

УДК 621.785;669.14.08.29

ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО СПЛАВА В АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

В.Е. Овчаренко, Н.В. Букрина, Ю.Ф. Иванов*, А.А. Моховиков**, Джинчен Ван***, Баохай Ю***

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

**Юргинский технологический институт (филиал) ТПУ

***Институт исследований металлов АН КНР, г. Шеньян, Китай

E-mail: ove45@mail.ru

Представлены результаты количественных расчетов глубины проникновения и содержания азота в поверхностном слое металлокерамического сплава TiC-(Ni-Cr) за время одиночного импульса электронно-пучкового облучения поверхности металлокерамического сплава в камере с азотсодержащей атмосферой и экспериментального исследования влияния азота на микроструктуру и микротвердость поверхности металлокерамического сплава при импульсном электронно-пучковом облучении.

Ключевые слова:

Металлокерамический сплав, поверхностный слой, структурно-фазовое модифицирование, импульсное электронно-пучковое облучение.

Key words:

Metal-ceramics alloys, surface layer, structural and phase modification, pulse electron beam exposure.

Введение

Структурно-фазовое модифицирование поверхностных слоев металлокерамических сплавов при импульсном электронно-пучковом облучении является новым эффективным методом упрочнения твердых сплавов инструментального назначения [1–9]. Задача состоит в повышении термической стабильности неравновесных структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях твердых сплавов, в сохранении при температурах эксплуатации до 700 °С и выше уникальных физических и прочностных свойств поверхностных слоев твердых сплавов [10]. Достижение поставленной цели возможно путем дополнительного образования на внутрифазных границах раздела поверхностного слоя наноразмерных частиц тугоплавких нитридов (титана, хрома). Например, при импульсном электронно-пучковом облучении металлокерамического сплава в азотсодержащей атмосфере.

Целью настоящей работы является проведение количественных расчетов растворения азота в поверхностном слое металлокерамического сплава TiC-(Ni-Cr) при заданном значении давления азота в рабочей камере установки при импульсном электронно-пучковом облучении сплава и экспериментальное исследование влияния импульсного электронно-пучкового облучения в азотсодержащей атмосфере на микроструктуру и микротвердость поверхности металлокерамического сплава.

Математическая модель

Полагаем, что импульсное электронно-пучковое облучение металлокерамического сплава, состоящего из частиц карбида титана с объемным содержанием η и металлического связующего из никельхромового сплава, происходит в рабочей камере при давлении азота 0,2 Па. За время импульса электронно-пучкового облучения происходит на-

грев поверхностного слоя металлокерамического сплава и диффузионное взаимодействие атомарного азота с облучаемой поверхностью (рис. 1). Полагая, что радиус пучка превышает поперечный размер образца, поэтому процесс нагрева можно считать одномерным.

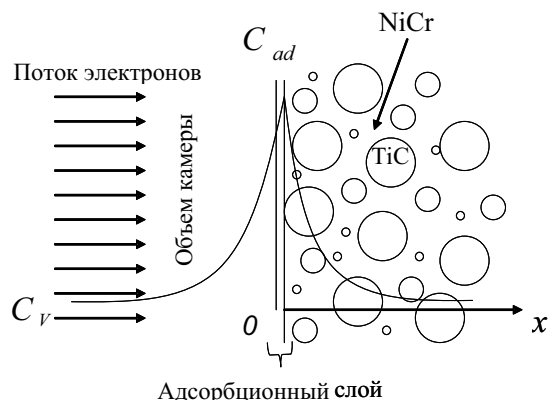


Рис. 1. Схема одномерной модели импульсного электронно-пучкового облучения металлокерамического сплава TiC-(Ni-Cr) и диффузионного взаимодействия азота с поверхностным слоем облучаемого образца

При нагреве поверхностного слоя металлокерамического сплава одиночным импульсом электронно-пучкового облучения карбидные частицы нагреваются до температуры T_1 , никельхромовое связующее — до температуры T_2 . Для указанных условий теплофизическая часть задачи примет следующий вид:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) + \frac{\alpha}{\eta} (T_1 - T_2), \quad (1)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) - \frac{\alpha}{1-\eta} (T_1 - T_2), \quad (2)$$

$$x=0: \begin{cases} -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = -\sigma \varepsilon_1 (T_1^4 - T_e^4) + \frac{q(t)}{\eta}, \\ -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = -\sigma \varepsilon_2 (T_2^4 - T_e^4) + \frac{q(t)}{(1-\eta)}, \end{cases} \quad (3)$$

$$x \rightarrow \infty (L): -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = 0, \quad -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0, \quad (4)$$

$$t=0: T_1 = T_2 = T_0, \quad (5)$$

где T_1, T_2 – значения температур нагрева, К; c_1, c_2 – значения теплоемкостей, Дж/(г·К); ρ_1, ρ_2 – значения плотностей, г/см³; λ_1, λ_2 – значения коэффициентов теплопроводности, Дж/(см·с·К) карбидных частиц и металлического связующего, соответственно; α – коэффициент межфазного теплообмена, Вт/(см²·К); σ – постоянная Стефана–Больцмана, Вт/(см²·К⁴); ε – степень черноты; T_e – температура окружающей среды, К; T_0 – начальная температура образца, К; x – пространственная координата, см; L – длина образца, см; t – текущее время, с.

В соответствии с [11], имеет место зависимость:

$$\alpha = \exp(a_0 + a_1 T(R_0, t)) \frac{1}{R_0}, \quad (6)$$

где $a_0 = -119,98$; $a_1 = 0,25$; R_0 – радиус частицы.

В окрестности температуры плавления теплоемкость металлического связующего значительно увеличивается, что отражает зависимость

$$c_2 \rho_2 = A + Q_{m,2} \rho_{s,2} \delta(T_2 - T_{m,2}), \quad (7)$$

$$\text{где } A = \begin{cases} c_{s,2} \rho_{s,2}, & T_2 < T_{m,2}; \\ c_{L,2} \rho_{L,2}, & T_2 \geq T_{m,2}, \end{cases} \quad \delta = \begin{cases} 0, & T_2 \neq T_{m,2} \\ \infty, & T_2 = T_{m,2} \end{cases} \quad t=0: -$$

дельта-функция Дирака, $Q_{m,2}$ и $T_{m,2}$ – теплота фазового перехода и температура плавления металлического связующего, соответственно. Полагаем, что при электронно-пучковом облучении поверхности металлокерамического сплава температура на поверхности не достигает температуры плавления карбидных частиц.

Плотность энергии в электронном пучке в процессе облучения поверхности одним импульсом:

$$q = \begin{cases} q_0, & t \leq t_i \\ 0, & t > t_i \end{cases}, \quad (8)$$

где q_0 – максимальная плотность мощности электронного пучка.

При нагреве поверхности металлокерамического сплава в азотсодержащей среде активируется диффузия азота из адсорбционного слоя вглубь образца. В неравновесных условиях электронно-пучкового облучения, вследствие активации поверхности, увеличивается не только адсорбционная активность облучаемой поверхности ($C_{ad} > C_v$, где C_v – концентрация азота в объеме камеры, рис. 1), но и возрастает подвижность атомов азота в твердой фазе [12]. Диффузию азота из адсорбционного слоя в металлическое связующее металлокерами-

ческого сплава опишем обычным диффузионным уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(T_2) \frac{\partial C}{\partial x} \right], \quad (9)$$

где C – массовая концентрация азота в металлическом связующем.

Температурная зависимость коэффициента диффузии в твердой фазе подчиняется закону Аррениуса [13]:

$$D(T_2) = D_0 \exp(-E/RT_2),$$

где D_0 – предэкспонент, см²/с; E – энергия активации диффузии азота в никельхромовом сплаве, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R=8,31$ Дж/(моль·К).

В случае диффузии азота в расплаве металлического связующего (при $T_2 > T_{m,2}$) можно рассматривать только эффективный коэффициент диффузии, т. к. появляются иные механизмы переноса. Граничное условие вида

$$x=0: -D(T_2) \frac{\partial C}{\partial x} = \beta(C_{ad} - C), \quad (10)$$

на облучаемой поверхности соответствует потоку азота из адсорбированного слоя; β – коэффициент массообмена, с⁻¹. Условие (10) – аналог условия теплообмена по закону Ньютона с коэффициентом теплообмена [15], зависящим от различных факторов: от состояния поверхностного слоя, от условий в камере с азотсодержащей атмосферой, от параметров электронного пучка.

Характерный пространственный масштаб диффузионных процессов в конденсированной фазе много меньше, чем тепловых, поэтому следует предположить, что второе граничное условие для диффузионной задачи можно сформулировать для $x \rightarrow \infty$:

$$x \rightarrow \infty: D(T_2) \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (11)$$

В начальный момент времени: $t=0, x>0: C=0$. Величина C_{ad} зависит от величины давления азота в камере:

$$C_{ad} \sim k' C_v(p) q_0 t_i < 1.$$

Параметр k' характеризует толщину адсорбционного слоя и определяется соотношением вида $k' = (k h_{ad} M_N) / \rho_2$, где k – коэффициент перераспределения, характеризующий увеличение концентрации азота у поверхности образца по сравнению с его содержанием в объеме камеры (рис. 1).

Представленная математическая модель позволяет проводить количественные оценки содержания и распределения азота в поверхностном слое металлокерамического сплава (в никельхромовом сплаве) после импульсного электронно-пучкового облучения в зависимости от содержания азота в камере электронно-пучковой установки и от параметров импульсного электронно-пучкового облучения.

Результаты количественных расчетов

Уравнения (1), (2), (9) с условиями (3)–(5), (10), (11) решаются численно по неявной консервативной разностной схеме с использованием метода прогонки. Согласно специальному алгоритму, описанному в [15], задачи теплопроводности и диффузии решаются по согласованным между собой разностным сеткам, имеющим общие узлы. Шаги по пространству и по времени выбирали из соотношения характерных диффузионных и пространственных масштабов для процессов теплопроводности и диффузии. В качестве характерного пространственного масштаба для диффузии использовали толщину диффузионного пограничного слоя, формирующегося за время одного импульса.

На основе литературных данных [13, 16, 17] приняты следующие значения исходных параметров для проведения количественных расчетов: $T_{m,2}=1613$ К, $c_{s,1}=6922$ Дж/(г·К), $c_{s,2}=0,482$ Дж/(г·К), $c_{L,2}=1,049$ Дж/(г·К), $\rho_{L,1}=4,92$ г/см³, $\rho_{L,2}=7,77$ г/см³, $0,82$ г/см³, $Q_{m,2}=300$ Дж/г, $D_0=1,6 \cdot 10^{-2}$ см²/с, $E=115137$ Дж/моль, $V=19,625$ см³, $T_0=300$ К, $\sigma=5,729 \cdot 10^{-12}$ Вт/(см²·К⁴), $\varepsilon=0,29$, $\beta=100$ с⁻¹, $h_{ad}=10^{-7}$ см, $\lambda_1=0,70$ Дж/(см·с·К), $\lambda_2=0,92$ Дж/(см·с·К).

На рис. 2 представлены термокинетические зависимости нагрева для карбидных частиц и металлического связующего на поверхности металлокерамических сплавов с различным объемным содержанием карбидной фазы в металлокерамической композиции при одном импульсе облучения с

плотностью энергии в электронном пучке $I=20$ Дж/см² и длительностью импульса 200 мкс.

Увеличение объемного содержания карбидных частиц в металлокерамическом сплаве от 0,5 до 0,9 практически не влияет на величину скоростей нагрева и охлаждения компонентов композиции при импульсном электронно-пучковом облучении. Максимальные температуры нагрева карбидных частиц ($T_1=2500$ К) и металлического связующего ($T_2=3000$ К) достигаются в момент окончания импульса облучения. При этом для карбидных частиц эти значения достигаются при минимальном содержании ($\eta=0,5$), а для металлического связующего при максимальном содержании карбидной компоненты в металлокерамическом сплаве ($\eta=0,9$). Максимальные значения температуры нагрева карбидных частиц ($T_1=2500$ К) близки к температуре плавления карбида титана ($T_{TiC}=3530$ К), но не превышают ее, а максимальные значения температуры нагрева металлического связующего ($T_2=3000$ К) почти в 2 раза превышают температуру плавления никельхромового сплава ($T_{NiCr}=1613$ К).

На рис. 3 представлены термокинетические зависимости нагрева для карбидных частиц (а) и металлического связующего (б) при облучении поверхности одиночными импульсами различной длительности.

Можно констатировать, что при неизменной величине плотности энергии в электронном пучке наиболее высокая температура нагрева поверхности

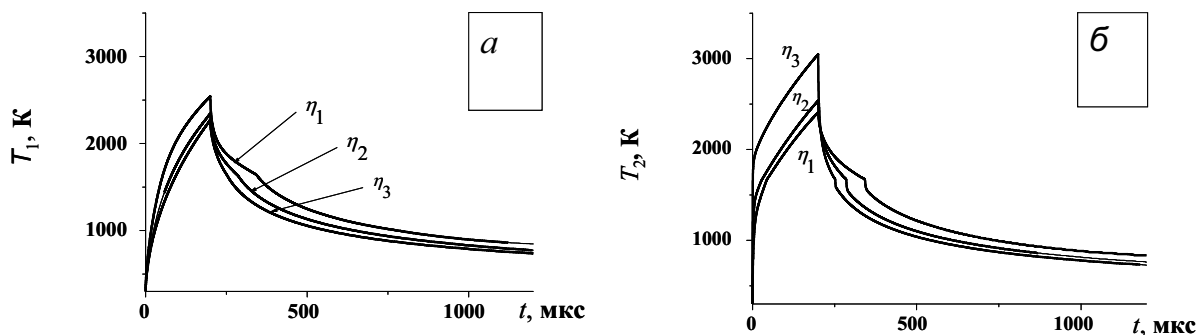


Рис. 2. Термокинетические зависимости нагрева карбидных частиц (а) и металлического связующего (б) на поверхности металлокерамических сплавов с различным содержанием карбидной фазы ($\eta_1=0,5$; $\eta_2=0,7$; $\eta_3=0,9$) при одном импульсе облучения с плотностью энергии в электронном пучке 20 Дж/см² и длительностью импульса 200 мкс

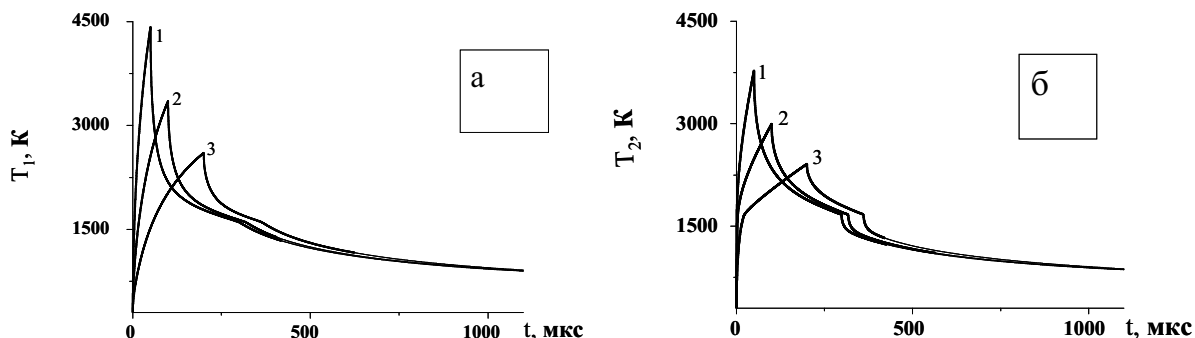


Рис. 3. Термокинетические зависимости нагрева карбидных частиц (а) и металлического связующего (б) на поверхности металлокерамического сплава с объемным содержанием карбидной компоненты 0,7 при одном импульсе облучения с плотностью энергии в электронном пучке 20 Дж/см² и длительностях импульсов облучения 50 (1), 100 (2) и 200 мкс (3)

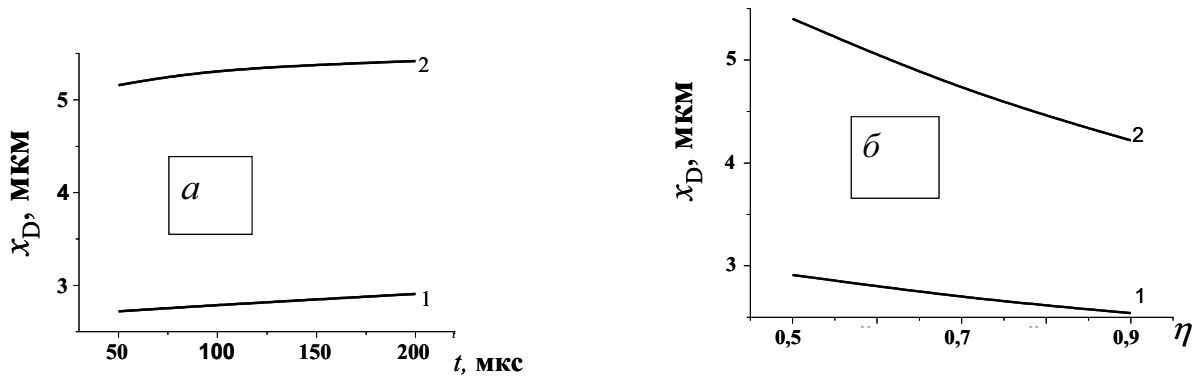


Рис. 4. Зависимости величины диффузионной зоны азота с поверхности облучения металлокерамического сплава от длительности одиночных импульсов облучения при плотностях энергии в электронном пучке 20 (зависимости 1) и 40 (зависимости 2) Дж/см² при содержании карбидной компоненты в металлокерамическом сплаве 50 об. % (а) и от содержания карбидной компоненты в металлокерамической композиции (б)

наблюдается при наиболее коротком импульсе облучения (3700 К при длительности импульса 50 мкс). С увеличением длительности импульса облучения температура нагрева поверхности снижается до 2300 К при 200 мкс длительности импульса. Характерная особенность температурных профилей нагрева и охлаждения при различной длительности импульсов облучения заключается в следующем: если при длительности импульса облучения 50 мкс температурные профили нагрева и охлаждения поверхностного слоя отличаются друг от друга в значительной степени (от 1000 до 1500 К) и характеризуются высокими градиентами, то при увеличении длительности импульса различие в кривых на стадии нагрева и охлаждения уменьшается, и при длительности импульса 200 мкс температурные профили нагрева и охлаждения поверхностного слоя близки. Глубина прогрева металлокерамического сплава при этом заметно увеличивается.

Таким образом, при электронно-пучковом облучении металлокерамического сплава в азото-содержащей атмосфере нагрев поверхности последнего происходит от температуры T_0 для $t=0$ до температуры плавления никельхромового сплава и до близкой к температуре плавления карбида титана. Нагрев сопровождается формированием диффузионного слоя, размер которого x_D много меньше зоны прогрева x_T . Для указанных условий проведена оценка содержания азота в диффузионном слое металлического связующего при облучении поверхности металлокерамического сплава одиночным импульсом по формуле

$$\langle C(t) \rangle = \frac{1}{x_D} \int_0^{x_D} C(x, t) dx,$$

где x_D – глубина проникновения азота с поверхности металлокерамического сплава.

Глубину проникновения азота x_D с поверхности облучения определяли по значению концентрации $C \approx 10^{-7}$, ниже которого в экспериментальных условиях не наблюдается каких-либо видимых изменений.

На рис. 4 представлены зависимости глубины проникновения азота с поверхности облучения

в объем металлокерамического сплава за время одиночного импульса облучения от длительности импульса (а) и от содержания в металлокерамической композиции карбидной компоненты (б) при различной плотности энергии в электронном пучке. Глубина проникновения азота в металлокерамический сплав за время прогрева поверхностного слоя одиночным импульсом длительностью, например, 200 мкс более чем в 50 раз меньше размера зоны термического влияния электронно-пучкового импульса облучения. С увеличением длительности импульса глубина проникновения азота увеличивается незначительно, с увеличением плотности энергии с 20 до 40 Дж/см² глубина проникновения азота увеличивается практически в 2 раза. С увеличением содержания карбидной компоненты в металлокерамической композиции глубина проникновения азота заметно снижается.

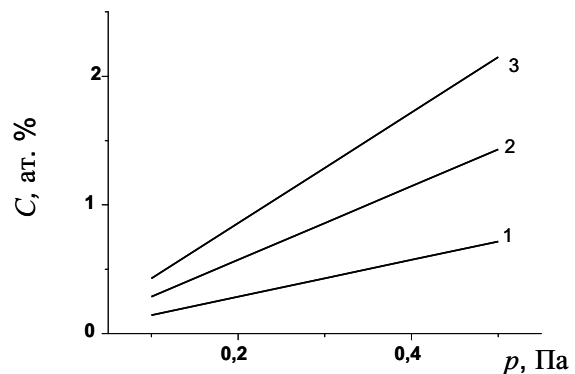


Рис. 5. Зависимости содержания азота в никельхромовом связующем поверхностного слоя металлокерамического сплава к концу процесса обработки от давления азота в камере электронно-пучковой установки при различных значениях плотности энергии в электронном пучке и постоянной длительности одиночных импульсов облучения (200 мкс): 20 (1), 40 (2), 60 (3) Дж/см²

Зависимости содержания азота на поверхности и в объеме поверхностного слоя от величины давления азота в камере установки электронно-пучкового облучения при различных значениях плотности энергии в электронном пучке и длительности

сти импульса облучения 200 мкс были получены путем численного решения в одномерном приближении диффузионного уравнения (9) с учетом зависимостей (10), (11), рис. 5.

Данные экспериментальных исследований

Влияние азота в камере электронно-пучковой установки на микротвердость поверхности металлокерамического сплава после электронно-пучкового облучения при длительности импульсов облучения 200 мкс приведено на рис. 6.

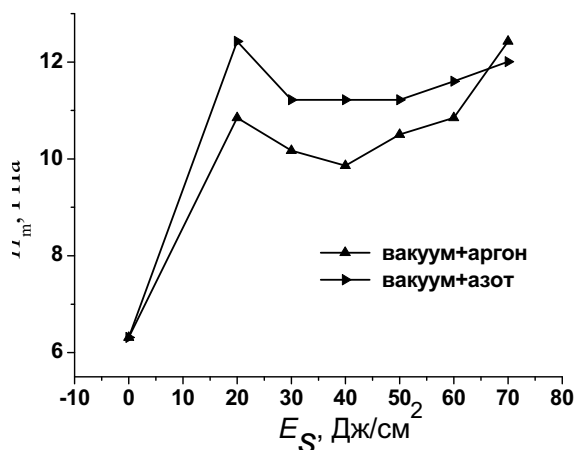


Рис. 6. Зависимости микротвердости поверхности образцов металлокерамического сплава после электронно-пучкового облучения импульсами длительностью 200 мкс в аргонсодержащей и азотсодержащей атмосферах в камере электронно-пучковой установки от плотности энергии в электронном пучке

Отчетливо видно, что во всем диапазоне исследованных значений плотности энергии в электронном пучке наблюдается превышение микротвердости облученной поверхности образцов металлокерамического сплава в азотсодержащей атмосфере над микротвердостью образцов после облучения в атмосфере аргона. Это различие достигает величины в 1500 МПа, т. е. до 15 % от величины микротвердости поверхности облученных в атмосфере аргона образцов металлокерамического сплава.

Проведен сравнительный анализ структуры поверхности электронно-пучковой обработки в зависимости от атмосферы камеры установки. Установлено, что при электронно-пучковом облучении металлокерамического сплава в азотсодержащей атмосфере импульсами длительностью 200 мкс микроструктура дисперсного строения из карбидных частиц в металлическом связующем сохраняется вплоть до плотности энергии в электронном пучке 40 Дж/см². При этом на облученных поверхностях металлокерамического сплава микротрещины и микрократеры отсутствуют (рис. 7, б). При тех же параметрах электронно-пучкового облучения в среде аргона на поверхности металлокерамики наблюдается массовое образование микротрещин (рис. 7, а).

Заключение

1. С увеличением плотности энергии в электронном пучке и давления азота в камере содержание азота в поверхностном слое металлокерамического сплава за время одиночного импульса облучения увеличивается и тем в большей степени, чем больше плотность энергии в электронном пучке и больше давление азота в камере установки электронно-пучкового облучения. Анализ расчетных данных показывает, что за время одиночного импульса электронно-пучкового облучения при заданных параметрах облучения возможно азотирование металлического связующего поверхностного слоя металлокерамического сплава TiC-(Ni-Cr) на глубину до 5 мкм и более при содержании азота в поверхностном слое до 1,5...2,0 ат. %.
2. Диффузионное насыщение поверхности поверхностного слоя металлокерамического сплава азотом за время импульсного электронно-пучкового облучения металлокерамического сплава в азотсодержащей атмосфере способствует сохранению сплошности облучаемой поверхности и повышает микротвердость поверхности металлокерамического сплава.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 43.

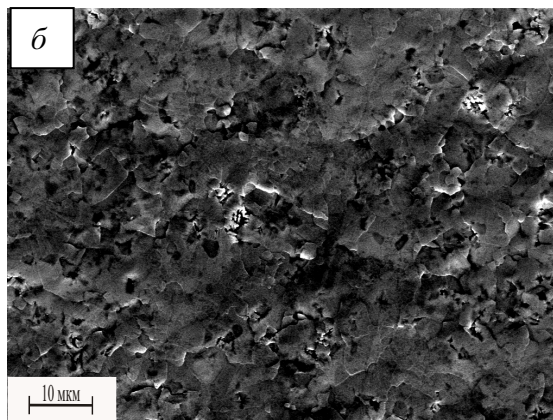
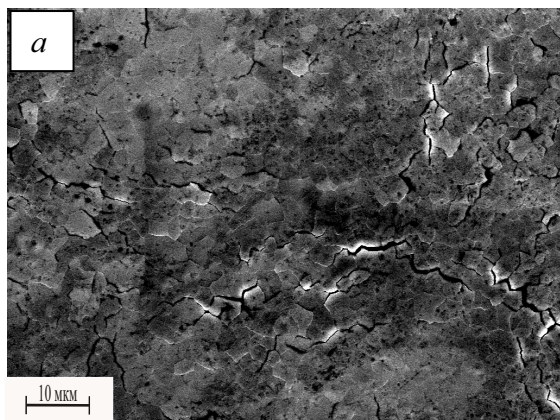


Рис. 7. Микроструктура поверхности металлокерамического сплава после импульсного электронно-пучкового облучения в: а) аргон- и б) азотсодержащих атмосферах импульсами длительностью 200 мкс (15 импульсов) с плотностью энергии в электронном пучке 40 Дж/см² (сканирующая электронная микроскопия)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ovcharenko V.E., Psakhie S.G., Savitskii A.P. Influence of Electronic Radiation on Resistance to Wear of TiC-NiCr Hard Alloy at Cutting Steel // EURO PM 2005 Congress and Exhibition: Proc. – Prague, 2005. – V. 3. – P. 267–273.
2. Ovcharenko V.E., Yu Baohai, Psakhie S.G. Electron-beam Treatment of Tungsten-free TiC/NiCr Cermet. I: Influence of Subsurface Layer Microstructure on Resistance to Wear during Cutting of Metals // Journal Materials Science & Technology. – 2005. – V. 21. – № 3. – P. 427–429.
3. Овчаренко В.Е., Псахье С.Г., Лапшин О.В. Электронная обработка безвольфрамовой металлокерамики. II. Структурные превращения в приповерхностном слое // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 1. – С. 31–34.
4. Yu Baohai, Ovcharenko V.E., Psakhie S.G., Lapshin O.V. Electron-beam Treatment of Tungsten-free TiC/NiCr Cermet II: Structural Transformation in the Subsurface Layer // Journal Materials Science & Technology. – 2006. – V. 22. – № 4. – P. 511–513.
5. Овчаренко В.Е., Иванов Ю.Ф., Юй Баохай. Наноструктурное упрочнение инструментального металлокерамического сплава при электронно-пучковом облучении его поверхности // Перспективные материалы. – 2007. – Спец. выпуск. – С. 450–455.
6. Овчаренко В.Е., Моховиков А.А., Ласуков А.А. Влияние электронно-пучкового облучения на стойкость металлокерамических пластин при резании металла // Обработка металлов. – 2008. – № 2 (39). – С. 23–24.
7. Овчаренко В.Е., Иванов Ю.Ф. Влияние электронно-импульсного облучения на микроструктуру поверхностного слоя металлокерамического сплава // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – № 7 (637). – С. 48–52.
8. Овчаренко В.Е., Иванов Ю.Ф. Трибологические свойства наноструктурированной поверхности металлокерамического сплава на основе карбида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 2. – С. 114–118.
9. Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А., Григорьев С.В., Овчаренко В.Е., Коваль Н.Н. Наноструктуризация поверхности твердого сплава TiC-NiCrAl электронно-пучковой обработкой // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 2. – С. 110–113.
10. Ovcharenko V.E., Ivanov Yu.F., Yu Bao Hai. Effect of nanostructural surface modification of tribological properties of metal-ceramic alloy // Rare Metals, Spec. Issue. – 2009. – V. 28. – P. 678–682.
11. Чумаков Ю.А., Князева А.Г. Тепло- и массоперенос в гетерогенной системе матрица – включения в условиях импульсной электронно-лучевой обработки // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т. 81. – № 1. – С. 147–156.
12. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / под ред. Н.З. Ляхова, С.Г. Псахье. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
13. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоиздат, 1991. – 1232 с.
14. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 350 с.
15. Букрина Н.В., Князева А.Г. Алгоритм численного решения задач неизотермической диффузии, встречающихся в процессах поверхностной обработки // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – № 2. – С. 55–62.
16. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
17. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. – М.: Атомиздат, 1968. – 484 с.

Поступила 18.06.2010 г.