

Л. И. Федоренкова

*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара***ОСОБЕННОСТИ ДИФУЗИОННОГО СЛОЯ, СФОРМИРОВАННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО РАЗРЯДА**

Досліджували особливості дифузійного шару, сформованого під дією електролітного розряду, на кольорових та чорних металах і сплавах. Показано, що в результаті обробки виникає дифузійний шар у вигляді білої зони товщиною від 50 до 100 мкм, твердість якої перевищує твердість основного металу в 2–6 разів залежно від складу сплаву та режиму обробки. Методами рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізів отримано розподіл бору, натрію й кисню по глибині дифузійного шару, а також визначено розмір боридів порядку 5–16 нм, які утворюються, насамперед, у місцях локальної дії розряду, на границях зерен, дислокаціях, мікроредфектах. Показано, що радіус поширення тепла при тривалості імпульсу розряду $2 \cdot 10^{-4}$ с, обчислений з використанням моделі нестационарного процесу поширення тепла в металі від зосередженого джерела, лежить у межах 1,2 мкм. Ця відстань, у межах якої може спостерігатися ефект атомного перемішування впроваджених атомів з атомами оброблюваного металу, що приводить до структурних перетворень, таких як аморфізація або формування метастабільних сплавів. Крім того, за допомогою комп'ютерного моделювання представлена шаро-стрижнева модель молекули AlB_{12} , як один з можливих варіантів формування високобористих сполук.

Ключові слова: дифузійний шар, електролітна плазма, концентроване джерело, високобористі сполуки, нановключення, аморфізація шару.

Исследовали особенности диффузионного слоя, сформированного под действием электролитного разряда, на цветных и черных металлах и сплавах. Показано, что в результате обработки возникает диффузионный слой в виде белой зоны толщиной от 50 до 100 мкм, твердость которой превышает твердость основного металла в 2–6 раз в зависимости от состава сплава и режима обработки. Методами рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов получено распределение бора, натрия и кислорода по глубине диффузионного слоя и определен размер боридов порядка 5–16 нм, образующиеся, прежде всего, в местах локального действия разряда, на границах зерен, дислокациях, микродефектах. Показано, что радиус распространения тепла при продолжительности импульса разряда $2 \cdot 10^{-4}$ с, вычисленный с использованием модели нестационарного процесса распространения тепла в металле от сосредоточенного источника, лежит в пределах 1,2 мкм. Это расстояние, на котором может наблюдаться эффект атомного перемешивания внедренных атомов с атомами обрабатываемого металла, что приводит к структурным преобразованиям, таким как аморфизация или формирование метастабильных сплавов. Кроме того, с помощью компьютерного моделирования представлена шаро-стержневая модель молекулы AlB_{12} , как один из возможных вариантов формирования высокопористых соединений.

Ключевые слова: диффузионный слой, электролитная плазма, концентрированный источник, высокобористые соединения, нановключения, аморфизация слоя.

The features of diffusive layer formed in the electrolyte discharge conditions. Researches carried out on non-ferrous and ferrous metals. It is shown as a result of treatment there is a diffusive layer in the form of a white zone in thickness from 50 to 100 microns with hardness more in 2-6 times then untreated metals. Boron distribution on depth depending on a process conditions was received by methods of X-ray diffraction and micro X-ray spectroscopic analyses and also it is determined the boride phases with size about a 5-16 nm, being formed, first of all, in places of local action of the discharge, on grain boundaries, dislocations, microdefects. It is shown the heat extent radius during discharge pulse $2 \cdot 10^{-4}$ s, calculated with use of non-stationary heat distribution model in metal from the concentrated source, stretch to 1,2 microns. The atomic intermixing effect of the interstitial atoms with atoms of treatment metal on this distance can be observed and lead to structural transformations, such as amorphization or metastable alloys formation. In addition, by means of computer modelling the ball-rod model of AlB_{12} molecule is presented as one of possible variants of high-boron compounds forming.

Key words: diffusive layer, electrolyte plasma, concentrated source, high-boron compounds, nano impurity, layer amorphization.

Введение

В процессе насыщения металлов в водном растворе электролита с электролитным нагревом вокруг катода в зоне действия разрядов создаются условия для получения тепловых потоков с различной частотой импульсов различной интенсивности, а, следовательно, получения различных скоростей нагрева и охлаждения.

Структура металла (катода) при воздействии таких условий имеет свои особенности, а именно, диффузионный слой для всех металлов, подвергнувшихся обработке, представляет собой бесструктурную белую зону либо размытую структуру светлого оттенка (рис. 1) повышенной твердости до 1000 кг/мм^2 . Подобные слои возникают и в результате лазерного, электронно-лучевого, электроискрового воздействия, при трении [1–3; 6]. При воздействии электролитной плазмой [4] на поверхности обработанного образца не наблюдается следов эрозионного разрушения и склонности к хрупкому разрушению, как при более жестком воздействии. Кроме того, более мягкое воздействие электролитного разряда позволяет упрочнять без потери пластичности поверхности металлов с низкой температурой плавления (алюминия) и формировать слои с уникальной структурой.

В данной работе исследовали особенности диффузионного слоя, сформированного в зоне действия разряда, возникающего в водном растворе борсодержащего электролита при электролизе.

Методика эксперимента

Исследования проводили на цветных и черных металлах и сплавах, обработанных в следующем режиме: при напряжении 55–100 В, плотности тока $0,3\text{--}1,2 \text{ А/см}^2$, времени электролиза – 10–40 минут. Микроструктуру образцов из алюминия выявляли травлением в 0,5%-ном растворе HF, армко-Fe и сталей – травлением в 0,2%-ном спиртовом растворе HNO_3 , 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. Исследование структуры и состава диффузионной зоны образцов проводили методом микрорентгеноспектрального анализа в Tokyo Voeiki CIS Ltd на электронном сканирующем микроскопе «JSM-6490LV» и спектральным методом [5].

Результаты и их обсуждение

В результате обработки на поверхности металлов получен диффузионный слой в виде белой зоны толщиной от 50 до 100 мкм в зависимости от режима обработки (рис. 1), твердость которого превышает твердость основного металла в 2–6 раз (рис. 2).

Структура белой зоны во многом определяется режимом электролиза и составом обрабатываемого металла. Так, на рис. 1, показаны диффузионные слои, полученные на металлах и сплавах в результате обработки в электролитной плазме, содержащей бор. Результаты микродюраметрического и рентгеноструктурного анализов, показали, что состав и микротвердость полученных слоев зависят от режима электролиза и состава обрабатываемого сплава. Диффузионный слой на поверхности нержавеющей стали (рис. 1, в) получен в результате длительной обработки (порядка 700 мин.) и состоит из сплошного хрупкого слоя боридов железа, растущего не в виде игл (как это происходит при обычной химикотермической обработке), а в виде отдельных включений, которые при достижении определенного размера перекрывают друг друга, образуя сплошной слой

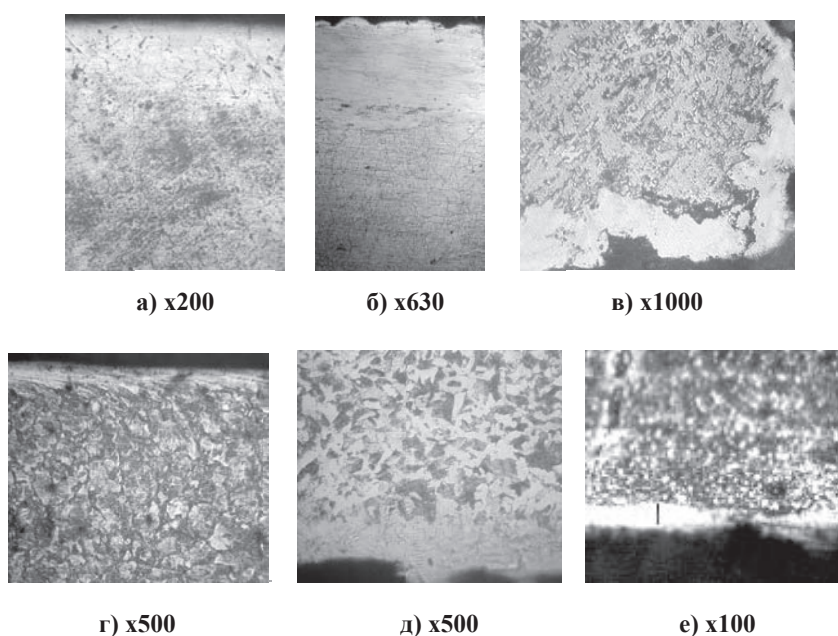


Рис. 1. Микроструктура: а) армко-железа, б) меди, в) нержавеющей стали, г) стали 20, д) стали 40, е) алюминия после обработки в электролитной плазме

высокой твердости 2128–1788 кгс/мм² и хрупкости. У стальных сплавов (рис. 1, г, д), обработанных в режиме с меньшим временем электролиза (порядка 20 мин.) диффузионный слой представляет собой бесструктурную зону с образованием боридов железа преимущественно в местах микродефектов и по границах зерен. Микротвердость диффузионного слоя (рис. 2) изменяется по глубине слоя в 120 мкм от 827 кг/мм² до 320 кгс/мм².

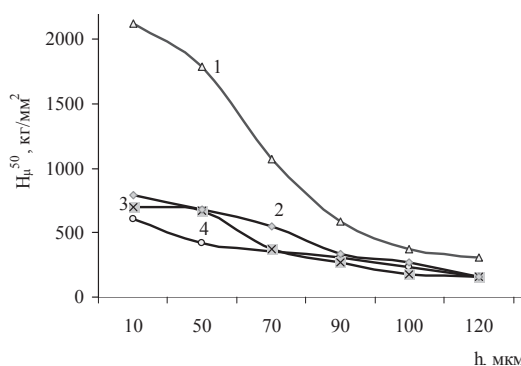


Рис. 2. Изменение микротвердости по глубине диффузионного слоя, полученное в результате обработки в электролитной плазме: 1 – нержавеющей стали, 2 – стали 40, 3 – стали 20, 4 – армко-железа

В диффузионном слое образца из армко-железа (рис. 1, а) после обработки в электролитной плазме согласно р/а образовались практически все известные бориды железа, а именно Fe_4B_2 , Fe_2B , FeB , FeB_{49} . Одновременное присутствие высокобористых и низкобористых соединений говорит о неравномерном распределении диффундирующего элемента (бора) в слое. Такое распределение может быть обусловлено наличием дефектов в структуре армко-железа, которые способны накапливать бор до концентраций, при которых возможно образование высокобористых соединений железа с бором.

Диффузионный слой на меди представлен соединениями, указанными в табл. 1. Однако микротвердость бесструктурного слоя, полученного на меди только в 2 раза больше матрицы. Рентгенограмма, обработанной в электролитном разряде меди, имеет дифракционные максимумы, сдвинутые в сторону больших углов рассеивания, и при этом наблюдается расширение дифракционных максимумов, что говорит о наличии аморфной составляющей в диффузионном слое (рис. 3).



Рис. 3. Рентгенограмма меди после обработки в электролитной плазме

По уширению линий на рентгенограмме (рис. 3) рассчитали размер кристаллитов, образованных в диффузионной зоне. Расчет проводили по формуле

$$L_{hkl} = \frac{0,94\lambda}{\beta_{0,5} \cos \theta_0} R,$$

где λ – длина волны излучения (для медного излучения $\lambda=1,5404$ Å); θ – угол отражения волны излучения от образца, рад.; $\beta_{0,5}$ – ширина линии на рентгенограмме, измеренная на высоте 0,5 от максимума, м; R – расстояние от образца до пленки, м. Они имеют размер порядка 5–16 нм.

После обработки некоторых металлов в электролитной плазме в диффузионном слое с помощью спектрального, рентгеноструктурного анализов выявлено присутствие фаз, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Результаты металлографического и рентгеноструктурного анализов

Металл	Глубина диффузионного слоя, мкм	Результаты рентгеноструктурного анализа
титан	60–80	Ti_2B_5 , TiB_2 , TiB , Ti_2B
алюминий	65–90	$\alpha-AlB_{12}$, $\alpha-AlB_{10}$, $\beta-AlB_{12}$, C_4AlB_{24} , $\gamma-AlB_{12}$, $Al_8B_4C_4$, Al_4H_2 , AlH_3 , $Al(BH_4)_3$.
медь	50–100	CuB_{24} , $Cu_2B_{10}H_{10}$, $Cu_{2,34}B_{105}$
Armco-Fe	50–95	Fe_3BO_6 , FeB_4O_7 , Fe_2O_3 (α , β , δ), Fe_2B , FeB , FeB_{49} , $NaFeO_2$

Среди представленных фаз есть структурные аналоги модификаций бора, которые присутствуют в поверхностном слое обработанных металлов в виде нановключений, твердость которых значительно превышает твердость основного металла.

Расчетные данные для нестационарного процесса распространения тепла в металле от сосредоточенного источника, представленные в виде графика (рис. 4) показывают, что радиус распространения тепла при продолжительности импульса разряда $2 \cdot 10^{-4}$ с лежит в пределах 1,2 мкм. Это расстояние, на котором может наблюдаться эффект атомного перемешивания [7] внедренных атомов с атомами обрабатываемого металла.

Следствием этого могут быть радикальные структурные и фазовые преобразования, такие как аморфизация или формирование метастабильных сплавов.

Образование твердых фаз происходит при определенных условиях температурных и концентрационных факторов, и обусловлено диффузией элементов, составляющих прикатодную зону. К основным диффузантам относятся водород, бор, натрий.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа, представленные на рис. 5, показали, что распределение бора, натрия и кислорода по глубине диффузионно-

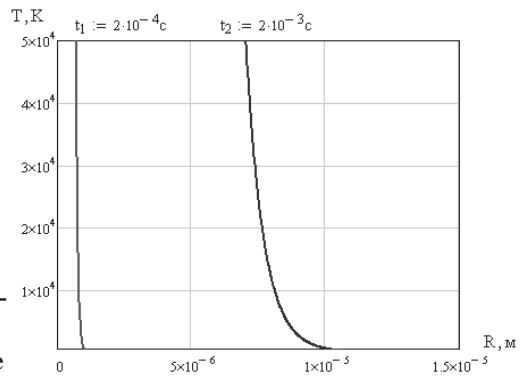


Рис. 4. Распространение тепла от сосредоточенного источника при разной продолжительности импульса разряда в электролите

го слоя зависит от режима обработки. При большей плотности тока и напряжении (рис. 5) концентрация бора выше, а кислород распределен на большее расстояние, чем при меньших параметрах режима. Кроме того, при меньших плотностях тока натрий практически не диффундирует в металл. Распределение бора в более «жестком» режиме (большая плотность тока и напряжение) на расстоянии до 15–20 мкм имеет большую концентрацию с резким убыванием по глубине. В то время как меньшая плотность тока обеспечивает диффузию бора на большее расстояние. Анализ результатов по распределению элементов позволяет выбрать наиболее оптимальный режим, при котором бор диффундирует на большое расстояние с максимально возможной для этих условий концентрацией. В данном случае это режим при плотности тока 0,9 А/см² и напряжении 40 В.

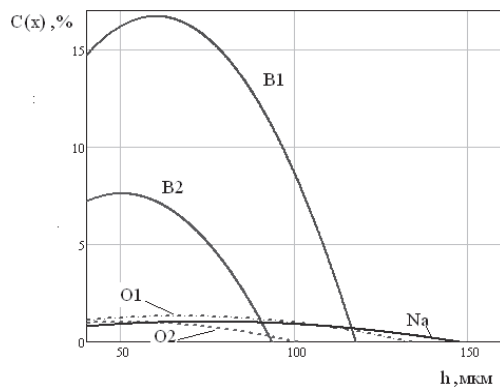


Рис. 5. Распределение бора, кислорода, натрия по глубине образца в зависимости от режима электролиза: B1, O1, Na при напряжении – 60 В, плотности тока – 0,5-1,4 А/см², длительности обработки – 12 мин.; B2, O2 при напряжении - 55 В, плотности тока – 0,3-0,5 А/см², длительности обработки – 12 мин

Представленные результаты показывают, что основную роль при диффузионных процессах в условиях электролитной плазмы играет плотность тока. Так с увеличением плотности тока растет глубина диффузионного слоя и концентрация диффундирующих элементов по глубине. При этом в процесс диффузии включаются элементы (в данном случае натрий), величина которых не позволяла при меньших плотностях тока диффундировать в металл. Самой малой атомной величиной среди присутствующих в насыщающей среде элементов, помимо водорода, обладает бор. Он при определенной энергии, зависящей от режима разряда, в состоянии образовывать с атомами кристаллической решетки металла бориды различной модификации (табл.1), образующие наноразмерные включения (в случае меди от 5 нм и более). Глубина залегания этих нановключений определяется энергией диффундирующего элемента и особенностями структуры матрицы металла.

Кристаллографическая решетка бора и боридов строится на основе икосаэдров B₁₂ [8; 9]. Два валентных электрона бора идут на образование

внутриикосаэдрической связи. Третий валентный электрон обуславливает крепкие ковалентные связи в кристалле. В более сложных соединениях структурными единицами являются конгломераты из икосаэдров $B_{12}(B6)_{12}$, $B_{12}(B_{12})_{12}$. Число атомов в элементарной ячейке N изменяется в ряду бора и боридов от 12 до 1600. С ростом N появляются группы атомов с разными координационными числами. Кроме того, надо отметить рыхлость структуры бора и боридов, то есть большое количество кристаллографических пустот. Так, например, для β -В пространственного заполнения $\sim 36\%$ [9]. Наиболее простое по кристаллографическому строению вещество в ряду боридов α -ромбоэдрический бор ($N = 12$) – по физическим свойствам ближе к кристаллу. Однако с ростом N некоторые свойства боридов становятся похожими на свойства аморфных полупроводников. Это хорошо видно на примере спектров ИК-поглощения [8]. Один из вариантов молекулярной формы AlB_{12} , полученной с помощью компьютерного моделирования представлен на рис. 6.

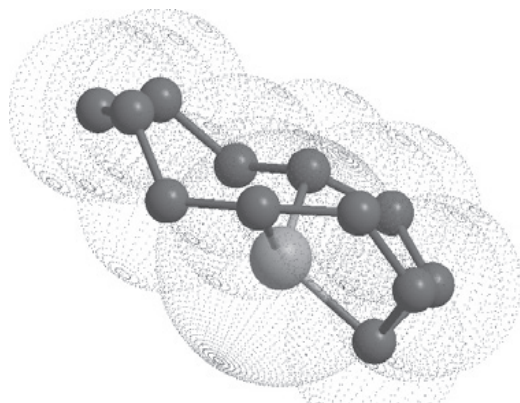


Рис. 6. Шаро-стержневая модель молекулы AlB_{12}

Однако данная модель имеет мало общего с реальной формой молекулы в слое. Кроме того, в диффузионном слое образуются более сложные конструкции, по крайней мере, из трех элементов и их модификациями. Для данного способа получения боридов характерным является то, что в результате насыщения формируются сразу несколько модификаций боридов. Высокобористые соединения, такие как AlB_{12} , AlB_{10} , Ti_2B_5 , FeB , Cu_2B_5 образуются при достаточно высокой концентрации бора согласно распределению бора по глубине образца на расстоянии 20–40 мкм от поверхности. По мере убывания концентрации бора по глубине образца происходит преимущественно образование низкобористых соединений типа AlB_2 , Ti_2B , TiB , Fe_2B .

Выводы

Таким образом, диффузионный слой, сформированный в условиях электролитной плазмы, включает наноразмерные фазы боридов разной модификации, образующиеся, прежде всего, в местах локального действия разряда, на границах зерен, дислокациях, микродефектах, а также слой толщиной до 1,2 мкм, в пределах которого может наблюдаться эффект атомного перемешивания внедренных атомов с атомами обрабатываемого металла, что приводит к структурным преобразованиям, таким как аморфизация или формирование метастабильных сплавов.

Библиографический список

1. Гитлевич А. Е. Электроискровое легирование металлических поверхностей / А. Е. Гитлевич, В. В. Михайлов и др. // Кишинев, 1985.

2. **Фрейдлин М. Г.** Структурные особенности слоев, полученных при электроискровом легировании титановых сплавов / М. Г. Фрейдлин и др. // Электронная обработка материалов. – 1986. – № 2. – С. 26–28.
3. **Крапошин В. С.** Связь особенностей микроструктуры и характеристик тепло- и массопереноса в железе технической чистоты при лазерном нагреве / В. С. Крапошин // Физика и химия обработки материалов. – 1989. – № 1. – С. 32–37.
4. **Федоренкова Л. И.** Химико-термическая обработка алюминия и его сплавов в электролитной плазме / Л. И. Федоренкова, И. М. Спиридонова // Труды научно-практ. симпозиума «Оборудование и технологии ТО металлов и сплавов в машиностроении», ОТТОМ, Харьков, 28–31 августа 2000 г. – С. 162–167.
5. **Твердохлебова С. В.** Спектральный анализ борсодержащих сплавов / С. В. Твердохлебова, И. М. Спиридонова, А. М. Бондаренко // Заводская лаборатория. – 1990. – № 11. – С. 46–49.
6. **Дружинин М. А.** Особенности структуры белых слоев на поверхности качения железнодорожных колес / М. А. Дружинин, В. И. Сухомлин и др. // МОМ. – 2008. – № 2. – С. 3–7.
7. **Комаров Ф. Ф.** Ионная имплантация в металлы / Ф. Ф. Комаров. – М.: Металлургия. – 1990. – 216 с.
8. **Голикова О. А.** Бор и его соединения в современном полупроводниковом приборостроении / О. А. Голикова // Материаловедение. – 2000. – № 2. – С. 41–48.
9. **Samsonov G. V.** The conditions, structure, and some properties of phases in the Al–B system / G. V. Samsonov, V. A. Neronov, L. K. Lamikhov // J. Less Common Metals. – 1979. – 67. – № 12. – P. 291–296.

Надійшла до редколегії 10.07.12