

УДК 621.793.722:669.01.3

О.П. Кульментьєва<sup>1,2</sup>, О.Д. Погребняк<sup>1</sup>, В.С. Кшнякін<sup>1</sup>, Ю.А. Скиба<sup>1</sup>  
**Вивчення морфології та фазового складу  $\alpha$ -Fe,  
модифікованого імпульсною плазмою**

<sup>1</sup>Сумський інститут модифікації поверхні, а/с163, м. Суми 40030

<sup>2</sup>Сумський державний університет, а/с 1570, м. Суми 40030

E-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

Методами растрової електронної мікроскопії з мікроаналізом, рентгенівської дифрактометрії, резерфордівського зворотного розсіяння та пружного розсіяння протонів проведено дослідження структурних перетворень у поверхневому шарі  $\alpha$ -Fe товщиною 5-20 мкм, які відбуваються в результаті дії високошвидкісної імпульсної плазми. Вивчено особливості формування поверхневого рельєфу, зміна елементного і фазового складу в залежності від числа імпульсів. Показано, що плазмово-детонаційна дія супроводжується переносом матеріалу електроду на поверхню  $\alpha$ -Fe, а в результаті високошвидкісного високотемпературного розігріву в однофазному  $\alpha$ -залізі утворюються нові фази – FeMo і Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>. Крім того, має місце насичення поверхневого шару  $\alpha$ -Fe легкими елементами (киснем, вуглецем, азотом), глибина проникнення яких залежить від числа імпульсів.

**Ключові слова:** модифікація, плазменно-детонаційна технологія, фазовий та елементний склад, морфологія поверхні.

*Стаття постуила до редакції 15.10.2002; прийнята до друку 4.02.2002.*

## I. Вступ

Вплив концентрованих енергетичних потоків з використанням лазерного опромінення, пучків заряджених частинок або плазми є в наш час найбільш ефективним і перспективним методом поверхневого модифікування металів, сплавів і напівпровідників [1,2]. Обробка різними джерелами енергії має ряд загальних рис. Так, наприклад, у випадку застосування наносекундних потужних іонних пучків основним фактором покращення поверхневих властивостей металічних матеріалів (зносостійкість, корозійна стійкість, втомлена міцність и др.) є високошвидкісне нагрівання з наступним різким охолодженням, швидкість яких досягає  $10^9$ - $10^{11}$  К/с. Градієнти температур, які при цьому фо-

рмуються на поверхні і в приповерхневому шарі матеріалу, що обробляється, досягають значень порядку  $10^9$  К/м [1-3]. Значне розігрівання може привести до оплавлення поверхні. В результаті цих процесів в поверхневому шарі металічних матеріалів товщиною  $\Delta h \leq 200$  нм [3] формується сильно нерівноважний структурно-фазовий стан, який характеризується високою густиною дислокацій ( $\rho \leq 10^{11}$  см<sup>-2</sup>) [5], пружно-пластичною кривизною кристалічної решітки ( $d\phi/dr \leq 1$  рад/мкм) [3], утворенням нових та вторинних фаз, які частіш за все є метастабільними (аморфними).

Утворення вторинних фаз пов'язано не тільки з високими швидкостями охоло-

дження, а із насиченням поверхневого шару газовими складовими – домішками робочої атмосфери джерел випромінювання. Вище вказані характеристики таких енергетичних пучків і властивостей обробленого матеріалу визначають не тільки нові властивості поверхні, а й особливості її морфології після опромінення (обробки). Таким чином, дослідження матеріалів різних класів після впливу різноманітними видами потоків енергії необхідні для нагромадження експериментальних фактів, що надалі можуть послужити основою для створення матеріалів із заданим комплексом властивостей, а також для узагальнення фізичних закономірностей, що мають місце при впливах високоенергетичних потоків енергії.

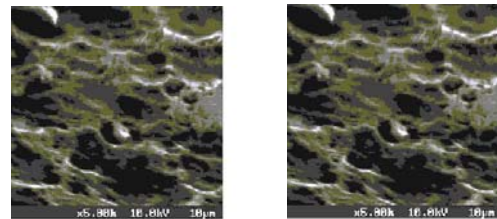
Раніше нами був вивчений структурно-фазовий стан  $\alpha$ -Fe після впливу потужних іонних пучків [5], а також були досліджені інструментальні сталі У8, 9ХС [4], оксид алюмінію [6] і твердий сплав WC-Co [7] після плазово-детонаційної обробки. У даній роботі досліджується  $\alpha$ -Fe після імпульсної плазово-детонаційної дії. Зразки мали форму плоских дисків діаметром 15 мм і товщиною 1,8 мм. Обробку чотирма, десятьма, п'ятнадцятьма і двадцятьма імпульсами проводили на плазово-детонаційній установці "Імпульс-3" [8] при наступних параметрах: потужність плазового струменя  $5 \cdot 10^5$  Вт, ємність конденсаторів  $C = 800$  мкФ, напруга на обмотках конденсаторної батареї  $U = 3500$  В, індуктивність у ланцюзі розряду  $L = 3 \cdot 10^{-5}$  Гн, відстань від зрізу сопла плазмотрона до зразка  $H = 50$  мм, тривалість імпульсів  $t = 2$  мс, частота проходження імпульсів  $f = 5$  Гц. Електрод, що еродується був виготовлений із молібдену. У якості запальних і плазмоутворюючих газів використовувалися пропан-бутанова суміш, кисень, повітря і азот. Згідно [8] при зазначених умовах температура плазового струменя досягала 20000 К, а його швидкість складала  $6600$  м/с. рельєфу поверхні проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа REM-102E, мікроаналіз виконувався на приладі REMMA-102, обладна-

ному хвильовим спектрометром WDS-2. Визначення елементного складу проводили методами резерфордівського зворотного розсіяння іонів  $^4\text{He}^+$  (з енергією  $E = 1,779$  MeV і пружного резонансного розсіяння протонів (з енергією  $E_p = 1,745$  MeV). Дослідження фазового складу виконували методом рентгеноструктурного аналізу з використанням рентгєнівського дифрактометра DRON-2,0 у Cu і Co  $K_\alpha$ -випромінюванні.

## II. Результати досліджень і їх обговорення

Характерними морфологічними особливостями поверхні  $\alpha$ -Fe після плазово-детонаційної обробки (ПДО) є, по-перше, наявність рельєфу типу апельсинової кірки; по-друге, наявність пор різного розміру (0,8...1,2 мкм); по-третє, присутність дрібних частинок округлої форми розміром 0,6...2 мкм (рис. 1 а).

Теоретичні оцінки динаміки температу-



а

б

**Рис. 1.** Особливості поверхневого шару  $\alpha$ -Fe, модифікованого імпульсною плазмою. Морфологія поверхні (а) і поперечний шліф (б).

рного поля обробленого зразка показали, що максимальний розігрів поверхневого шару відповідає часу закінчення ( $\tau = 5$  мс) плазово-детонаційного імпульсу. При цьому температура поверхневого шару товщиною  $\sim 0,4$  мкм досягає температури кипіння, тоді як товщина розплавленого шару за один імпульс складає  $\sim 1$  мкм. Оцінки показують, що час існування розплавленого шару на поверхні біля 1 мкс. Дійсно, після 4 імпульсів ПДО проплавлення поверхні в  $\alpha$ -Fe відбувалося на глибину порядку 4,5 мкм і лише в деяких місцях розмір зони термічного впливу досягав

160 мкм після максимального числа імпульсів. Розмір зони максимального проплавлення добре видно на мікроснімку поперечного шліфа, поданому на рис. 1 б.

З характеру мікрорельєфу можна припустити, що ПДО супроводжується наступними процесами: перенесенням на поверхню  $\alpha$ -Fe дрібних добре нагрітих часток молібдену з електрода, розплавленням поверхневого шару  $\alpha$ -Fe і перемішуванням молібдену з матеріалом підкладки, поглинанням поверхневим шаром  $\alpha$ -Fe газоподібних елементів плазмового струменя. Відзначимо, що наявність пор на поверхні свідчить про виділення надлишкового газу. Завершується процес надшвидкісною кристалізацією, що у нашому випадку дорівнює  $dT/dt \sim 10^7$  K/c. Слід зазначити, що незважаючи на настільки високу швидкість кристалізації при ПДО, на поверхні  $\alpha$ -Fe не спостерігаються елементи аморфізації, властиві, наприклад, обробці потужними іонними пучками. Це можна пояснити зменшенням швидкості тепловідводу всередину мішені, що зв'язано з великою глибиною обробки матеріалу підкладки і малою густиною енергії, що виділяється на одиницю глибини.

Проведені нами додаткові експерименти підтверджують усі перераховані зако-

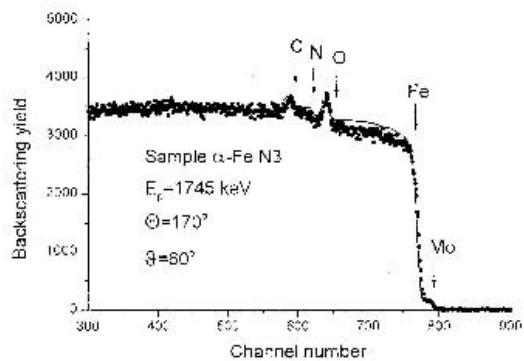


Рис. 2. Енергетичний спектр, отриманий методом пружного резонансу протонів з енергією 1,745 MeV, що дозволяє виявити наявність легких домішок у  $\alpha$ -Fe після обробки п'ятнадцятьма імпульсами високоенергетичної імпульсної плазми.

номірності. Так, методом резерфордівського зворотного розсіяння виявлена присутність у тонкому приповерхневому шарі таких елементів як Fe і Mo, тобто як елемента мішені, так і елемента електрода, що еродується. На рис. 2 наведено енергетичний спектр, отриманий методом пружного резонансного розсіяння протонів, на якому добре видно значні піки кисню, вуглецю й азоту. Всі ці елементи потрапили в поверхню  $\alpha$ -Fe із газового середовища плазмотрона.

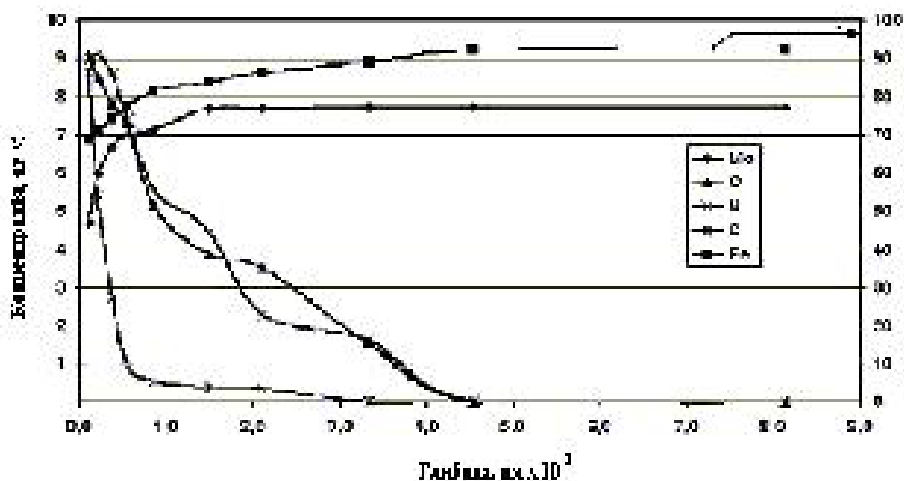


Рис. 3. Профілі розподілу елементів по глибині в  $\alpha$ -Fe після обробки десятима імпульсами високоенергетичної імпульсної плазми.

Таблиця 1

Розподіл концентрації елементів по глибині  $\alpha$ -Fe після імпульсно-плазмової обробки п'ятнадцятьма імпульсами.

Глибина, нм	Концентрація атомів, ат. %				
	Mo	Fe	O	N	C
126,7	1,81	49,68	39,16	7,08	2,28
240,5	1,88	66,83	18,52	9,86	2,91
400,0	1,92	83,65	1,27	11,84	1,32
556,7	1,96	88,16	0,49	9,08	0,31
861,0	1,99	93,27	0,28	4,36	0,10
2052,6	1,99	96,96	0,00	1,01	0,04
3237,2	1,99	98,01	0,00	0,00	0,00
4421,8	1,99	98,01	0,00	0,00	0,00
7975,6	1,99	98,01	0,00	0,00	0,00

За отриманим спектрам були розраховані ефективні пробіги всіх елементів і визначені розподіли їхніх концентрацій по глибині. На рис. 3 для прикладу наведені дані розподілу концентрації елементів в  $\alpha$ -Fe після плазмово-детонаційної обробки десятьма імпульсами, а в таблиці 1 – п'ятнадцятьма імпульсами. Аналіз отриманих даних показав, що зміна концентрації легких домішок і легуючого елемента (молібдену) носить різний характер. Так, було виявлено, що концентрація кисню в поверхневому шарі істотно залежить від числа імпульсів обробки і складає в приповерхневому шарі товщиною біля 100 нм 2,01 ат. %, 9,01 ат. %, 39,16 ат. % і 50,45 ат. % при обробці 4, 10, 15 і 20 імпульсами відповідно. Максимальна глибина проникнення кисню в поверхню  $\alpha$ -Fe спо-

стерігалася при 15 імпульсах і складала 3,3 мкм. При цьому концентрація кисню була 1,5 ат. %.

Концентрація вуглецю (найбільша в тонкому – біля 100 нм – приповерхневому шарі) коливається в межах від 4,07 ат. % (4 імпульси) до 8,08 ат. % (20 імпульсів). Глибина проникнення вуглецю – порядку 2 мкм. Концентрація азоту в приповерхневому шарі складала 8,97 ат. % (10 імпульсів) і 7,08 ат. % (15 імпульсів). Слід зазначити, що градієнт концентрацій кисню і вуглецю монотонно зменшується з глибиною, тоді як концентрація азоту має максимум на глибині порядку 200-250 нм.

Необхідно підкреслити, що присутність молібдену було виявлено на значно більшій глибині, чим легкі домішки. Так, після 10 імпульсів поблизу поверхні в шарі тов-

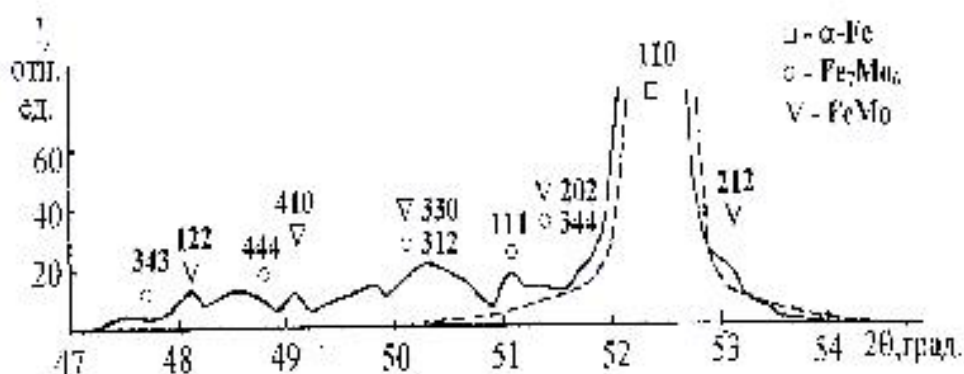


Рис. 4. Фрагменти рентгенограм  $\alpha$ -Fe у вихідному стані (до обробки) (пунктир) і після обробки чотирма імпульсами (суцільна лінія).

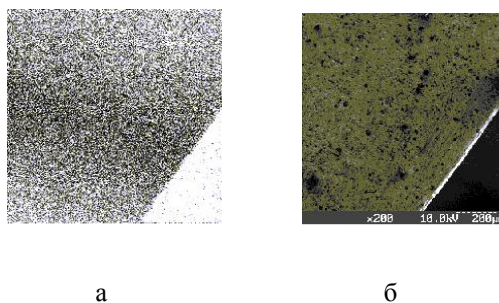
щиною 100 нм його концентрація складала 4,69 ат. %, а на глибині від поверхні біля 10 мкм спостерігалася гранична концентрація Мо, що була дорівнює 7,71 ат. % (рис. 3).

Роль молібдену в процесі фазоутворення була вивчена методами рентгенівського фазового аналізу. Проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що в результаті ПДО має місце модифікація поверхневого шару, про що свідчать перетворення однофазного  $\alpha$ -Fe у багатофазне з'єднання, у якому поряд з елементами матриці присутні дві нові фази – FeMo і Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> (рис. 4). Із збільшенням числа імпульсів обробки процентне співвідношення фаз змінюється. Після ПДО чотирма імпульсами співвідношення фаз було таким: 88 %  $\alpha$ -Fe, 7 % Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> і біля 5 % FeMo. Обробка двадцятьма імпульсами привела до того, що кількість вторинних фаз значно зросло. У цьому випадку було виявлено біля 45 % Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>, 16 % FeMo і тільки 39 %  $\alpha$ -Fe. Відсутність на рентгенограмах з'єднань заліза і молібдену з киснем, вуглецем і азотом може, мабуть, свідчити або про те, що оксиди, нітриди і карбіди заліза і молібдену мають нанокристалічні розміри і їх можливо зафіксувати тільки з допомогою трансмісійної електронної мікроскопії, або про те, що кисень, вуглець і азот є домішками типу впровадження.

Крім того, нами були визначені відносна мікрореформація решітки і розмір блоків мозаїки  $\alpha$ -Fe після ПДО. Встановлено, що після ПДО параметр решітки збільшився, тобто відносна мікрореформація решітки  $(a - a_0)/a_0 < 0$ , де  $a_0$  і  $a$  – розміри параметра решітки у вихідному стані і після обробки відповідно. Збільшення параметра решітки свідчить про спотворення кристалічної решітки обробленої підкладки  $\alpha$ -Fe за рахунок дії розтягуючих мікронапруг, що викликані, мабуть, наявністю домішкових атомів азоту, кисню і вуглецю. Крім того, в модифікованому шарі накопичуються й інші дефекти, такі, наприклад, як дислокації. Оцінка показує, що густина дислокацій у  $\alpha$ -Fe змінюється від  $1,86 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (до обробки) до  $2,05 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (після обробки). В процесі ПДО відбува-

ється також подрібнення блоків мозаїки з 40 нм (у вихідному стані) до 38 нм (після ПДО). Розміри областей когерентного розсіяння і блоків мозаїки вторинних фаз складають 50 нм для Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> і 36 нм – для FeMo.

Цікаво відзначити і той факт, що розподіл легуючого елемента по поверхні носить однорідний характер. Про це свідчать результати проведеного мікроаналізу поверхні  $\alpha$ -Fe після ПДО. На рис. 5 приведені мікрофотографії, отримані методом растрової електронної мікроскопії з тієї самої ділянки поверхні. Дані рентгенівського мікроаналізу, отримані за допомогою хвильового мікроаналізатора WDS-2 приладу REMMA-102, свідчать про однорідний розподіл молібдену по поверхні (рис. 5 а). Морфологія поверхні тієї ж ділянки (рис. 5 б) відрізняється істотною неоднорідністю – наявністю великої кількості заглиблень, пор і виступів, обумовлених



**Рис. 5.** Мікрофотографії поверхні  $\alpha$ -Fe після імпульсно-плазмової обробки чотирма імпульсами. Зйомки проведені за допомогою растрового електронного мікроскопа в режимі рентгенівського мікроаналізу (а) і у відбитих електронах (б).

високошвидкісним загартуванням.

Таким чином, на підставі сукупності експериментальних даних по обробці модельного матеріалу, у якості якого було обрано  $\alpha$ -Fe, можна зробити наступні висновки. В процесі імпульсного плазмово-детонаційного впливу відбувається зміна фазового складу поверхневого шару, яка обумовлена перенесенням матеріалу електрода на поверхню  $\alpha$ -Fe, і в результаті високошвидкісного високотемпературного розігріву в однофазному  $\alpha$ -залізі утворюються нові фази – FeMo і Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>. Крім того,

має місце насичення поверхневого шару  $\alpha$ -Fe легкими елементами (киснем, вуглецем, азотом), глибина проникнення яких залежить від числа імпульсів. Зміна морфології і структури поверхневого шару неминуче повинна приводити до поліпшення властивостей обробленого матеріалу.

#### Подяка

Автори виражають щире подяку Ю.М. Тюрину (Інститут електрозварювання

ім. О.Ю. Патона НАН України, Київ), А.П. Кобзеву (Об'єднаний інститут ядерних досліджень, Дубна, Московської обл., Росія), П.А. Павленку (Інститут прикладної фізики НАН України, Суми) за допомоги в проведенні окремих експериментів. Робота виконана при частковій фінансовій підтримці за договором №2М/76-2000 в рамках угоди між Україною і Китаєм.

- [1] *Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками* / Под ред. Дж.М. Поута, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона. Машиностроение, М. 424 с. (1987).
- [2] В.И. Бойко, А.Н. Валяев, А.Д. Погребняк. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц // *УФН.*, **169**(11), сс. 1243-1271 (1999).
- [3] А.Д. Коротаев, А.Н. Тюменцев, Ю.И. Почивалов др. Дефектная структура в металлах на различной глубине от поверхности воздействия мощных ионных пучков // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **1**, сс. 108-117 (1998).
- [4] А.Д. Погребняк, О.П. Кульментьева, В.С. Кшнякин и др. Упрочнение и массоперенос при импульсной плазменно-детонационной обработке сталей // *ФиХОМ.*, В печати. (2000).
- [5] А.Д. Погребняк, Ю.П. Шаркеев, Н.А. Махмудов и др. Исследование структуры  $\alpha$ -Fe, модифицированной в результате воздействия мощного ионного пучка // *Поверхность. Физика, химия, механика*, **1**, сс. 93-102 (1993).
- [6] А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин, Ю.Ф. Иванов и др. Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из  $Al_2O_3$  // *Письма в ЖТФ.*, **26**(21), сс. 53-60 (2000).
- [7] А.Д. Погребняк, М.В. Ильяшенко, О.П. Кульментьева и др. Структура и свойства твёрдого сплава, нанесённого на медную подложку с помощью импульсно-плазменной технологии // *ЖТФ.*, В печати (2000).
- [8] А.Д. Погребняк, О.П. Кульментьева, Ю.Н. Тюрин. Поверхностное модифицирование изделий с помощью импульсной плазменной технологии // *New electrical and electronic technologies and their industrial implementation. Kazemierz Dolny, Lublin.* pp. 50-54 (2001).

О.Р. Kul'ment'eva<sup>1,2</sup>, А.Д. Pogrebnyak<sup>1</sup>, V.S. Kshnjakin<sup>1</sup>, Yu.A. Skiba<sup>1</sup>

### Study of the Morfology and Phase Composition of $\alpha$ -Fe Modified by Pulsed Plasma

<sup>1</sup>Sumy Institute for Surface Modification, Sumy

<sup>2</sup>Sumy State University, Sumy

The structure transformation in 5-20  $\mu$ m thick surface layer of  $\alpha$ -Fe after processing by high-rate pulsed plasma was studied. The investigative methods: scanning electron microscopy with microanalyses, X-ray diffractometry, Rutherford backscattering and elastic recoil detection analyses of protons were used. The features of surface relief formation, as well as modification of element and phase composition as function of pulse number were studied. It has been shown that plasma-detonation action is accompanied by transportation of the electrode material to the  $\alpha$ -Fe surface. As a result of high-rate high-temperature heating, new phases FeMo and Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> are produced in the single-phase  $\alpha$ -Fe. In addition, we have saturation of the surface ( $\alpha$ -Fe layer) by light elements (oxygen, carbon, nitrogen), penetration depth of which depends on the pulse number.

Rutherford backscattering and elastic recoil detection analyses of protons were used. The features of surface relief formation, as well as modification of element and phase composition as function of pulse number were studied. It has been shown that plasma-detonation action is accompanied by transportation of the electrode material to the  $\alpha$ -Fe surface. As a result of high-rate high-temperature heating, new phases FeMo and Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> are produced in the single-phase  $\alpha$ -Fe. In addition, we have saturation of the surface  $\alpha$ -Fe layer by light elements (oxygen, carbon, nitrogen), penetration depth of which depends on the pulse number.