

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.9.048.4.7

Рябков В.М., Рябков Д.В.

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНОГО СЛОЯ ЧИСТОГО ЖЕЛЕЗА (Fe) ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНОГО ПРОКАТА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НАНОТЕХНОЛОГИЕЙ

Промышленная реализация нанотехнологий, направленная на получение наноматериалов, однослойных и многослойных наноструктурных покрытий на изделиях из металлов, сплавов и сталей, а также нанотехнологий модификации поверхностных слоев изделий с целью получения наноструктурных поверхностных слоев, обладающих заданными функциональными свойствами, должна основываться на принципах самоорганизации (СО) наноструктур.

Как показано в ряде работ [1–3], в настоящее время существуют, описаны и применяются различные способы формирования наноструктур, основанные на принципах перемещения отдельных атомов или групп до использования свойств отдельных атомов, молекул и наночастиц к самоорганизации.

Промышленная реализация нанотехнологий, например в металлургии, машиностроении и других отраслях, требует оперировать с крупномасштабными объемами и массами наноматериалов, с крупномасштабными линейными размерами и площадями поверхности изделий с наноструктурными покрытиями и наномодифицированными слоями поверхности.

Эти требования трансформируются в производственные показатели, как объемы производства, так и производительность.

Эффективно удовлетворить этим требованиям могут нанотехнологии, основанные на принципах самоорганизации, т.е. когда в больших объемах или на больших площадях можно создать условия формирования наноматериалов, наноструктур, при которых идентичные непрерывные процессы идут одновременно во всех точках пространства объема, поверхности или протекают идентичные дискретные импульсные процессы большой частоты, возможно многократно вращающиеся в одних и тех же нанобластях пространства или поверхности.

Производственные процессы, основанные на принципе СО, могут быть дискретными или непрерывными, т.е. производить наноматериалы порциями или в непрерывном потоке, обрабатывать поверхность дискретно или непрерывно.

Примером нанотехнологии, основанной на принципе самоорганизации наноструктур, может служить электролитно-плазменная нанотехнология модификации поверхности (ЭПНТМП) изделий из стали с целью восстановления окалины и окислов на поверхности изделий до чистых металлов (в основном железа)

и формирования на этой поверхности наноструктурного слоя чистого Fe, обладающего рядом уникальных функциональных свойств.

Схема способа (ЭПНТМП) представлена на рис. 1. Как следует из схемы, при прокатке электролита (водного раствора NaHCO_3) через реактор А–В, анод которого (а–в) имеет отверстия диаметром 1–1,5 мм, и при наличии на аноде напряжения $U \approx 200 \text{ В}$ (могут быть однополярные импульсы) и замыкании электрической цепи через обрабатываемое, заземленное изделие «5», по внешней цепи будет протекать ток. При этих условиях в установившемся режиме на поверхности

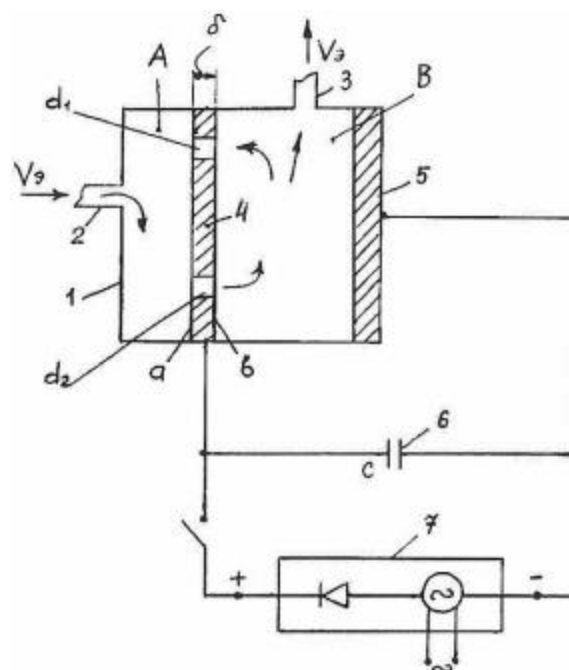


Рис. 1. Элементарный электролитно-плазменный модуль (ЭПМ), реализующий электролитно-плазменную нанотехнологию (ЭПНТ):

- 1 – корпус ячейки, непроводящий ток; 2, 3 – штуцеры подвода и отвода электролита соответственно; 4 – электрод с отверстиями; 5 – катод (обрабатываемое изделие); 6 – конденсатор (С); 7 – источник выпрямленного электрического тока (однополярных импульсов); А, В – камеры, на которые делит пространство ячейки электрод 4; d_1 и d_2 – отверстия; δ – толщина пластины 4; а, б – поверхность пластины 4

обрабатываемого изделия «5» (плоском образце – полосу из стали) формируются газовые пузырьки с радиусом, равным примерно 0,3–0,4 мм ($r_n=0,3-0,4$ мм), которые представляют газовые полусферы, покрывающие примерно 80% поверхности, находящейся напротив анода реактора.

Электролит, выходящий из отверстий анода (см. рис. 1), уже обогащен ионами Na^+ , H^+ и насыщен газами CO_2 и O_2 , т.е. положительно заряжен. Ионы Na^+ и H^+ под действием электрического поля напряженностью E , направленного от анода (а, в) к катоду “5” (обрабатываемое изделие), перемещаются к поверхности изделия. Газовые пузырьки, образовавшиеся на поверхности изделия, в процессе возникновения и роста испытывают «ударную зарядку» электрическим полем между анодом реактора к катодам (изделиям) напряженностью E_1 и образуют двойной электрический слой: молекулярный слой воды (поверхность пузырька) и молекулы газа внутри пузырька. Поскольку двойной слой не порождает внешнего электрического поля, наружная поверхность пузырька электрически нейтральна. На нее могут осесть ионы Na^+ и H^+ , понижая концентрацию ионов Na^+ и H^+ у поверхности пузырька. В приповерхностную зону пузырьков электрическим полем E_1 и диффузией доставляются новые ионы Na^+ и H^+ , которые оседают на поверхность пузырька, увеличивая напряженность электрического поля внутри пузырька E_n , в то время как внешняя поверхность пузырька остается опять же электрически нейтральной. Этот процесс зарядки (накачки) пузырька продолжается до тех пор, пока напряженность E_n не станет равной $E_{кр}$ (напряженность пробоя слоя газа, заключенного в пузырьке). Газ, содержащийся в пузырьке, – это в основном H и H_2 с небольшими добавками CO_2 . Если принять, что пузырек содержит только H_2 и при эффективной толщине его слоя $\xi \approx 0,3$ мм, рассчитанной с учетом среднего радиуса пузырька $r_n=0,4$ мм, то напряжение пробоя пузырька $U_{кр}$ составят ~ 1070 В ($U_{кр}=1070$ В) [6], а $E_{кр}$ будет равно

$$E_{кр} = \frac{U_{кр}}{\xi} = \frac{1070}{0,3 \cdot 10^{-3}} \approx 3,6 \cdot 10^6 \text{ В/м.} \quad (1)$$

При этих условиях внутри газового пузырька возникает плазма, которую инициируют электроны, вырванные из катода (поверхность обрабатываемого изделия). Адсорбированные поверхностью пузырька ионы Na^+ и H^+ , которые обеспечили зарядку пузырька до напряжения $U_{кр}$, устремляются к катоду в виде ионного тока, что с учетом электронов, вырванных из катода, создает плазменный ток J_n .

Процесс от пробоя до конца существования плазмы длится от $\tau_n=2 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ с. Заряд, который накапливается на поверхности пузырька до момента пробоя, равен $\sigma_n = 8 \cdot 10^{-4} \div 3,2 \cdot 10^{-3}$ Кл и зависит от размера пузырька напряженности E_1 и концентрации ионов Na^+ и H^+ . Если σ принять равным среднему значению $2 \cdot 10^{-3}$ Кл, то средний плазменный ток, прошедший к катоду при зарядке пузырька, будет равен с учетом разгона ионов от состояния покоя до максимальной скорости при встрече с катодом

$$J_{n\text{ ср}} = \frac{1\sigma_n}{2\tau_{n\text{ ср}}} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-6}} = 200 \text{ А.} \quad (2)$$

Поскольку напряжение U от значения пробоя до 0 падает за время τ_n по экспоненте, то среднее значение напряжения может составлять одну треть от $U_{кр}$, т.е.

$U_{n\text{ ср}} \approx 360$ В. Средняя мощность плазменного импульса составит при этих условиях

$$P_{n\text{ ср}} = J_{n\text{ ср}} \cdot U_{n\text{ ср}} = 200_a : 360_b = 7,2 \times 10^4 \text{ Дж/с.} \quad (3)$$

Количество энергии, выделившейся в одном плазменном импульсе, составит

$$Q_{n\text{ ср}} = P_{n\text{ ср}} \cdot \tau_{n\text{ ср}} = 7,2 \cdot 10^4 \cdot 5 \cdot 10^{-6} = 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ Дж.} \quad (4)$$

Итак, энергия, выделяющаяся в зоне одного плазменного импульса, равна $3,6 \cdot 10^{-1}$ Дж.

Далее оценим достаточность этого количества энергии единичного плазменного импульса для модификации поверхности горячекатаного стального листа в микроне зоне действия импульса.

Как показали зарубежные и отечественные исследования, после горячей прокатки стального листа с водяным охлаждением окалина на его поверхности состоит из окислов железа в следующем соотношении: 20% – FeO , 10% – Fe_2O_3 , 70% – Fe_3O_4 . Толщина слоя окислов может колебаться в зависимости от применяемой технологии от 4 до 8 μm . При воздействии плазменного импульса на катод в зоне его действия будут происходить термическое и химическое превращение окислов, т.е. смеси окислов железа и других примесных металлов, так как в стали содержится незначительное количество (сотые доли процента) других металлов, за исключением легированных, нержавеющей и других специальных сталей.

Экспериментально было установлено, что площадь воздействия одного плазменного импульса на катод (изделие) колеблется от 0,1 до 0,6 мм^2 , а глубина проработки поверхности составляет от 2 до 8 μm .

Средний объем поверхностного слоя, проработанного одним плазменным импульсом $V_{n\text{ ср}}$, составляет

$$V_{n\text{ ср}} = h_{n\text{ ср}} \cdot S_{n\text{ ср}} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3. \quad (5)$$

С учетом долей окислов, содержащихся в окалине, средний граммоллекулярный вес окислов $g_{ср.ок}=199,4$ г.

Средний взвешенный вес смеси окислов объемом (5) будет равен $g_{ср.ок}=8,4 \cdot 10^{-6}$ г, что составляет долю δ от среднего граммоллекулярного веса смеси окислов:

$$\delta = \frac{g_{ср.ок}}{g_{ср.гм}} = \frac{8,4 \cdot 10^{-6} \text{ г}}{199,4 \text{ г}} \approx 4,2 \cdot 10^{-8}. \quad (6)$$

Как было отмечено выше, воздействие на слой окалины плазменного импульса сложное и состоит из термической и химической составляющих. Химические взаимодействия идут с минимальными затратами энергии. Термическое преобразование окислов более энергозатратное. Поэтому, чтобы оценить необходимые максимальные затраты энергии для преобразования окалины в чистое железо, рассмотрим именно термическое преобразование.

Согласно [4] наиболее вероятные реакции термической диссоциации окислов, составляющих окалину, будут следующие:

1. $6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4\text{кр} + \text{O}_2$.
2. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{кр} = 3\text{Fe}_\Gamma + 2\text{O}_2$.
3. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{кр} = 3\text{Fe}_\Gamma + 4\text{O}$.
4. $2\text{FeO}_\Gamma = 2\text{Fe}_\Gamma + \text{O}_2$.
5. $\text{FeO}_\Gamma = \text{Fe}_\Gamma + \text{O}$.

Если принять за наиболее энергозатратный процесс термической диссоциации Fe_3O_4 (ф-ла (3)), то энтальпия ΔH_{max} такого процесса равна примерно $3,21 \cdot 10^6$ Дж/моль.

Энергия, необходимая для совершения термической диссоциации доли граммолекулы δ (6) составит

$$Q_{\text{дис}} = \Delta H_{\text{max}} \cdot \delta = 3,21 \cdot 10^6 \cdot 4,2 \cdot 10^{-8} = 0,13 \text{ Дж} \quad (7)$$

Если сравнить энергию одного плазменного импульса (4), которая равна 0,36 Дж, и энергию (7), необходимую для термической диссоциации доли граммолекулы δ (7) – 0,13 Дж, то можно увидеть, что она меньше в три раза. Это позволяет утверждать, что процесс термического разложения окислов окалины осуществим при воздействии плазменного импульса. Однако определенная доля процесса может идти по схеме расплавления окислов и их последующего восстановления водородом – H и натрием – Na, которые из ионов H^+ и Na^+ потоком электронов превращаются в атомы.

Расчетная и измеренная усредненные температуры показали, что в зоне плазмы температура достигает $3,5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3$ °С.

Уровни энергий плазменных импульсов и температуры позволяют утверждать, что в основном процесс получения на поверхности чистого железа происходит путем термической диссоциации окислов окалины с последующим плазмохимическим процессом утилизации кислорода, конденсацией атомов и паров железа при осаждении их на поверхность катода (изделия) с последующим переходом в жидкое и твердое состояния.

В окалине, как правило, отсутствуют неметаллические примеси, а если они в незначительном количестве присутствовали, то в результате плазмохимической реакции преобразуются в окислы и уходят с газами и парами воды. Если в обычных низкоуглеродистых сталях присутствовали, кроме железа, в незначительных количествах другие металлы, как Ni, Cr, то их окислы подвергаются примерно таким же воздействиям, как и окислы железа.

Таким образом, после первой фазы воздействия плазменного импульса на поверхность изделия происходит термическая диссоциация окислов железа с получением газообразного Fe и кислорода, который, соединяясь с водородом и натрием, в последующем эвакуируется из зоны реакции. Процесс испарения окислов и получения газообразного железа происходит в замкнутом пространстве, ограниченном поверхностью пузырька и поверхностью изделия (катода). В следующей фазе идет конденсация паров железа и получение на поверхности изделия в зоне воздействия плазмы среды (Fe), газ–жидкость, затем – кристаллизация и получение твердой фазы железа.

Эти фазы преобразования чистого железа происходят в магнитных полях плазменного тока и радикально расходящегося от центра плазменного импульса поверхностного тока, который также порождает на поверхности изделия магнитное поле.

Таким образом, образование слоя чистого железа в зоне плазменного импульса происходит в магнитных полях, и в силу парамагнитных и ферромагнитных свойств железа создаются условия для процесса самоорганизации в формировании специфичной наноструктуры поверхностного слоя изделия, состоящего из чистого железа.

Как было доказано [1], магнитные свойства железа не зависят от размера частиц и проявляются на уровне наночастиц и макрочастиц одинаково. Таким образом, как отдельные атомы, так и кристаллиты, нанообразования чистого железа обладают одинаковыми парамагнитными и ферромагнитными свойствами в зависимости от внешних условий (температура, напряженность магнитного поля). Эти свойства определяют физические-механические взаимодействия частиц железа с магнитными полями. Одним из таких свойств является ориентация частиц, т.е. в зоне силовых магнитных линий, другим – возникновение силы, перемещающей частицы в зону максимальной магнитной напряженности $H_{\text{пл}}$.

Плазменный ток – это линейный ток, который создает магнитное поле напряженностью $H_{\text{пл}}$ с концентрическими магнитными силовыми линиями [5, 6]

$$H_{\text{пл}} = \frac{J_{\text{пл}}}{4\pi d} (\sin\alpha_1 + \sin\alpha_2), \quad (8)$$

где α_1 и α_2 – углы, определяющие предельное положение радиусов – векторов, проведенных из концов линейного плазменного тока; d – расслоения до центра плазменного импульса.

Поверхностный ток создает на поверхности изделия магнитное поле с силовыми линиями в центре плазменного импульса [7]

$$\text{Rot}H_{\text{пов}} = \frac{4\pi}{c} i; \quad \text{Div} H = 0, \quad (9)$$

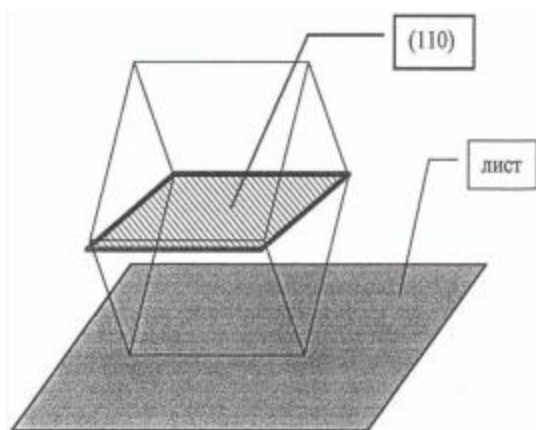
где прописная буква R в написании Rot обозначает поверхностное уравнение; c – скорость света; i – поверхностный ток, $H_{\text{пов}}$ – поверхностная напряжен-

ность магнитного поля.

В том и другом случаях отдельные атомы железа, кристаллиты, нанокристаллы и наночастицы стремятся к центру плазменного очага, т.е. к зоне максимального значения H , выстраиваясь по касательной к магнитным силовым линиям, и при затвердевании образуют фигуру спирально закрученного конуса с центром, совпадающим с центром плазменного импульса.

Данные, приведенные в [5], показывают, что для чистого железа предельная (насыщение) намагниченность, равная $I \cong 0,17$ Тл, наступает при напряженности внешнего магнитного поля $H_{\text{вн}} \cong 4 \cdot 10^4$ А/с. При этом кристаллиты железа в первую очередь намагничиваются по диагонали грани куба [110], а затем по диагонали [111].

Это хорошо подтверждается экспериментальными данными, полученными авторами данной работы. В результате модификации окалины на поверхности горячекатаного листа получается наноструктурный слой чистого железа с преимущественным расположением кристаллитов чистого железа к горизонталь-



плоскость (110) параллельна плоскости листа

Рис. 2. Расположение кристаллов чистого железа в модифицированном слое

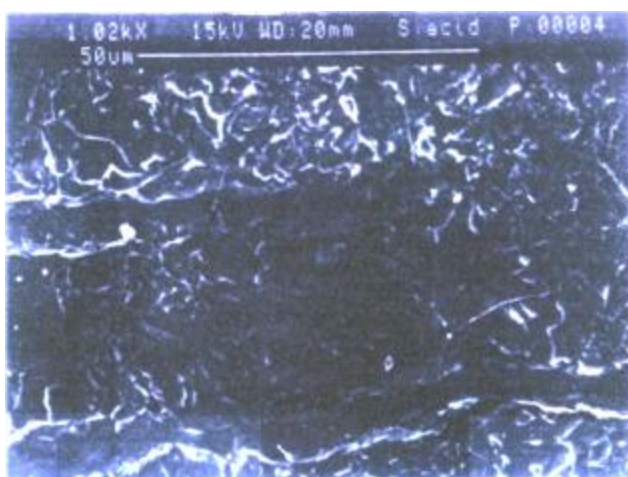
ной обрабатываемой поверхности по типу [110], что соответствует действию магнитного поля плазменного тока $J_{\text{пл}}$, в котором $\text{grad } B$ (B – магнитная индукция), а значит, и сила, действующая на кристаллы (имеющая обратное с $\text{grad } B$ направление), расположены горизонтально к обрабатываемой поверхности и направлены к центру плазменного импульса.

Как было указано выше, время существования плазменного очага ($\tau_{\text{плазмы}}$) равно $2 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^6$ с. Ток указанной выше величины создает напряженность H магнитного поля, примерно равную $H = 1,6 \cdot 10^5 - 2,2 \cdot 10^5$ А/м.

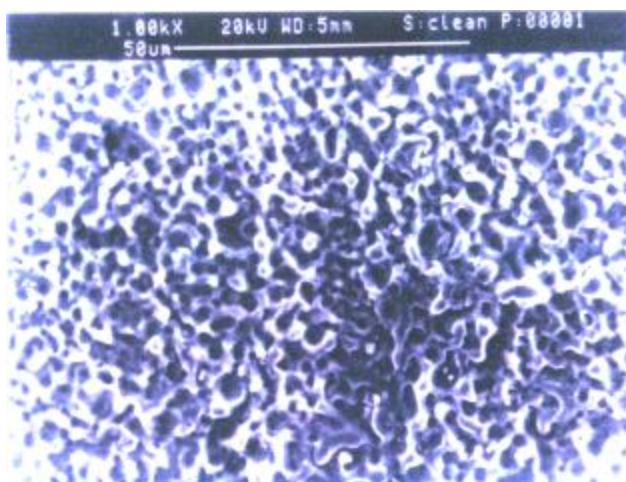
Это мощное магнитное поле воздействует на расплав и пары чистого железа, которые, в силу своей парамагнитности и ферромагнетизма, втягиваются к максимуму напряженности магнитного поля, который находится на оси газового (плазменного) пузырька, перпендикулярной к обрабатываемой поверхности. В результате этого и других взаимодействий при сверхскоростном охлаждении фиксируется текстура, при которой в зоне плазменного очага образуется бугорок чистого железа (конус или круглая пирамидка), в котором кристаллы чистого железа располагаются по винтовой линии, сужающейся у вершины конуса, а сами кристаллы занимают положение, при котором ось [110] оказывается перпендикулярной обрабатываемой поверхности. Пример преимущественного расположения кристаллов чистого железа в модифицированном слое приведен на рис. 2. Кубический кристалл чистого α -Fe как бы стоит на ребре, при этом плоскость (110), проходящая через ребра куба, параллельна обрабатываемой поверхности.

В процессе действия плазменного импульса пузырек, в котором протекает процесс, сокращается в объеме и в конце процесса схлопывается, что приводит к появлению кавитационного удара в центре очага процесса. Под действием ударной силы кавитации на вершине пирамидки чистого железа образуется кратер. На этом процесс в одной плазменной микроне завершается.

Процесс возникновения плазменных очагов на



а



б

Рис. 3. Типичная морфология поверхности стальной полосы: а – после кислотной обработки; б – модифицированная поверхность после обработки электролитно-плазменной нанотехнологией

поверхности в 1 см^2 повторяется с частотой от $3 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^3$ в секунду. При площади обрабатываемого пятна $0,6 \text{ мм}^2$ за одну секунду такими плазменными очагами площадь в 1 см^2 покрывается от 3 до 10 раз, что обеспечивает сплошность обработки поверхности.

Для иллюстрации результатов обработки на рис. 3 приведены примеры морфологии поверхности стального листа после травления окалины (позиция а) и после обработки электролитно-плазменной нанотехнологией (позиция б). На рис. 3, б отчетливо видны описанные выше образования – конусы чистого железа с кратерами на вершинах.

Эти конусы – образования чистого железа состоят из наноструктурных кристаллических образований чистого α -Fe с характерным размером от 5 до 25 нм.

Таким образом, в данной работе показано, что процесс модификации стальной горячекатаной поверхности

стальных изделий электролитно-плазменной технологией в плане формирования наноструктуры (текстуры поверхностного слоя) в силу создаваемых внешних условий и свойств наночастиц (атомов и кластеров) чистого железа является самоорганизующимся, позволяет осуществить самосборку и в конце существования плазменного очага получить фиксированную наноструктуру.

Создаваемая наноструктура чистого α -Fe на поверхности стального проката в силу ее специфичности (как было указано выше, ориентированного расположения кристаллитов α -Fe) является уникальной по своим свойствам. Эта наноструктура слоя чистого α -Fe обладает высоким сопротивлением коррозии (на уровне нержавеющей сталей), обеспечивает снижение энергозатрат при последующей обработке давлением, обладает суперадгезией и другими специфическими электрическими и магнитными свойствами.

Список литературы

1. Гусев А.И. Нано материалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005.
2. Куликов И.С. Термодинамика диссоциации окислов железа // Восстановление и рафинирование железа. М.: Наука, 1968.
3. Суздаев И.П. Нанотехнологии. М., 2005.
4. Рябков В.М., Рябков Д.В. Плазменная обработка металлических изделий в электролитах (ТЕР-технология) // Технология машиностроения. 2000. № 1.
5. Путилов К.А. Курс физики. Т. II. М.: Физматгиз, 1959.
6. Матвеев Н.Н. Электродинамика и теория относительности. М.: Высш. шк., 1964.
7. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Гостехиздат, 1954.

List of literature

1. Gusev A.I. Nanomaterials, nanostructure, nanotechnologies. M.: Physmatlit, 2005.
2. Kulikov I.S. Thermodynamics of the dissociation of the iron oxides // Iron reactivation and fining. M.: Science, 1968.
3. Suzdalev I.P. Nanotechnologies. M., 2005.
4. Ryabkov V.M., Ryabkov D.V. Plasma treatment of metal work in the electrolytes (TEP-technology) // Machine-building technology. 2000. № 1.
5. Putilov K.A. Physics course. V.2. M.: Physmatgiz, 1959.
6. Matveev N.N. Electrodynamics and theory of relativity. M.: High school, 1964.
7. Tamm I.E. Principles of electricity theory. M.: Gostechizdat, 1954.