

PACS: 82.45.Hk, 52.77.-j, 81.65.-b, 68.35.bd

Л.И. Федоренкова

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Днепропетровский национальный университет
ул. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49050, Украина

Статья поступила в редакцию 17 июня 2013 года

Изучено температурное воздействие электролитной плазмы, образующейся вокруг катода в процессе электролиза, на структуру и свойства поверхностного слоя алюминия и сплавов на основе железа. Показано, что при обработке в электролитной плазме на поверхности исследуемых металлов образовался слой с измененной структурой, в состав которого входят бориды металлов наноразмерных величин, глубина и микротвердость которого зависят от режима обработки и состава обрабатываемого металла. Для оценки зоны термического влияния на поверхность алюминия проведены расчеты по распределению температуры согласно модели распространения тепла от сосредоточенного источника и модели термоэрозии электродов с учетом динамики эрозионной лунки и плазменного канала. Расчетные данные по радиусу действия локальной температуры согласуются с данными металлографического анализа по глубине упрочненного поверхностного слоя с измененной структурой и составляют величину порядка 120 мкм.

Ключевые слова: электролитная плазма, локальная температура, структура поверхности, зона термического влияния, наноразмерная величина, бориды

Вивчено температурну дію електролітної плазми, що утворюється навколо катода в процесі електролізу, на структуру й властивості шару алюмінію та сплавів на основі заліза. Показано, що при обробці в електролітній плазмі на поверхні досліджуваних металів утворюється шар зі зміненою структурою, до складу якого входять бориди металів нанорозмірних величин, глибина та микротвердість якого залежать від режиму обробки та складу оброблювального металу. Для оцінки зони термічного впливу на поверхню алюмінію проводили розрахунки за розподілом температури згідно з моделями розповсюдження тепла від зосередженого джерела та термоерозії електродів з урахуванням динаміки ерозійної лунки та плазмового каналу. Отримані дані за радіусом дії локальної температури узгоджуються з даними металографічного аналізу по глибині зміцненого поверхневого шару зі зміненою структурою та складають величину порядку 120 мкм.

Ключові слова: електролітна плазма, локальна температура, структура поверхні, зона термічного впливу, нанорозмірна величина, бориди

Повышение эксплуатационных характеристик изделий можно обеспечить созданием защитного слоя на их поверхности. Среди известных методов создания защитного покрытия существует способ насыщения в водном растворе электролита с помощью электролитного нагрева [1], который является одним из эффективных путей повышения механических и эксплуатационных характеристик поверхности, позволяющих упрочнять поверхность металлов без потери пластичности, а также создавать покрытия на металлах, склонных к окислению.

В процессе насыщения металлов в водном растворе электролита с электролитным нагревом [1–3] вокруг катода под действием электрических разрядов образуется прикатодный слой, в котором можно выделить зоны, характеризующиеся различной температурой и степенью ионизации:

1) зона разряда – высокая степень ионизации для данного процесса, $T \approx 10^4$ К, здесь в основном осуществляется имплантация ионов в металл;

2) зона, прилегающая к разряду, – более низкие температуры ($T \approx 10^3$ К) и степень ионизации, здесь идут химические процессы с образованием соединений из компонентов электролита;

3) зона, достаточно удаленная от разряда, – в основном остаточные температуры ($T = 453$ – 673 К).

В зоне действия разрядов создаются условия для больших скоростей нагрева и охлаждения поверхности катода. Изменение структуры поверхностного слоя катода под влиянием термического воздействия разряда представляет интерес в связи с получением новых свойств поверхности обработанного металла.

В данной работе изучали влияние температурного воздействия электролитной плазмы, образующейся вокруг катода в процессе электролиза, на структуру и свойства поверхности некоторых металлов и сплавов.

Исследования проводили на технически чистом алюминии и сплавах на основе железа, обработанных в водном растворе электролита, содержащем бор, в режиме электролиза: при напряжении 50–100 В, плотности тока 0.3–1.2 А/см² в течение 15–40 мин.

Микроструктуру образцов из алюминия выявляли травлением в 0.5%-ном растворе HF, образцов из сплавов на основе железа – травлением в 0.2%-ном спиртовом растворе HNO₃, затем исследовали на микроскопе «Neophot-21» и микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Идентификацию фазовых составляющих проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-2 в железном и медном излучениях. Структуру и состав поверхностного слоя образцов изучали методом микрорентгеноспектрального и спектрального [4] анализов. Результаты исследований представлены на рис. 1–4 и в таблице.

В результате металлографического анализа на поверхности исследуемого металла наблюдали белый нетравящийся слой (рис. 1), не имеющий выраженных структурных отличий, толщиной от 50 до 120 мкм и микротвердостью, превышающей микротвердость матрицы в 2–4 раза (таблица).

Таблица

Результаты металлографического и рентгеноструктурного анализов образцов после обработки в электролитной плазме

Металл	Глубина слоя, μm	Микротвердость слоя H_{μ}^{50} , GPa	Фазовый состав слоя
Сталь 40	50–90	7.9	Fe_4B_2 , Fe_3B , Fe_2B , $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$
Армко-железо	50–110	6.8	Fe_4B_2 , Fe_2B , $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$
Алюминий	60–120	9.46	$\alpha\text{-AlB}_{12}$, $\alpha\text{-AlB}_{10}$, $\beta\text{-AlB}_{12}$, $\gamma\text{-AlB}_{12}$, $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_4$, Al_4H_2 , $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$

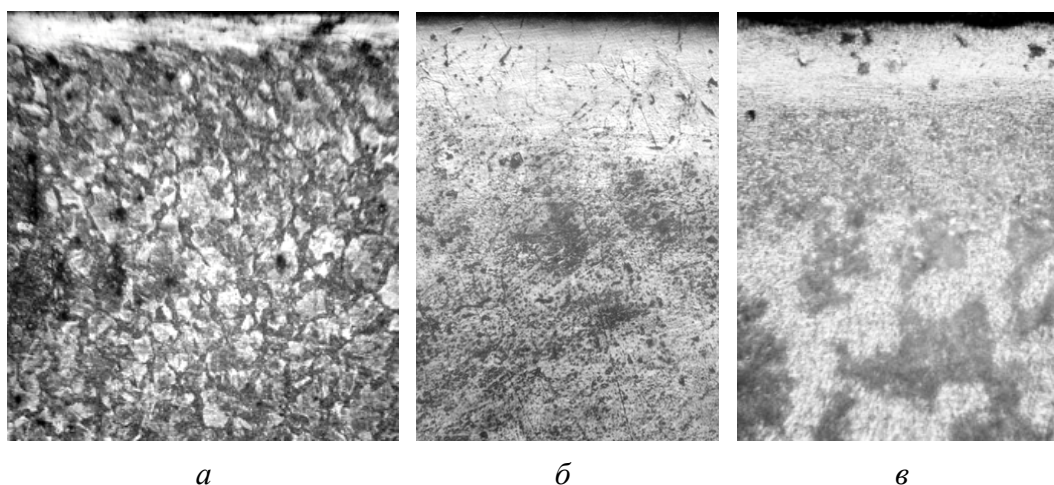


Рис. 1. Микроструктура поверхности стали 40, $\times 500$ (а), армко-железа, $\times 200$ (б) и алюминия, $\times 500$ (в) после обработки в водном растворе электролита с электролитным нагревом

Распределение микротвердости по глубине слоя в зависимости от состава металла представлено на рис. 2. Чем выше температура плавления металла, тем меньше твердость слоя, полученного при одинаковых условиях обработки.

Режим обработки также влияет на микротвердость металла. Особенно это заметно при изменении плотности тока. На рис. 3 показано распределение микротвердости для технически чистого алюминия, обработанного в электролитной плазме при различных плотностях тока, но одинаковых напряжениях 50 V. Кривая распределения, отражающая меньшую микротвердость, принадлежит алюминию, обработанному при более низкой плотности тока.

Состав полученного слоя на поверхности металлов после обработки в электролитной плазме характеризуется многофазовостью (таблица), причем на алюминии образуются высокобористые соединения разной модификации.

По данным микрорентгеноспектрального анализа алюминиевых образцов (рис. 4), высокая концентрация бора сохраняется на расстоянии до 50–80 μm от поверхности образца. Результаты послыонного рентгеноструктурного анализа показали, что на расстоянии 100–120 μm фиксируется высокобористое соединение AlB_{10} . Согласно данным микрорентгеноструктурного анализа

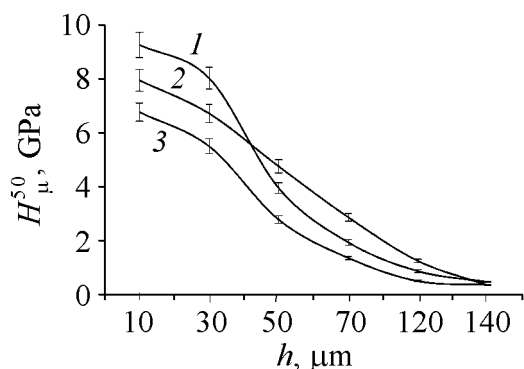


Рис. 2. Распределение микротвердости по глубине слоя после обработки алюминия (1), стали 40 (2) и армко-железа (3) в электролитной плазме

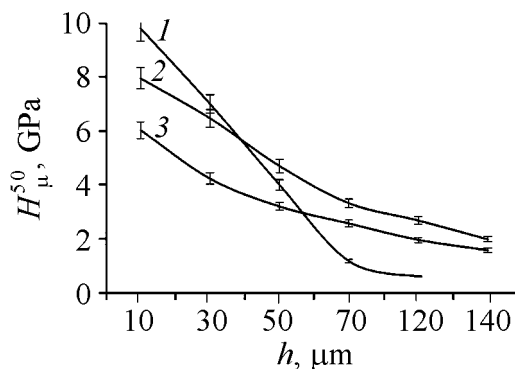


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине слоя для алюминия, обработанного в электролитной плазме при напряжении 50–55 V и плотностях тока, A/cm^2 : 1 – 2.4, 2 – 1.6, 3 – 0.8

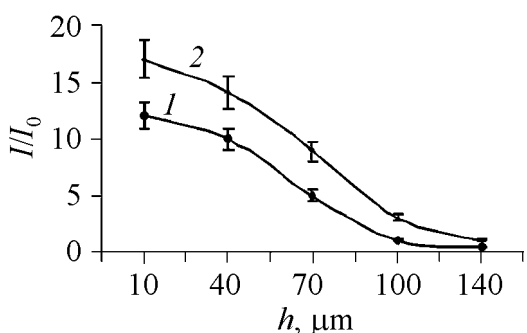


Рис. 4. Распределение бора по глубине образца для алюминия, обработанного в течение 9 min при различных режимах: 1 – напряжение 40 V, плотность тока $0.9 A/cm^2$; 2 – напряжение 60 V, плотность тока $1.2 A/cm^2$

более высокая концентрация диффундирующих веществ находится на границах зерен. Под действием высоких локальных температур здесь в основном и образуются боридные фазы наноразмерных ($\sim 6\text{--}16$ nm [5]) величин. Следовательно, поверхностный слой с измененной структурой состоит из мелкокристаллических фаз боридов алюминия, образующих нанокристаллическую структуру на глубину до $120 \mu m$ от поверхности. Такая структура является уникальной, поскольку органично вписывается в общую структуру алюминия, не нарушая его целостность, способствует упрочнению поверхности, высокой усвояемости бора и измельчению зерна.

Что касается состава поверхностного слоя с измененной структурой, образованного на поверхности армко-железа и стали 40, то здесь при одинаковых с алюминием условиях насыщения образуются в основном низкбористые соединения, которые по результатам послойного рентгеноструктурного анализа перестают фиксироваться уже на глубине $50 \mu m$. Кроме того, присутствие легирующих элементов в сплаве, как это видно из рис. 2 и таблицы, способствует увеличению микротвердости слоя, образующегося на стали 40. Результаты спектрального анализа показали присутствие бора для стали 40 на глубине до $90 \mu m$, а для армко-железа – до $110 \mu m$. Для алюминия это расстояние увеличивается до $200 \mu m$.

На примере алюминия (рис. 4) показано, как распределение бора по глубине металла зависит от режима обработки. При больших плотностях тока и напряжения бор диффундирует на большее расстояние, образуя соединения, влияющие на структуру и свойства поверхности обрабатываемых металлов. Поскольку диффузионные процессы зависят от температуры, зона термического влияния определяет глубину распределения бора и залегания боридных фаз.

Для того чтобы оценить зону термического влияния на поверхность металла в условиях электролитного нагрева, проводили расчеты по распределению температуры согласно следующим моделям:

1. *Нестационарный процесс распространения тепла от сосредоточенного источника.* Математически это сводится к нестационарной тепловой задаче с сосредоточенным (локальным) мгновенным источником тепла [6]. Для случая мгновенного точечного источника процесс распространения тепла описывается уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T, \quad (1)$$

где T – температура, К; $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ – коэффициент температуропроводности (λ – коэффициент теплопроводности, c – теплоемкость, ρ – плотность).

При решении данной задачи принимаются следующие допущения:

1) λ и ρ не зависят от температуры, хотя в действительности ρ , λ , c , a зависят от температуры (эта зависимость не является сложной) и при расчетах в диапазоне температур до 1773–2772 К можно пользоваться усредненными данными для этих величин;

2) металл можно считать изотропным в области распространения тепла порядка миллиметра;

3) потери тепла на граничной плоскости малы. При этом потери тепла за счет конвекции и излучения (излучатель – канал разряда) по сравнению с 0.2 cal, выделившимися в одном единичном импульсе, можно не учитывать из-за их малости ($Q_{\text{rad}} = 3.9 \cdot 10^{-4}$ cal и $Q_{\text{conv}} = 5.1 \cdot 10^{-4}$ cal) [7].

Таким образом, сделанное упрощение позволяет использовать известное решение уравнения (1) для мгновенных источников, которое имеет вид

$$T(R, t) = \frac{Q}{\rho c (4\pi a t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{R^2}{4at}\right), \quad (2)$$

где $R^2 = x^2 + y^2 + z^2$ – радиус-вектор точки тела; Q – количество тепла, аккумулированное в источнике; t – время, s . Для алюминия $\lambda = 209$ W/(m·K), $a = 8.42 \cdot 10^{-5}$ W/(m·s)

Расчетные данные для нестационарного процесса распространения тепла в металле (алюминии) от сосредоточенного источника представлены в виде графика (рис. 5). Как видим, радиус действия локальной температуры при длительности импульса $2 \cdot 10^{-4}$ s лежит в пределах 1.2 μm , а при большем

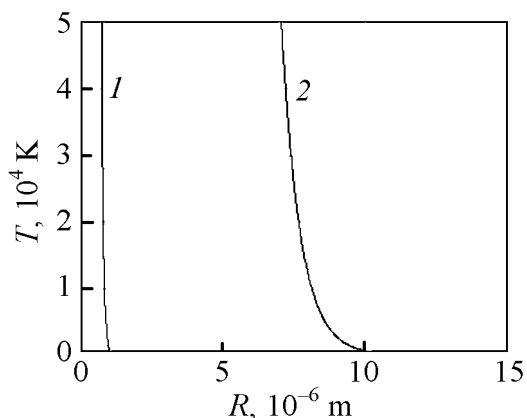


Рис. 5. Распространение тепла от сосредоточенного источника при различной длительности импульса t , с: 1 – $2 \cdot 10^{-4}$, 2 – $2 \cdot 10^{-3}$

временном интервале ($2 \cdot 10^{-3}$ s) возрастает до 10 μm . В пределах радиуса действия локальной температуры образуются микрообъемы измененной структуры, пронизывающие слой металла подобно трекам высокоэнергетичных частиц. Заполнение треков ионами легирующих частиц (бором, водородом) армирует поверхностный слой металла, изменяя его свойства. В неравновесных условиях насыщения расположение треков хаотично, и легирующие элементы распределены неравномерно по объему поверхностного слоя. В зоне действия разрядов высокие ($\sim 10^4$ K) локальные температуры совместно с атомами и молекулами, бомбардирующими поверхность металла, обеспечивают деформационное воздействие, изменяющее структуру металла за счет перераспределения дислокаций и фазовых превращений. Следствием этого могут быть радикальные структурные и фазовые превращения, такие как аморфизация или формирование метастабильных сплавов.

2. *Термоэрозия электродов [8] для квазистационарных процессов.* Позволяет найти температурное поле в металле с учетом динамики эрозийной лунки и плазменного канала.

Температура контактируемого с плазмой металла составляет

$$T = T/\beta. \quad (3)$$

Здесь $\beta = 1 + \sqrt{\frac{\lambda_2 \rho_2 c_2}{\lambda_1 \rho_1 c_1}}$, где λ_1, ρ_1, c_1 и λ_2, ρ_2, c_2 – теплопроводность, плотность, удельная теплоемкость соответственно металла и плазмы.

Для оценки толщины прогретого слоя перейдем к одномерной задаче распространения теплоты при постоянной температуре поверхности. Известное решение данной задачи имеет вид

$$T(z, \tau) = T_m \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp^{-\xi^2} d\xi \right], \quad (4)$$

где $z = \frac{x}{2\sqrt{at}}$ (a – температуропроводность металла).

Расчетные данные для квазистационарного процесса распространения тепла в металле (алюминии) представлены в виде графика (рис. 6).

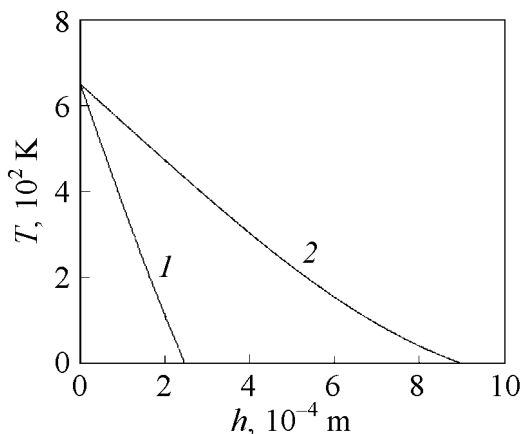


Рис. 6. Глубина термического воздействия плазмы разряда при различной длительности импульса t , с: 1 – $2 \cdot 10^{-4}$, 2 – $2 \cdot 10^{-3}$

Полагая, что T_m – температура фазовой модификации алюминия [9], из (4) получаем оценку толщины прогретого слоя $x \approx \sqrt{at}$, что при длительности импульса $t = 2 \cdot 10^{-4}$ с дает для алюминия величину порядка 120 μm и вполне согласуется с экспериментальными данными. На этой глубине по результатам металлографического и микрорентгеноспектрального анализов структура поверхности алюминия изменяется вследствие диффузии бора и образования боридов алюминия разной модификации.

Следует заметить, что использование моделей распространения тепла для нестационарных и квазистационарных источников позволит в дальнейшем прогнозировать формирование поверхностного слоя с измененной структурой в неравновесных условиях электролитной плазмы.

Выводы

1. При обработке в электролитной плазме на поверхности исследуемых металлов образовался слой с измененной структурой (глубиной от 50 до 120 μm , микротвердостью, превышающей микротвердость матрицы в 2–4 раза), в состав которого входят бориды металлов наноразмерных величин, формирующиеся в условиях действия высоких локальных температур. Глубина и микромеханические характеристики слоя, распределение бора в нем зависят от режима электролиза и состава обрабатываемого металла.

2. Результаты расчетов распространения тепла для нестационарных и квазистационарных процессов согласно рассмотренным моделям распространения тепла показали, что радиус действия локальной температуры вполне согласуется с полученными данными по глубине слоя с измененной структурой для алюминия.

3. Использование моделей распространения тепла для нестационарных и квазистационарных процессов позволит в дальнейшем прогнозировать формирование диффузионной зоны на разных металлах в неравновесных условиях электролитной плазмы.

1. *И.З. Ясногородский*, в сб.: Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов, Машиностроение, Москва (1971).
2. *Л.И. Федоренкова, И.М. Спиридонова*, Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка № 5, 34 (1999).
3. *Физика и техника низкотемпературной плазмы*, А.М. Древесин (ред.), Атомиздат, Москва (1980).
4. *С.В. Твердохлебова, И.М. Спиридонова, А.М. Бондаренко*, Заводская лаборатория № 11, 46 (1990).
5. *Л.И. Федоренкова*, Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка № 2, 86 (2012).
6. *Х.С. Карлероу*, Теория теплопроводности, Гостехиздат, Москва (1947).
7. *Н.Н. Рыкалин*, Тепловые основы сварки, Изд.-во АН СССР, Москва (1947).
8. *Н.М. Бескаравайный, В.В. Тульский*, Энергетическое оборудование высоковольтных импульсных установок, Наукова думка, Киев (1985).
9. *Металловедение алюминия и его сплавов*. Справочник, И.Н. Фридляндер (ред.), Металлургия, Москва (1983).

L.I. Fedorenkova

THERMAL ACTION OF ELECTROLYTIC PLASMA ON THE STRUCTURE OF METAL SURFACE

During metals saturation in an aqueous electrolytic solution with electrolytic heating, the cathode layer is formed under the action of electric discharges around the cathode. The cathode layer is composed of zones with varying temperature and degree of ionization. The conditions of high-velocity heating of the cathode surface are produced in discharge coverage, affecting the cathode structure.

In this work, the structural changes in the surface layer of the metal were investigated as thermal effects of the electrolyte plasma produced around the cathode during electrolysis.

It is shown that the treatment in the electrolytic plasma results in metal hardening without loss of plasticity with formation of an unique surface layer structure due to the specific temperature effects in the electrolytic plasma.

The surface layer with modified structure with the depths ranging from 50 to 120 μm , microhardness exceeding the matrix by 2–4 times was produced on the metal surface as a result of treatment in the electrolytic plasma, being composed of nanoscale metal borides formed under high local temperature. The layer depth, the boron distribution, micromechanical characteristics of the layer depend on the electrolysis conditions and the composition of the treated metal.

The calculation of heat distribution for non-stationary and quasi-stationary processes in aluminum according to the considered models of heat propagation showed that the range of the local temperature is consistent to the data about the layer depth with the modified structure.

Application of the models of heat conduction for non-stationary and quasi-stationary processes allows forecasting the formation of the diffusion zone in different metals in nonequilibrium conditions of the electrolytic plasma.

Keywords: electrolytic plasma, local temperature, surface structure, heat affected zone, nanoscale, borides

Fig. 1. Microstructure of surface of steel 40, $\times 500$ (*a*), armco iron, $\times 200$ (*b*), aluminum, $\times 100$ (*c*) after treatment in aqueous solution of electrolyte with electrolytic heating

Fig. 2. Depth distribution of the microhardness after treatment in electrolytic plasma: 1 – aluminum, 2 – steel 40, 3 – armco iron

Fig. 3. Depth distribution of the microhardness of the aluminum specimens treated by voltage 50–55 V and current density, A/cm²: 1 – 2.4, 2 – 1.6, 3 – 0.8

Fig. 4. Depth distribution of boron in the aluminum specimens treated for 9 min by: 1 – voltage 40 V, current density 0.9 A/cm²; 2 – voltage 60 V, current density 1.2 A/cm²

Fig. 5. Heat propagation from a point source at varied impulse duration t , s: 1 – $2 \cdot 10^{-4}$, 2 – $2 \cdot 10^{-3}$

Fig. 6. Depth of thermal action in the discharge plasma at varied impulse duration t , s: 1 – $2 \cdot 10^{-4}$, 2 – $2 \cdot 10^{-3}$