МОДИФИКАЦИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИМПУЛЬСНЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

А.Н. Бандура, И.Е. Гаркуша, О.В. Бырка, В.А. Махлай

ИФП ННЦ ХФТИ, 61108, ул. Академическая 1, Харьков, Украина, тел. +38-057-335-67-26, prosvet@kipt.kharkov.ua, garkusha@ipp.kharkov.ua, byrka@kipt.kharkov.ua, makhlay@kipt.kharkov.ua

В данной работе исследованы особенности модификации и легирования поверхности материалов газовой плазмой в результате смешивания ионов плазмы с материалом мишени в жидкой фазе. Эксперименты были проведены на импульсном плазменном ускорителе, который генерирует потоки плазмы с энергией ионов до 2 кэВ, плотностью плазмы (2 - 20)x10^{14} $см^{-3}$, средняя удельная мощность 10 МВт/$см^2$ и плотности энергии плазмы в диапазоне (5-40) Дж/$см^2$. В качестве рабочих газов могут быть использованы азот, гелий и другие газы, и их смеси. Режим плазменной обработки выбирался путем изменения, как напряжения разряда, так и расстояния от поверхности материала до среза ускорителя. Проанализирована модификация импульсной плазмой тонких (0.5-2 мкм) PVD покрытий MoN, C+ W, TiN, TiC, Cr, Cr+CrN и других. Показано, что импульсная плазменная обработка приводит к существенному улучшению физико-механических свойств облученных материалов. Например, микротвердость образцов с покрытием Cr после плазменной обработки увеличилась в 2,5 раза. Показано, что цирконий с низким содержанием примесей может быть успешно использован для создания новых и совершенствования существующих конструкционных материалов для атомной энергетики. Обсуждаются механизмы модификации поверхности различных сплавов и покрытий облученных импульсными плазменными потоками различных ионов.

Введение

Импульсная плазменная обработка является эффективным инструментом для модификации поверхностных слоев различных материалов [1-4]. В частности, обработка потоками плазмы приводит к упрочнению поверхности и повышение износостойкости промышленных сталей. Быстрый нагрев и расплав обрабатываемой поверхности, значительные градиенты температуры (~10^6 К/см), возникающие в поверхностном слое материала при импульсном воздействии плазмы, способствуют высокой скорости диффузии ионов плазмы вглубь модифицированного слоя. Быстрое застывание жидкой фазы приводит к структурным изменениям в поверхностном слое, формированию мелкозернистой или квазиаморфной структуры при следующих повторных расплавах. Скорость охлаждения ~10^6-10^7 К/см достигается благодаря контакту тонкого слоя расплава (h_{melt} ~10-50 мкм) с основной массой образца. Плазма может также служить источником легирующих элементов, которые внедряются в модифицированный слой. Поэтому зачастую используется азот для импульсной плазменной обработки различных сталей, что способствует повышению их эксплуатационных свойств. Другой способ легирования в процессе импульсной плазменной обработки - перемешивание различных заранее нанесенных тонких ($h_{coat} < h_{melt}$) покрытий с подложкой под воздействием плазмы.

В данной работе исследованы особенности модификации и легирования поверхностного слоя материалов газовой плазмой, а также смешивание покрытий со стальной основой в жидкой фазе. Анализировалась модификация тонких (0,5-2 мкм) PVD покрытий MoN, C+W, TiN, TiC, Cr, Cr+CrN и др.

Оборудование и диагностика

Модификация поверхности мощными импульсными плазменными потоками проводилась на импульсном плазменном ускорителе (ИПУ) [1, 2]. Устройство состоит из коаксиальных электродов с диаметром анода 14 см и катода 5 см, и вакуумной камеры диаметром 100 см и длиной 120 см. Система питания состоит из конденсаторной батареи с запасенной энергией 60 кДж. Амплитуда разрядного тока ~ 400 кА, длительность потока плазмы составляет 3-6 мкс. Импульсный плазменный ускоритель генерирует потоки плазмы с энергией ионов до 2 кэВ, плотность плазмы (2 - 20)x10^{14} $см^{-3}$, средняя удельная мощность около 10 МВт/$см^2$ и плотности энергии плазмы варьировалась в диапазоне (5-40) Дж/$см^2$. В качестве рабочих газов используются азот, гелий, водород и различные смеси. Режим плазменной обработки варьируется путем подбора разрядного напряжения и расстояния от образца до ускорителя.

Высококачественные покрытия Mo и W заранее наносились на ЭЦР-источнике с многополярным магнитным полем [5]. Рабочая частота ЭЦР-источника - 2,45 ГГц, максимальная ВЧ мощность 300 Вт. Предельное давления в вакуумной камере было около 2×10^{-5} Торр. Рабочее давление (2×10^{-3} Торр) определялось путем изменения напуска рабочего газа (Ar) и скоростью откачки. Параметры плазмы вблизи поверхности обработанных мишеней были следующими: концентрация электронов до 10^{11} $см^{-3}$, температура электронов ~12 эВ, плотность ионного тока с заземленной подложки ~3,5 мА/$см^2$.

TiN, Cr, CrN и другие покрытия наносились на поверхности образцов методом PVD в установке "Булат" [6].

Для измерений параметров плазмы использовался широкий спектр диагностик: калориметрия, электрические и магнитные зонды, пьезодетекторы и др. Микроструктура обработанных поверхностей и сечений образцов изучалась с помощью оптического микроскопа ММР-4 и сканирующего электронного микроскопа JEOL с рентгенографическим анализатором LINK. Для измерений шероховатости поверхности использовался профилометр Hommelwerke T500. Также контролировалась потеря массы образцов.

Экспериментальные результаты

Проведенные эксперименты показали, что импульсная плазменная обработки приводит к улучшению физико-механических свойств облученных материалов из стали и чугуна. После плазменной обработки увеличивается микротвердость образцов. Тесты на износ показали уменьшение коэффициента трения от 1,5 до 3 раз у образцов с покрытиями Cr и CrN, наименьший коэффициент у тех образцов, которые подверглись плазменной обработке. Повышение износостойкости выявлено также у образцов с TIC, C+W, Cr+CrN и Cr покрытиями, прошедших импульсную плазменную обработку.

Эксперименты позволяют выявить возможности существенного увеличения износостойкости в результате комбинирования нанесения покрытий с импульсной плазменной обработкой. Легирование поверхностного слоя в результате перемешивания покрытия с подложкой в момент расплава позволяет достичь желаемого химического состава в поверхностных слоях материала. В частности, поршневых колец и других деталей машин, работающих в условиях сухого трения.

Также проводилась плазменная обработка образцов стали EP-823 с Mo покрытием. Образцы стали EP-823 размером 10×8×1 мм. Исходная микротвердость образцов 400 кг/мм^2 и шероховатость $R_a \approx 0{,}5$ мкм.

Данные по элементному составу стали EP-823, легированной Mo, были получены в приповерхностном слое на глубине 0,4 мкм с использованием лазерного масс-анализатора EMAL. Показано, что импульсная плазменная обработка обеспечивает эффективное легирование поверхностных слоев содержание Mo, в которых может достигать 26%. Измерения, проведенные на глубине 10 мкм, выявили примерно постоянную концентрацию во всем модифицированном слое. Проведенные эксперименты со сталью EP-823 демонстрируют возможность создания модифицированного поверхностного слоя, легированного молибденом или вольфрамом, который может быть использован в качестве промежуточного слоя для последующего осаждения более толстых покрытий, предназначенных для защиты от коррозии.

В таблице 1 представлены результаты измерения микротвердости образцов EP-823 как исходных, так и с нанесенным Mo покрытием после плазменной обработки в различных режимах. Микротвердость EP-823 с Mo покрытием увеличивается после 10 плазменных импульсов, но, в то же время, микротвердость стали EP-823 без Mo покрытия уменьшается после плазменной обработки. Это свидетельствует о существенном влиянии легирования на трибологические характеристики модифицированного слоя.

В результате облучения высокочистых циркониевых образцов мощными плазменными потоками формируется расплавленный слой на обработанной поверхности. В результате плазменного облучения проявились границы отдельных зерен. Границы некоторых зерен вспучились (рис. 1).

Таблица 1. Микротвердость стали EP-823 до и после легирования молибденом.

	H_v исходн., кг/см^2	H_v после 5 имп., кг/см^2	H_v после 10 имп., кг/см^2
EP823 + Mo	400	450	480
EP 823	400	400	385

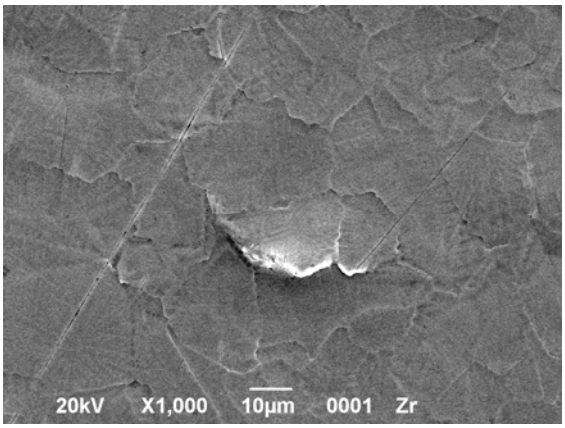

Рис.1. Фотография поверхности циркония, после плазменной обработки.

На облученной поверхности образуются как отдельные короткие трещины, так и трещины, охватывающие зерно в целом. Наблюдается также начало отслоения поверхностных слоев.

Рентгенофазовый анализ облученной поверхности никаких других фаз, кроме циркония, не выявил. Зарегистрировано гало на участке спектра с углами 2θ в диапазоне 15-25 градусов с максимумом 2θ ≈ (17-18)°. На основе обработки контура дифракционных линий установлено асимметрию в сторону меньших углов. Наличие такой асимметрии может быть обусловлено внедрением азота в расплавленный материал. По результатам рентгеноструктурного анализа можно оценить размер области когерентного рассеяния (ОКР), то есть минимальный размер кристаллитов в направлении перпендикулярном облученной поверхности. В области гало ОКР составляет ≈ (15 ... 50) Å. Типичные параметры ОКР для не облученных металлов составляют (1500-2000) Å. Таким образом, рентгенофазовые измерения показали, что на облученной поверхности формируется слой со структурой близкой к нанокристаллической.

Добавление же одного процента ниобия к циркониевой основе существенно влияет на поведение материала при плазменном облучении и его устойчивости к импульсным термическим нагрузкам. На облученной поверхности циркониево-ниобиевых сплавов вследствие плазменного воздействия образуется равномерный тонкий слой расплава. Трещин на поверхности образца не обнаружено (рис. 2).

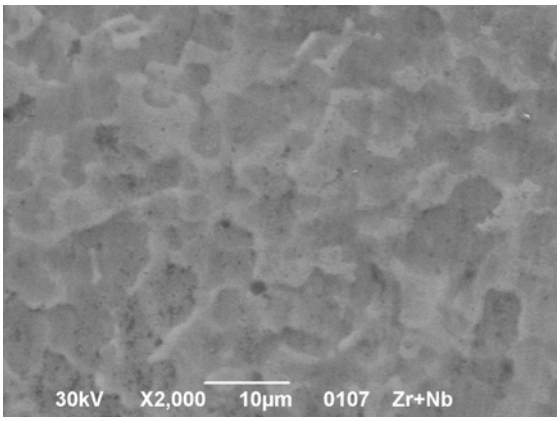

Рис. 2. Фотография поверхности расплава Zr+1% Nb, после плазменной обработки.

На фоне расплава четко регистрируются границы отдельных зерен. Размеры зерен не превышают 10 мкм. Шероховатость образца существенно не изменилась в результате облучения.

Заключение

Изучалась модификация поверхности и легирование материалов вследствие смешивания тонких (1-2 мкм) покрытий с подложкой образца при воздействии на материал импульсными плазменными потоками. Эксперименты показали, что импульсная плазменная обработка приводит к улучшению физико-механических свойств облученных сталей и чугуна.

Наблюдалось увеличение износостойкости образцов с покрытиями TIC, C+W, Cr+CrN и Cr, после импульсной плазменной обработки.

После легирования молибденом ферритно-мартенситной стали ЭП-823 концентрация Mo в модифицированном слое достигает 20% после одного цикла облучения и 30% после двух циклов обработки. Микротвердость стали ЕР-823 выросла до 20% после двух циклов легирования Mo, в то время как импульсная плазменная обработка стали без покрытия приводит к уменьшению микротвердости, вероятно, это связано с отжигом дефектов структуры на облученной поверхности.

Эксперименты по модификации толстых покрытий (0,3-1 мм) таких как Ti64 и Co-32Ni-21Cr-8AL-0,5Y импульсными плазменными потоками показывают, что импульсная плазменная обработка позволяет существенно уменьшить размер зерна, пористость покрытия поверхностного слоя и шероховатость, что приводит к увеличению их срока службы.

При плазменной обработке циркониевого сплава Zr+1%Nb не зарегистрировано образования трещин и отслоения приповерхностного слоя. Вспучивание поверхности при интенсивной бомбардировке ионами плазмы значительно меньше по сравнению с чистым цирконием. Показано, что Zr +1% Nb является гораздо более устойчивым в условиях комбинированного воздействия значительных корпускулярных и энергетических (термических) нагрузок, по сравнению с чистым цирконием.

Список литературы

1. *Garkusha I.E., et. al. //* Vacuum. - 2000. -58. - P.195.
2. *Tereshin V.I. , et. al.* // Review of Scientific Instruments. – 2002. – 73. - P. 831.
3. *Uglov V.V., et. al.*. // Vacuum. – 2007. – 81 - P. 1341.
4. *Tereshin V.I. et.al. //* Vacuum. – 2004. – 73. - P. 555.
5. *Makhlay V.A., et.al.* // European Physical Journal D. - 2009. – V. 54. – 2. - P. 185-188.
6. *Taran V., et.al.* // Journal of IAPS. – 2005. - 13. - P. 87-92.

MODIFICATION OF STRUCTURAL MATERIALS BY PULSED PLASMA FLOWS

A.N. Bandura, I.E. Garkusha, O.V. Byrka, V.A. Makhlaj
Institute of Plasma Physics of the NSC KIPT,
Akademicheskaya str. 1, Kharkov, 61108, Ukraine;
e-mail: prosvet@kipt.kharkov.ua, garkusha@ipp.kharkov.ua, byrka@kipt.kharkov.ua, makhlay@kipt.kharkov.ua

Features of surface modification and materials alloying from gas and metallic plasma as a result of the plasma ions mixing with the steel substrate in liquid phase are investigated in this paper.

The experiments have been carried out with pulsed plasma gun, which generates plasma streams with ion energy up to 2 keV, plasma density $2x10^{14}$ cm^{-3}, average specific power of 10 MW/cm^2 and plasma energy density in the range of (5-40) J/cm^2. The nitrogen, helium, other gases and their mixtures can be used as working gases. The regime of plasma treatment was chosen with variation of both the discharge voltage and the distance of the material surface from the gun output.

Modification of thin (0.5-2 μm) PVD coatings of MoN, C+W, TiN, TiC, Cr, Cr+CrN and others by the pulsed plasma streams are analyzed also. It is shown that pulsed plasma treatment results in essential improvement of physical and mechanical properties of exposed materials. For example, microhardness of samples with Cr coating, after plasma treatment, increased in 2,5 times.

Mechanisms of surface modification of a different alloys and coating irradiated with pulsed plasma streams of different ions are discussed.