

А. В. Белый<sup>1</sup>, А. Н. Карпович<sup>1</sup>, Е. В. Ковальчук<sup>1</sup>, А. К. Тявловский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

## РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ИОННО-ЛЕГИРОВАННОГО ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК6

**Аннотация.** Установлена взаимосвязь между структурно-фазовыми превращениями, происходящими в поверхностных слоях твердого сплава ВК6 в процессе ионно-лучевого азотирования при различных температурах (670–870 К), и их физико-химическими свойствами. Исследовано распределение работы выхода электрона по поверхности твердосплавных пластин, обработанных концентрированными потоками ионов азота при различных температурах. Показано, что массовый износ поверхностных слоев, обработанных ионами азота при различных температурах, первые 450 м равномерен и проходит с одинаковой интенсивностью. На более поздних стадиях испытаний интенсивность износа заметно отличается, что связано прежде всего с истиранием модифицированного слоя и выходом в поверхностные слои неимплантированного материала. Также показано, что обработка твердого сплава ВК6 в диапазоне температур 750–790 К приводит к возрастанию его микротвердости и снижению массового износа при трении без смазочного материала до 3 раз, что зависит от образования карбонитридов и увеличения их прочности вследствие твердорастворного упрочнения. Кроме того, для поверхностного слоя сплава ВК6, обработанного ионами азота при 750–790 К, характерны высокие значения работы выхода электрона, что связано с повышением электронной концентрации поверхности насыщенного азотом сплава ввиду образования карбонитридов и твердых растворов азота с кобальтовой матрицей. Полученные при сканировании данные по распределению работы выхода электрона по поверхности образцов позволили предположить, что ионно-лучевое азотирование в данном температурном диапазоне также будет способствовать повышению коррозионной стойкости.

**Ключевые слова:** ионно-лучевое азотирование, твердый сплав, микротвердость, структурно-фазовые превращения, коэффициент трения, работа выхода электрона, износостойкость

**Для цитирования.** Работа выхода электрона и физико-химические свойства поверхностных слоев ионно-легированного твердого сплава ВК6 / А. В. Белый [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2017. – №4. – С. 17–23.

A. V. Byeli<sup>1</sup>, A. N. Karpovich<sup>1</sup>, E. V. Kovalchuk<sup>1</sup>, A. K. Tyavlovsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

## ELECTRON WORK FUNCTION AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF SURFACES LAYERS OF ION-DOPED HARD ALLOY BK6

**Abstract.** The correlation between structural-phase transformations and physical-chemical properties of surface layers of hard alloy after ion-beam nitriding (temperature range 670–870 K) was established. The distribution of electron work function on hard-alloy plate surface after ion-beam nitriding was investigated. It is shown, that wear resistance of surface layers of hard alloy after ion-beam nitriding under different temperatures is uniform and has the same intensity for the first 450 m. At later stages of testing, the intensity of wear resistance is markedly different due to the modified layer abrasion. It is shown, that hard alloy BK6 after ion-beam nitriding in the temperature range 750–790 K has enhanced microhardness, corrosion resistance and decreased up to 3 times mass wear during friction without lubricant, which is associated with carbonitrides formation and their strength increasing due to solid-solution hardening. The high values of the electron work function are characteristic for the surface layer of a hard alloy BK6 after ion-beam nitriding under 750–790 K, which is explained by the electron concentration increase. It is suggested, that ion-beam nitriding under this temperature range increases the corrosion resistance.

**Keywords:** ion-beam nitriding, hard alloy, microhardness, structural-phase transformations, coefficient of friction, electron work function, wear resistance

**For citation.** Byeli A. V., Karpovich A. N., Kovalchuk E. V., Tyavlovsky A. K. Electron work function and physical-chemical properties of surfaces layers of ion-doped hard alloy BK6. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2017, no. 4, pp. 17–23 (in Russian).

**Введение.** Наноструктурирование поверхностных слоев вольфрамсодержащих твердых сплавов с кобальтовой связкой является перспективным методом повышения эксплуатационных свойств твердосплавных режущих пластин [1, 2]. Концепция формирования многомасштабной структуры при трении учитывает влияние разномасштабных структурных уровней и их сочетаний на закономерности деформирования и разрушения материалов в условиях высоких динамических нагрузок. При деформации материалов с мультимодальной структурой неизбежно вовлечение максимально возможного числа структурных уровней, что приводит к смене доминирующего механизма зарождения и росту магистральной хрупкой трещины. Зарождение, последовательное развитие и продвижение вершины трещины в мезоскопически неповрежденном материале сменяется образованием в окрестности вершин микротрещин мезоповреждений с последующим их объединением в магистральные трещины, что обеспечивает существенное увеличение времени их образования.

Создание в поверхностном слое металлокерамического сплава мультимодальной структуры возможно в результате создания структурно-неравновесного состояния, например при ионно-лучевой обработке (ИЛО) [3].

Применение методов, основанных на измерении работы выхода электрона (РВЭ), позволяет получить информацию о состоянии и свойствах исследуемых поверхностей, в частности об электронном строении, определяющем их многие физические свойства [1, 4–7].

Целью проведенных исследований являлось установление взаимосвязи между структурно-фазовыми превращениями, величиной и распределением по поверхности РВЭ и физико-химическими свойствами поверхностных слоев твердосплавных пластин, модифицированных ионами азота при различных температурах.

**Материалы и методика исследований.** Исследования проводились на плоских пластинах  $15 \times 20 \times 3$  мм из твердого сплава ВК6, сведения о химическом составе сплава приведены в табл. 1 (ГОСТ 3882-74).

Ионно-лучевое азотирование (ИЛА) осуществлялось в рабочей камере вакуумной установки УВН-2М, оснащенной ионным источником с замкнутым дрейфом электронов. Для обеспечения равномерности облучения использовалась система механического сканирования образцов. Имплантация проводилась при энергии ионов азота 3 кэВ и плотности ионного тока  $2 \text{ mA/cm}^2$ . Температура образцов в процессе ИЛА составляла 670–870 К и контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Образцы подвергались ИЛА в течение 3 ч, флюенс легирования  $10^{20}$  ион/см<sup>2</sup>.

ДюрOMETрические испытания проводились не менее 5 раз на микротвердомере DM 8 AFFRI при нагрузке 200 г. Точность измерений составляла 0,1 НВ.

Трибологические испытания в режиме трения без смазочного материала проходили на трибометре JLTB-02 по схеме «шарик – диск» при частоте вращения диска 600 об/мин. Нагрузка при испытаниях составляла 5 Н, температура окружающей среды – 24,5 °С, относительная влажность – 40 %. Материал шарика – сталь ШХ15.

Взвешивание образцов проводилось через каждые 400 м пути трения на аналитических весах АДВ-200 не менее 5 раз.

Рентгеноструктурный анализ осуществлялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в  $\text{CoK}_\alpha$  излучении. Для расшифровки дифрактограмм использовалась картотека Объединенного комитета дифракционных стандартов (JCPDS). По положению дифракционных линий определялся период кристаллической решетки исследуемых фаз.

Измерение РВЭ проводилось методом Кельвина [1, 4–7], суть которого заключается в регистрации изменения контактной разности потенциалов (КРП), возникающей между поверхностью исследуемого образца и поверхностью вибрирующего зонда (никель) в диапазоне  $\pm 5$  мВ.

Т а б л и ц а 1. Химический состав твердого сплава ВК6

T a b l e 1. The chemical composition of the hard alloy ВК6

Марка сплава	Химический состав, мас.%	
	Co	WC
ВК6	6	94

**Результаты исследований и их обсуждение.** В исходном состоянии микротвердость сплава ВК6 достигает 13,5 ГПа. В состав необработанного ионами азота твердого сплава входят карбид вольфрама WC (гранцентрированная кубическая (ГЦК) решетка, пространственная группа  $P-6m2$ ,  $a = 0,29063$  нм,  $c = 0,28375$  нм) и кобальтовая связь (ГЦК кристаллическая решетка  $\beta$ -Co, пространственная группа  $Fm-3m$ ,  $a = 0,35447$  нм).

В результате ИЛА при 770 К микротвердость поверхностного слоя исследуемого материала возрастает до 20 ГПа, фазовый состав при этом не изменяется по сравнению с исходным состоянием: WC,  $W_2C$ ,  $W_{1-2}C$  и  $\beta$ -Co. Вместе с тем данные рентгеноструктурного анализа не исключают возможности образования в модифицированном слое частиц гексагонального  $\delta$ -нитрида WN ( $a = 0,2893$  нм,  $c = 0,2826$  нм,  $c/a = 0,9768$ ), так как кристаллические решетки WC и WN изоморфны и близки по параметрам, выявление дифракционного спектра от частиц WN на фоне дифракционных линий от WC не представляется возможным. Вследствие высокой концентрации азота в модифицированном слое, происходит замещение атомов углерода атомами азота в решетке WC с образованием  $W(C, N)$ . При этом замещение углерода азотом вследствие существенного различия в их атомных размерах должно сопровождаться твердорастворным упрочнением модифицированного карбида. В пользу данного предположения свидетельствует регистрируемое возрастание микротвердости модифицированного при 770 К сплава ВК6. Кроме этого, ионы азота могут образовывать твердые растворы с кобальтовой матрицей, что увеличивает прочность последней и повышает сопротивление усталостному выкрашиванию карбидных зерен из матрицы [1].

Повышение температуры до 820 К при ИЛА ВК6 приводит к увеличению микротвердости сплава до 21 ГПа. Поверхностный слой содержит WC,  $W_{1-2}C$ ,  $W_2C$ ,  $\beta$ - $W_4N$  и  $\beta$ -Co (рис. 1). Кроме этого, на дифракционной картине вблизи линий от гексагонального карбида  $W_2C$  и кубического карбида  $W_{1-2}C$  обнаруживаются дополнительные максимумы со стороны малых углов рассеяния, что указывает на замещение атомов углерода атомами азота. Таким образом, возрастание микротвердости твердого сплава после ИЛА при 820 К обусловлено образованием карбонитридов  $W(C, N)$ ,  $W_{1-2}(C, N)$ ,  $W_2(C, N)_3$  и увеличением их прочности вследствие твердорастворного упрочнения.

В случае высокотемпературной обработки (870 К) наблюдается снижение микротвердости до 19 ГПа, что может быть связано с более интенсивным распылением поверхности обрабатываемого материала, в частности кобальтовой связи.

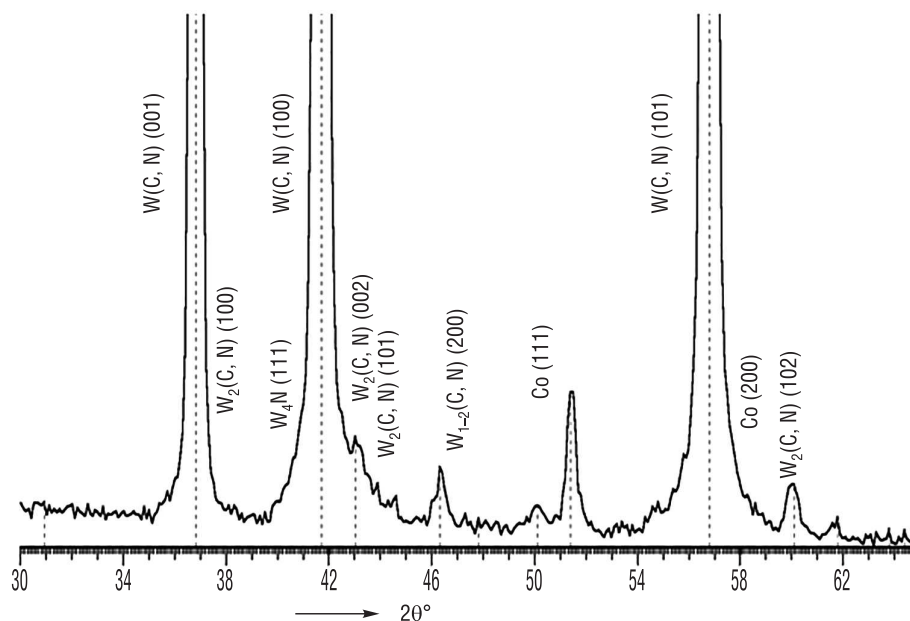


Рис. 1. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы поверхностного слоя твердого сплава ВК6 после ионно-лучевого азотирования при 820 К

Fig. 1. Fragment of X-ray diffractogram of the surface of the hard alloy BK6 after ion-beam nitriding at 820 K

Из рис. 2 видно, что средний коэффициент трения неимплантированного сплава составляет 0,65, с ростом температуры ИЛА происходит повышение коэффициента трения до 0,7–0,75, что связано с ростом шероховатости поверхностей вследствие распыления связующего материала Со.

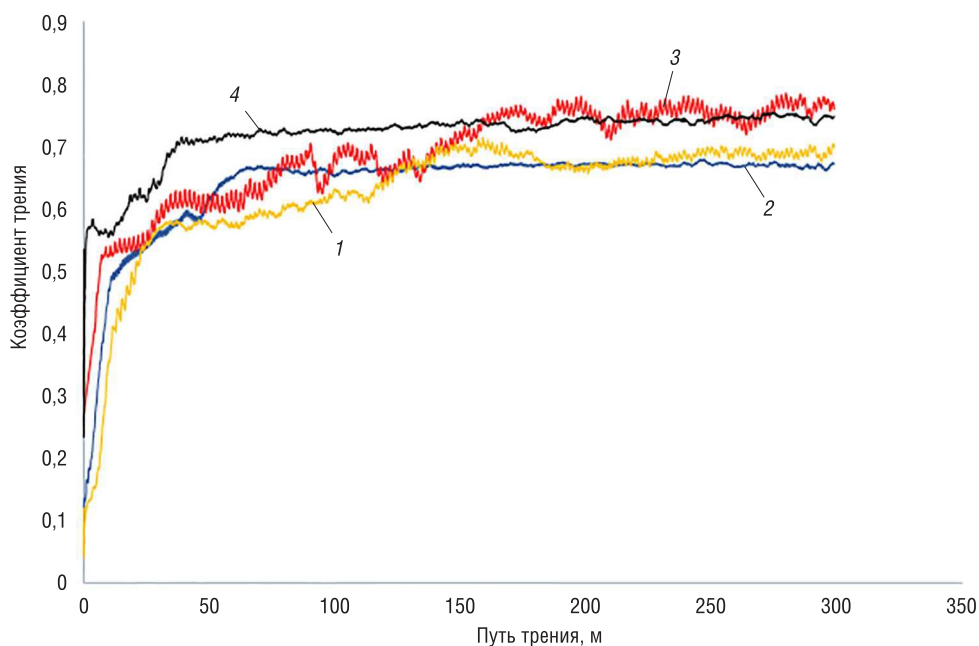


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения твердосплавных пластин, обработанных ионами азота при различных температурах, от пути трения: 1 – исходное состояние; ионно-лучевое азотирование: 2 – при 670 К, 3 – при 770 К, 4 – при 870 К

Fig. 2. Dependence of coefficient of friction of carbide plates treated with nitrogen ions at different temperatures from the friction path: 1 – initial state; ion-beam nitriding: 2 – at 670 K, 3 – at 770 K, 4 – at 870 K

Известно, что распределение значений КРП по поверхности образца отражает не только неоднородности структуры поверхности, связанные с наличием дефектов кристаллического строения, адсорбированных слоев и прочим, но и изменение интегральных свойств поверхности под действием ИЛА, в частности электронной структуры твердого тела [5–7]. На рис. 3 представлены данные сканирования образцов поверхностей твердого сплава ВК6, модифицированного ионами азота при различных температурах. Справа приведена шкала соответствия цветности и величины КРП.

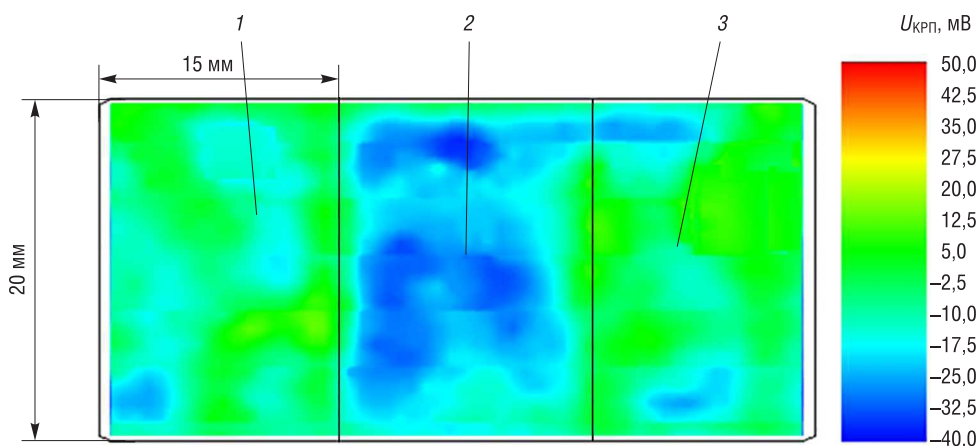


Рис. 3. Распределение контактной разности потенциалов по поверхности твердосплавных пластин, обработанных ионами азота при различных температурах: 1 – при 670 К, 2 – при 770 К, 3 – при 870 К

Fig. 3. Distribution of contact potential difference over the surface of carbide plates treated with nitrogen ions at different temperatures: 1 – at 670 K, 2 – at 770 K, 3 – at 870 K

В случае неимплантированных образцов усредненные значения КРП составили 0–10 мВ. КРП на поверхности образцов после ИЛА при 670 и 870 К имеет близкие значения: –5,4 и –6,5 мВ соответственно. В случае ИЛА при 770 К наблюдаются минимальные значения КРП по поверхности –25,1 мВ. Таким образом, увеличение РВЭ для сплава после ИЛА при 770 К можно связать с повышением электронной концентрации поверхности насыщенного азотом сплава вследствие образования карбонитридов и твердых растворов азота с кобальтовой матрицей. Учитывая ранее полученные данные и установленные закономерности между распределением КРП по поверхности образцов и их эксплуатационными свойствами [4–7], можно сделать вывод, что ИЛА твердого сплава ВК6 при 770 К окажет положительный эффект на его износо- и коррозионную стойкость.

На рис. 4 приведены зависимости массового износа исследуемых образцов от пути трения без смазочного материала. Видно, что ИЛА при 670–770 К приводит к уменьшению массового износа в 1,5–3 раза.

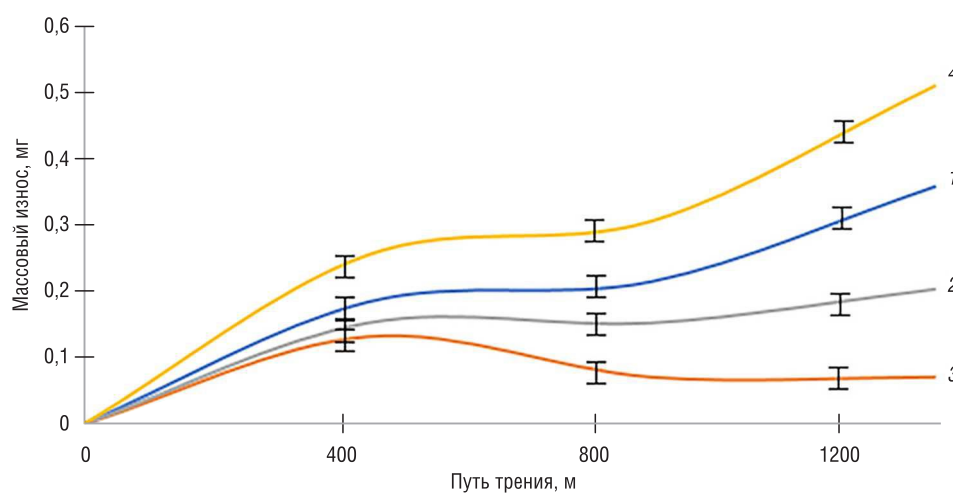


Рис. 4. Зависимость потери массы пластин твердого сплава ВК6, обработанных ионами азота при различных температурах, от пути трения: 1 – исходное состояние; имплантация N<sup>+</sup>: 2 – при 670 К; 3 – при 770 К; 4 – при 870 К

Fig. 4. Dependence of the weight loss of the ВК6 hard alloy plates treated with nitrogen ions at different temperatures from the friction path: 1 – initial state; implantation of N<sup>+</sup>: 2 – at 670 К; 3 – at 770 К; 4 – at 870 К

Видно, что первые 400–500 м массовый износ модифицированных при различных температурах поверхностных слоев равномерен и проходит с одинаковой интенсивностью, а на более поздних стадиях испытаний интенсивность износа заметно отличается, что связано с истиранием модифицированного слоя и выходом в поверхностные слои неимплантированного материала. Повышенная интенсивность массового износа исследуемого сплава, обработанного ионами азота при 870 К, по-видимому, связана с уменьшением микротвердости и увеличением коэффициента трения модифицированной поверхности.

Данные по микротвердости, коэффициентам трения, величинам массового износа образцов твердого сплава ВК6, обработанных ионами азота при различных температурах, а также результаты пересчета средних значений КРП, полученных при сканировании, в соответствующие значения РВЭ, сведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Характеристики поверхностных слоев твердосплавных пластин, обработанных ионами азота при различных температурах

Table 2. Characteristics of surface layers of carbide plates treated with nitrogen ions at different temperatures

Температура ИЛА, К	Микротвердость, ГПа	Среднее значение РВЭ, мэВ	Средний коэффициент трения	Массовый износ, мг
Исходный образец	13,5	–8,0	0,60–0,65	0,19
670	17,5	8,6	0,63–0,65	0,13
770	20,0	40,2	0,65–0,75	0,07
870	19,0	10,4	0,70–0,73	0,26

Как видно из данных табл. 2, ИЛА при 620–820 К эффективно для повышения износостойкости сплавов группы ВК. Сформированный слой работает до 1000 м пути трения без смазочного материала. Кроме того, по данным РВЭ можно предположить, что ИЛА в данном температурном диапазоне будет способствовать повышению коррозионных свойств.

**Заключение.** На основании проведенных исследований установлено, что обработка твердых сплавов группы ВК в диапазоне температур 750–790 К приводит к увеличению микротвердости сплава и снижению массового износа при трении без смазочного материала до 3 раз. Высокие значения РВЭ, характерные для поверхности твердого сплава, обработанного ионами азота при 770 К, свидетельствуют о его повышенной коррозионной стойкости по сравнению с исходным состоянием.

### Благодарности

Авторы выражают признательность В. А. Кукареко за помощь в проведении структурно-фазовых исследований.

### Acknowledgements

The authors are grateful to V. A. Kukareko for assistance in carrying out structural-phase studies.

### Список использованных источников

1. Инженерия поверхностей конструкционных материалов с использованием плазменных и пучковых технологий / А. В. Белый [и др.]. – Минск: Наука и технология, 2017. – 750 с.
2. Макаров, А. В. Повышение износостойкости сплавов железа за счет создания метастабильных и нанокристаллических структур: дис. ... д-ра техн. наук / А. В. Макаров. – Челябинск, 2009. – 424 с.
3. Белый, А. В. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота / А. В. Белый, В. А. Кукареко, А. П. Патеюк. – Минск: Беларус. наука, 2007. – 244 с.
4. Zharin, A. Contact Potential Techniques as Probing Tools in Tribology and Surface Mapping / A. Zharin // Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology / ed. by B. Bushan. – Berlin: Springer, 2009. – P. 687–720.
5. Работа выхода электрона и физико-механические свойства хромсодержащих ионно-легированных сталей / А. В. Белый [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2016. – № 1. – С. 21–27.
6. Исследование влияния ионно-лучевой обработки стали 12Х18Н10Т на работу выхода электрона / А. В. Белый [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2008. – № 4. – С. 62–66.
7. Карпович, А. Н. Повышение эксплуатационных свойств поверхностных слоев хромистых, хромоникелевых и вольфрамомолибденовых сталей методом ионно-лучевого азотирования: дис. ... канд. техн. наук / А. Н. Карпович. – Минск, 2016. – 155 с.

### References

1. Belyi A. V., Kalinichenko O. G., Devoyno V. A., Kukareko V. A. *Engineering surfaces of structural materials using plasma and beam technologies*. Minsk, Nauka i tekhnologiya Publ., 2017. 750 p. (in Russian).
2. Makarov A. V. *Increasing the wear resistance of iron alloys by creating metastable and nanocrystalline structures*. Chelyabinsk, 2009. 424 p. (in Russian).
3. Belyi A. V., Kukareko V. A., Pateyuk A. P. *Engineering surfaces of structural materials with concentrated nitrogen ion fluxes*. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2007. 244 p. (in Russian).
4. Zharin A. Contact Potential Techniques as Probing Tools in Tribology and Surface Mapping. Bushan B. (ed.) *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*. Berlin, Springer, 2009, pp. 687–720.
5. Belyi A. V., Karpovich A. N., Zharin A. L., Tyavlovskiy A. K. Work function of the electron and the physical and mechanical properties of chromium-containing ion-alloyed steels. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2016, no. 1, pp. 21–27 (in Russian).
6. Belyi A. V., Zharin A. L., Shipitsa N. A., Kukareko V. A., Taran I. I., Saroko D. I. Investigation of the influence of ion-beam treatment of 12X18H10T steel on the work function of an electron. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2008, no. 4, pp. 62–66 (in Russian).
7. Karpovich A. N. *Increase of operational properties of surfaces layers of chromium, chromium-nickel and tungsten-molybdenum steels by the method of ion-beam nitriding*. Minsk, 2016. 155 p. (in Russian).

### Информация об авторах

Белый Алексей Владимирович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vmo@tut.by

### Information about the authors

Alexey V. Belyi – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Engineering), Professor, Deputy Director, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmo@tut.by

*Карпович Анна Николаевна* – кандидат технических наук, заведующая лабораторией высокоэнергетических методов обработки, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: annakarpovich@bk.ru

*Ковальчук Евгений Викторович* – аспирант, научный сотрудник лаборатории высокоэнергетических методов обработки, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: 1230753@mail.ru

*Тявловский Андрей Константинович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационно-измерительная техника и технологии», Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andrey\_psf@tut.by

*Anna N. Karpovich* – Ph. D. (Engineering), Head of the Laboratory of High-Energy Treatment Techniques, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: annakarpovich@bk.ru

*Evgeniy V. Kovalchuk* – Postgraduate Student, Scientific worker of the Laboratory of High-Energy Treatment Techniques, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 1230753@mail.ru

*Andrey K. Tyavlovski* – Ph. D. (Engineering), Associate Professor of Department “Informational and Measuring Technique and Technologies”, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey\_psf@tut.by