных в матрице (более светлые участки). Ионно-лучевая обработка приводит к существенным изменениям морфологии поверхности образцов БВТС вследствие ионного травления (рис. 1*b*). Микрорельеф облученной поверхности становится более развитым. Наблюдаются признаки селективного распыления поверхности под воздействием ионного пучка. Мы полагаем, что с поверхности твердого сплава удаляется преимущественно связка твердого сплава (TiNi), поскольку интерметаллидные соединения, как правило, имеют более высокую скорость распыления по сравнению с тугоплавкими карбидами.

Проведенный энергодисперсионный анализ (табл. 1) свидетельствует о том, что фаза, представляющая собой зёрна округлой формы (точки 1, 2, 5 для исходного образца и 1, 2, 3, 6 — для облученного) является карбидом титана (TiC) в то время как связующая фаза — никелид титана соответствует точкам 3, 4 для исходного образца и 4, 5 для облученного. Этот вывод был сделан на основе сравнения концентрации никеля в данных точках.

Таблица 1

Результаты энергодисперсионного анализа образцов до и после ИЛО

№ 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
Облучение непрерывным ионным пучком				
1	45,12	2,71	51,55	0,62
2	36,65	19,04	43,17	1,14
3	45,06	4,08	50,00	0,87
4	14,02	34,15	16,47	35,35
5	21,77	28,61	13,62	36,0
6	41,34	10,11	46,15	2,40

Для изучения особенностей изменения морфологии поверхности при более высоком разрешении

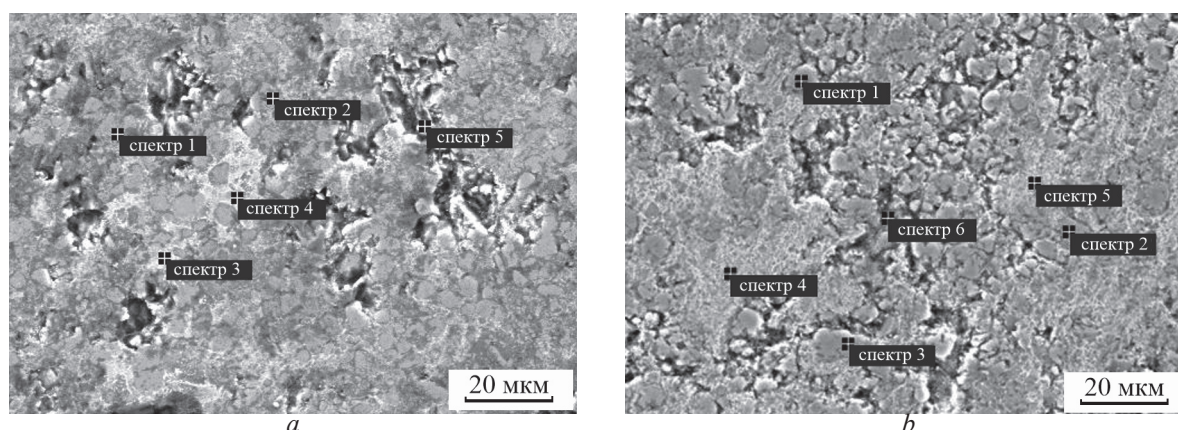


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности БВТС 50 об. % TiC – 50 об. % TiNi: *a* — в исходном состоянии, *b* — после облучения непрерывным ионным пучком.

Fig. 1. Surface morphology of TFHA 50 % TiC – 50 % TiNi in the initial state (*a*), after irradiation with continuous ion beam (*b*).

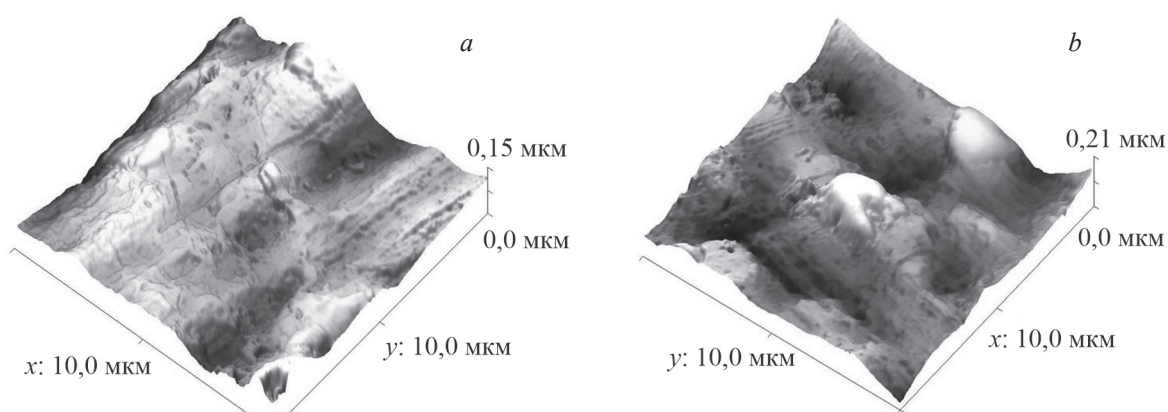


Рис. 2. СЗМ изображение 3D-структуры поверхности БВТС 50 об. % TiC – 50 об. % TiNi: *a* — в исходном состоянии, *b* — после облучения непрерывным ионным пучком.

Fig. 2. 3D surface structure of 50 %TiC – 50 % TiNi TFHA in the initial state (*a*), after irradiation with a continuous ion beam (*b*).

проводили исследование исходного и облученного образцов методом СЗМ (рис. 2).

Из рис. 2*a* следует, что на поверхности исходного образца в небольшом количестве присутствуют микропоры, диаметром около 0,2 мкм. В результате воздействия ионного пучка поверхность стала более неоднородной (рис. 2*b*). Средний диаметр микропор сократился до ~ 0,1 мкм. Наблюдается увеличение перепада высот. Основываясь на данных РЭМ, которые показали селективность вытравливания интерметаллидной связки, можно говорить, что выступающие над поверхностью части наиболее вероятно являются зернами карбида титана. Высота выступающих над поверхностью зерен карбида титана составляет около 90 нм, а глубина впадин на поверхности — в среднем 50 нм.

Для оценки изменения химического состояния в тонких поверхностных слоях образцов был использован метод РФЭС. На рис. 3 представлены РФЭС Ti 2*p* спектры в исходном состоянии (*a*) и после ионно-лучевой обработки (*b*).

Спектр титана Ti 2*p* исходного образца состоит из трёх компонентов, максимумы которых расположены на энергиях связи 458,2 эВ, 455,2 эВ и 454,1 эВ. Они отвечают дефектному оксиду TiO_{2-x}, карбиду титана TiC и металлическому титану Ti⁰, входящего в интерметаллидную связку TiNi [10].

После воздействия непрерывного ионного пучка в спектре Ti 2*p* наблюдается сдвиг основного максимума оксидного компонента в область более высоких энергий — 458,5 эВ. Компонент, отвечающий титану, входящему в связку TiNi, — отсут-

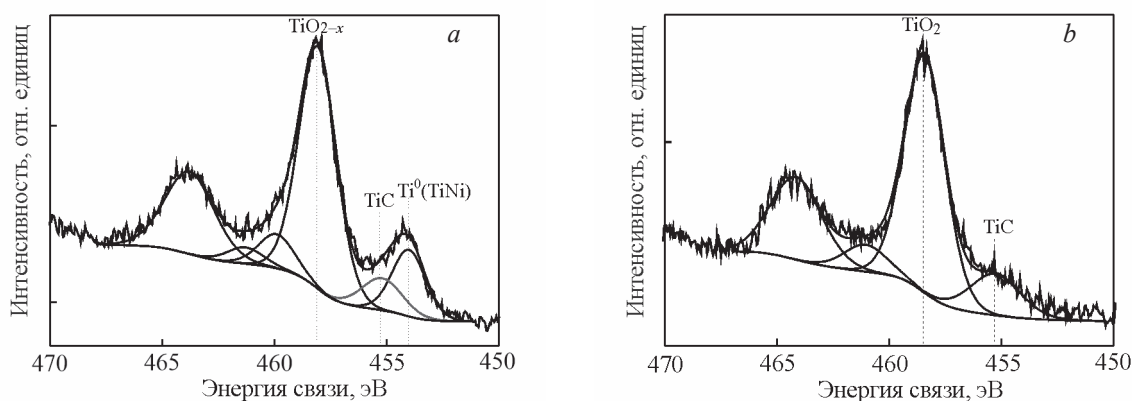


Рис. 3. Ti 2*p* спектр БВТС 50 об. % TiC – 50 об. % TiNi: *a* — в исходном состоянии, *b* — после облучения непрерывным ионным пучком.

Fig. 3. Ti 2*p* spectrum of TFHA 50 % TiC – 50 % TiNi in the initial state (*a*), after irradiation continuous ion beam (*b*).

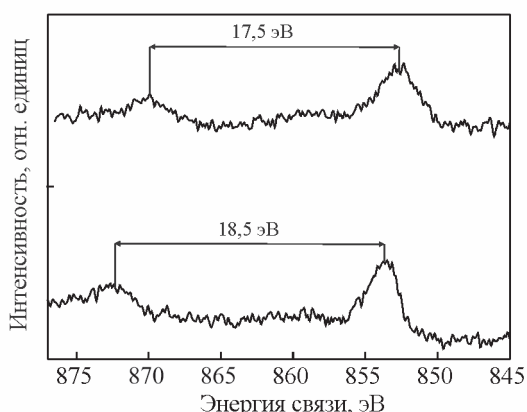


Рис. 4. Ni 2p спектр БВТС (50 об. % TiC – 50 об. % TiNi): *a* — в исходном состоянии, *b* — после облучения непрерывным ионным пучком.

Fig. 4. Ni 2p spectrum of TFHA (50 % TiC – 50 %TiNi) in the initial state (*a*), after irradiation continuous ion beam (*b*).

ствует. Это указывает на окисление связи TiNi в результате облучения и образование высшего оксида TiO₂.

На рис. 4 представлены Ni 2p спектры образцов БВТС в исходном состоянии и после ИЛО.

Значение энергии связи линии Ni 2p_{3/2} для исходного образца составляет 852,6 эВ, что соответствует никелю в металлическом состоянии [11]. После воздействия ионного пучка энергия связи данной линии сдвигается в область положительных значений и составляет 853,7 эВ. Это указывает на формирование оксида NiO на поверхности в результате облучения [11]. Кроме того, процесс окисления подтверждается увеличением энергетического зазора между линиями Ni 2p_{3/2} и 2p_{1/2} с 17,5 до 18,5 эВ [11].

Окисление связки, предположительно, может протекать в процессе облучения вследствие взаимодействия формируемых под воздействием ионного пучка оборванных химических связей с остаточной атмосферой камеры имплантера.

На рис. 5 представлен фрагмент дифрактограмм БВТС в исходном состоянии (*a*) и после воздействия непрерывного ионного пучка (*b*). На дифрактограммах наиболее интенсивные рефлексы, соответствуют фазам: TiC, TiNi, TiNi₃, TiO₂ [12, 13]. Сравнительный анализ дифрактограмм показывает (рис. 3), что воздействие ионного пучка приводит к повышению интенсивности рефлексов, соответствующих диоксиду титана. При этом интенсивность рефлексов, отвечающих никелиду титана, снижается, что обусловлено окислением поверхностных слоёв твердого сплава в процессе облучения. Интенсивность рефлексов, соответствующих карбиду титана, практически не изменилась.

В табл. 2 приведены результаты измерения микротвердости БВТС. Из табл. 2 видно, что воздействие пучка приводит к повышению микротвердости обработанных БВТС. При этом, наибольшее увеличение микротвердости (~ 15 %) обнаружено при проведении испытаний с нагрузкой на индентор 1,961 Н. Несмотря на то, что глубина проникновения индентора при данной нагрузке составляет ~ 2 мкм, что существенно превышает значение пробега ионов в облучаемом материале (~ 100 – 150 нм), повышение микротвердости может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, наибольший вклад в результирующую

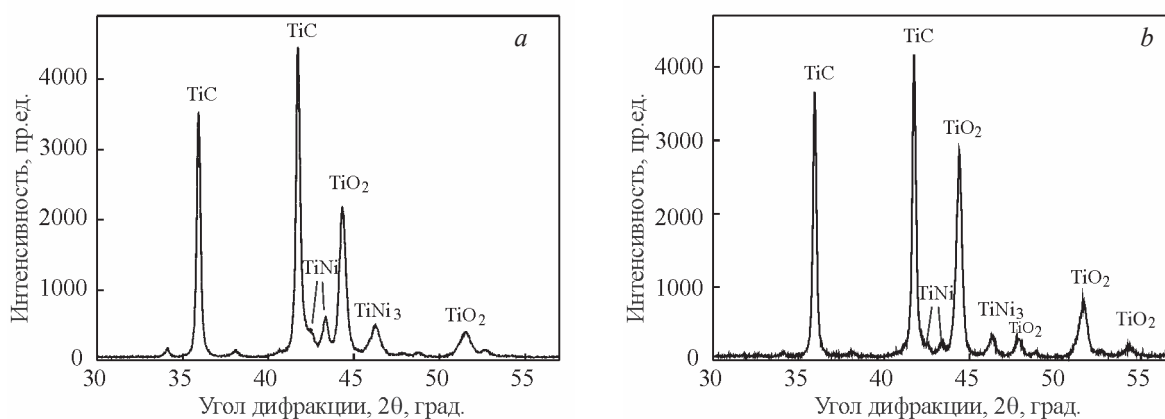


Рис. 5. Фрагмент дифрактограмм образцов БВТС: *a* — в исходном состоянии, *b* — после ИЛО.

Fig. 5. Fragment of diffraction patterns of TFHA samples in the initial state (*a*) and after irradiation (*b*).

Таблица 2

Микротвердость образцов БВТС до и после ИЛО

Table 2

Microhardness of samples of TFHA before and after irradiated

Нагрузка на индентор, Н	Микротвердость образцов БВТС HV, ед.									
	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	μ_6	μ_7	μ_8	μ_9	$\mu_{ср.}$
1,961	Исходные образцы									
	1027	1278	1351	1351	1031	1037	1121	1256	1031	1165
2,942	После облучения									
	1351	1336	1482	1366	1451	1414	1385	1351	1296	1381
2,942	Исходные образцы									
	1351	1009	1037	1127	1256	958	1256	1027	1310	1148
2,942	После облучения									
	1278	1351	1256	1037	1127	1351	1031	1121	1278	1204

микротвердость вносит тонкий поверхностный слой, оказывающий наибольшее сопротивление проникновению индентора вглубь материала [14]. Во-вторых, повышение микротвердости поверхности может быть обусловлено селективным распылением связующей фазы TiNi и увеличением количества более твердой “зёрненной” (TiC) фазы. С увеличением нагрузки до 2,942 Н среднее значение микротвердости снижается практически до соответствующих значений, измеренных на исходном образце.

Для оценки износостойкости проводили испытание образцов на трение об абразивный круг. Кинетические кривые изнашивания показаны на рис. 6.

Представленные на рис. 6 кривые имеют вид, характерный для испытаний образцов твердых сплавов в подобных условиях [15]. Выделяются ярко выраженные стадии приработки (первые 500 с испытания) и последующего стабильного изнашивания. По представленным данным видно, что скорость изнашивания у облученного образца существенно ниже. Наиболее заметно эффект проявляется на начальном участке кривых кинетики изнашивания. Это обусловлено тем, что наиболее существенные изменения в процессе облучения претерпевает тонкий поверхностный слой. Данные результаты коррелируют с результатами измерения микротвердости. Вместе с тем, определенный эффект повышения износостойкости сохраняется и

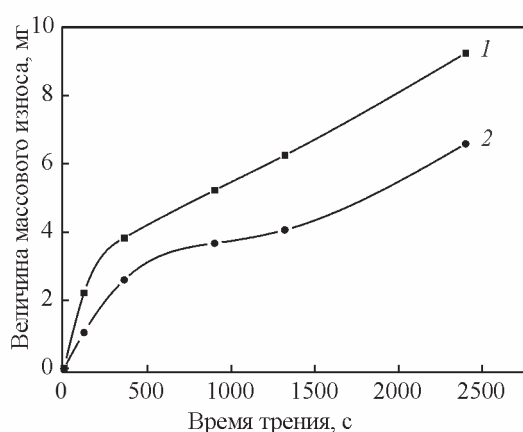


Рис. 6. Кривые изнашивания образцов БВТС: 1 — в исходном состоянии, 2 — после ИЛО.

Fig. 6. Wear curves of TFHA samples in the initial state (a) and after irradiation (b).

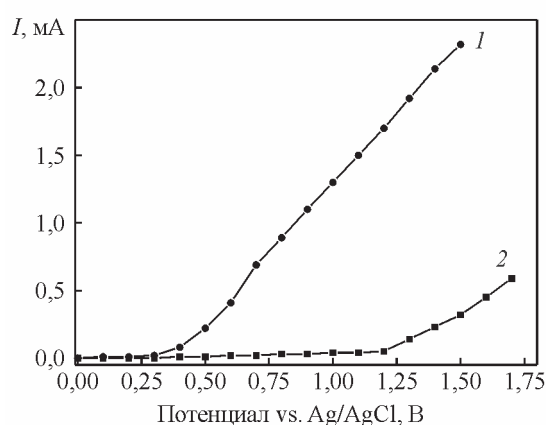


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые БВТС 50 % TiC – 50 %TiNi: 1 — в исходном состоянии, 2 — после ИЛО.

Fig. 7. Anode polarization curves of TFHA 50 % TiC – 50 % TiNi in the initial state (a) and after irradiation (b).

спустя длительное время проведения испытания (до 2500 с).

На рис. 7 представлены анодные поляризационные кривые сплава 50 об. % TiC – 50 об. % TiNi в исходном состоянии и после ионно-лучевой обработки. Значение стационарного электродного потенциала для исходного образца составляет +12 мВ. Для образца, подвергнутого облучению, значение увеличивается до +180 мВ. Повышение значения электродного потенциала облученного образца, предположительно, связано с окислением связующей фазы и меньшей активностью поверхности облученного сплава при взаимодействии с электролитом.

Область пассивного состояния для исходного образца заканчивается на значении потенциала ~ +350 мВ (рис. 7). Выше данного значения наблюдается резкое увеличение анодного тока, что свидетельствует о разрушении пассивной пленки. Область пассивного состояния у облученного образца является значительно более протяженной. Заметное увеличение анодного тока наблюдается только при достижении потенциала ~ +1000 мВ. При этом абсолютное значение анодного тока практически на порядок ниже по сравнению с исходным образцом. Полученные данные указывают на повышение коррозионной стойкости вследствие облучения непрерывным ионным пучком, причиной чего служит формирование на поверхности связующей фазы образцов защитной пленки, состоящей из оксидов титана и никеля. При этом, процесс распыления связки, и, как следствие, оголение карбидных зёрен, вероятнее всего, должно было негативно сказаться на параметре коррозионной стойкости. По всей видимости, формирование оксидной пленки на поверхности образца в результате облучения нивелирует данный эффект. Повышение коррозионной стойкости в результате внедрения имплантируемых ионов циркония, оксиды которого являются коррозионностойкими элементами также маловероятно, что обусловлено весьма низкой дозой облучения.

Выводы

Исследованы изменения морфологии, фазового состава и химического состояния поверхностных слоёв БВТС состава 50 об. % TiC – 50 об. % TiNi при воздействии непрерывного ионного пучка.

Установлено, что ионное модифицирование пучком ионов ($Ar^+ + Zr^+$) с энергией $E \sim 20$ кэВ, дозой облучения $D \sim 10^{17}$ ион/см² приводит к формированию оксидов TiO₂, NiO на поверхности связки

TiNi. Это, в свою очередь, повышает стойкость к электрохимической коррозии исследуемых образцов.

Данный вид модифицирования приводит к повышению микротвердости БВТС на ~ 15 % и износостойкости при трении об абразив, что может способствовать повышению эксплуатационных характеристик деталей из безвольфрамовых твердых сплавов, работающих в условиях интенсивного абразивного износа, в том числе в агрессивных средах (например, шаровые и лопастные долота нефтедобывающих буров).

Литература/References

1. Кульков С.Н., Рудай В.В. Микроструктура композиционного материала TiC-TiNi с микроградиентной структурно-неустойчивой матрицей. Известия высших учебных заведений. Физика, 2012, №5 – 2, с. 166 – 169.
- Kulkov S.N., Rudai V.V. Mikrostruktura kompozitsionnogo materiala TiC-TiNi s mikrogradiyentnoy strukturno-neustoychivoy matritsey. [Microstructure of the composite material TiC-TiNi with a microgradient structurally unstable matrix]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Fizika [Russian Physics Journal], 2012, no. 5 – 2, pp. 166 – 169. (In Russ.).
2. Акимов В.В., Мишурнов А.Ф., Акимова Е.В. Жаростойкость безвольфрамовых твердых сплавов TiC – TiNi в зависимости от объемного состава композиции при нагреве до высоких температур. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2016, № 10 (59), с. 688 – 691.
- Akimov V.V., Mishurnov A.F., Akimova E.V. Zharostoykost' bezvol'framovykh tverdykh splyavov TiC – TiNi v zavisimosti ot ob'yemnogo sostava kompozitsii pri nagreve do vysokikh temperatur [Heat resistance of tungsten-free hard alloys TiC - TiNi depending on the volume composition of the composition when heated to high temperatures]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Chernaya Metallurgiya [Izvestiya. Ferrous Metallurgy], 2016, no. 10 (59), pp. 688 – 691, (In Russ.).
3. Акимов В.В., Бадамшин А.М., Несов С.Н., Поворознюк 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.
- Akimov V.V., Badamshin A.M., Nesov S.N., Povoroznyuk S.N., Krutko A.A., Sidorova Ya.A. Izmeneniye strukturno-fazovogo sostoyaniya i fiziko-khimicheskikh svoystv bezvol'framovykh tverdykh splyavov TiC-TiNi posle razlichnykh vidov ionno-luchevoy obrabotki. [Changes in the structural-phase state and physico-chemical properties of tungsten-free

- hard alloys TiC-TiNi after various types of ion-beam treatment]. Omskiy nauchnyy vestnik [Omsk Scientific Bulletin], 2021, no. 2 (176), pp. 5 – 9, (in Russ.).
4. Бурков П.В. Рентгенографические исследования структурных изменений твердых сплавов TiC-NiTi на разных стадиях технологического процесса. Известия томского политехнического университета, 2004, № 1 – 307, с. 113-118.
 - Burkov P.V. Rentgenograficheskie issledovaniya strukturnykh izmeneniy tverdykh splavov TiC-NiTi na raznykh stadiyakh tekhnologicheskogo processa [Radiographic investigation of hard alloys structural changes TiC-NiTi on various technological stages]. Izvestiya tomского politekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University], 2004, no. 1 – 307, pp. 113 – 118.
 5. Бурков П.В., Кульков С.Н. Формирование структуры, фазовый состав и свойства композиционного материала TiC-NiTi в зависимости от содержания углерода в карбиде титана и частичной замене титана молибденом. Ползуновский вестник, 2005, №2 – 2, с. 10 – 15.
 - Burkov P.V., Kulkov S.N. Formirovaniye struktury, fazovyy sostav i svoystva kompozitsionnogo materiala TiC-NiTi v zavisimosti ot sodержaniya ugleroda v karbide titana i chastichnoy zamene titana molibdenom. [Formation of the structure, phase composition and properties of the TiC-NiTi composite material depending on the carbon content in titanium carbide and partial replacement of titanium by molybdenum]. Polzunovskiy vestnik [Polzunovskiy Bulletin], 2005, no. 2 – 2, pp. 10 – 15, (in Russ.).
 6. Углов В.В., Кулешов А.К., Ремнев Г.Е., Салтымаков М.С., Асташинский В.М. Модификация твердого сплава T15K6 мощными импульсными ионными пучками и компрессионными плазменными потоками. Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011, №3, с. 63 – 68.
 - Uglov V.V., Kuleshov A.K., Remnev G.E., Saltymakov M.S., Astashinsky V.M. Modifikatsiya tverdogo splava T15K6 moshchnymi impul'snymi ionnymi puchkami i potokami kompressionnoy plazmy. [Modification of T15K6 hard alloy by powerful pulsed ion beams and compression plasma flows]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nyye pokrytiya [News of higher educational institutions. Powder metallurgy and functional coatings], 2011, no. 3, pp. 63 – 68, (in Russ.).
 7. Писчасов Н.И., Орлов П.В. Моделирование нестационарных термических процессов, инициируемых воздействием мощных ионных пучков в композиционных материалах. Вестник Омского университета, 1997, №1, с. 35 – 37.
 - Pischasov N.I., Orlov P.V. Modelirovaniye nestatsionarnykh termicheskikh protsessov, initsiiuyemykh vozdeystviyem moshchnykh ionnykh puchkov v kompozitsionnykh materialakh [Modeling of non-stationary thermal processes initiated by the action of high-power ion beams in composite materials]. Vestnik Omskogo universiteta [Bulletin of the Omsk University], 1997, no. 1, pp. 35 – 37, (in Russ.).
 8. Пинахин И.А., Шагров М.Н., Ягмуров М.А., Врублевская С.С., Даржания А.Ю., Шпак М.А. Повышение износостойкости однокарбидных твердых сплавов после объемного импульсного лазерного упрочнения. Трение и износ, 2020, № 6 (41), с. 745 – 751.
 - Pinakhin I.A., Shagrov M.N., Yagmurov M.A., Vrublevskaya S.S., Darzhaniya A.Yu., Shpak M.A. Povysheniye iznosostoykosti odnokarbidnykh tverdykh splavov posle ob'yemnogo impul'snogo lazernogo uprochneniya [Increase in wear resistance of single-carbide hard alloys after volumetric pulsed laser hardening]. Treniye i iznos [Friction and wear], 2020, №6 (41), pp. 745 – 751, (in Blr.).
 9. Калистратова Н.П., Поleshchenko К.Н., Геринг Г.И., Вершинин Г.А., Поворознюк С.Н. Модификация твердых сплавов мощными ионными пучками и послерадиационной термической обработкой, Физика и химия обработки материалов, 1999, №1, с. 10 – 14.
 - Kalistratova N.P., Poleshchenko K.N., Gering G.I., Vershinin G.A., Povoroznyuk S.N. Modifikatsiya tverdykh splavov moshchnymi ionnymi puchkami i posleradiatsionnoy termicheskoy obrabotkoy. [Modification of hard alloys by powerful ion beams and post-radiation heat treatment]. Fizika i khimiya obrabotki materialov [Physics and Chemistry of Materials Processing], 1999, no. 1, pp. 10 – 14, (in Russ.).
 10. Бадамшин А.М., Несов С.Н., Ковивчак В.С., Поворознюк С.Н., Акимов В.В. Влияние ионного облучения на морфологию, элементный и химический состав поверхностных слоев безвольфрамовых твердых сплавов. Письма в Журнал технической физики, 2021, №15 (47), с. 19 – 22.
 - Badamshin A.M., Nesov S.N., Kovivchak V.S., Povoroznyuk S.N., Akimov V.V. Vliyaniye ionnogo oblucheniya na morfologiyu, elementnyy i khimicheskiy sostav poverkhnostnykh sloyev bezvol'framovykh tverdykh splavov. [Effect of ion irradiation on the morphology, elemental and chemical composition of surface layers of tungsten-free hard alloys]. Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki [Technical Physics Letters], 2021, no. 15(47), pp. 19 – 22, (in Russ.).
 11. Nesbitt H.W., Legrand D., Bancroft G.M. Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductor and Ni insulators. Physics and Chemistry of Minerals, 2000, no. 27 (5), pp. 357 – 366.
 12. Сивоха В.П., Миронов Ю.П., Рудай В.В., Кульков С.Н. Структура и свойства композиционных материалов TiC-NiTi, легированных железом. Журнал технической физики, 2004, №1(74), с. 53 – 57.
 - Sivokha V.P., Mironov YU.P., Ruday V.V., Kul'kov S.N. Struktura i svoystva kompozitsionnykh materialov TiC-NiTi, legirovannykh zhelezom [Structure and properties of TiC-NiTi composite materials alloyed

- with iron]. Zhurnal tekhnicheskoy fiziki [Journal of Technical Physics], 2004, no. 1 (74), pp. 53 – 57, (in Russ.).
13. Елшина Л.А., Квашничева А.Г., Пелегов Д.В. Электрохимический синтез нанопорошков оксидов титана в расплавленной смеси хлоридов и нитратов щелочных металлов. Расплавы, 2021, № 3, с. 303 – 314.
 - Yelshina L.A., Kvashnicheva A.G., Pelegov D.V. Elektrokhimicheskiy sintez nanoporoshkov oksidov titana v rasplavlennoy smesi khloridov i nitratov shchelochnykh metallov [Electrochemical synthesis of nanopowders of titanium oxides in a molten mixture of chlorides and nitrates of alkali metals]. Rasplavy [Melts], 2021, no. 3, pp. 303 – 314, (in Russ.).
 14. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г., Бибилашвили А.П., Бохочадзе З.Г. О распределении величины микротвердости по глубине образца. Физика твердого тела, 1999, №7(41), с. 1225 – 1227.
 - Gerasimov A.B., Chiradze G.D., Kutivadze N.G., Bibilashvili A.P., Bokhochadze Z.G. O raspredelenii velichiny mikrotverdosti po glubine obraztsa, [On the distribution of the microhardness value over the depth of the sample]. Fizika tverdogo tela [Physics of solid body], 1999, no. 7 (41), pp. 1225 – 1227, (in Russ.).
 15. Акимов В.В. Исследование триботехнических свойств твердосплавных композиционных материалов на основе TiC со связующей фазой TiNi. Трение и износ, 2005, №2 (26), с. 197 – 200.
 - Akimov V.V. Issledovaniye tribotekhnicheskikh svoystv tverdosplavnykh kompozitsionnykh materialov na osnove TiC so svyazuyushchey fazoy TiNi, [Investigation of tribological properties of hard-alloy composite materials based on TiC with TiNi binder phase]. Treniye i iznos [Friction and Wear], 2005, no. 2 (26), pp. 197 – 200, (in Russ.).

*Статья поступила в редакцию — 6.06.2022 г.
после доработки — 9.09.2022 г.
принята к публикации — 12.09.2022 г.*

Бадамшин Артем Маратович — Омский государственный технический университет (Омск, 644050, Мира проспект, 11), ассистент кафедры, специалист в области исследования материалов методом РФЭС. E-mail: Artembadamschin@mail.ru.

Несов Сергей Николаевич — Омский государственный технический университет (Омск, 644050, Мира проспект, 11), кандидат физико-математических наук, доцент, специалист в области исследования материалов методом РФЭС. E-mail: Nesov55@mail.ru.

Поворознюк Сергей Николаевич — Омский государственный технический университет (Омск, 644050, Мира проспект, 11), кандидат технических наук, доцент, специалист в области ионно-лучевого модифицирования материалов. E-mail: Povorozn@mail.ru.

Акимов Валерий Викторович — Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (Омск, 644080, Мира проспект, 5), доктор технических наук, профессор, специалист в области спекания и исследования твердосплавных материалов. E-mail: Splavtini@mail.ru.

Полонянкин Денис Андреевич — Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (Омск, 644080, Мира проспект, 5), доктор педагогических наук, доцент, специалист в области исследования материалов методом РФА. E-mail: Polonjan@mail.ru.

Крутько Андрей Александрович — Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (Омск, 644080, Мира проспект, 5), кандидат технических наук, доцент, специалист в области моделирования процессов резания труднообрабатываемых материалов. E-mail: Andrey_904@mail.ru.

Рогачёв Евгений Анатольевич — Омский государственный технический университет (Омск, 644050, Мира проспект, 11), кандидат технических наук, доцент, специалист в области исследования материалов методом СЗМ. E-mail: Rogachev@omgtu.ru.

Князев Егор Владимирович — Омский государственный технический университет (Омск, 644050, Мира проспект, 11), ассистент кафедры, специалист в области исследования материалов методом СЭМ. E-mail: knyazevyegor@mail.ru.

Бургонова Оксана Юрьевна — Омский государственный технический университет (Омск, 644050, Мира проспект, 11), кандидат технических наук, доцент кафедры, специалист в области исследования процессов коррозии металлов. E-mail: Oksbourg@mail.ru.

Physical-chemical properties and functional characteristics of a tungsten-free hard alloy of the “TiC – TiNi” system subjected to ion-beam processing

A. M. Badamshin, S. N. Nesov, S. N. Povoroznyuk, V. V. Akimov, D. A. Polonyankin, A. A. Krutko, E. A. Rogachev, E. V. Knyazev, O. Yu. Burgonova

In the work presents the results of a study of the influence of the effect of a continuous ion beam of the composition ($\text{Ar}^+ + \text{Zr}^+$) with an ion energy $E \approx 20$ keV and an irradiation dose $D \approx 5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² on the phase composition, chemical state, microhardness, wear resistance during friction against an abrasive and corrosion resistance of tungsten-free hard alloys of the TiC – TiNi system. Analysis of the structure, morphology, and chemical state of the samples before and after ion treatment was carried out using scanning electron and scanning probe microscopy, as well as X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The features of the change in the physicochemical state of the tungsten-free hard alloy of the “TiC – TiNi” system subjected to continuous ion beam irradiation are revealed. It has been experimentally established that ion-beam treatment provides an increase in microhardness, wear resistance and corrosion resistance of the hard alloy.

Keywords: continuous ion beam, tungsten-free hard alloys, surface modification, titanium carbide, titanium nickelide, microhardness, wear resistance.

Badamshin Artem — Omsk State Technical University (Omsk, 644050, Mira ave., 11), assistant, specialist in the field of materials research by XPS method. E-mail: Artembadamschin@mail.ru.

Nesov Sergey — Omsk State Technical University (Omsk, 644050, Mira prospect, 11), PhD, associated professor, specialist in the field of materials research by the XPS method. E-mail: Nesov55@mail.ru.

Povoroznyuk Sergey — Omsk State Technical University (Omsk, 644050, Mira avenue, 11), PhD, associated professor, specialist in the field of ion-beam modification of materials. E-mail: Povorozn@mail.ru.

Akimov Valeriy — Siberian State Automobile and Highway University (Omsk, 644080, Mira avenue, 5), Dr Sci (Eng), professor, specialist in the field of sintering and research of carbide materials. E-mail: Splavtini@mail.ru.

Polonyankin Denis — Omsk State Technical University (Omsk, 644050, Mira prospect, 11), PhD, associated professor, specialist in the field of materials research by the XRD method. E-mail: Polonjan@mail.ru.

Krutko Andrey — Omsk State Technical University (Omsk, 644050, Prospekt Mira, 11), PhD, associated professor, specialist in the field of modeling cutting processes of hard-to-cut materials. E-mail: Andrey_904@mail.ru.

Rogachev Evgeniy — Omsk State Technical University (Omsk, 644050, Mira prospect, 11), PhD, associated professor, specialist in the field of materials research using the SPM method. E-mail: Rogachev@omgtu.ru.

Knyazev Egor — Omsk State Technical University (Omsk, 644050, Mira avenue, 11), assistant, specialist in the field of materials research by SEM. E-mail: knyazevyegor@mail.ru.

Burgonova Oksana — Omsk State Technical University (Omsk, 644050, Mira prospect, 11), PhD, associated professor, specialist in the field of research of metal corrosion processes. E-mail: Oksbourg@mail.ru.