

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

С.А. Невский

nevskiy.sergei@yandex.ru

Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

Проведено исследование формирования микро- и нанокристаллических поверхностных слоев сплавов на основе титана и алюминия при воздействии низкоэнергетического сильнотоочного электронного пучка, на примере систем Ti-Y и Al-Si-Y, полученных электровзрывным легированием. Установлен механизм кристаллизации расплавленных слоев в микро- и нанодиапазоне основанный на представлениях о развитии различного рода гидродинамических неустойчивостей на границе раздела “плазма/расплав”. Образование микро- и наноструктур, согласно данному механизму, происходит за счет комбинации термокапиллярной, концентрационно-капиллярной, испарительно-капиллярной и термоэлектрической неустойчивости. На его основе создана математическая модель образования данных структур при электронно-пучковой обработке. Основными уравнениями модели являются уравнения Навье-Стокса, Максвелла, конвективной теплопроводности. На границе раздела “плазма / расплав” задавались кинематические и динамические граничные условия. Воздействие термоэлектрического поля учитывалось путем введения в граничные условия для касательных и нормальных напряжений электрических составляющих тензора напряжений Максвелла. После проведения процедуры линеаризации уравнений и граничных условий модели относительно малых возмущений поверхности раздела было получено дисперсионное уравнение. Анализ дисперсионного уравнения в низкочастотном приближении показал, что учет термоэлектрических и концентрационно-капиллярных эффектов в случае алюминиевых сплавов приводит к усложнению зависимости скорости роста возмущений от длины волны, путем появления второго максимума, тогда как в случае титановых сплавов двухмодовой зависимости не наблюдается. Установлены значения напряженности термоэлектрического поля $E \geq 10^6$ В/м, при которых комбинированная неустойчивость наступает в микро и нанодиапазоне. Установлено, что при значениях испарительного давления больше 10^5 Па для титановых сплавов в отсутствие концентрационно-капиллярных эффектов термоэлектрическое поле практически не оказывает никакого влияния на зависимость скорости роста от длины волны, тогда как в случае системы Al-Si-Y такой эффект существует. Проведен анализ полного дисперсионного уравнения возмущений поверхности расплава. Показано, что как в отсутствие термоэлектрического поля, так и при его значении 10^5 В/м наблюдаются два максимума зависимости скорости роста от длины волны, увеличение поля до 10^6 В/м приводит к исчезновению второго максимума. Максимально значение скорости роста приходится на длину волны 260 нм для системы Al-Si-Y и на длину волны 310 нм для системы Ti-Y, что соответствует данным эксперимента.

Ключевые слова: электронно-лучевая обработка, легирование иттрием, термоэлектрические явления, термокапиллярная неустойчивость, концентрационно-капиллярная неустойчивость, испарительное давление.

MECHANISM OF FORMATION OF MICRO-AND NANOCRYSTALLINE SURFACE LAYERS OF TITANIUM AND ALUMINUM ALLOYS DURING ELECTRON BEAM PROCESSING

S.A. Nevskii

nevskiy.sergei@yandex.ru

Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

A study of the formation of micro-and nanocrystalline surface layers of titanium-and aluminum-based alloys under the influence of a low-energy high-current electron beam, using the example of Ti-Y and Al-Si-Y systems obtained by electroexplosive doping. The mechanism of crystallization of molten layers in the micro- and nanorange is established based on the ideas about the development of various kinds of hydrodynamic instabilities at the plasma/melt interface. The formation of micro-and nanostructures, according to this mechanism, occurs due to a combination of thermocapillary, concentration-capillary, vapor-capillary and thermoelectric instability. On its basis, a mathematical model of the formation of these structures in electron-beam processing was created. The main equations of the model are the Navier-Stokes, Maxwell, and convective heat conduction equations. Kinematic and dynamic boundary conditions were set at the plasma / melt interface. The effect of the thermoelectric field was taken into account by introducing the electrical components of the Maxwell stress tensor into the boundary conditions for tangent and normal stresses. After performing the procedure of linearization of the equations and boundary conditions of the model with respect to small perturbations of the interface, the dispersion equation was obtained. Analysis of the dispersion equation in a low-frequency approximation showed that the account of thermoelectric and concentration-capillary effects in the case of aluminum alloys leads to a complication of the dependence of the growth rate of perturbations on the wavelength, by the appearance of a second maximum, whereas in the case of titanium alloys, a two-mode dependence is not observed. The values of the thermoelectric field strength $E \geq 10^6$ V/m are established, at which the combined instability occurs in the micro and nanodipass. It was found that at values of evaporative pressure greater than 10^5 Pa for titanium alloys in the absence of concentric-capillary effects, the thermoelectric field practically has no effect on the dependence of the growth rate on the wavelength, whereas in the case of the Al-Si-Y system, this effect exists. The analysis of the complete dispersion equation of perturbations of the melt surface is carried out. It is shown that both in the absence of a thermoelectric field and at its value of 10^5 V/m, two maxima of the dependence of the growth rate on the wavelength are observed. an increase in the field to 10^6 V/m leads to the disappearance of the second maximum. The maximum value of the growth rate is at a wavelength of 260 nm for the Al-Si-Y system and at a wavelength of 310 nm for the Ti-Y system, which corresponds to the experimental data.

Keywords: electron beam treatment, yttrium doped, thermoelectric phenomena, thermocapillary instability, concentration-capillary instability, vaporization pressure.

Введение

Разработка импульсных высокоинтенсивных технологий для повышения прочностных и трибологических характеристик деталей ответственного назначения является одной из важнейших проблем современного материаловедения [1]. Процессы износа и разрушения деталей начинаются с их поверхности, так как на ней условия зарождения дефектов кристаллической решетки является более благоприятными, чем в объеме материала [2]. Поэтому в поверхностном слое материала необходимо создать такую структуру, которая обеспечивала бы высокие прочностные свойства. Таким требованиям соответствуют микро-, субмикро- и нанокристаллические структуры, обладающие высокой твердостью и износостойкостью [3]. Для создания таких слоев применяют концентрированные потоки энергии, к числу которых относится комбинированная обработка гетерогенным плазменным потоком с последующим облучением низкоэнергетическим сильнофокусированным электронным пучком [4, 5]. Последние исследования в данном направлении показали, что облучение титана и силумина, предварительно обработанных плазмой электрического взрыва порошка иттрия приводит к формированию микро- и нанокристаллических слоев [6, 7], имеющих столбчатую структуру (рис.1). Толщина слоя столбчатой кристаллизации в случае системы Ti-Y составляет 1,0...1,5 мкм (рис.1а). Столбцы имеют наклон относительно направления облучения. Такое отклонение может быть объяснено наличием продольной скорости расплава, которая в свою очередь приводит к неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. Поперечные размеры столбцов составляют от 100 до 300 нм в зависимости от режима облучения. В случае системы Al-Si-Y [7] толщина слоя ячеистой кристаллизации составляет 80 мкм. Размер ячеек кристаллизации изменяется в пределах от 0,8 мкм до 1,3 мкм (рис.1б). Для объяснения формирования этих ячеек обычно применяют термодинамический подход, основанный на представлениях о случайном появлении зародышей новой фазы вследствие термических флуктуаций [8]. Он позволяет проследить кинетику кристаллизации и определить критический размер зародышей. Однако он не дает ответа на вопросы о причинах формирования структуры с одно- и двухмодальным распределением зерен (субзерен, частиц второй фазы и

т.п.) и о распределении легирующих элементов по границам и стыкам зерен. На наш взгляд такие ответы дает гидродинамический подход [9-11], согласно которому образование кристаллической структуры является следствием различного рода гидродинамических неустойчивостей на границах раздела «плазма-расплав» и «расплав-кристалл». На этих границах всегда возникают малые возмущения, обусловленные термическими флуктуациями. В первом приближении будем считать данные возмущения гармоническими. При выполнении условий появления неустойчивости, а именно положительного значения действительной части комплексной частоты, называемой скоростью роста α , эти возмущения возрастают. Длина волны, при которой $\alpha = 0$, называется критической λ_{cr} , с этого значения будет развиваться неустойчивость. Она будет определять начальный размер структурных элементов. Если при значении λ скорость роста достигает своего максимального значения, то эта длина волны будет определять наиболее вероятный размер сформировавшихся структурных элементов. Как известно, при обработке концентрированными потоками энергии в расплавленном материале возникает градиент температуры и концентрации легирующих элементов [10, 11], что приводит к термоконцентрационно-капиллярной неустойчивости. Именно эта неустойчивость является одной из причин образования коротковолновых поверхностных периодических структур микро- и нанометрового диапазона. Если облучение материала происходит в условиях высокого вакуума, то существенную роль будет играть давление отдачи паров, приводя к испарительно-капиллярной неустойчивости [12, 13]. Согласно [12], вклад испарительного давления в неустойчивость капиллярных волн становится определяющим при выполнении условия

$$k_p \geq -\frac{p'_v}{\sigma_T}, \text{ где } p'_v \text{ и } \sigma_T - \text{температурные ко-}$$

эффициенты испарительного давления и поверхностного натяжения соответственно. При больших градиентах температур $\sim 10^6$ - 10^{12} К/м помимо термо- и концентрационно-капиллярной неустойчивости значимыми становятся термоэлектрические эффекты, обусловленные возникновением электрического поля [14-16]. Если возникает флуктуация температуры, то возникает и флуктуация электрического поля, а также флуктуация заряда, связанного с этим полем. Воздействие постоянно-

го поля на этот заряд генерирует неустойчивость, если постоянный температурный градиент достаточно высок. Амплитуда движения определяется физическими параметрами конкретной рассматриваемой жидкости и действующим температурным градиентом. Оценки толщины расплавленного слоя, при котором термоэлектрическая конвекция является основным механизмом образования ячеистых структур, показали, что этот эффект является значимым при $h \sim 10-100$ мкм. Данные работ [4-7] показывают, что толщина расплавленных слоев при обработке низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком в зависимости от теплофизических характеристик облучаемого сплава и характеристик пучка электронов (длительности импульса, плотности энергии пучка,

частоты следования импульсов и т.д.) составляет ~ 10 до 1000 мкм. Это позволяет сделать вывод, о том термоэлектрические эффекты являются одним из основных механизмов формирования микро- и наноразмерных структурных элементов при электронно-пучковой обработке. Таким образом, образование микро и наноразмерных структур при электронно-пучковой обработке, может быть обусловлено возникновением комбинированной термо-, концентрационно-, испарительно-капиллярной и термоэлектрической неустойчивостью. В этой связи целью настоящей работы является поиск закономерностей и условий формирования данных структур при обработке низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками субмиллисекундной (~ 100 мкс) длительности.

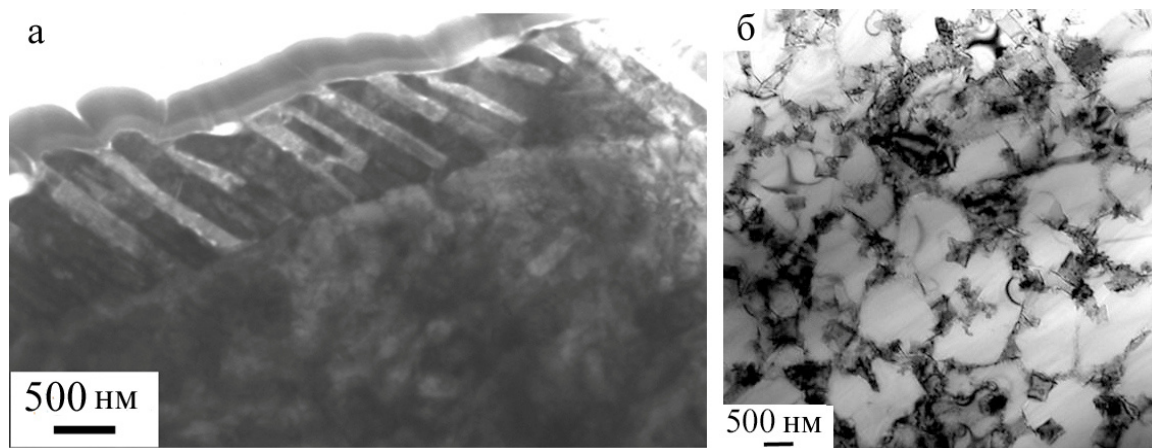


Рис.1. Структура поверхностно слоя титана (а), силумина (б) легированных иттрием после комбинированной обработки, сочетающей электровзрывное легирование и электронно-пучковую обработку [6, 7]

1. Постановка задачи

Для нахождения условий возникновения неустойчивости малых возмущений поверхности раздела «расплав-плазма» обычно применяют поиск нетривиальных решений однородных дифференциальных уравнений с однородными кинематическими и динамическими граничными условиями. Существование диапазона параметров, при которых такие решения имеются, означает возможность самопроизвольного перехода среды в новое состояние [17]. Также как и в работах [10-13], будем рассматривать вязкую теплопроводную испаряющуюся жидкость, которая занимает слой $-h < z < 0$ и $-\infty < x < +\infty$ на свободной поверхности $z = \eta(x, t)$. При воздействии электронного пучка в жидком слое устанавливается температурный профиль $T_0(z)$, где T_0 – невозмущенная температура.

Благодаря теплопроводности и диффузии эти профили меняются со временем. Однако если характерное время эволюции возмущений окажется меньше, чем время их изменения, то при анализе неустойчивости зависимость $T_0(z)$ можно считать неизменными [9, 12]. Температура расплава будет складываться из невозмущенной температуры $T_0(z)$ и возмущенной температуры $T(x, z, t)$. Пусть направление волнового вектора возмущений температуры и скорости расплава совпадает с направлением оси X, тогда данные возмущения будут зависеть от координат x , и времени t по закону $\exp(\omega t - ikx)$, где k – волновое число, ω – комплексная циклическая частота, которая определяется как $\omega = \alpha + i\Omega$, α – скорость роста возмущений, Ω – циклическая частота. При наличии градиента температуры, как уже говорилось во Введении, в жидком металле возникает термоэлектрическое поле [14-

16], которое вносит дополнительный вклад в конвективное течение расплава и определяется как $E = \gamma \nabla T$, где γ – термоэлектрический коэффициент, ∇T – градиент температуры. Запишем

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right), \quad \frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right), \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \\ \frac{\partial T}{\partial t} + w G_0 = \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

где u, w – компоненты вектора возмущений скорости, ρ – плотность, ν – кинематическая вязкость, χ – температуропроводность, G_0 – градиент температуры, p, T, η – возмущения давления, температуры, поверхности раздела «плазма-расплав». Уравнения (1) не содержат

линеаризованную систему уравнений Навье-Стокса, конвективной теплопроводности. Она будет иметь вид:

$$\rho \nu \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \tau_{xz}^{el} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad -(p + p_e) + 2\rho \nu \frac{\partial w}{\partial z} + p'_v T = \sigma_0 \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где η – возмущение поверхности вдоль оси z , $\sigma = \sigma_0 + \sigma_T (T - T_m)$ – поверхностное натяжение, σ_0 – поверхностное натяжение при температуре плавления материала T_m , σ_T – температурный коэффициент поверхностного натяжения, p_e – давление электрического поля

на расплав, τ_{xz}^{el} – касательная компонента тензора напряжений Максвелла, p'_v – температурный коэффициент испарительного давления.

Кинематические граничные условия и условия для уравнения теплопроводности имеют вид:

$$z = 0: w = \frac{\partial \eta}{\partial t}, \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad z = -h: u = 0, w = 0, T = 0. \quad (3)$$

Электрические составляющие граничных условий (2) найдем, исходя из следующих соображений [18, 19]: на неподвижной горизонтальной поверхности жидкости напряженность электрического поля будет равна E_0 , соответственно электрический потенциал $\phi_0 = -E_0 z$. Если возникает возмущение, то электрический потенциал принимает вид: $\phi = \phi_0 + \phi_1$, где ϕ_1 – малое возмущение потенциала, удовлетворяющее уравнению Лапласа $\Delta \phi_1 = 0$ с условием, что при $z \rightarrow +\infty$, $\phi_1 \rightarrow 0$. Это возмущение имеет вид нормальной моды с затухающей по оси z амплитудой $\phi_1 = C \exp(-kz) \exp(\omega t - ikx)$. Принимая во внимание то, что электрический потенциал вдоль поверхности волны равен 0, по-

лучаем $-E_0 \eta + \phi_1(z = \eta) = 0$, то есть $\phi_1(z = 0) = E_0 \eta$, тогда давление электрического поля при $E_z = E_0 + k\phi_1$ будет иметь вид:

$$p_e = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2} (E_0^2 + 2kE_0^2 \eta + k^2 E_0^2 \eta^2), \quad \text{где } \varepsilon - \text{диэлектрическая проницаемость, } \varepsilon_0 - \text{электрическая постоянная.}$$

Отбрасывая члены второго порядка малости, получим $p_e = \varepsilon \varepsilon_0 k E_0^2 \eta$. Касательную компоненту тензора напряжений Максвелла при $z = \eta$ определим как $\tau_{xz}^{el} = \varepsilon \varepsilon_0 E_0 E_{1x}$, где

$$E_{1x} = -\frac{\partial \phi_1}{\partial x} = -E_0 \frac{\partial \eta}{\partial x}. \quad \text{Тогда граничные условия}$$

(2) примут вид:

$$z = 0: \rho \nu \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) = \sigma_T \frac{\partial T}{\partial x} + \varepsilon \varepsilon_0 E_0^2 \frac{\partial \eta}{\partial x} - (p + \varepsilon \varepsilon_0 k E_0^2 \eta) + 2\rho \nu \frac{\partial w}{\partial z} + p'_v T = \sigma_0 \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Считаем, что амплитуда смещения поверхности $\eta_0 \ll h$. Тогда в условии $z = -h$ можно за-

менить на $z \rightarrow -\infty$. Решение системы уравнений (1) ищем в виде:

$$\begin{aligned}
 u(x, z, t) &= -\frac{i}{k} (A_1 k \exp(kz) + A_2 k_1 \exp(k_1 z)) \exp(\omega t - ikx), \\
 w(x, z, t) &= (A_1 \exp(kz) + A_2 \exp(k_1 z)) \exp(\omega t - ikx), \\
 p(x, z, t) &= \frac{\rho v}{k} (k^2 - k_1^2) \exp(kz) \exp(\omega t - ikx), \\
 T(x, z, t) &= T(z) \exp(\omega t - ikx), \\
 T(z) &= \frac{G_0}{\omega} ((A_1 k - A_2 k_1 \delta) \exp(k_2 z) + A_2 \delta \exp(k_1 z) - A_1 \exp(kz)) \exp(\omega t - ikx), \\
 \eta &= \eta_0 \exp(\omega t - ikx),
 \end{aligned} \tag{5}$$

где $k_1 = \left(k^2 + \frac{\omega}{v}\right)^{\frac{1}{2}}$, $k_2 = \left(k^2 + \frac{\omega}{\chi}\right)^{\frac{1}{2}}$. Подстановка (5) в граничные условия (3) и (4) приводит к следующей системе линейных алгебраических уравнений относительно постоянных A_1 и A_2 :

$$\begin{aligned}
 \left(1 + \frac{k_1^2}{k^2} + \frac{1}{\omega} \left(\omega_p \left(\frac{k}{k_2} - 1\right) + \frac{\omega_c^2}{\omega_v}\right)\right) A_1 + \left(\frac{2k_1}{k} + \frac{1}{\omega} \left(\omega_p \delta \left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) + \frac{\omega_c^2}{\omega_v}\right)\right) A_2 &= 0, \\
 \left(2 + \frac{\omega_T}{\omega} \left(1 + \frac{k}{k_2}\right) + \frac{\omega_E}{\omega}\right) A_1 + \left(1 + \frac{k_1^2}{k^2} + \frac{\omega_T \delta}{\omega} \left(\frac{k_1}{k_2} - 1\right) + \frac{\omega_E}{\omega}\right) A_2 &= 0,
 \end{aligned} \tag{6}$$

где $\omega_T = \frac{\sigma_T G_0}{\rho v}$, $\omega_v = vk^2$,
 $\omega_c^2 = \frac{\sigma_0 k^3}{\rho} - \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E_0^2}{\rho} k^2$, $\omega_p = \frac{p'_v G_0}{\rho v k}$, $\omega_E = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E_0^2}{\rho v}$,
 $\delta = \frac{\text{Pr}}{1 - \text{Pr}}$, $\text{Pr} = \frac{v}{\chi}$ – число Прандтля. Градиент температуры определяется как:

$$G_0 = \frac{q - q_{out}}{\kappa}, \tag{7}$$

где $q = \frac{E_s}{t_0}$ – плотность мощности пучка электронов, E_s – поверхностная плотность энергии пучка электронов, q_{out} – поверхностная плотность мощности, обусловленная про-

цессом испарения, κ – теплопроводность жидкого металла. Вклад процесса испарения в плотность мощности [20] определим как:

$$q_{out} = 10^6 \frac{A_{out}}{\sqrt{2\pi k_B T_m m}} \exp \left[\frac{A_{out}}{k_B} \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_m} \right) \right], \tag{8}$$

где A_{out} – работа выхода атома из расплава, k_B – постоянная Больцмана, m – масса атома, T_v – температура испарения.

Существование нетривиального решения системы (6) требует равенства нулю ее определителя, который в свою очередь является дисперсионным уравнением:

$$\begin{aligned}
 R_T - R_E - R_V - R_\sigma &= 0, \quad R_\sigma = \omega^2 \left((\omega + 2\omega_v)^2 + \omega_c^2 \right) - \frac{4\omega^2 \omega_v^2 k_1}{k}, \\
 R_T &= \omega_T \omega_v \left(\delta \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) \left(2\omega \omega_v + \omega^2 + \omega_c^2 \right) + \left(1 - \frac{k}{k_2} \right) \left(\frac{2k_1 \omega \omega_v}{k} + \omega_c^2 \right) \right), \quad R_E = -\omega_E \omega_v \omega \left(\left(1 - \frac{k_1}{k} \right) \omega_v + \omega \right), \\
 R_V &= \omega_p \omega_v \left(\left(\delta \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) + \left(1 - \frac{k}{k_2} \right) \right) \omega_E \omega_v + 2\delta \omega \omega_v \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) + \right. \\
 &\quad \left. + (2\omega_v + \omega) \omega \left(1 - \frac{k}{k_2} \right) \right).
 \end{aligned} \tag{9}$$

Для жидких металлов число Прандтля принимает значения $Pr \ll 1$. В этом случае дисперсионное уравнение (9) примет вид:

$$\frac{\omega_T Pr}{2} (2\omega\omega_v + \omega_c^2) \left(\omega + 2\omega_v \left(1 - \frac{k_1}{k} \right) \right) + \frac{\omega_p Pr}{2} \left(\omega_E \omega_v \left(\omega + 2\omega_v \left(1 - \frac{k_1}{k} \right) \right) + \omega \left(\omega^2 + 2\omega\omega_v + 4\omega_v^2 \left(1 - \frac{k_1}{k} \right) \right) \right) - \omega_E \omega_v \omega \left(\left(1 - \frac{k_1}{k} \right) \omega_v + \omega \right) - \omega^2 \left((\omega + 2\omega_v)^2 + \omega_c^2 \right) + \frac{4\omega^2 \omega_v^2 k_1}{k} = 0. \quad (10)$$

Замена $z = \frac{k_1}{k}$ и $\omega = \omega_v (z^2 - 1)$ приводит уравнение (10) к виду:

$$(C^2 + 2(z^2 - 1))C_2 + (2C_4 + (z^2 + 2z + 3)(z^2 - 1))C_3 - 2(z^2 + 1)C_4 - (z + 1)^2 (C^2 + (z^2 + 1)^2 - 4z) = 0, \quad (11)$$

где $C = \frac{\omega_c}{\omega_v}$, $C_2 = \frac{\omega_T Pr}{2\omega_v}$, $C_3 = \frac{\omega_p Pr}{2\omega_v}$,

$C_4 = \frac{\omega_E}{2\omega_v}$. Неустойчивыми будут являться решения, удовлетворяющие условию $\text{Re } \omega > 0$ и $\text{Re}(z) > 0$. Эти решения позволяют найти зависимости скорости роста возмущений $\alpha = \text{Re}(\omega)$ от волнового числа (длины волны). Из полученных зависимостей будем находить длину волны, при которой наступает неустойчивость ($\alpha=0$) и значение λ , при которой $\alpha=\alpha_m$. Неустой-

чивость поверхности раздела “плазма/расплав” изучим на примере титановых и алюминиевых сплавов. Данные для расчетов приведены в таблице. Термоэлектрический коэффициент при температуре выше температуры Дебая оценим по следующей формуле $\gamma = f \frac{k_B}{e} \frac{T_D}{T}$ [21],

где T_D – температура Дебая, e – заряд носителя, f – постоянная, принимающая такие значения, при которых $\gamma \sim 100$ мкВ/К.

Таблица. Теплофизические характеристики систем Ti-Y и Al-Si-Y

Обозначение / размерность	Ti-Y	Al-Si-Y	Характеристика
T_m , К	1628	850	Температура плавления
T_v , К	1810	1270	Температура испарения
ρ_L , кг/м ³	4120	2398	Плотность жидкой фазы
ν , 10 ⁻⁷ м ² /с	9,0	3,5	Вязкость
χ , 10 ⁻⁵ м ² /с	0,91	3,3	Температуропроводность
D , 10 ⁻⁷ м ² /с	8,9	3,4	Коэффициент диффузии
σ , Н/м	1,64	0,87	Поверхностное натяжение
σ_T , 10 ⁻³ Н/(м · К)	-0,238	-0,35	Температурный коэффициент поверхностного натяжения
σ_c , 10 ⁻² Н/(м · м ⁻²)	-1,0	2,31	Концентрационный коэффициент поверхностного натяжения
κ , Вт/(м · К)	33,1	86	Теплопроводность
A , эВ	4,0	3,23	Работа выхода
m , 10 ⁻²⁶ кг	7,97	4,49	Масса атома

Зависимости скорости роста возмущений поверхности раздела от длины волны будем рассчитывать при значении плотности энергии

пучка электронов 35 Дж/см² и длительности импульса 150 мкс.

2. Результаты и обсуждение

Вначале рассмотрим случай, когда термоэлектрическими эффектами и испарительным давлением можно пренебречь. В этом случае для титановых сплавов значение градиента невозмущенной температуры $G_0 = 3,66 \cdot 10^7$ К/м начало неустойчивости приходится на длину волны 38 мкм, а максимум скорости роста наблюдается при длине волны 113 мкм (рис.2, кривая 1). Величина термоэлектрического поля при $\gamma \sim 100$ мкВ/К достигает значения $E_0 \sim 10^3$ В/м при таком значении поля термоэлектрический эффект практически не оказывает влияние на скорость роста возмущений поверхности раздела. Это объясняется тем, что расчет термоэлектрического коэффициента осуществлялся для твердого тела в предплавленном состоянии. В жидком состоянии существенную роль в переносе зарядов играет конвективное течение, которое усиливает термоэлектрический эффект. Поэтому значение γ должно принимать $\sim 10^4$ - 10^5 мкВ/К, соответственно напряженность электрического поля $E_0 \sim 10^5$ - 10^6 В/м. Скорость роста возмущений при таких значениях поля увеличивается на порядок (рис.2, кривая 2), а критическая длина волны уменьшается в два раза, достигая значений 17 мкм. Максимальное значение скорости роста будет наблюдаться при $\lambda = 50$ мкм. При значении испарительного давления $2 \cdot 10^5$ Па критическая длина волны увеличивается до 22 мкм, а максимум скорости роста будет приходиться на длину волны 92 мкм (рис.2, кривая 3). Термоэлектрический эффект в этом случае не оказывает никакого влияния на неустойчивость поверхности раздела (рис.2, кривая 4). Такая же тенденция наблюдается в случае алюминиевых сплавов. В отсутствие испарительного давления и термоэлектрических эффектов при значении градиента невозмущенной температуры $G_0 = 1,81 \cdot 10^7$ К/м значение критической длины волны составляет 39 мкм, а максимум скорости роста возмущений приходится на длину волны 155 мкм, учет термоэлектрических эффектов приводит к значениям $\lambda_{cr} = 13$ мкм и $\lambda_m = 53$ мкм. При значении испарительного давления $2 \cdot 10^5$ Па – $\lambda_{cr} = 17$ мкм и $\lambda_m = 87$ мкм. Термоэлектрический эффект смещает максимум скорости роста на длину волны $\lambda_m = 76$ мкм, а значение критической длины волны в этих условиях принимает значение $\lambda_m = 18$ мкм. Экспериментальные данные [6, 7]

показывают, что сформированные электронно-пучковой обработкой ячеистые структуры имеют размеры от 100 до 600 нм в зависимости от режима обработки. Низкочастотное приближение (10) показывает, что такой диапазон длин волн возможен при значении напряженности электрического поля $E_0 \sim 10^6 - 10^7$ В/м (рис.3, кривая 1 и 2). Для титановых сплавов $\lambda_{cr} = 0,17$ мкм и $\lambda_m = 0,3$ мкм, а для алюминиевых – $\lambda_{cr} = 0,13$ мкм и $\lambda_m = 0,26$ мкм.

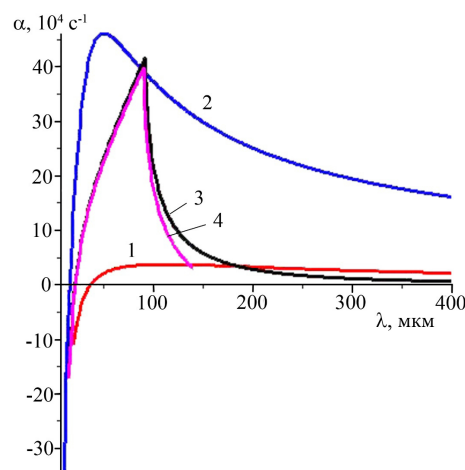


Рис.2. Зависимости скорости роста возмущений поверхности раздела “плазма / расплав титана”, полученные решением уравнения (11): 1) без учета термоэлектрических и испарительно-капиллярных явлений, 2) с учетом только термоэлектрических явлений, 3) при наличии термо- и испарительно-капиллярной неустойчивости, 4) при наличии термо-, испарительно-капиллярной неустойчивости и термоэлектрических явлений

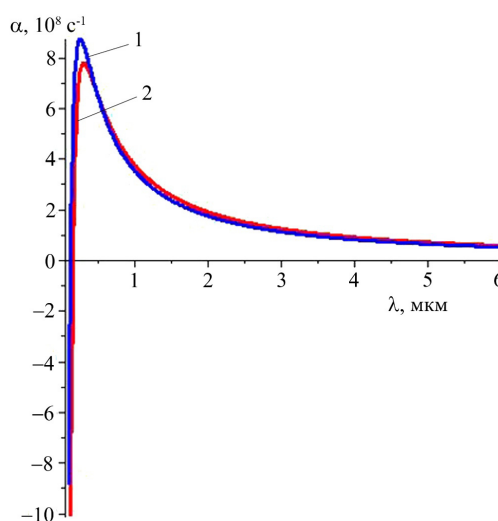


Рис.3. Зависимости скорости роста возмущений поверхности раздела “плазма / расплав” при значении термоэлектрической постоянной 10^{-1} В/К: 1) система Ti-Y; 2) система Al-Si-Y

Представленные расчеты были выполнены без учета влияния концентрации легирующего элемента на течение расплава. В действительности наличие легирующих элементов оказывает существенное влияние на поверхностное натяжение расплава и, соответственно на термокапиллярную неустойчивость [22]. В зависимости от природы основного материала легирующий элемент может выступить поверхностно-активным веществом, снижающим поверхностное натяжение расплава или наоборот повышать его (поверхностно-инактивное вещество), а также не оказывать никакого влияния на поверхностное натяжение материала. В настоящей работе будем исследовать влияние градиента концентрации иттрия на термокапиллярное течение расплавов систем Ti-Y и Al-Si-Y. Как показывают экспериментальные данные по поверхностному натяжению [23] итрий по отношению к титану является поверхностно-активным веществом, тогда как по отношению к алюминию поверхностно-инактивным веществом. При учете влияния концентрации легирующего элемента зависимость поверхностного натяжения от температуры и концентрации будет иметь вид:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_T (T - T_m) + \sigma_C (C - C_0), \quad (12)$$

где σ_C – концентрационный коэффициент поверхностного натяжения, C – поверхностная концентрация. В систему (1) необходимо добавить уравнение конвективной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + wG_1 = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (13)$$

где D – коэффициент диффузии, G_1 – градиент концентрации. Граничные условия для касательных напряжений принимают следующий вид:

$$\rho v \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) = \sigma_T \frac{\partial T}{\partial x} + \sigma_C \frac{\partial C}{\partial x} + \varepsilon \varepsilon_0 E_0^2 \frac{\partial \eta}{\partial x}. \quad (14)$$

Для того чтобы учесть влияние концентрации легирующего элемента в низкочастотном приближении, в дисперсионном уравнении (10) необходимо заменить произведение $\omega_T \text{Pr}$ на

$$\omega_T \text{Pr} + \omega_C \text{Sc}, \quad \text{где } \text{Sc} = \frac{\nu}{D} - \text{число Шмидта,}$$

$\omega_C = \frac{\sigma_C G_1}{\rho \nu}$. Применение низкочастотного приближения оправдано лишь в том случае, если $\text{Pr} \ll 1$ и $\text{Sc} \ll 1$. Для жидких металлов число Шмидта принимает значения ~ 10 [24]. Эти

оценки сделаны в предположении неподвижной жидкости. В действительности конвективное течение усиливает процессы массопереноса, поэтому значения коэффициента диффузии будем считать на порядок большим, чем коэффициент кинематической вязкости. На рис.4 показаны зависимости скорости роста возмущений поверхности раздела расплава титана, легированного иттрием, при градиенте поверхностной концентрации $G_1 = 10^6 \text{ м}^{-2}/\text{м}$. Видно, что в отсутствие термоэлектрических эффектов и эффектов испарения критическая длина волны составляет значение 26 мкм, тогда как максимум скорости роста приходится на длину волны 74 мкм (рис.4а, кривая 1). При учете термоэлектрических эффектов критическая длина волны 17 мкм, а максимум скорости роста приходится на длину волны 48 мкм (рис.5, кривая 2). При испарительном давлении $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ – $\lambda_{\text{кр}} = 11 \text{ мкм}$ и $\lambda_m = 36 \text{ мкм}$, термоэлектрические эффекты приводит лишь к незначительному увеличению максимальной скорости роста возмущений (рис.4а, кривая 3 и 4). В случае алюминиевых сплавов наблюдается несколько иная ситуация при градиенте концентрации $G_1 = 10^6 \text{ м}^{-2}/\text{м}$. Если $\omega_E = 0$ и $\omega_p = 0$, то критическая длина волны составляет 7 мкм, а максимум скорости роста приходится на 25 мкм (рис.4б, кривая 1). При $\omega_E \neq 0$ и $\omega_p = 0$ критическая длина волны составляет 7 мкм, а максимум скорости роста приходится на длины волн 10 и 44 мкм (рис.4б, кривая 2). При $\omega_E = 0$ и $\omega_p \neq 0$ критическая длина волны составляет 7 мкм, а максимальное значение скорости роста достигается при длине волны 27 мкм (рис.4б, кривая 3). При $\omega_E \neq 0$ и $\omega_p \neq 0$ зависимость скорости роста также имеет два максимума (рис.4б, кривая 4). Первый максимум приходится на длину волны 10 мкм, а второй на длину волны 110 мкм. Наличие первого максимума обусловлено, по-видимому, взаимодействием концентрационно-капиллярной и термоэлектрической неустойчивостей, а второй наличием градиента температур.

Полученные результаты дают адекватное объяснение образованию поверхностно-периодических структур микрометрового диапазона. Образование ячеистых структур субмикро- и наноразмерного диапазона в рамках низкочастотного приближения, как и в случае рассмотренном выше, возможно при значении термоэлектрического коэффициента $\sim 10^{-1} \text{ В/К}$ или при испарительном давлении $\sim 10^{11} \text{ Па}$. Та-

ким образом, учет влияния концентрации иттрия приводит к усложнению спектра капиллярных волн в случае системы Al-Si-Y, тогда

как в случае системы Ti-Y такого эффекта не наблюдается.

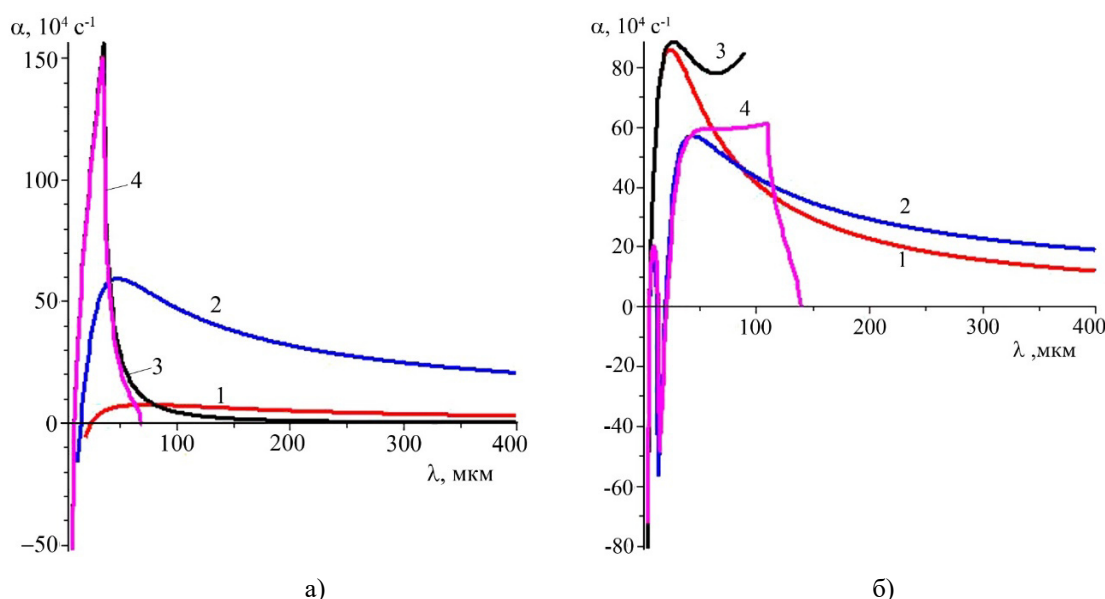


Рис.4. Зависимости скорости роста возмущений поверхности раздела “плазма / расплав титана”, при значении градиента поверхностной концентрации $10^6 \text{ м}^{-2}/\text{м}$ полученные решением уравнения (11): а) система Ti-Y; б) система Al-Si-Y (1) без учета термоэлектрических и испарительно-капиллярных явлений, 2) с учетом только термоэлектрических явлений, 3) при наличии термо- и испарительно-капиллярной неустойчивости, 4) при наличии термо-, испарительно-капиллярной неустойчивости и термоэлектрических явлений)

Так как анализ дисперсионного уравнения (10) показал, что низкочастотное приближение даже с учетом термоэлектрических и испарительно-капиллярных эффектов не дает адекватного объяснения образованию структуры ячеистой кристаллизации микро и наноразмерного диапазона, то прибегнем к поиску зависимостей скорости роста возмущений, исходя из решений дисперсионного уравнения (9). Для этого воспользуемся заменой $k_1 = z_1 k$, $k_2 = z_2 k$ и $\omega = \omega_v(z_1^2 - 1)$, $z_2 = \sqrt{1 + \text{Pr}(z_1^2 - 1)}$. Эта замена приводит уравнение (9) к алгебраическому уравнению 16-й степени относительно z_1 , которое в виду его громоздкости здесь выписывать не будем. Корни этого уравнения, удовлетворяющие условиям $\text{Re}(\omega) > 0$, $\text{Re}(z_1) > 0$, $\text{Re}(z_2) > 0$ являются неустойчивыми. На рис.5 приведены зависимости скорости роста возмущения поверхности от длины волны для системы Ti-Y. Видно, что в отсутствие термоэлектрических и испарительно-капиллярных эффектов эта зависимость имеет два максимума. Первый максимум приходится на длину волны 18 мкм, а второй на длину волны 294 мкм

(рис.5а). При наличии термоэлектрического поля $\sim 10^5 \text{ В/м}$ первый максимум приходится на длину волны 8 мкм, а второй на длину волны 43 мкм (рис.5б). При увеличении напряженности термоэлектрического поля до 10^6 В/м второй максимум зависимости не наблюдается, а первый приходится на длину волны 0,31 мкм (рис.5в). Такие же изменения зависимости скорости роста от длины волны наблюдаются и в случае системы Al-Si-Y. Если в отсутствие термоэлектрических эффектов максимум скорости роста приходится на длину волны 182 мкм, то при значении напряженности поля 10^5 В/м будут наблюдаться два максимума при длинах волн 4 мкм и 48 мкм. При $E_0 \sim 10^6 \text{ В/м}$ – $\lambda_m = 0,26 \text{ мкм}$. При значении испарительного давления $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ в случае системы Ti-Y приводит к смещению значения максимума на длину волны 9,6 мкм без учета термоэлектрических эффектов. Если $\omega_E \neq 0$ и $\omega_p \neq 0$, то максимум скорости роста приходится на длины волн 4,2 мкм и 19,6 мкм. В случае системы Al-Si-Y наблюдаются такие же изменения.

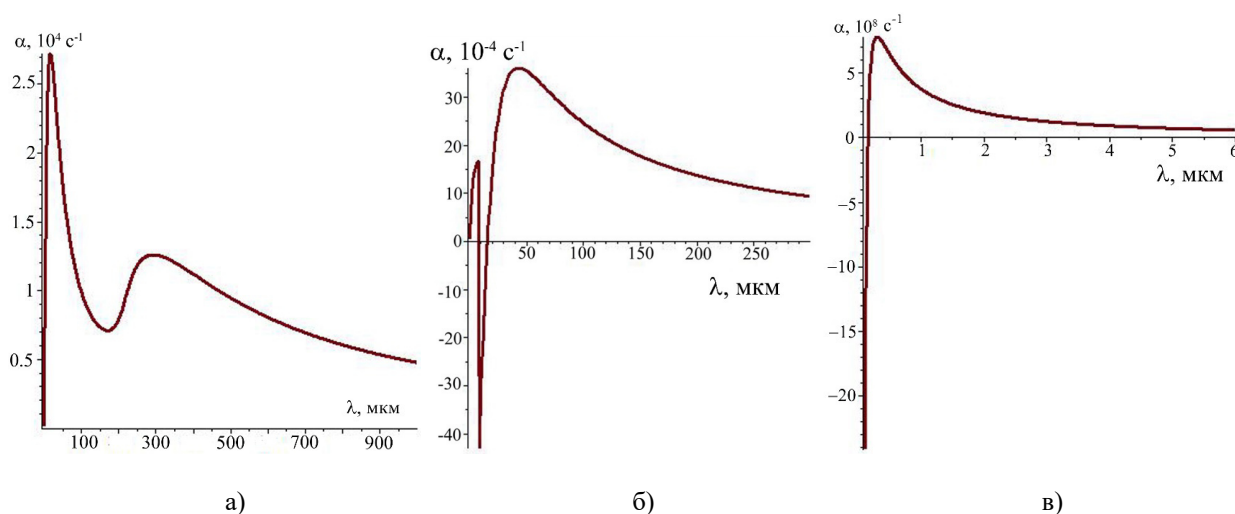


Рис.5. Зависимости скорости роста возмущений поверхности раздела «плазма / расплав» системы Ti-Y, полученные решением уравнения (9): а) без учета термоэлектрических явлений, б) при значении напряженности термоэлектрического поля 10^5 В/м, в) при значении напряженности термоэлектрического поля 10^6 В/м

Заключение

Установленные закономерности влияния термоэлектрического эффекта на начальную стадию неустойчивости термокапиллярного течения расплава при электронно-пучковой обработке позволяют заключить, что механизмом образования поверхностных микро и наноструктур является комбинация термо-, концентрационно-, испарительно-капиллярной и термоэлектрической неустойчивостей. Показано, что учет термоэлектрических и концентрационно-капиллярных явлений в расплаве оказывает существенное влияние на зависимости скорости роста возмущений поверхности раздела «плазма/расплав». В случае системы Al-Si-Y в низкочастотном приближении (9) эта зависимость будет иметь два максимума, тогда как для системы Ti-Y наблюдается только один максимум. Максимум скорости роста будет приходиться на субмикро и нанометровый диапазон длин волн при значении термоэлектрического коэффициента $\sim 10^{-1}$ В/К как для Ti-Y так и для Al-Si-Y. Полученные результаты могут быть использованы для поиска оптимальных режимов электронно-пучковой обработки, обеспечивающих формирования микро и наноструктур.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федера-

ции для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук № МК-118.2019.2.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., профессору В.Е. Громову, д.т.н. профессору С.В. Коновалову и к.т.н., доценту В.Д. Сарычеву за активное участие в обсуждении результатов работы.

Список используемой литературы

1. Li W., Cao C., Yin S. Solid-state cold spraying of Ti and its alloys: A literature review // Prog. Mater. Sci. – 2020. – V.110. – P. 100633.
2. Cherenda N.N., Basalai A.V., Shymanski V.I. et al. Modification of Ti-6Al-4V alloy element and phase composition by compression plasma flows imPact // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V.355. – P. 148–154.
3. Markov A.B., Ivanov Y.F., Proskurovsky D.I. et al. Mechanisms for hardening of carbon steel with a nanosecond high-energy, high-current electron beam // Materials and Manufacturing processes. – 1999. – V.14. – P. 205–216.
4. Qin Y., Dong C., Song Z.F., Hao S.Z., Me X.X., Li J.A., Wang X.G., Zou J.X., Grosdidier T. Deep Modification of materials by thermal stress wave generated by irradiation of high-current pulsed electron beams // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2009. – V.23. – P. 430–435.
5. Gao B., Hu L., Li S., Hao Y., Zhang Y., Tu G. Study on the nanostructure formation mechanism of hypereutectic Al-17,5 Si alloy induced by high

- current pulsed electron beam // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V.346. – P. 147–157.
6. Sosnin K.V., Ivanov Y.F., Gromov V.E., Budovskikh E.A., Romanov D.A. Analysis of structure formed in a titanium surface layer alloyed with yttrium // *Metallurgist.* – 2016. – V.59. – P. 829–834.
7. Zaguliaev D., Konovalov S., Ivanov Y., Gromov V. Effect of electron-plasma alloying on structure и mechanical properties of Al-Si alloy // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V.498. – P. 143767.
8. Khon Y.A., Zapolsky H., Kaminskii P.P., Slyadnikov E.E. Dynamic spatial и temporal structures on the surface of solids under load // *Phys. of the Solid State.* – 2019. – V.61. – P. 596–600.
9. Mirzoev F.Kh., Panchenko V.Ya., Shelepin L.A. Laser control processes in solids // *Phys. Usp.* – 1996. – V.39. – P. 1–29.
10. Levchenko E.B., Chernyakov A.L. Levchenko E.B., Chernyakov A.L. The instability of surface waves in the inhomogeneously heated liquid // *Sov. Phys. JETP.* – 1981. – V.54. – P. 102–105.
11. Mirzoev F.Kh. Evaporation-capillary instability in a deep vapour-gas cavity // *Quantum Electronics.* – 1994. – V. 24. – P. 138–140.
12. Samokhin A.A. Influence of evaporation on the melt behavior during laser interaction with metals // *Soviet Journal of Quantum Electronics.* – 1983. – V.13. – P. 1347–1350.
13. Невский С.А. Математическая модель образования поверхностных наноструктур доэвтектического силумина при электронно-пучковой обработке // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2019. – Т.16, №2. – С. 154–162.
14. Эйдельман Е.Д. Влияние термоэлектрического эффекта на поверхностные волны // *Поверхность: физика, химия, механика.* – 1995. – №3. – С. 29–33.
15. Eidelman E.D. Excitation of an electric instability by heating // *Physics Uspekhi.* – 1995. – V.38. – P. 1231–1246.
16. Eidelman E.D. Influence of the thickness of the liquid layer on the ratio of the dimensions of a convection cell // *Tech. Phys.* – 1998. – V.43. – P. 1275–1279.
17. Хакен Г. Синергетика. – М.: Мир, 1990. – 405 с.
18. Aliev I.N., Filippov A.V. The propagation of waves over a plane surface of a viscous conduction fluid in an electrical field // *Magnetohydrodynamics.* – 1989. – V.25. – P. 94–98.
19. Mukhopadhyay Asim, Mukhopadhyay Aniamoy Stability of conducting viscous film flowing down an inclined plane with linear temperature variation in the presence of a uniform normal electric field // *Int. J. of Heat и Mass Trans.* – 2009. – V.52. – P. 709 – 715.
20. Арутюнян Р.В., Баранов В.Ю., Большов Л.А. и др. Воздействие лазерного излучения на материалы. – М.: Наука, 1989. – 367 с.
21. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. В 10 т. Т.10. Физическая кинетика. – М.: Физматлит, 2007. – 536 с.
22. Conn Justin J.A., Duffy Brian R., Pritchard D., Wilson S.K., Halling P.J., Khellil S. Fluid-dynamical model for antisurfactants // *Phys. Rev. E.* – 2016. – V.93. – P. 043121.
23. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.
24. Bergman T.L., Lavine A.S., Incropera F.P., DeWitt D.P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. – New York: John Wiley & Sons Inc, 2011. – 1076 p.

Поступила в редакцию 22.06.2020