

Расчет теплофизических процессов и особенности модификации поверхности стали импульсными потоками плазмы

© А.М. Жукешов, А.Т. Габдуллина, А.У. Амренова, Г.А. Абдраимова, М. Мухамедрыскызы

Национальная нанотехнологическая лаборатория КазНУ им. аль-Фараби,
050012 Алматы, Казахстан
e-mail: azhukeshov@gmail.com

(Поступило в Редакцию 4 апреля 2017 г.)

Проведены оценка температурного градиента и глубины плавления поверхности сплавов на основе железа при воздействии высокотемпературных импульсных плазменных потоков и сравнение с экспериментальными результатами. Показано, что при воздействии импульсного плазменного потока поверхность железа плавится при плотности энергии $15\text{--}20\text{ J/cm}^2$, тепловой фронт успевает распространиться на глубину до $20\text{ }\mu\text{m}$, при этом толщина расплавленного слоя менее $10\text{ }\mu\text{m}$. Для характерного размера микроструктуры в результате теплового возмущения получены значения 17 nm . Экспериментально показано образование новых фаз с размерами кристаллитов от 16 до 270 nm . Показано, что основным фактором упрочнения сталей является формирование наноразмерной кристаллической структуры в модифицированной приповерхностной области.

DOI: 10.21883/JTF.2017.12.45204.2281

Изучение теплофизических процессов при модификации конструкционных материалов с применением импульсных потоков энергии в последнее время привлекает внимание специалистов многих отраслей в связи с возможностью создания материалов с заданными свойствами. Хорошо изучены явления под воздействием сильноточных импульсных электронных пучков и лазерного излучения на поверхность различных материалов. В общих чертах воздействие импульсных пучков сводится к интенсивному разогреву поверхности, ее плавлению на глубину порядка пробега частиц с последующим быстрым охлаждением. При этом во многих материалах наблюдаются гидродинамические неустойчивости, которые приводят к образованию особого микрорельефа на поверхности. Температурно-фазовые изменения здесь определяются кинетикой охлаждения расплава вблизи точки фазового перехода.

Применение высокотемпературных импульсных плазменных потоков (ВТИПП) для модификации материалов пока еще находится на стадии экспериментальных исследований, но уже сегодня очевидно, что функциональные возможности мощных плазменных пучков выше, чем лазерных и электронных [1–6]. В отличие от электронных пучков плазменный поток содержит ионы, что дает новый „инструмент воздействия“ для разработчиков технологии. Так как кинетическая энергия ионов в плазме редко достигает величин десятков keV, проникающая способность их невелика, так же как и для электронов в плазме. В этом случае эффект от воздействия плазмы достигается кинетическим торможением суммарного потока на поверхности и последующими процессами тепло- и массопереноса уже в расплаве. Так, при воздействии плазменного потока с плотностью энергии $5\text{--}100\text{ J/cm}^2$, длительностью импульса $10^{-5}\text{--}10^{-3}\text{ s}$, поверхность материала нагревается до температур, соответствующих любому агрегатному состоянию, вплоть

до образования поверхностной плазмы. Таким образом, в первом приближении проблема модификации материала импульсной плазмой является теплофизической задачей, изучив которую можно делать дальнейшие шаги в направлении учета других проблем, например процессов при упрочнении поверхности конструкционных сталей.

В настоящей работе сделана попытка связать воедино теплофизическую задачу на поверхности твердого тела и результаты экспериментальных исследований структуры материалов, модифицированных на плазменном ускорителе КПУ-30. Ранее в наших работах [7–8] были проанализированы изменения структуре обычных и нержавеющей сталей, обработанных на ускорителе КПУ-30. Если в обычных углеродистых сталях обнаружено сильное уменьшение размеров кристаллитов при возрастании энергии, то в нержавеющей сталях этого не происходит. Кроме этого, нитрид железа при воздействии азотной плазмой однозначно идентифицировался только в нержавеющей стали. В связи этим проблема заключается в том, что не для всех материалов достигается повторяемость результатов модификации и нет возможности прогнозирования результатов для других материалов. Таким образом, требуется найти некие макроскопические параметры при воздействии импульсным потоком плазмы и установить связь этих параметров с результатами модификации различных материалов. Тогда можно будет знать роль определенных процессов в материалах и предсказывать результаты модификации.

В металлах доминирующим механизмом поглощения энергии является возбуждение электронов проводимости. Последующая релаксация возбужденных электронов сопровождается передачей энергии другим электронам (электрон-электронное взаимодействие), а также колебательным модам решетки, которые, в свою очередь, размещают свою энергию на порции, соответствующие энергии акустических фононов в твердом теле. Характе-

ристическое время, в течение которого возбужденные электроны приходят в равновесие с решеткой, для большинства материалов находится в области $10^{-11} - 10^{-12}$ с при плотностях возбуждения и температурах, обычно используемых для импульсного отжига. Таким образом, при указанных выше временных параметрах импульса плазмы процесс можно считать квазистационарным и рассматривать интегральные модели теплофизических задач.

В общем случае, для нахождения температуры образцов при импульсном облучении используется макроскопическое уравнение теплопроводности (1), решение которого при соответствующих граничных условиях проводят численно. Основная трудность связана с конкретизацией функции источника $Q(E, x, T, t)$ и поглощения w_i применительно к условиям эксперимента. Наиболее важными параметрами ионных пучков, которые определяют функцию источника, являются: сорт ионов, интегральный ток в пучке, однородность распределения плотности тока в поперечном сечении пучка, энергия и энергетический разброс ионов. В одномерном случае

$$Q(E, x, T, t) = f(t) \int_0^\infty \frac{\partial W_I}{\partial E} \Phi(E, x, T) dE, \quad (1)$$

где $\frac{\partial W_I}{\partial E}$ — спектральное распределение мощности падающего пучка; $f(t)$ — безразмерная функция, задающая форму и длительность импульса; $\Phi(E, x, T)$ — функция, описывающая закон поглощения.

Энергетический спектр ионов, генерируемых в коаксиальных плазменных ускорителях (МК-200, КПУ-30 и др.) простирается в довольно широком диапазоне. Общий вид распределения имеет максвелловский тип с максимумом около 1 keV. Функция поглощения описывает распределение выделенной энергии по толщине и зависит как от природы частиц в потоке излучения, так и от свойств материала. В случае электронов и ионов функция поглощения может быть задана распределением Гаусса [9]

$$\Phi(E, x, T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right], \quad (2)$$

или более точно, распределением Пирсона IV. При использовании энергий до 200 keV пробег ионов в твердых телах не превышает $1 \mu\text{m}$. Как видно из (2), профиль распределения выделенной энергии не зависит от температуры, однако здесь нет учета теплоты плавления и фазовых переходов. Что касается формы импульса, то для плазменного ускорителя КПУ-30 он представляет собой затухающий гармонический ток амплитудой в несколько сотен килоампер.

Коэффициент температуропроводности $D = K/(c\rho)$ характеризует длину $(2D\tau_p)^{1/2}$ диффузии тепла за время действия импульса. Для получения оценок скоростей нагрева и охлаждения по порядку величины предположим, что перечисленные параметры не зависят от температуры, и будем пренебрегать скрытой теплотой при

фазовых переходах. Существуют два предельных случая решения одномерной задачи распространения тепла в полубесконечное тело при условии, что размер плазменного потока много больше толщины нагреваемого слоя. В первом случае, длина поглощения энергии Δx мала по сравнению с длиной диффузии тепла: $(2D\tau_p)^{1/2} \gg \Delta x$. В этом случае поглощенная энергия импульсного потока затрачивается на нагрев слоя толщиной $(2D\tau_p)^{1/2}$. Среднее повышение температуры в слое составляет

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{c\rho(2D\tau_p)^{1/2}}, \quad (3)$$

где ΔE — плотность энергии падающего плазменного потока. По окончании импульсного воздействия тепло распространяется от поверхности в глубь материала. Время охлаждения по порядку величины также составляет τ_p . Таким образом, скорости нагрева и охлаждения можно оценить из соотношения (3) как $\Delta T/\tau_p$. Во втором случае, длина поглощения энергии Δx велика по сравнению с длиной диффузии тепла: $(2D\tau_p)^{1/2} \ll \Delta x$. В результате формируется спадающий температурный профиль с характерной длиной Δx :

$$\Delta T(x) = \frac{\Delta Q(x, T)}{c\rho}.$$

Скорость нагрева есть $\Delta T(x)/\tau_p$. Более важной величиной является скорость охлаждения, так как ею определяются структура и состав поверхностного слоя после импульсного воздействия в случае расплавления. Для охлаждения слоя длина диффузии тепла в подложку должна превысить Δx . Время охлаждения приблизительно можно оценить из соотношения $\Delta x = (2D\tau_p)^{1/2}$. Исходя из этого скорость охлаждения по порядку величины составляет

$$\frac{\Delta T}{dt} \approx (\Delta x)^2 \frac{2D\Delta E}{c\rho}.$$

Для оценки величин тепловых полей в сплавах на основе железа используем следующие теплофизические характеристики железа: плотность $\rho \approx 7880 \text{ kg/m}^3$, удельная теплоемкость $c = 456 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$, теплопроводность $K = 78.2 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$, температура плавления $T_m = 1799 \text{ K}$, температура кипения $T_b = 3149 \text{ K}$, удельная теплота плавления и затвердевания $0.27 \cdot 10^2 \text{ J/kg}$, удельная теплота испарения $6.25 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$.

Для установки КПУ-30 [9] средняя плотность энергии потока составляет 20 J/cm^2 при длительности первого импульса $7 \mu\text{s}$. С учетом теплофизических параметров железа, длина диффузии тепла при такой длительности импульса составит около $20 \mu\text{m}$. С учетом того, что пробег ионов низких энергий в мишени менее $0.5 \mu\text{m}$, в данном случае реализуется первый вариант облучения, когда плавится слой толщиной порядка проективного пробега ионов. Максимальная температура (3) в этом слое при средней плотности энергии составит порядка 10^4 K , т.е. выше температуры плавления материала. Скорость нагрева и охлаждения поверхностного слоя

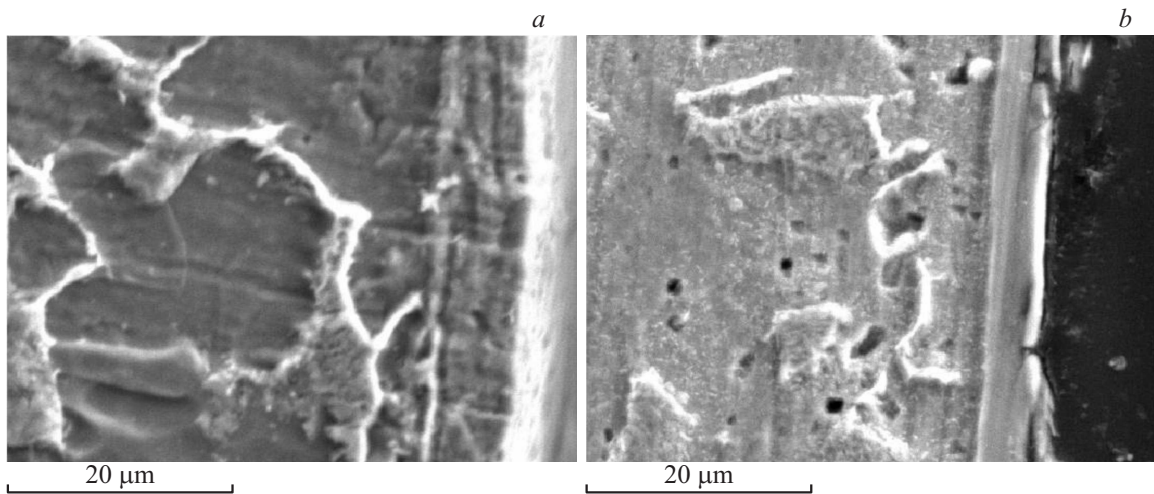


Рис. 1. Микроструктура поперечного шлифа образцов после импульсной плазменной обработки: *a* — одним импульсом, *b* — 10 импульсами.

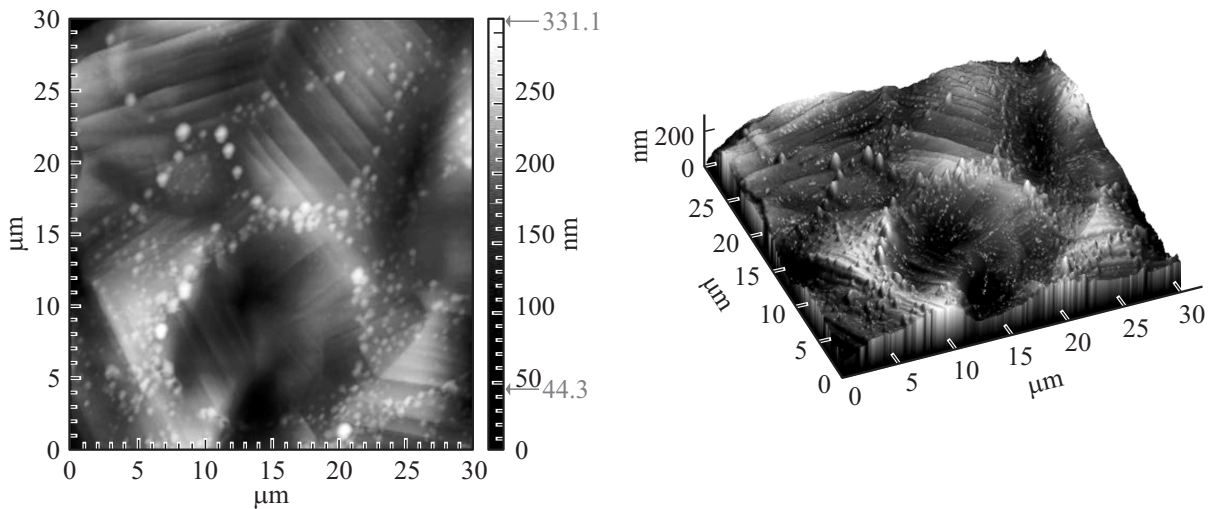


Рис. 2. АСМ-снимок поверхности стали AISI 201 после десятикратной обработки.

при длительности импульса порядка 10^{-5} с составит 10^9 К/с соответственно. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что при воздействии импульсного плазменного потока поверхность железа плавится при плотности энергии $15\text{--}20\text{ Дж/см}^2$ и выше, далее тепловой фронт успевает распространиться на глубину до $20\text{ }\mu\text{м}$.

Сравним расчеты с экспериментальными результатами. На рис. 1 приведены фотографии поперечного среза образцов железного сплава (низкоуглеродистая сталь), обработанных 1 и 10 раз импульсом плазмы на установке КПУ-30 при остаточном давлении воздуха $P = 13.3$ Па, с энергией плазменного потока $Q = 17.4\text{ Дж/см}^2$. Снимки получены с помощью метода растровой электронной микроскопии. Как видно из рисунков, обработка поверхности стали сопровождается образованием на поверхности модифицированного слоя толщиной примерно $20\text{ }\mu\text{м}$. При однократном воздействии (рис. 1, *a*) формируется переходный слой, в котором

заметна столбчатая дендритная структура. Увеличение кратности обработки позволяет уплотнить структуру формируемого слоя менее $10\text{ }\mu\text{м}$ (*b*), при этом структура исчезает (точнее, становится невидимой для РЭМ).

Более детальные картины микроструктуры получены для образцов аустенитных марок сталей AISI 201 и 306, которые были обработаны плазмой с аналогичными параметрами. На рис. 2 показаны двумерная и 3d-структура поверхности стали 201 после воздействия импульсной плазмы. Также как и в предыдущем случае, данные образцы также обрабатывались импульсами плазмы по 1 и 10 раз. Эксперименты показали, что десятикратная обработка приводит к тому, что на поверхности формируются столбчатые кристаллиты микронных размеров, которые перемещаются преимущественно к границам зерен (блоков) при увеличении количества воздействий.

Анализ результатов экспериментов по обработке стали AISI 321 показал, что в отличие от стали марки

Данные PCA десятикратно обработанной стали марок AISI 201 и AISI 321

Состояние образца	n	Фаза		$a, \text{Å}$	$L, \text{Å}$
Данные по AISI 201 (12X15Г9НД)					
Необработанный	0	Однофазная	(Fe, C) аустенит	3.6057 ± 0.0006	–
Обработанный	10	Многофазная	(Fe, C) аустенит	3.5958 ± 0.0006	1900
			(FeN _{0,076}) нитрид железа	3.6263 ± 0.0007	270
Данные по AISI 321 (12X18Н10Т)					
Необработанный	0	Однофазная	(Fe, C) аустенит	0.35824 ± 0.00006	156.0
Обработанный	10	Многофазная	(Fe, C) аустенит	0.35873 ± 0.00006	35.0
			(FeN _{5,6}) нитрид	0.36113 ± 0.0004	16.3

AISI 201, высота столбчатых кристаллов уже при двукратной обработке намного больше чем это характерно для стали AISI 201, но также как и в случае AISI 201 столбчатые кристаллиты преимущественно расположены по границам зерен.

Чтобы определить степень влияния плазменной обработки на физические свойства поверхности материалов, были проведены испытания образцов на микротвердость. На всех образцах, подвергнутых воздействию плазмы, обнаружено увеличение микротвердости. Однако эффект упрочнения проявляется сильно для ферритных сталей, когда достигается увеличение микротвердости до 4 раз. В то же время для аустенитных сталей эффект проявляется гораздо слабее, увеличение твердости составляет 1.2–1.4 раза.

Очевидно, что основные физико-механические свойства модифицированного слоя зависят от характерного размера микроструктуры. Для расчета размера микроструктуры воспользуемся гипотезой маргинальной устойчивости [10,11]. Согласно этой гипотезе, размер микроструктуры d равен минимальной длине волны малого возмущения, соответствующего условию нейтральной устойчивости плоской поверхности раздела фаз. При заданных температурных градиентах GL и GS в расплаве и твердой фазе соответственно соотношение, определяющее параметр d , имеет вид

$$d = \left(\frac{\Gamma/\sigma}{\frac{1}{2}(GL + GS)} \right)^{1/2},$$

где $\sigma = 1/4\pi^2$ — параметр устойчивости, $\Gamma = 9 \cdot 10^{-8} \text{ мК}$ — коэффициент Гиббса–Томсона. Взяв величину температурного градиента равной $1600\text{К}/0.2 \text{ см}$, получим $G = 8 \cdot 10^5 \text{ К/м}$. Тогда для размеров формируемых кристаллитов получим значение $1.7 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Эта величина достаточно мала, но она хорошо совпадает с данными о размерах кристаллитов,

полученных методом рентгеноструктурного анализа (PCA) поверхности исследуемых образцов.

В качестве примера рассмотрим результаты модификации структуры аустенитных сталей марок AISI 201 и AISI 321 после воздействия импульсной плазмы со следующими параметрами: напряжение разряда 20–22 кВ, плотность энергии плазменного потока в пределах $14.2–15.4 \text{ Дж/см}^2$, количество обработок (выстрелов) — 10. Результаты PCA приведены в таблице.

В результате модификации плазменными потоками в сталях обнаружены новые фазы — аустенита, нитрида железа и, возможно, карбида железа. Как видно из анализа размеров кристаллической решетки, имеет место уширение линий, принадлежащих нитриду железа, по сравнению с линиями аустенита. Уширение линий нитрида железа связано с искажением вновь формируемой решетки нитрида. Согласно данным PCA, приведенным в таблице, размер кристаллитов аустенита в стали AISI 321 уменьшается в 4 раза по сравнению с необработанной. Причем после десятикратной обработки размер кристаллитов обеих фаз одинаков. Следовательно, многократная импульсная плазменная обработка наиболее эффективна для измельчения кристаллитов аустенита и, особенно, нитрида железа в исследуемых материалах.

Таким образом, при воздействии импульсной плазмы на ферритный сплав возможно образование модифицированного слоя глубиной порядка $20 \mu\text{м}$. Такой слой формируется в результате диффузии тепла при резком торможении плазмы на поверхности и расплавления поверхности. Необходимая для этого энергия оценивается в $15–20 \text{ Дж/см}^2$. В дополнение к ранее проведенным исследованиям, в данном случае подтверждается, что в аустенитных сталях происходит уменьшение размеров кристаллитов до размеров порядка десятков нанометров и формирование фазы нитрида с наноразмерной кристаллической структурой. Таким образом, основным фактором упрочнения материала является формирование наноразмерной кристаллической структуры в моди-

фицированной области. В случае обычных ферритных сталей это уменьшение размеров феррита, в случае аустенитных — уменьшение размеров кристаллов аустенита. Примечательно то, что для всех типов исследованных сталей конечный результат размеров кристаллитов приблизительно одинаков и составляет 16–20 nm. Полученные экспериментальные данные находятся в согласии с проведенной численной оценкой, что дает основания для проведения более тщательного моделирования процессов взаимодействия ИПП с материалами.

В конце концов, остается открытым вопрос о малом значении микротвердости аустенитных сталей по сравнению с ферритными, несмотря на то что размеры кристаллитов в них примерно одинаковые. Мы предполагаем, что это связано с большим содержанием в аустенитных сталях нитрида железа. По результатам РФА видно, что нитрид очень плохо кристаллизуется, в результате он является практически наноразмерной примесью, что в целом создает развитую дефектную структуру, уменьшающую прочность.

Список литературы

- [1] *Lieberman M.A., Lichtenberg A.G.* Principles of plasma discharges and materials processing. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1994. 450 p.
- [2] *Tomida S., Nakata K.* // Surface and Coatings Technology. 2003. Vol. 174–175. P. 559–563.
- [3] *Piekoszewski J.* // Nukleonika. 2000. Vol. 45. N 3. P. 193–197.
- [4] *Tereshin V.I.* et al. // Rev. Sci. Instrum. 2002. Vol. 73. N 2. P. 1–3.
- [5] *Uglov V.V., Kuleshov A.K., Soldatenko E.A., Koval N.N., Ivanov Yu.F., Teresov A.D.* // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206. N 11–12. P. 2972–2976.
- [6] *Гуреев Д.М., Катулин В.А., Лалетин А.П.* и др. // Физика и химия обработки материалов. 1986. № 5. С. 46–50.
- [7] *Zhukeshov A.M., Gabdullina A.T., Amrenova A.U., Pak S.P.* // Mater. Sci. and Appl. Sci. Res. Publish. 2013. N 4. P. 35–41.
- [8] *Zhukeshov A.M., Amrenova A.U., Gabdullina A.T.* // International J. Mater. Sci. and Appl. 2013. Vol. 3. N 2. P. 115–119.
- [9] *Аброян И.А., Андронов А.Н., Тутов А.И.* Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Выс. школа, 1984. 320 с.
- [10] *Галенко П.К., Харанжевский Е.В., Данилов Д.А.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 48–55.
- [11] *Ibraev B.M.* // J. Engin. Thermophysics. 2000. Vol. 12. N 2. P. 183–190.