

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазуровский М.И., Мурзинова М.А., Салищев Г.А., Афоничев Д.Д. Использование водородного легирования для формирования субмикроструктурной структуры в двухфазных титановых сплавах // *Металлы*. – 1995. – № 6. – С. 83–88.
2. Грабовецкая Г.П., Мельникова Е.Н., Колобов Ю.Р. и др. Эволюция структурно-фазового состояния сплава Ti-6Al-4V в процессе формирования субмикроструктурной структуры с использованием обратимого легирования водородом // *Известия вузов. Физика*. – 2006. – Т. 49. – № 4. – С. 86–91.
3. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Кренинг М., Баумбах Х. Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2000. – 263 с.
4. Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Скирневский А.В. Исследования накопления водорода в циркониевом сплаве методом термостимулированного газовыделения // *Известия Томского политехнического университета*. – 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 52–55.
5. Skirnevsky A.V., Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I., Chernov I.P., Cherdantsev Yu.P., Leader A.M., Garanin G.V. Research of hydrogen accumulation in zirconium alloy depending on strain by thermodesorption method // *Известия вузов. Физика*. – 2006. – Т. 49. – № 10. – С. 269–271.
6. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 264 с.
7. Ильин А.А., Мамонов А.М. Температурно-концентрационные диаграммы фазового состава водородсодержащих многокомпонентных сплавов на основе титана // *Металлы*. – 1994. – № 5. – С. 71–78.
8. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. – М.: Металлургия, 1966. – 266 с.
9. Грабовецкая Г.П., Колобов Ю.Р., Гирсова Н.В., Мишин И.П. Эволюция структуры и деформационное поведение сплава VT-6 в процессе высокотемпературной ползучести // *Физическая мезомеханика*. – 2005. – Т. 8. – Спец. вып. – С. 75–78.
10. Пресняков А.А. Локализация пластической деформации. М.: Машиностроение, 1983. – 56 с.
11. Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I., Chernov I.P., Skirnevsky A.V., Lider A.M. Radiation-enhanced Yield of Hydrogen from Palladium // *Известия вузов. Физика*. – 2006. – Т. 49. – № 10. – С. 262–264.

Поступила 14.03.2008 г.

УДК 621.785:669.14.08.29

## НАНОСТРУКТУРИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО СПЛАВА TiC-NiCrAl ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Колубаева, С.В. Григорьев, В.Е. Овчаренко\*, Н.Н. Коваль

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

\*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: yufi55@mail.ru

*Проведена импульсная электронно-пучковая обработка и выполнены исследования фазового состава и дефектной субструктуры поверхности металлокерамического сплава состава TiC-NiCrAl. Выявлены закономерности и вскрыты механизмы эволюции фазового состава и дефектной субструктуры кристаллитов карбида титана и связующего материала, контролирующие эксплуатационные характеристики металлокерамики.*

### Ключевые слова:

*Металлокерамика, твердые сплавы, электронно-пучковая обработка, фазовый состав и дефектная субструктура, механизмы упрочнения.*

### Введение

Улучшение служебных характеристик промышленных материалов путем изменения структурно-фазового состояния поверхностных слоев, недостижимое при традиционных способах термомеханической и химикотермической обработки, является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения [1–3]. Перевод в субмикро- и нанокристаллическое состояние представляется на сегодняшний день наиболее универсальным и высокоэффективным способом качественного изменения механических и физико-химических свойств кристаллических материалов [4–6]. В настоящее время одним из перспективных методов формирования указанных структурных со-

стояний является электронно-пучковая обработка с использованием низкоэнергетических интенсивных электронных пучков субмиллисекундной длительности, позволяющая кардинальным образом модифицировать приповерхностные слои толщиной в десятки микрон, практически не изменяя структурно-фазового состояния основного объема изделия [7–9].

В настоящей работе анализируются результаты, полученные при исследовании закономерностей эволюции фазового состава и дефектной субструктуры поверхностного слоя металлокерамического материала состава TiC-NiCrAl, обработанного низкоэнергетическим интенсивным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия.

### Материал и методика исследования

В качестве материала исследования были использованы пластинки из твердого сплава на основе карбида титана (TiC) с металлической связкой состава TiC:NiCrAl=50:50 [10]. Электронно-пучковую обработку сплава осуществляли на установке «SOLO» [11] низкоэнергетичным, до 20 кэВ, электронным пучком с длительностью импульсов  $\tau=50, 100, 150, 200$  мкс в режиме одиночных импульсов (число импульсов облучения  $N=15$ , их частота  $f=0,3$  Гц) с плотностью мощности в пучке  $W_s$  до  $6 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup> и плотностью энергии  $E_s$  до 45 Дж/см<sup>2</sup>, диаметр зоны воздействия электронного пучка 1...2 см. Использование источника электронов с сеточной стабилизацией эмиссионной границы плазмы позволяло независимо регулировать все основные параметры электронного пучка в широких пределах, что проблематично при использовании других типов электронных источников. Исследования структуры поверхности облучения и поперечного излома образцов проводили методами оптической (прибор *OLYMPUS GX71* с цифровой камерой *DP70*), сканирующей (прибор SEM 515 «Philips») и просвечивающей микродифракционной (прибор ЭМ-125) электронной микроскопии.

### Результаты исследования и их обсуждение

Применяемые в промышленности металлокерамические сплавы производятся методами порошковой металлургии – спеканием порошковых смесей высокотвердых и тугоплавких химических соединений с металлической связкой. Как правило, металлокерамические спеченные материалы на основе тугоплавких химических соединений (твердые сплавы) характеризуются остаточной (после спекания) пористостью (от 0,1 до нескольких %), достаточно большим разбросом размеров компонентов металлокерамической композиции, анизотропией формы высокотвердых частиц и неравномерностью их распределения в объеме металлокерамики, высокоразвитой поверхностью раздела разнородных компонентов композиции. Для металлокерамических материалов указанные дефекты строения являются концентраторами напряжения, инициирующими преждевременное разрушение рабочих кромок или поверхностей металлокерамического инструмента в процессе его эксплуатации.

В качестве способа устранения выявленных недостатков металлокерамического материала в настоящей работе использовали электронно-пучковую импульсную обработку. По сравнению с широко распространенными лазерным, плазменным и ионным видами воздействия, электронно-пучковая технология обладает большими возможностями контроля и регулирования количества подводимой энергии, отличается высокой локальностью распределения энергии и высоким коэффициентом полезного действия. Как для научных, так и для технологических целей перспективными можно считать низкоэнергетические (5...20 кэВ) им-

пульсные (50...200 мкс) интенсивные (50...200 А) электронные пучки, обеспечивающие регулируемую в широком диапазоне (10...100 Дж/см<sup>2</sup>) плотность энергии на поверхности облучаемого материала. Сверхвысокие скорости (до 10<sup>9</sup> К/с) нагрева до температур плавления и последующего охлаждения тонкого приповерхностного слоя материала (10<sup>-7</sup>...10<sup>-6</sup> м), формирование предельных градиентов температуры (до 10<sup>7</sup>...10<sup>8</sup> К/м), обеспечивающих охлаждение приповерхностного слоя за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростью 10<sup>4</sup>...10<sup>9</sup> К/с, создают условия для образования в приповерхностном слое аморфной, нано- и субмикроструктурной структуры.

Высокоскоростное термическое воздействие на металлокерамические материалы, как правило, сопровождается формированием на поверхности обработки макро- и микротрещин. Варьирование плотности энергии пучка электронов и длительности импульса воздействия позволило показать, что при определенном сочетании данных параметров облучения ( $E_s \sim 40$  Дж/см<sup>2</sup> и  $\tau \sim 200$  мкс) удается практически полностью избежать формирования микротрещин на поверхности облучения, рис. 1.

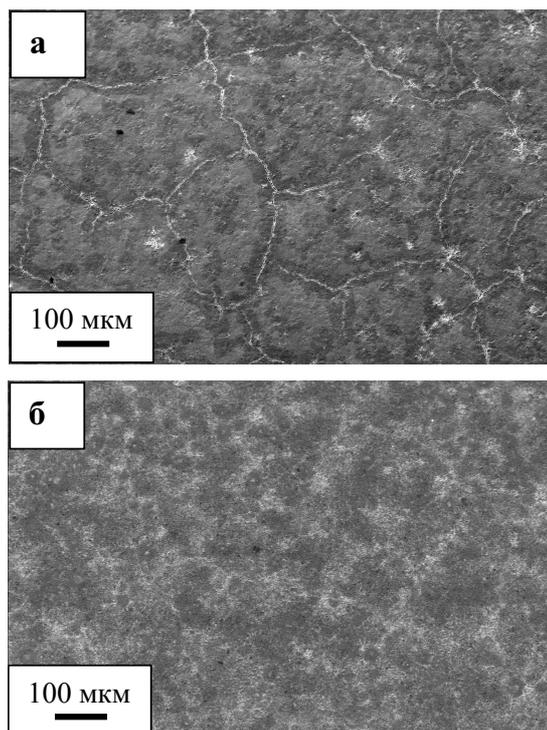
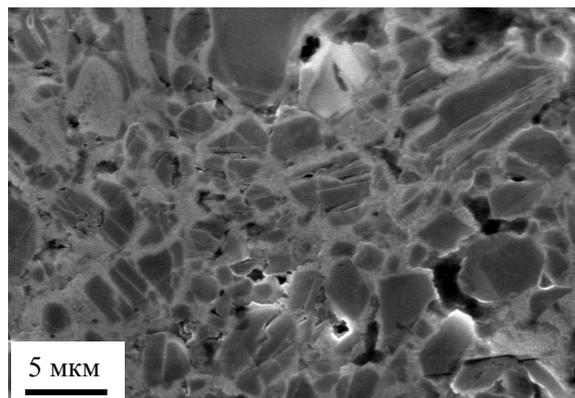
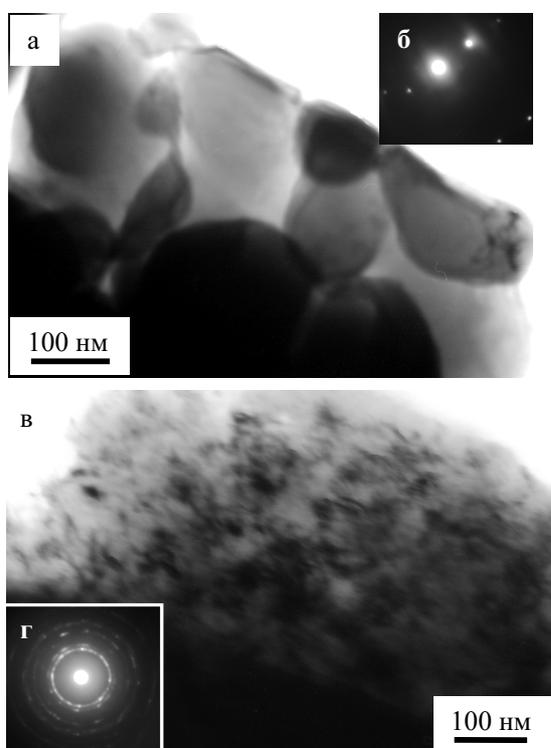


Рис. 1. Микроструктура поверхности металлокерамики после электронно-пучковой обработки ( $N=15$  имп.,  $f=0,3$  Гц): а)  $E_s=20$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau=50$  мкс; б)  $E_s=40$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau=200$  мкс (сканирующая электронная микроскопия)

Электронно-пучковая обработка твердого сплава сопровождается модификацией кристаллитов карбидной фазы и связующего материала. Выявлены три механизма модификации карбидной фазы. Во-первых, микрорастрескивание наиболее крупных кристаллитов с последующим заполнением микротрещин расплавом связующего материала. Наибо-



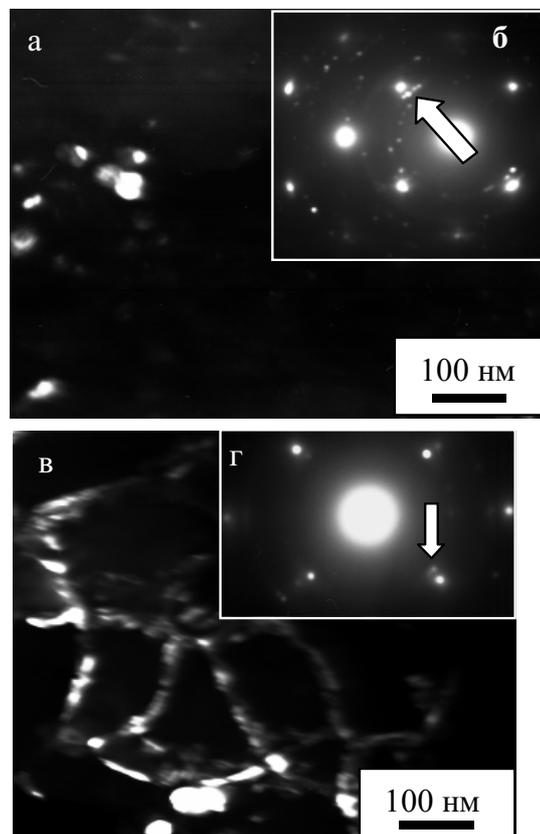
**Рис. 2.** Структура поверхности твердого сплава после обработки электронным пучком с плотностью мощности  $W_S=6 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. Сканирующая электронная микроскопия



**Рис. 3.** Микроструктура поверхностного слоя металлокерамического сплава после электронно-пучковой обработки (40 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 15 имп., ~0,3 Гц); а, б) частицы карбида титана; в, г) связующий сплав (а, в – светлопольные изображения; б, г – микроэлектроннограммы). Просвечивающая электронная дифракционная микроскопия

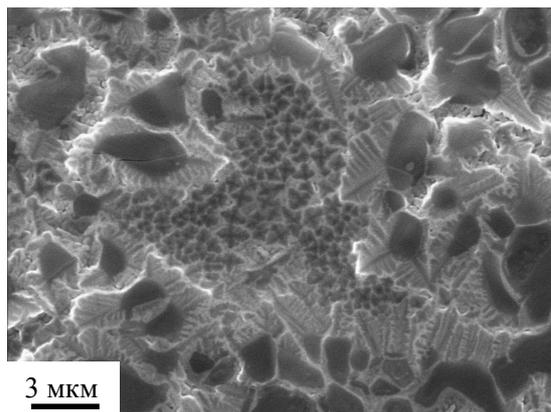
лее интенсивно данный процесс протекает при  $E_S=30...35$  Дж/см<sup>2</sup>, рис. 2. В результате протекания данного процесса в поверхностном слое формируется квазигомогенная карбидная подсистема, средний размер кристаллитов которой  $D=1,9 \cdot 1,2$  мкм, максимальный размер  $D_{max}=6,5$  мкм (в исходном состоянии  $D=2,7 \cdot 1,7$  мкм,  $D_{max}=12,3$  мкм). Во-вторых, динамическая рекристаллизация кристаллитов карбидной фазы с формированием поликристаллического агрегата с размером зерен 200...250 нм, рис. 3.

Наиболее интенсивно данный процесс протекает при  $E_S=(40...45)$  Дж/см<sup>2</sup> и малых временах воздействия ( $\tau \sim 50$  мкс). В-третьих, растворение кристаллитов в расплаве связующего материала на стадии нагрева и последующее их выделение на стадии кристаллизации и охлаждения твердого сплава (рис. 4). Наиболее интенсивно данный процесс протекает при  $E_S=40...45$  Дж/см<sup>2</sup>.



**Рис. 4.** Электронно-микроскопические изображения наноразмерных частиц карбида титана, образующихся при электронно-пучковой обработке (200 мкс, 40 Дж/см<sup>2</sup>, 15 имп., ~0,3 Гц) в связующем материале поверхностного слоя твердого сплава; а, в) темные поля, полученные в рефлексе [002]TiC; б, г) микроэлектроннограммы к (а) и (в), стрелками указаны рефлексы темного поля

Одновременно с кристаллитами карбида титана кардинально изменяется фазовый состав и дефектная субструктура связующего материала. При малых длительностях импульса воздействия и сравнительно высокой плотности энергии ( $E_S \sim 40$  Дж/см<sup>2</sup> и  $\tau \sim 50$  мкс) пучка электронов высокоскоростные нагрев, плавление, кристаллизация и охлаждение приводят к наноструктуризации связующего материала, рис. 3, в, г. При увеличении длительности импульса воздействия пучка электронов до 100...200 мкс при  $E_S \sim 40$  Дж/см<sup>2</sup> фиксируется образование микродендритной структуры, рис. 5. Размер зерен дендритной кристаллизации слабо зависит от длительности импульса пучка электронов и изменяется в пределах 2,5...4 мкм; расстояние между дендритными осями 0,18...0,20 мкм.



**Рис. 5.** Микроструктура поверхности металлокерамического сплава после электронно-пучковой обработки ( $40 \text{ Дж/см}^2$ , 15 имп., 0,3 Гц) при длительности импульсов облучения 200 мкс (сканирующая электронная микроскопия)

Как было показано выше, при плотности энергии пучка электронов  $E_S \sim 40 \text{ Дж/см}^2$  отмечается интенсивное жидкофазное растворение кристаллитов карбида титана в расплаве металлической связки, т. е. формирование пересыщенного раствора углерода и титана в металлической связке. На стадии высокоскоростной кристаллизации и последующего охлаждения избыток легирующих элементов выделяется в виде наноразмерных частиц второй фазы. При этом вблизи границы нерастворившегося кристаллита TiC в связующем материале наблюдается образование ячеек кристаллизации (средние размеры ячеек 100...150 нм), стабилизированных наноразмерными выделениями карбида титана, рис. 4, в, г. Вдали от нерастворившихся кристаллитов TiC (в объемах связки со сравнительно слабым уровнем концентрации углерода и титана в твердом растворе) наблюдается дисперсионное твердение связующего материала путем выделения наноразмерных (60...75 нм) частиц алюминидов титана состава  $\text{Al}_2\text{Ti}$  и карбида титана TiC, рис. 4, а, б. Высокоскоростное охлаждение поверхностного слоя металлокерамики приводит к формированию термоупругих

напряжений, которые, релаксируя, могут приводить к формированию микротрещин либо сопровождаться деформационным упрочнением связующего материала, приводящим, как показали выполненные нами исследования, к формированию ячеистой и ячеисто-сетчатой дислокационной субструктуры, скалярная плотность дислокаций которой  $\langle \rho \rangle = 4,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

### Заключение

Проведена импульсная электронно-пучковая обработка поверхности металлокерамического сплава состава TiC-NiCrAl в широком диапазоне параметров электронного пучка (длительность импульса воздействия пучка  $\tau = 50 \dots 200 \text{ мкс}$ , плотность энергии пучка  $E_S = 10 \dots 45 \text{ Дж/см}^2$ , число импульсов облучения  $N = 1 \dots 15$ , частота их следования  $f = 0,5 \dots 1 \text{ Гц}$ ), ранее не достигавшихся. Выявлены параметры электронно-пучковой обработки, не приводящие к микрорастрескиванию поверхностного слоя металлокерамики; выполнены структурно-фазовые исследования поверхностного слоя металлокерамики; выявлены закономерности эволюции фазового состава и дефектной субструктуры (получены количественные зависимости средних размеров кристаллитов TiC, морфологии и размеров вторичных фаз от длительности импульса облучения и плотности энергии пучка электронов). Вскрыты механизмы модификации кристаллитов карбида титана (хрупкое разрушение, динамическая рекристаллизация, жидкофазное растворение) и связующего материала (наноструктуризация, дисперсионное твердение, твердорастворное упрочнение, деформационный наклеп), контролирующие служебные характеристики металлокерамики. Полученные результаты позволяют заключить, что импульсные электронные пучки субмиллисекундной длительности воздействия могут быть использованы для обработки твердого сплава TiC-NiCrAl с целью модификации структуры и свойств поверхностного слоя.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 08-08-99076-р\_офи).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. – М.: Круглый год, 2001. – 528 с.
2. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж. Поута, Г. Фоти и Д. Джекобсона. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.
3. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркбаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 634 с.
4. Springer Handbook of Nanotechnology / Ed. by B. Bushan. – Berlin: Springer, 2004. – 1222 p.
5. Nanomaterials Handbook / Ed. Y. Gogotsi. – London: Boca Raton; New York: Taylor – Francis Group, 2006. – 780 p.
6. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
7. Engelko V., Mueller G., Bluhm H. Influence of particle fluxes from target on characteristics of intense electron beams // Vacuum. – 2001. – V. 62. – № 2-3. – P. 97–103.
8. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Charter 6 in Book: Materials surface processing by directed energy techniques. – P. 205–240 / Ed. by Y. Pauleau. – Paris: Elsevier, 2006. – 763 p.
9. Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н. Низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности: получение и некоторые аспекты применения в области материаловедения. – Гл. 13 в кн.: Структура и свойства перспективных металлических материалов. – С. 345–382 / Под общ. ред. А.И. Потеева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – 580 с.
10. Патент 2093309 РФ, 6 В 22 F 7/04, В 32 В 7/02. Износостойкое изделие и способ его получения / В.Е. Овчаренко, В.Е. Панин, Г.А. Прибытков, А.А. Голубев. Заявлено 20.10.1997г.
11. Koval N.N., Sochugov N.S., Devyatkov V.N., Grigoryev V.P., Arslanov I.R., Mikov A.V., Podkovyrov V.G., Kensuke Uemura. Automated power-complex for materials by electron beam // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49, – № 8. – Приложение. – С. 51–54.

Поступила 23.04.2008 г.