



УДК 621.3.038.8:535.1.36.002.28

© А. П. Кузьменко, С. Н. Химухин, Н. А. Кузьменко, 2007

МЕХАНИЗМЫ МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

Кузьменко А. П. – д-р. физ.-мат. наук, проф. завкафедрой «Электротехника и электроника» (ТОГУ); *Химухин С. Н.* – канд. техн. наук, доц., ст. науч. сотр. лаборатории «Композиционные и наноструктурные материалы» (Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН); *Кузьменко Н. А.* – канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры «Физика» (ТОГУ)

Исследованы покрытия, получаемые при лазерной наплавке композиционных порошков с добавлениями природно-легированных вольфрамом и цирконесодержащих составов. Методами металлографического, рентгенографического и микрорентгеноспектрального анализов определены их фазовые и структурные особенности, установлено распределение элементов по толщине покрытий. Предложена качественная модель процесса самоорганизации при их структурировании, согласующаяся с опытными данными.

Coverings obtained by laser deposition of the composite powders with naturally alloyed tungsten and zirconium are examined. Their phase and structural peculiarities are determined by methods of metallographic, X-ray and micro- rentgenography analysis; distribution of chemical elements depending on coverings thickness is stated. A qualitative model of self-organization process at their structuring that conforms to experimental data is proposed.

Введение

Известно, что при воздействии лазерного излучения (ЛИ) на поверхностные слои металлических материалов, когда создаются условия для высокоскоростного нагрева-охлаждения, формируются узко локализованные образования с разнообразными по морфологии фазами, с особой структурной организацией [1]. В этой связи важными представляются исследования кинетики процесса лазерного воздействия на металлические поверхности.

Результаты впервые проведенных исследований в режиме реального времени ранее были представлены в [2], в которых модификация

поверхностей осуществлялась с ЛИ YAG:Nd^{3+} – лазера с интенсивностью до $3 \times 10^5 \text{ Вт/см}^2$, что позволило реализовать термокапиллярный режим формирования структур. Применение зондирующего лазерного источника на парах меди, работающего на длине волны 510 нм, позволило визуализировать динамические процессы при лазерном воздействии и регистрировать их с помощью цифровой камеры ССД с быстродействием порядка 20 мс и пространственным разрешением не хуже 10 мкм и обработкой наблюдаемых гидродинамических картин на компьютере. Ранее в работе [3] была предложена реально-временная методика определения теплофизических параметров. Комплексное применение всех этих методов, включая метод анализа эмиссионных спектров плазменного факела [4], создает условия для разработки новых принципов управления процессами изменения и формирования свойств конденсированных сред при лазерном воздействии.

Экспериментальные результаты

В настоящей работе источником непрерывного излучения служил технологический лазер ХЭБР-1А на основе CO_2 – лазера с длиной волны 10,6 мкм, обладающий модовым составом излучения TEA_{01} , мощностью, достаточной для наплавки и изменяемой в пределах от 400 до 1200 Вт. Стационарный режим наплавки достигался при мощности 850 Вт, фокусном расстоянии 25 мм, и скорости 10 см/мин. Эти параметры незначительно варьировались в зависимости от состава применяемой шликерной мазки. Толщина шликерной мазки с использованием цапонлака удовлетворяла требованиям по прочности и ее сцеплению с подложкой. В качестве материала для лазерной наплавки использовались стандартные порошки для наплавки (к примеру, типа 25X27K61M5H3), в которые в определенных пропорциях дополнительно вводились композиционные материалы, созданные порошковыми методами из местных природно-легированных минеральных цирконий– и вольфрам содержащих соединений [5]. Из образцов с полученными таким образом наплавочных валиков на сталях марки Ст. 3 готовились поперечные шлифы, на которых были проведены металлографические, рентгенографические и микрорентгеноспектральные исследования.

На рис. 1 приведена типичная фотография такого поперечного шлифа на образце с наплавленным валиком. Наплавка сопровождалась формообразованием трех зон, имеющих характерное отличие по контрасту. Материал наплавленного валика отделен от матрицы четкой границей раздела. Эта граница совпадает с верхним краем зоны термического влияния ЛИ и в стационарном режиме определяется величиной скорости движения волны плавления, которое составляет несколько



ких сотен м/с. При росте плотности мощности она существенно возрастает, достигая звуковой скорости, что вызывает нарушения условий стационарности плавления.

В глубине материала основы, параллельно валику наплавки, расположена полоса закаленной стали с характерной мартенситной структурой. Исключение составляет полоса стали, расположенная ниже зоны 3, где имеет место типичная для Ст. 3 феррито-перлитная структура. Такая отличительная особенность может объясняться недостаточной температурой нагрева для фазовых превращений в этой зоне, которые ограничены величиной коэффициента температуропроводности ($10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$). Очевидно, эта граница определяет также и границу фазового перехода феррито-перлитной структуры в мартенситную, т. е. соответствует зоне лазерной закалки. Непосредственно под наплавленным слоем (1) вдоль границы с матрицей наблюдается обычная дендритная структура с превалирующей ориентацией осей первого порядка дендритов параллельно границе раздела. Размеры зерен такой структуры составили порядка 8 мкм.

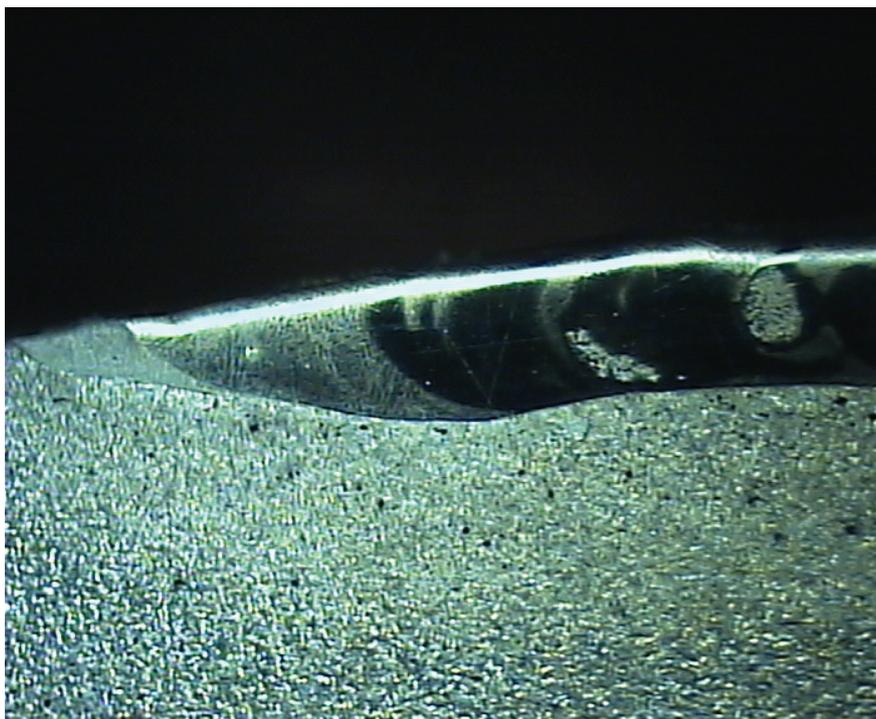


Рис. 1. Фотография поперечного шлифа лазерного покрытия, полученная в микроскопе МИМ-8М (100 \times)

Показана только левая половина наплавленного валика с видимыми зонами разного контраста, которые в тексте пронумерованы справа налево и обозначены 1, 2 и 3.

Первая зона наплавки 1, представленная на рис. 2, образована дендритами, легированными аустенитом и продуктами его распада – сорбитом. Это подтвердили испытания указанных областей под нагрузкой в пределах $320 \div 354 H_{50}$. По границе с зоной 2 расположены преимущественно сорбитные структуры. Размеры дендритов в зоне 1 изменяются в широком интервале (рис. 2). В верхней части зоны наплавки они имеют размер от $2,8 \div 3,4$ мкм, на границе раздела с основой – $6,3 \div 7,4$ мкм. Причем, в нижней части наплавки дендриты столбчатые, а в средней и верхней – близкие к равноосным.

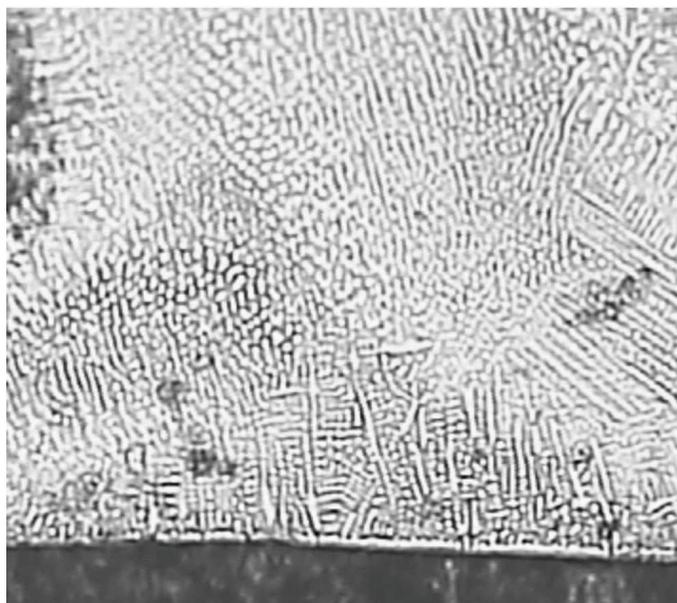


Рис. 2. Центральная область (зона 1) поперечного шлифа лазерного покрытия ($200\times$)

На рис. 3 показана одна из областей с не расплавившимся при нагреве порошком композиционного материала. Вокруг таких областей характерно образование сплава со структурой мартенсита. Образование таких областей можно объяснить эффектом инокулирующего модифицирования жидкого металла, описанным в [6]. Размер дендритов в этом случае минимален ($1,8 \div 2,2$ мкм). По характеру они близки к равноосным.

На границе раздела в зоне 1 обнаружены фрагментарно выявляемые дендритные структуры, располагающиеся параллельно границе раздела, которые более детально представлены на рис. 4.

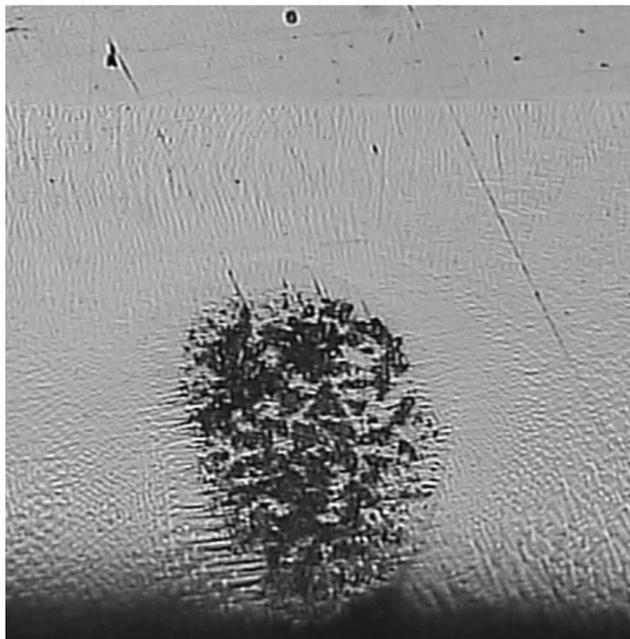


Рис. 3. Фотография инокулирующей структуры в центральной области поперечного шлифа лазерного покрытия (200 \times)

Во второй зоне структура представлена продуктами распада аустенита, в основном – сорбитом (270 – 360 Н₅₀). Размеры дендритов, образованных в нижней части, изменяются в пределах 6,4 ÷ 7,7 мкм. В верхней области этой зоны дендриты ближе к равноосным с размерами 3,2 ÷ 3,8 мкм. В средней части этой зоны образуются столбчатые дендриты, ось первого порядка которых располагается параллельно границе раздела наплавки и матрицы. Эти же дендриты продолжают в зону 3, но при этом материал претерпевает трооститное превращение.

В третьей зоне аустенит превращается в троостит (400 – 440 Н₅₀). Однако при этом и в верхней, и в центральной частях наплавки этой зоны обнаруживается некоторое количество участков с мартенситной структурой (681 – 511 Н₅₀). Размеры дендритов имеют тенденцию к уменьшению по мере приближения к основе. В некоторых образцах на границе с основой отмечается образование микротрещин, ориентированных по нормали к подложке.

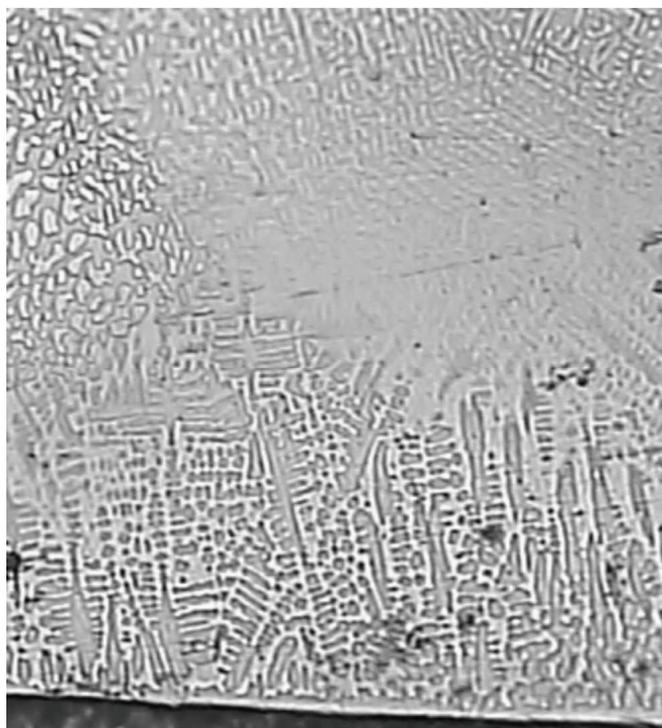


Рис. 4. Фотография центральной области поперечного с дендритными структурами, параллельными границе раздела (400 \times)

Распределение химических элементов вдоль поверхности и в поперечных шлифах образцов с наплавленными покрытиями проводилось с помощью рентгеноспектрального микроанализатора MAP-3 по концентрационным профилограммам (ИМ ХНЦ ДВО РАН). Электронный пучок, ускоренный напряжением 30 кВ, позволял микрозондировать поверхность с разрешением не более 5 мкм. Концентрация металлов (с 5 по 235 номера) определялась по отношению интенсивности характеристического рентгеновского излучения элемента к интенсивности той же линии эталона с точностью не хуже 0,01 %. Типичное распределение элементов в поверхностном слое поперечного шлифа представлено на рис. 5.

Таким образом, микроструктурные изменения при лазерной наплавке покрытий обусловлены большой разницей в скоростях охлаждения расплава по сечению валика металла. Это вызывает возникновение различных размерно-геометрических структурных образований [1,2,7]. Областям, содержащим не растворившиеся частицы порошка, очевидно, соответствуют максимальные скорости охлаждения. При этом формируются мелкодисперсные структурные составляющие, имеет ме-



сто образование твердофазных растворов. Особенно это характерно при наплавке тугоплавких карбидных и боридных соединений.

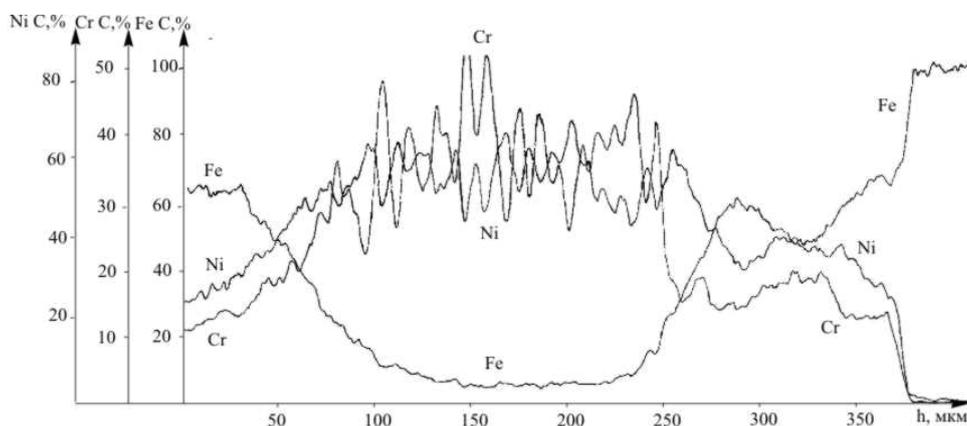


Рис. 5. Концентрационное распределение основных химических элементов в поперечном шлифе для наплавочного валика из 25X27K61M5H3

Обсуждение

Как показали исследования, микроstructuring, иллюстрируемое рис. 1 – 4, при лазерной наплавке существенным образом зависит от химических, структурных составляющих исходных ингредиентов, а также от физических процессов, протекающих при этом (рис. 5). В качестве основных процессов, согласно [8, 9], выделим гидродинамические процессы в расплаве, движения гранул не расплавившихся частиц порошковой смеси в полученной жидкой фазе, подчиняющиеся уравнениям гидродинамики, теплофизические процессы, учитывающие дополнительные вклады от термохимических реакций, а также сами химические реакции подчиняющиеся закону Аррениуса. Их детальный анализ применительно к опытным данным свидетельствует о сложности и многофакторности зависимостей различных параметров, что делает невозможным ни аналитическое, ни даже численное адекватное решение. В данной работе предлагается анализ опытных данных для столь сложных динамических систем, основанный на синергетических принципах. Приемлемость такого подхода демонстрируют фотографии лазерной наплавки [3] и лазерного импульсного воздействия из работы [2], которые дают наглядные представления о возможности при этом явления самоорганизации.

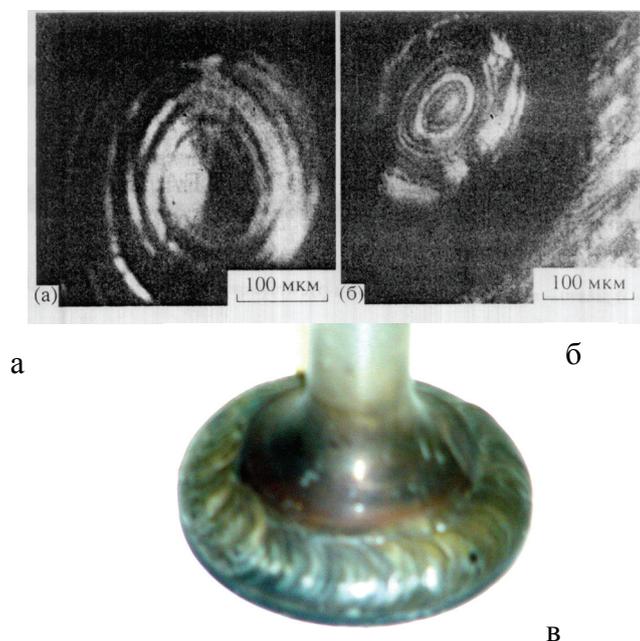


Рис. 6. Фотографии клапана дизельного двигателя с наплавляемым в седле валиком [3] (в) и волнообразные структуры в режиме реального времени для свинца (а) и титана (б) из [2]

Как известно [1,10], самоорганизация в любой динамической системе становится возможной при сильной диссипации энергии, а также при нелинейном изменении параметров. С одной стороны, большинство теплофизических и оптических параметров, описывающих процессы при лазерной наплавке, приобретают нелинейную зависимость. С другой стороны, для металлических материалов характерна сильная диссипация подводимой энергии ЛИ (ее можно назвать негэнтропией). При лазерной наплавке (стационарный режим) именно за счет негэнтропии диссипация постоянно компенсируется. Однако явления самоорганизации, неизбежно возникающие в этих условиях, могут приводить к модуляции этой энергии.

Следует отметить, что наблюдаемые границы оплавления, полученные в стационарном режиме наплавки, определяются конкурентным действием двух основных механизмов: конвекционным перемешиванием и термокапиллярными («замороженными») волнами [11]. Формирование инокулирующих структур (см. рис. 3), макроскопические образования с размерами до сотен мкм обусловлены, очевидно, конвекционным перемешиванием. Волнообразные структуры в наплавочном валике являются, по сути, замороженными волнами кристалли-



зации, имеют микрокристаллическое происхождение и вызваны термокапиллярным механизмом.

Параметры волнообразных структур определяются внутренними свойствами формируемых поверхностных слоев с учетом дополнительных вкладов от выделяемой в процессе плавления скрытой теплоты, а также нелинейных изменений теплофизических и оптических коэффициентов. В частности, коэффициент поглощения металлических материалов покрытий увеличивается в среднем на 30 % при лазерном нагреве. При этом действуют две взаимно противоположные тенденции. Существенное влияние на размеры волнообразных структур на микроскопическом уровне оказывают механизмы теплопроводности, диффузии и кинематической вязкости. Процесс кристаллизации сопровождается локальным понижением температуры, при этом коэффициенты диффузии (10^{-8} м²/с) и теплопроводности (10^{-7} м²/с) по порядку величины могут сближаться, что способствует более равномерному распределению элементов и однородности структуры покрытия. На макроскопическом уровне существенным становится поверхностное натяжение расплава. Увеличение размеров валика сопровождается ростом поверхностной энергии ($E = \sigma S$).

Как известно [1], с ростом температуры коэффициент поверхностного натяжения σ уменьшается. В результате цилиндрическая поверхность наплавочного валика должна увеличиваться. В то же время указанные выше микроскопические механизмы создают условия для локальной кристаллизации, сопровождаемой локальным понижением температуры. Это вызывает рост величины σ . Для сохранения энергетического баланса в этих условиях должна уменьшиться цилиндрическая поверхность валика. Такой сценарий взаимодействий можно принять в виде качественной модели, процесса формирования экспериментально наблюдаемой волнообразной поверхности валика (рис. 6, в).

Для описания волнообразной структуры при лазерной наплавке воспользуемся уравнениями автоколебательных процессов [12]. В качестве управляющего параметра примем периодические изменения коэффициента поверхностного натяжения. Опытным измерением параметром можно считать размеры периодических волнообразных структур – $L(t)$ (рис. 6, а, б). В качестве иллюстрации на фазовой плоскости такая структура может быть получена из следующего уравнения:

$$d^2L(t)/dt^2 + \sin L(t) = 0. \quad (1)$$

Фазовый портрет осциллятора, описываемого уравнением (1), показан на рис. 7, что качественно соответствует наблюдаемым волнообразным структурам в покрытии, формируемым в режиме стационарной лазерной наплавки. Режиму стационарной наплавки соответствуют

равновесные состояния с координатами $(0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots)$, тогда так называемые [10] седловые точки с координатами $(\pm\pi, \pm 3\pi, \dots)$ соответствуют неустойчивости, когда наблюдается локальная кристаллизация, сопровождаемая понижением температуры и изменением поверхностной энергии.

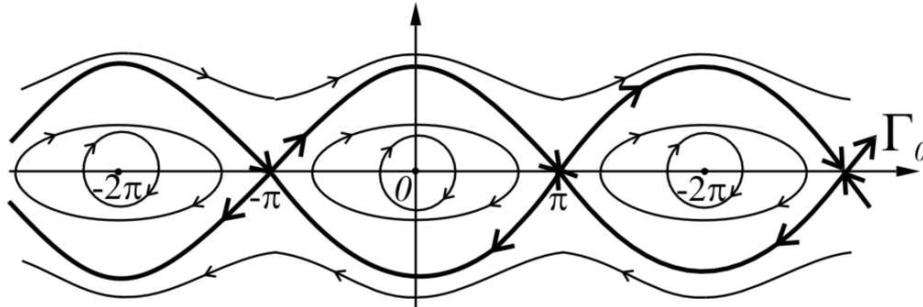


Рис. 7. Геометрическая аналогия волнообразных структур на фазовой плоскости, формируемых при самоорганизации в процессе лазерной наплавки

Адекватность данной модели подкрепляется следующими физическими соображениями. Скорость распространения волны плавления не превышает скорость звука для данного материала. Величина этой скорости оценена из наклона $L(t)$ при $t = 0$. Время, определяемое под касательной, должно совпадать с временем релаксации, которое учитывает все возможные релаксационные механизмы. С учетом этого опытно определенная величина L , лежащая в пределах 200÷500 мкм, дает величину времени релаксации $\tau = 10^{-6}$ с, которое качественно согласуется с существующими данными. Величину τ можно принять в качестве границы времени самоорганизации в процессе лазерной наплавки, которое определяется действием практически всех релаксационных механизмов (электрон-электронного, электрон-фононного и фонон-фононного).

Микрорентгеноспектральный анализ (см. рис. 5) позволил установить, что элементы химические Cr, Ni (основные в наплавочном порошке 25X27K61M5H3) обнаруживаются на глубине до 370 мкм. Распределения этих элементов по глубине сильно неоднородны, их изменения происходят в противофазе. Каждому максимуму в распределении концентрации Ni на некоторой глубине соответствует минимум концентрации Cr, что находится в соответствии с условиями растворимости никеля и хрома в железной матрице. Это приводит к тому, что удельное количество никеля на наибольшей глубине проникновения почти в 2 раза выше, чем хрома. Непосредственно в зоне наплавки



концентрация железа уменьшается на порядок, что можно объяснить его вытеснением Cr, Ni.

Наблюдаемая периодичность чередования Cr и Ni в концентрационном распределении по глубине составляет порядка 10 мкм. Сравнение этих данных с результатами по исследованию кинетики процесса лазерного разрушения [2], сопровождаемое волнообразным структурообразованием, хорошо согласуется с данными, представленными на рис. 5, 6.

Измеренный из фотографий, приведенных из [2] на рис. 6, а, б, пространственный период, возникающий при лазерном оплавлении свинца и титана, пропорционален атомному весу: $\Delta \sim B\mu$. Как видно из сравнения концентрационных профилей для Cr и Ni, представленных на рис. 5, они имеют очень близкий период, тогда как периоды волнообразных структур, взятые из [2], отличаются в 4 раза. Это согласуется с различием в μ : (у свинца $\mu = 207,2$ ат. ед., а у титана $\mu = 47,9$ ат. ед.), тогда как у хрома ($\mu = 51,9$ ат. ед.) и никеля ($\mu = 58,7$ ат. ед.) они весьма близки. Обнаруженная периодичность в распределении химических элементов в поперечных шлифах, наряду с наблюдаемой волнообразной структурой на поверхности, свидетельствует об их объемности.

Заключение

В процессе модифицирования и формирования поверхностных слоев на металлах под воздействием лазерного излучения на гетерогенные металлические соединения, в том числе содержащие природно-легированные включения, механизм конвекционного перемешивания приводит к образованию твердофазных растворов и инокулирующих образований.

При формировании под воздействием лазерного излучения поверхностных слоев на металлах в стационарном режиме действует термокапиллярный механизм, который обуславливает формирование волнообразных самоорганизующихся структур.

В процессе лазерной наплавки имеет место взаимная конкуренция вкладов конвекционного и термокапиллярного механизмов, действие которых приводит к стационарному режиму формирования поверхностных слоев.

Считаем приятным долгом поблагодарить Пячина С. А., канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН за проведение микрорентгеноспектральных исследований образцов. Работа выполнялась и частично поддерживалась в рамках ФЦНТП по созданию ЦКП «Лазерные и оптические технологии».



Библиографические ссылки

1. *Синергетика* и фракталы в материаловедении / В. С. Иванова, А. С. Балашкин, И. Ж. Бунин, А. А. Оксогаев. М., 1994.
2. *Формирование* волнообразного поверхностного рельефа при лазерной обработке материалов / Н. К. Толочко, В. И. Семашко, Б. Виллаге и др. // Перспективные материалы. 2001. № 1.
3. *Лазерные* методы модифицирования и неразрушающего контроля поверхностей материалов / Е. А. Жуков и др. // Сб. науч. труд. НИИ КТ ХГТУ. Хабаровск, 1997.
4. *Нелинейная* динамика плазменного факела, генерируемого импульсом лазерного излучения большой длительности / Г. А. Месяц и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29.
5. *Лазерная* наплавка природно-легированных композиционных материалов / А. П. Кузьменко и др. // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов. Харьков, 2003. Ч. 2.
6. *Инокулирование* железо-углеродистых сплавов / Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин. М., 1993.
7. *Галенко П. К., Харанжевский Е. В., Данилов Д. А.* Высокоскоростная кристаллизация конструкционной стали при лазерной обработке поверхности // ЖТФ. 2002. Т. 72.
8. *Кинетика* процессов взаимодействия кислородсодержащих соединений бора и кремния с углеродом / Н.В. Лебухова и др. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30.
9. *Покрyтия* из природно-легированных композиционных материалов при лазерной наплавке / А.П. Кузьменко и др. // Самсоновские чтения. Хабаровск, 2002.
10. *Гилмор Р.* Прикладная теория катастроф. М., 1984.
11. *Мирзоев Ф. Х., Панченко В. Я., Шелепин Л. А.* Лазерное управление процессами в твердом теле // УФН. 1996. Т. 166.
12. *Стохастический* резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка / В. С. Анищенко и др. // УФН. 1999. Т. 169. №1.