

МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
METALLURGY AND MATERIALS

Ким В. А., Белова И. В.
V. A. Kim, I. V. Belova

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МЕЖЗЁРЕННЫХ ГРАНИЦ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ
ЛАЗЕРНОМ ЛЕГИРОВАНИИ**

**STRUCTURAL ORGANIZATION OF INTERGENERAL BORDERS with LOCAL LASER
DOPING**

Ким Владимир Алексеевич – доктор технических наук, профессор кафедры материаловедения и технологии новых материалов Комсомольского-на-Амуре государственного университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре). E-mail: sinerg@mail.ru.

Vladimir A. Kim – doctor of technical sciences, professor of the Department of materials science and technology of new materials Komsomolsk-on-Amur State University (Russia, Komsomolsk-on-Amur). E-mail: sinerg@mail.ru.

Белова Инна Валерьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии новых материалов Комсомольского-на-Амуре государственного университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре). E-mail: inna_belova@mail.ru.

Inna V. Belova – PhD in Engineering, associate professor of the Department of materials science and technology of new materials Komsomolsk-on-Amur State University. E-mail: inna_belova@mail.ru.

Аннотация. Образование поверхностных структур при лазерном легировании представляет собой комплексный процесс, включающий термические структурные превращения, конвективный и диффузионный перенос вещества, а также химические реакции, инициированные высококонцентрированным световым воздействием. Конвективное перемешивание элементов покрытия с основой реализуется только в самых верхних слоях обрабатываемой поверхности, расплавленной и нагретой до температур кипения. Основным механизмом массопереноса при лазерном легировании считается диффузия, вызванная высокой температурой и градиентами концентраций химических элементов, дефектами кристаллического строения. Высокая активность массопереноса при лазерном легировании объясняется также тем, что в процессе термических превращений в обрабатываемом материале образуются структуры, представляющие каналы повышенной диффузионной проводимости. К ним относят границы зёрен, скопления дислокации, зоны с повышенной концентрацией вакансий, аморфные фазы и др.

Summary. The formation of surface structures in laser doping is a complex process involving thermal structural transformations, convective and diffusive transport of matter, as well as chemical reactions initiated by highly concentrated light. Convective mixing of the covering elements with the substrate is realized only in the uppermost layers of the treated surface, molten and heated to boiling points. The main mechanism of mass transfer in laser doping is diffusion due to high temperature and gradient concentrations of chemical elements, defects in the crystal structure. The high activity of mass transfer during laser doping is also explained by the fact that in the process of thermal transformations, structures that represent channels of enhanced diffusion conductivity are formed in the material being processed. These include grain boundaries, dislocation clusters, zones with an increased concentration of vacancies, amorphous phases, etc.

Ключевые слова: структурная организация, лазерное легирование, межзёренные границы, лазерная термическая обработка, микроструктура, упрочнение сталей, фрактальная размерность.

Key words: structural organization, laser alloying, intergranular boundaries, laser thermal treatment, microstructure, hardening of steels, fractal dimension.

УДК 621.375.826

Введение

В зависимости от энергии лазерного воздействия и теплофизических свойств обрабатываемого материала, образующаяся поверхностная структура имеет неоднородное слоистое строение. Каждый слой отличается своей структурной организацией межзёренных границ, которые представляют наиболее активные каналы диффузионного массопереноса. В металлах диффузия по границам зёрен на 4,0...6,0 порядков выше, чем диффузия по решётке [5; 6]. Внутренние поверхности или границы зёрен и раздела фаз играют важную роль в упрочнении сталей и металлических сплавов, блокируя подвижность скользящих дислокаций, генерируемых локальной пластической деформацией.

На изображениях микроструктур внутренние поверхности отображаются в виде линейных объектов, а их структурную организацию количественно оценивают плотностью границ и их фрактальной размерностью. Вычисление указанных количественных показателей осуществляется методом компьютерной металлографии обработки изображений микроструктур [4; 7].

Согласно современным представлениям, химические элементы с более низкой диффузионной активностью могут проходить больший диффузионный пробег по граничным каналам, так как активные элементы сразу же поглощаются «стенками» границ и растворяются в объёме смежных зёрен [5]. Высокая концентрация легирующих элементов в структуре границ зёрен повышает их устойчивость и способность торможения скользящих дислокаций при пластической деформации, повышая эффект упрочнения. В статье приведены результаты исследований структурной организации межзёренных границ, сформированных при лазерной обработке, и показана их роль в процессах упрочнения.

Методика исследований

Исследования проводились на образцах из нержавеющей стали аустенитного класса 12X18H10T. Выбор этого материала обосновывался тем, что данная сталь не подвергается упрочнению термической обработкой, в том числе и лазерным воздействием. Упрочнение, вызванное лазерным легированием, связывается исключительно с массопереносом химических элементов из покрытия в основу, при этом ширину диффузионной зоны можно определить по изображениям микроструктур, полученных оптической микроскопией, и характеру распределения микротвёрдости по глубине поверхностного слоя.

На исследуемые образцы предварительно наносились шликерные покрытия из порошков графита и стандартного твёрдого сплава ВК8, состоящего из 82,0 % карбида вольфрама и 8,0 % кобальта, а в качестве связующего использовался 5,0%-ный раствор канифоли в этиловом спирте. После высыхания и часовой выдержки образцов в сушильной камере при температуре 100 °С толщина покрытий составляла 0,10...0,12 мм. Лазерная обработка образцов осуществлялась на технологической установке LRS-300 с длиной волны инфракрасного излучения $\lambda = 1,04$ мкм. Обработанная поверхность представляла дорожку, состоящую из пятен лазерного воздействия круглой формы диаметром $d = 2,0$ мм, наложенных друг на друга с коэффициентом перекрытия $k_{\text{п}} = 0,75$.

Энергетические режимы лазерного излучения обеспечивались сочетанием напряжения накачки квантрона (U), длительности импульса (t) и диаметра пятна лазерного воздействия (d). Энергия излучения (W) измерялась датчиком, встроенным в конструкцию установки, а её значение выводилось на монитор технологического лазера. Плотность мощности лазерного излучения (B) и удельную энергию (E) определяли расчётным путём.

Режимы лазерной обработки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Режимы лазерной обработки

$U, В$	$t, мс$	$W, Дж$	$d, см$	$E, Дж/см^2$	$B \cdot 10^5, Вт/см^2$
450	0,5	2,4	0,19	89,69	1,69
	1,0	6,4		225,84	2,26
	2,0	15,0		529,32	2,65
	3,0	23,0		811,62	2,71

Выбранные режимы излучения обеспечивали оплавление поверхностного слоя с образованием небольшой лунки, на поверхности которой присутствовали остатки легирующего покрытия в виде отдельных островковых пятен.

Травление металлографических шлифов проводилось раствором глицерина, соляной и азотной кислот в соотношении 4:4:3. Цифровое изображение микроструктуры фиксировалось с помощью металлографического микроскопа Nikon MA-200 при 1000-кратном увеличении.

Обработка изображений осуществлялась программой Image.Pro.Plus.5.1, включающей коррекцию резкости и контрастности, калибровку в соответствии с кратностью увеличения и снятие контрастной маски. Структурная организация подповерхностного слоя количественно оценивалась следующими показателями: площадь (F_i), периметр (P_i) и фрактальная размерность границ (D) каждого микроструктурного объекта, а также их количество (N), зафиксированные на определённом участке металлографического шлифа площадью F_ϕ .

Исходя из предположения, что упрочнение материала связано с торможением подвижных дислокаций при пластической деформации, а наиболее активно блокирование дислокаций производится границами зёрен и раздела фаз, в качестве комплексного показателя структурной организации была принята удельная длина границ, рассчитываемая по формуле [4; 8]

$$q_{уд} = \frac{\sum_{i=1}^N P_i}{F_\phi},$$

где $q_{уд}$ – удельная длина, 1/мкм; P_i – периметр, мкм; F_ϕ – площадь металлографического шлифа, мкм².

Степень развитости границ как «транспортного коридора» для диффузионного массопереноса оценивается совокупностью двух показателей: удельной длины $q_{уд}$ и фрактальной размерности D .

Микротвёрдость определялась с помощью микротвердомера HNV-2 (Shimadzu Corporation) при нагрузке 0,49 Н. На основании многократных повторений вычислялись средние значения микротвёрдости и среднеквадратичное отклонение.

Полученные результаты и их анализ

Шликерное покрытие является источником легирующих элементов и одновременно обладает высоким коэффициентом светопоглощения. Поэтому температурное поле и структурные превращения в поверхностных слоях, инициированные тепловым импульсом, при одной и той же удельной энергии лазерного излучения будут отличаться в зависимости от состава и структуры легирующего покрытия. Большинство технологий лазерного модифицирования поверхностей предусматривает оплавление самых верхних слоёв. Наличие жидкофазного слоя влияет на все процессы структурообразования, в том числе на структурные превращения, протекающие в твёрдофазной зоне термического влияния. Особенно активна эта роль в процессах лазерного легирования, так как жидкофазное состояние обладает более высокой диффузионной проводимостью и является источником тепла, функционирующим более длительный период после прекращения действия лазерного импульса.

Характер кристаллизации расплавленных слоёв зависит от динамики тепловых потоков и механизмов массопереноса, возникающих в обрабатываемом материале в период действия лазерного импульса и после его прекращения. Необходимо различать жидкофазные системы, в которых функционируют конвективные, ламинарные и диффузионные массовые потоки. Механизм массовых потоков определяет скорость распространения легирующих элементов из покрытия в основу, объёмный характер распределения центров кристаллизации и направление роста кристаллов. Динамический температурный фон ответственен за скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов, а также доминирующее влияние того или другого фактора на структурообразование.

На рис. 1 представлены микроструктуры обрабатываемого материала в исходном состоянии, после лазерной термической обработки и локального лазерного легирования. Поверхностная

структура, сформированная под действием лазерного термического воздействия, имеет слоистое строение, при этом каждый слой характеризуется своими индивидуальными условиями нагрева, охлаждения и кристаллизации. В результате в нём образуется определённая структура, характеризующаяся различной активностью межзёренных границ с точки зрения диффузионного массопереноса.

В микролокальных зонах, в которых в расплавленном состоянии наблюдались турбулентные и ламинарные массовые потоки, кристаллизация протекает при высоких температурах перегрева. В этом случае в процессах структурообразования фактор скорости образования центров кристаллизации превалирует над фактором скорости роста кристаллов. В результате формируется субмелкодисперсная структура с зёрнами равноосной и глобулярной форм, образующими колонии с разной степенью упорядоченности [2]. Такие микроструктуры наблюдаются как при чисто лазерной обработке, так и лазерном легировании.

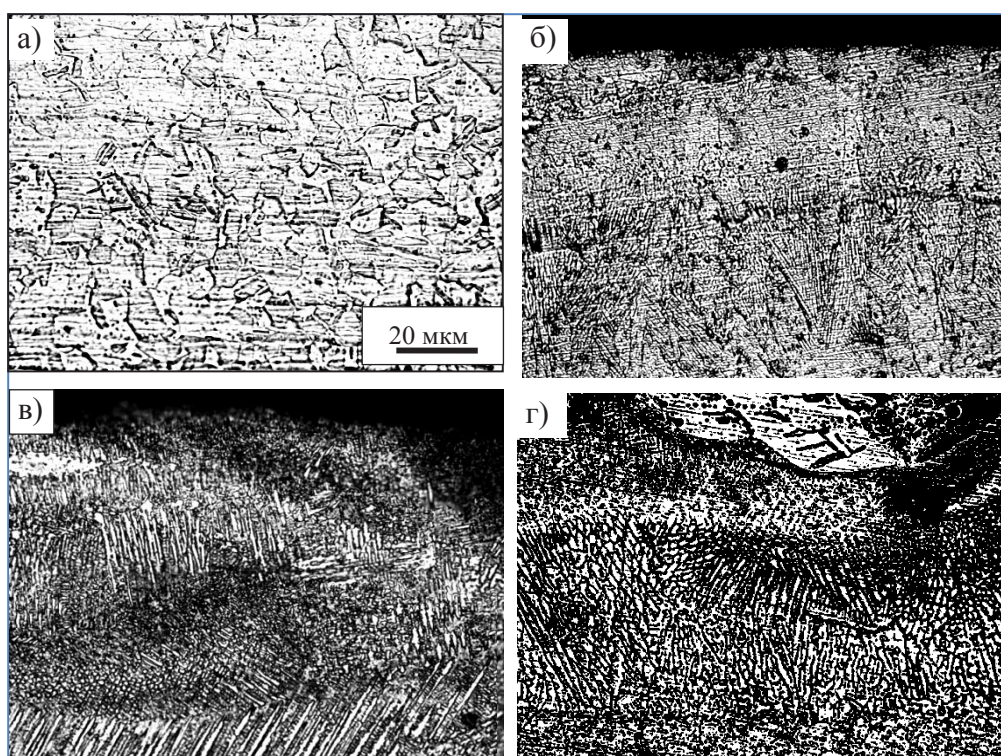


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя:

а – в исходном состоянии; б – после лазерной обработки; в – после лазерной цементации; г – после лазерного легирования VK8

По мере охлаждения микрованны расплава и роста кристаллов меняется режим кристаллизации и массопереноса в остаточной жидкой фазе, которая в определённый период остаётся активной средой для диффузионных процессов. Границы зёрен кристаллизуются в последнюю очередь и сохраняют повышенную диффузионную проводимость до полного охлаждения материала. Высокая плотность дефектов кристаллического строения границ дополнительно повышает их диффузионную активность. Микролокальные зоны, где реализуются вышеописанные процессы, на изображении микроструктур имеют более тёмный фон, указывая на высокую величину химического потенциала структурного состояния, которая подвергается более активному травлению при подготовке металлографического шлифа. Такие зоны хорошо видны на микроструктурах, представленных на рис. 1, б, в, г.

В слоях, охваченных жидкофазной диффузией, кристаллизация расплавленного слоя и массоперенос элементов из легирующего покрытия вглубь протекает по-разному в зависимости

от температуры перегрева и уровня самой температуры. В этом случае в процессах структурообразования фактор скорости роста кристаллов доминирует над фактором скорости образования центров кристаллизации, в результате образуются столбчатые кристаллиты или дендриты первого, второго и более высоких порядков. Ориентация дендритов первого порядка и ствольных дендритов высоких порядков зависит от температуры расплава и его градиента.

Температура определяет кинетическую энергию атомов, их подвижность и степень ближнего порядка. При относительно низкой температуре ближний порядок атомов твердофазной системы сохраняется при её переходе в жидкофазное состояние, поэтому ориентация дендритов будет наследственно связана с положением атомов исходной структуры. Возникающие дендриты образуют упорядоченные группы в пределах исходных зёрен с сохранением геометрии межзёренных границ твердофазной системы. При высокой температуре кинетическая энергия атомов разрушает ближний порядок исходного твердофазного состояния, и на ориентацию дендритов главное влияние будут оказывать направления градиентов температур или тепловых потоков. При высоких градиентах температур в зоне повышенных температур перегрева образуются дендриты первого порядка, а в зонах низких температур на ствольных фрагментах дендритов появляются отростки дендритов второго порядка.

Жидкофазная диффузия легирующих элементов из покрытия в подложку влияет на характер кристаллизации остаточного расплава. Тугоплавкие металлы и их соединения могут дополнительно создавать центры кристаллизации. Химические элементы, повышающие жидкотекучесть, могут создавать благоприятные условия для диффузии менее активных диффузانتов. Углерод при наличии в обрабатываемом материале карбидообразующих металлов приводит к образованию повышенной плотности концентраторов напряжений вдоль границ зёрен. По мере кристаллизации расплава жидкофазные каналы теряют диффузионную проводимость и меняется их химический состав. Всё это приводит к химической ликвации растущих кристаллитов и неоднородному распределению внутри зёрен дефектов кристаллического строения.

Учитывая, что границы зёрен являются наиболее активными каналами диффузионной проводимости, их способность «транспортировки» легирующих элементов можно оценить по удельной длине границ и их фрактальной размерности. Чем больше удельная длина границ, тем выше потенциальная плотность массового потока легирующих элементов из покрытия вглубь. Чем выше фрактальная размерность границ, тем больше препятствий на диффузионном пути. Фрактальные свойства границ формируются при кристаллизации и в период остывания материала в твердофазном состоянии. Основными механизмами структурообразования, влияющими на фрактальную размерность, являются образование концентраторов напряжений нано- и микромасштабного уровня и миграция границ.

В табл. 2 приведены средние значения удельных границ исследуемого материала в исходном состоянии, после лазерной термической обработки и лазерного легирования.

Таблица 2

Количественные показатели микроструктуры нержавеющей стали 12Х18Н10Т до и после лазерной обработки

Состояние структуры	В исходном состоянии	Лазерная обработка	Лазерная цементация	Легирование ВК8
Удельная длина границ, $q_{уд}$, 1/мкм	1,6188	3,6068	2,7681	1,8655
Фрактальная размерность, D	1,1601	1,2246	1,1685	1,1723

На рис. 2 и 3 показаны распределения микроструктурных объектов по длине периметров границ и их фрактальной размерности. При этом площадь поверхности шлифа, зафиксированная на изображении, составляет $F_{\phi} = 3088 \text{ мкм}^2$.

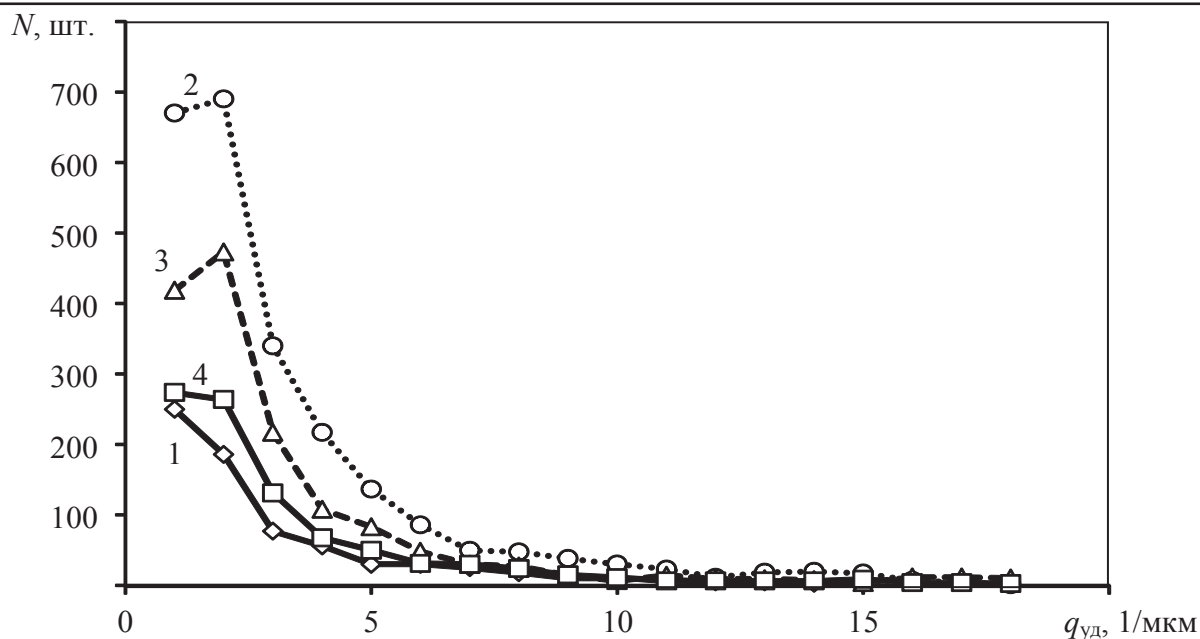


Рис. 2. Распределение микроструктурных объектов по длине периметра границ:
 1 – исходная структура; 2 – после лазерной обработки; 3 – лазерная цементация;
 4 – лазерное легирование покрытием из ВК8

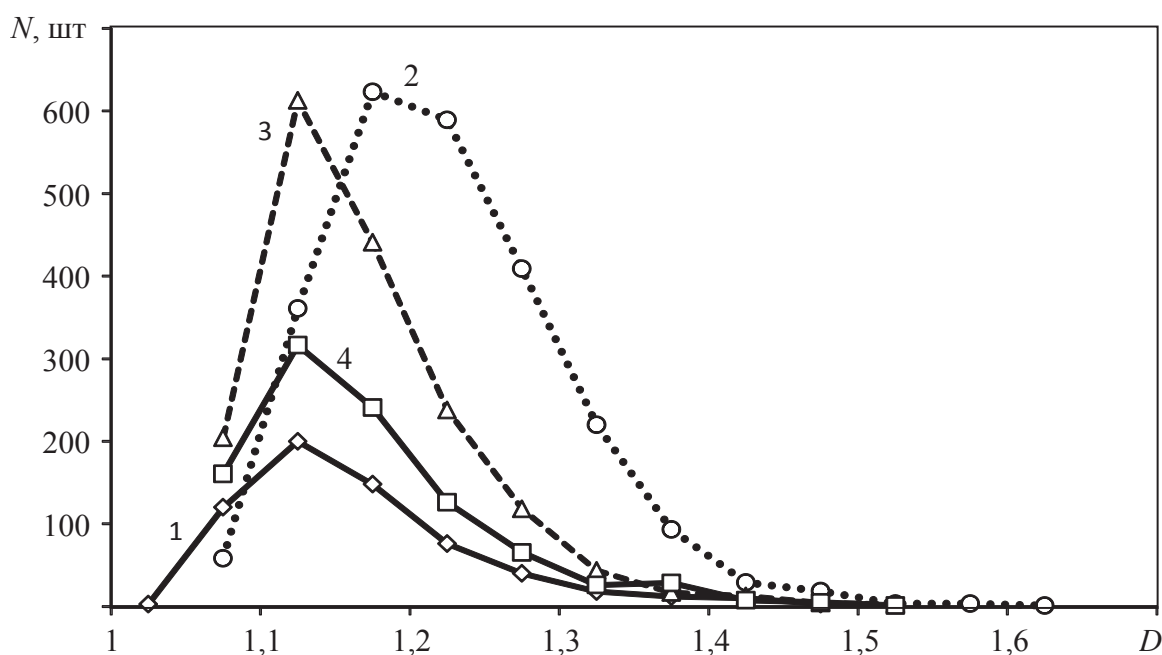


Рис. 3. Распределение микроструктурных объектов по фрактальной размерности границ:
 1 – исходная структура; 2 – после лазерной обработки; 3 – лазерная цементация;
 4 – лазерное легирование покрытием из ВК8

Анализ представленных результатов показывает, что чисто лазерная обработка нержавеющей стали 12Х18Н10Т увеличивает удельную длину границ и их фрактальную размерность, которые принимают максимальные значения из всех рассмотренных вариантов обработок. Тем не ме-

нее, в отличие от других углеродистых и легированных сталей, это не приводит к серьёзному упрочнению материала. Слабая идентификация границ при длительном травлении металлографического шлифа нержавеющей стали в реактиве указывает на однородность распределения свободной энергии в структуре материала и относительно низкой плотности различных концентраторов внутренней энергии [1; 3]. Поэтому даже при высокой развитости внутренних поверхностей они обладают низкой величиной градиента химического потенциала и в меньшей степени проявляют способность к торможению скользящих дислокаций, генерируемых пластической деформацией.

В результате лазерного легирования удельная длина границ и их фрактальная размерность принимают меньшие значения по сравнению со структурой, полученной чисто лазерной обработкой, но большие, чем у исходной. На основании полученных зависимостей можно предположить, что термические процессы формируют основные каналы диффузионной проводимости, по которым осуществляется перенос легирующих элементов из покрытия в подложку. Диффундирующие элементы становятся активным фактором структурообразования, которые в зависимости от физико-химических свойств влияют на процессы кристаллизации оставшейся жидкой фазы и развитие дефектов кристаллического строения. Углерод, являясь более активным в диффузионном отношении элементом, глубже проникает по межзёрненным жидкофазным каналам, снижает температуру ликвидуса и повышает скорость роста кристаллов. Это приводит к укрупнению зёрен и снижению удельной длины границ. Диффузия углерода по твердофазным каналам после кристаллизации тормозит развитие и миграцию границ в период остывания. В результате удельная длина границ принимает высокие значения, но не дотягивает до уровня развитости, который обеспечивается чисто лазерной обработкой, а фрактальная размерность принимает значения, как у исходной структуры.

При использовании в качестве легирующего покрытия порошка из ВК8 для диффузии вольфрама необходимо разложение карбида вольфрама до атомарного состояния. Диффузия вольфрама и графита протекает с разной активностью, связанной с разной энергией активации. Скорость распространения углерода будет выше по сравнению с вольфрамом. Кроме того, активная диффузия вольфрама возможна только при относительно высоких температурах. По мере проникновения вольфрама вглубь образуются карбиды, присутствие которых вместе с вольфрамом в остаточной жидкой фазе способствует росту количества центров кристаллизации, которые концентрируются по границам растущих зёрен, и это приводит к повышению их развитости. В результате фрактальная размерность границ принимает большие значения, чем при лазерной цементации.

На рис. 4, 5 и 6 показано распределение микротвёрдости по глубине поверхностного слоя после лазерной обработки различных вариантов. Цифры на графиках соответствуют режимам лазерной обработки, приведённым в табл. 1.

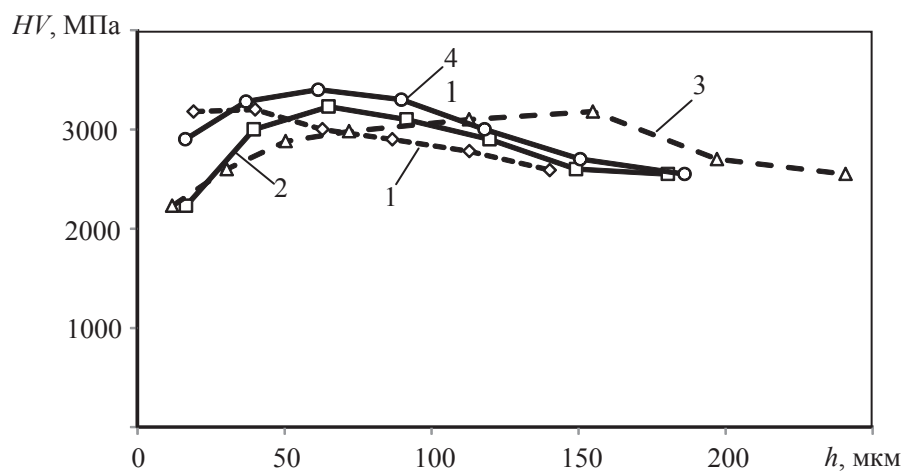


Рис. 4. Распределение микротвёрдости по глубине обработанной лазерным излучением поверхности

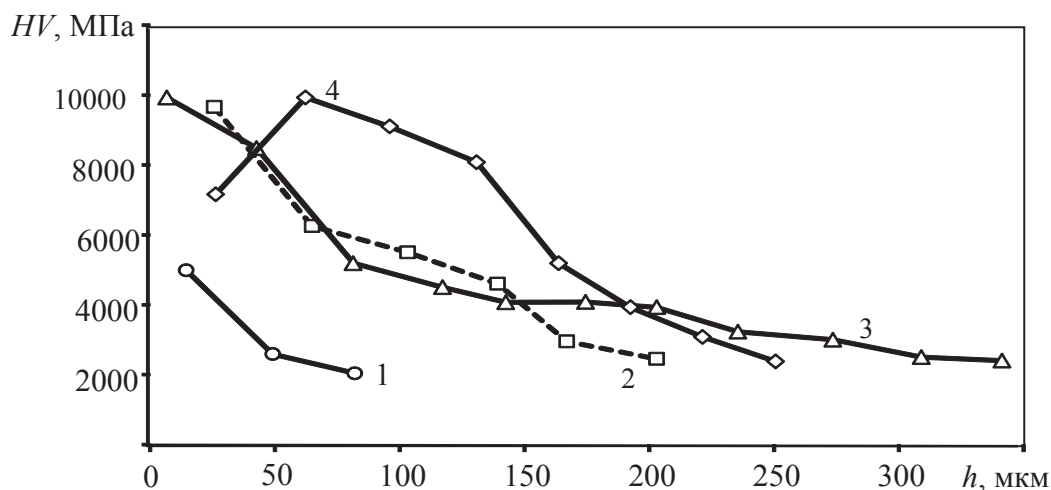


Рис. 5. Распределение микротвёрдости по глубине поверхности после лазерной цементации

Лазерная цементация и легирование порошковым покрытием из ВК8 обеспечили повышение микротвёрдости в несколько раз. Максимальная микротвёрдость при лазерной цементации составила $HV = 10000$ МПа, а при легировании ВК8 – $HV = 18000$ МПа.

С повышением удельной энергии лазерного излучения ширина диффузионной зоны возрастает и микротвёрдость верхних слоёв меняется по экстремальной зависимости. Поверхностная микроструктура, сформированная при лазерной цементации, характеризуется меньшим градиентом микротвёрдости, чем при легированием покрытием из ВК8; это подтверждает то, что энергия активации диффузии вольфрама превышает энергию активации графита.

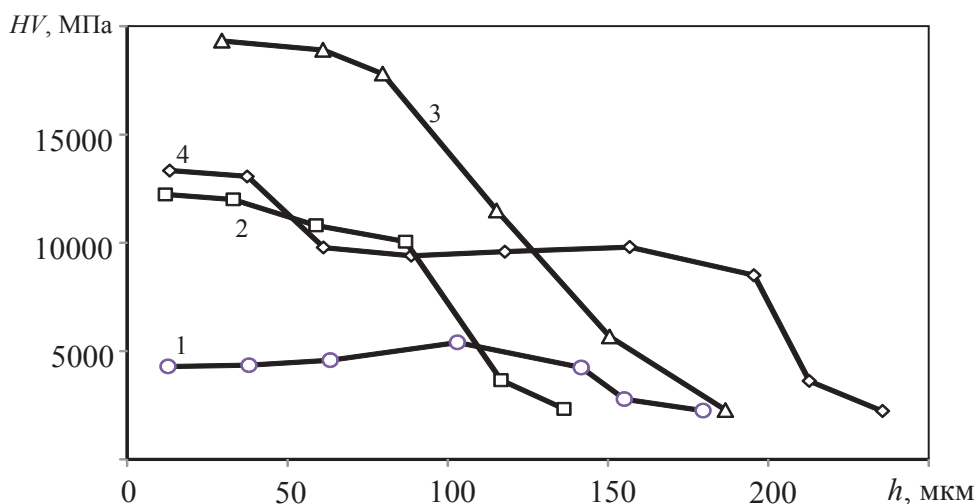


Рис. 6. Распределение микротвёрдости по глубине поверхности после лазерного легирования с использованием покрытия из ВК8

Выводы

Из полученных данных следует:

1. Лазерное легирование нержавеющей стали аустенитного класса является эффективным способом поверхностного упрочнения.

2. Межзёренные границы представляют каналы повышенной диффузионной проводимости, активность которых проявляется на всех стадиях структурообразования при лазерном легировании.

3. Диффузионную активность межзёренных границ можно количественно оценить теми же показателями, которые используются для описания их развитости, в частности, удельной длиной границ и фрактальной размерностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
2. Григорьянц, А. Г. Лазерная техника и технология. Методы поверхностной лазерной обработки / А. Г. Григорьянц, А. И. Сафонов. – М.: Высш. шк., 1987. – 191 с.
3. Ким, В. А. Исследование структурных превращений при пластической деформации стали 20 / В. А. Ким, О. В. Башков, А. А. Попкова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – № 1(82). – С. 32-36.
4. Ким, В. А. Количественные показатели структурной организации поликристаллических материалов / В. А. Ким, И. В. Белова, С. В. Золотарева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – № 4(80). – С. 43-46.
5. Кристин, Дж. Термодинамика и общая кинетическая теория. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристин; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 810 с.
6. Мерер, Х. Диффузия в твёрдых телах / Х. Мерер; пер. с англ. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 536 с.
7. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Р. Р. Балахонов, А. В. Болеста, М. П. Бондарь [и др.]; отв. ред. В. Е. Панин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с.
8. Статистическая оценка количественной металлографии / В. А. Ким, Р. В. Евдокимова, С. В. Золотарева, А. А. Попкова, М. Йошида // Учёные записки КнАГТУ. Науки о природе и технике. – 2013. – № II-1(14). – С. 76-82.