

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACSnumbers: 61.44.Br, 61.82.Bg, 62.20.Qr, 68.55.Nq, 81.16.Mk, 81.30.Bx, 81.40.Wx

Структура поверхностных слоёв доэвтектического силумина после лазерного легирования смесью порошков меди и кобальта

В. В. Гиржон, В. Н. Ковалёва, А. В. Смоляков

*Запорожский национальный университет,
ул. Жуковского, 66,
69600, ГСП-41, Запорожье, Украина*

Методами рентгеновского фазового и металлографического анализов исследована структура поверхностных слоёв доэвтектического силумина после лазерного легирования смесью порошков меди и кобальта. Показана возможность влияния на фазовый состав обработанного слоя и его дисперсность путём изменения режимов лазерного излучения и соотношения между легирующими компонентами в смеси.

Методами рентгенівського фазового та металографічного аналізів досліджено структуру поверхневих шарів доэвтектичного силуміну після лазерного легування сумішшю порошків міді та кобальту. Показано можливість впливу на фазовий склад обробленого шару та його дисперсність шляхом зміни режимів лазерного випромінювання і співвідношення між легувальними компонентами в суміші.

The structure of surface layers of the hypoeutectic silumin after laser doping by mixture of the copper and cobalt powders are studied using methods of X-ray phase and metallographic analyses. The possibility of the influence on the phase composition of the treated layer and its dispersivity by changing the conditions of laser radiation and ratio between the alloying species in the mixture are demonstrated.

Ключевые слова: квазикристаллическая фаза, диаграмма фазовых равновесий, лазерное легирование, плотность мощности излучения.

(Получено 26 января 2015 г.; окончат. вариант — 26 марта 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов упрочнения поверхностных слоёв сплавов на основе алюминия является создание на их поверхности квазикристал-

лических (QC) покрытий, которые обычно получают в неравновесных условиях с помощью газотермического напыления, электронно-лучевого осаждения, ионного распыления и т.д. [1]. При этом, как правило, на поверхности формируются квазикристаллические фазы либо их аппроксиманты. Такие покрытия являются твёрдыми и износостойкими, однако имеют существенные недостатки — низкую адгезию и высокую хрупкость. При лазерном легировании (ЛЛ) оба эти недостатка устраняются — адгезия резко возрастает вследствие того, что участие в формировании структуры принимает материал матрицы, а высокая хрупкость снижается за счёт дисперсности структуры и её гетерофазности. Поскольку гетерофазность создаётся при этом путём формирования высокопрочных интерметаллидов, одним из которых может являться квазикристаллическая фаза, то в зоне лазерного легирования (в зависимости от материала матрицы, вида интерметаллидов и типа квазикристаллических фаз) микротвёрдость возрастает в несколько раз.

Известно [2–5], что варьируя режимы излучения при ЛЛ алюминия порошками переходных металлов (меди, никеля, кобальта, железа) с последующей термической обработкой зоны лазерного воздействия (ЗЛВ), можно существенно влиять на условия формирования структуры в ней, в частности на формирование декагональной QC-фазы. Поскольку рассмотренные в приведённых работах в качестве матричных элементов образцы технического алюминия не находят широкого применения в промышленности, то естественной является задача исследования процессов структурообразования в ЗЛВ не только при легировании чистого алюминия, но и его сплавов, в частности силуминов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были избраны образцы доэвтектического силумина АК9 (90,1 ат.% Al, 0,3 ат.% Fe, 9,0 ат.% Si, 0,2 ат.% Mn, 0,2 ат.% Mg, 0,08 ат.% Cu, 0,04 ат.% Zn, 0,08 ат.% Ti) с размерами $15 \times 10 \times 10$ мм³, лазерно-легированного порошками меди и кобальта при толщине обмазки 100 мкм. Размер фракции легирующих порошков не превышал 50 мкм. Легирование осуществлялось методом обмазки [6] с помощью импульсного YAG-лазера ($\lambda = 1,079$ мкм). Фазовый состав поверхностных слоёв ЗЛВ исследовался методами рентгеновского фазового ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) и металлографического анализов. Индексация дифракционных максимумов *D*-фазы осуществлялась с помощью методики, описанной в [7].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе было выполнено две серии экспериментов. В первой серии

лазерное легирование осуществлялось с минимально возможными значениями плотности мощности излучения, необходимыми для легирования. Соотношение между легирующими компонентами при этом составляло 1:1 (в ат. %). После ЛЛ выполнялось однократное или двукратное лазерное оплавление поверхности с разными значениями плотности мощности. Частота следования импульсов составляла 3 Гц. Во второй серии соотношение между легирующими компонентами изменялось в сторону увеличения количества меди и составляло 1,5:1 (в ат. %). Частота следования импульсов увеличивалась до 10 Гц, то есть резко возрастала степень перекрытия лазерных пятен.

Первая серия экспериментов. Согласно данным рентгеновского фазового анализа ЛЛ с плотностью мощности излучения $q = 1,0 \text{ ГВт/м}^2$ (дефокусированный луч) приводило к формированию в поверхностных слоях ЗЛЛ гетерофазной структуры: значительного количества кубической $B2$ -фазы, несколько меньшего количества ГЦК-фазы на основе алюминия (α -фазы) и незначительного количества фазы $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (рис. 1, а).

В дальнейшем легированный образец был подвергнут лазерному оплавлению: сначала с плотностью мощности $q = 1,4 \text{ ГВт/м}^2$ (степень дефокусировки луча была несколько ниже, чем при ЛЛ), потом — с $q = 1,7 \text{ ГВт/м}^2$ (почти сведённым лучом). Фазовый состав ЗЛЛ после этого остался неизменным, хотя было отмечено некоторое перераспределение интенсивностей дифракционных максимумов, которое может быть связано как с изменением долей $B2$ - и α -фаз, так и с возникновением текстуры в ЗЛВ вследствие направленного отвода тепла в матрицу в процессе кристаллизации. Необходимо отметить, что ни после одной из обработок рентгенографически не фиксировались отражения от решётки декагональной QC -фазы.

Проанализируем полученные экспериментальные данные и прокомментируем полученные результаты, используя изотермические сечения диаграмм состояния системы $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Co}$ при разных температурах [8].

Считаем целесообразным рассмотреть сначала участок тройной диаграммы при 1173 К (рис. 2). Использование именно высокотемпературного сечения обусловлено тем, что при снижении плотности мощности излучения при ЛЛ будет снижаться количество расплавленного материала, а значит и возрастать скорость охлаждения расплава. При таких условиях становится реальной возможность фиксации более высокотемпературного фазового состава ЗЛЛ. Кроме того, анализ изотермических сечений диаграмм состояния при более низких температурах показал, что количество сосуществующих фаз при этом должно быть значительно больше, чем наблюдалось экспериментально.

Поскольку соотношение между легирующими компонентами

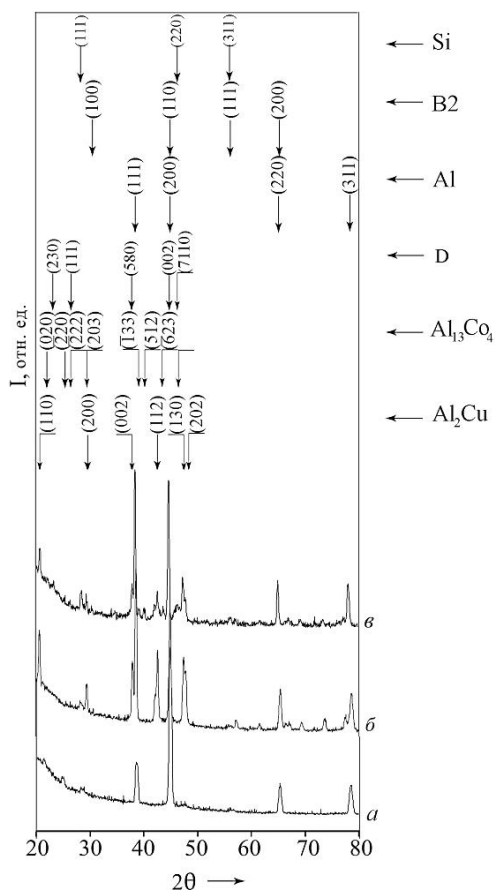


Рис. 1. Дифрактограммы от поверхностных слоёв силумина после лазерного легирования смесью порошков меди и кобальта в соотношении 1:1 (в ат.%) и 1,5:1 (в ат.%) (*a* и *b* соответственно) и после легирования чистой медью (*c*).

было выбрано как 1:1 (в ат.%), то теоретически возможный состав ЗЛЛ может располагаться вблизи концентрационной линии АВ, так как химический состав ЗЛЛ вследствие существования капиллярных эффектов типа Марангони–Гиббса [9] может быть очень неоднородным. Реально же при использованных режимах легирования зона была максимально обогащена медью и кобальтом, что соответствует нижней части концентрационного треугольника, которая характеризуется наличием лишь кубической *B2*-фазы типа CsCl, что и было зафиксировано рентгенографически.

Наличие отражений от решётки α -фазы может обуславливаться указанными выше капиллярными эффектами.

При таких условиях легирования кремний полностью растворял-

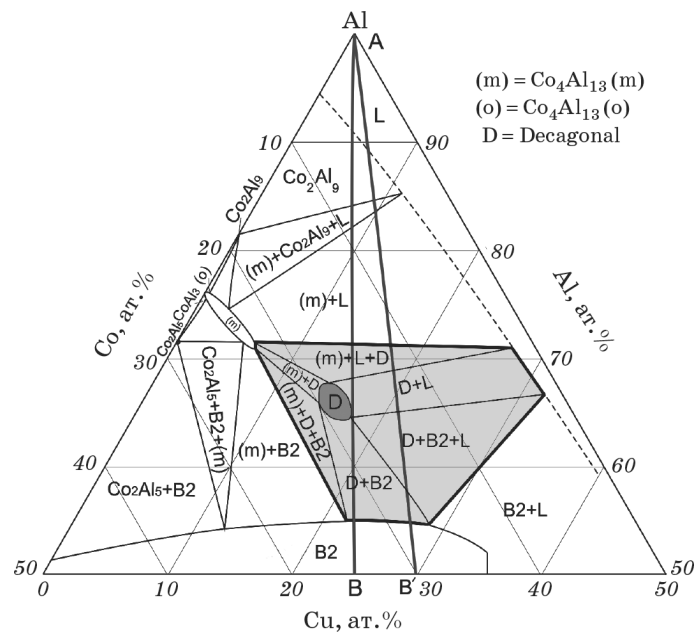


Рис. 2. Изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Al–Cu–Co при 1173 К [8].

ся в ГЦК-решётке алюминия, о чем свидетельствовало уменьшение параметра решётки α -фазы (до $a = 0,40436$ нм), что согласуется с [10]. Присутствие незначительного количества m -фазы ($\text{Al}_{13}\text{Co}_4$) не противоречит описанному механизму фазообразования, поскольку концентрационная область этого интерметаллида пересекается линией АВ (рис. 2).

Если говорить строго, то при таком механизме фазообразования в ЗЛЛ не исключалась возможность формирования и квазикристаллической D -фазы, однако рентгенографически (в пределах чувствительности метода) выявить её не удалось. Причинами, затрудняющими процессы формирования D -фазы, могли быть следующие.

Во-первых, поскольку эта фаза может быть образована по перитектическим реакциям типа $L + m + B2 \rightarrow L + D + B2$ или $L + m \rightarrow L + D$ (в зависимости от состава), то в условиях охлаждения расплава со скоростями около 10^4 К/с, достигаемыми при ЛЛ, она не успевает сформироваться.

Во-вторых, при используемых параметрах легирования основная часть ванны расплава сильно обогащена легирующими элементами, что отвечает нижней части концентрационного треугольника (рис. 2), где количество алюминия не соответствует стехиометрическому составу D -фазы.

Особенность фазового состава ЗЛЛ заключалась в том, что при

наличии фазы $Al_{13}Co_4$ отсутствовали отражения от решёток фаз, характерных для системы Al–Cu, в которой возможно формирование множества промежуточных фаз. Существование же B2-фазы является характерным для системы Al–Co (кубическая фаза AlCo). В тройной системе Al–Cu–Co B2-фаза представляет собой кубическую фазу типа Al(Co, Cu), то есть медь находится в решётке фазы, характерной для бинарной системы Al–Co.

Вторая серия экспериментов. Выше было показано, что QC-фаза и бинарные фазы системы Al–Cu рентгенографически не фиксировались. Известно [10], что легирование металлических сплавов чистой медью связано с довольно значительными экспериментальными трудностями (очень часто медь сворачивается на поверхности в виде шарообразных скоплений, не попадая в матрицу). С целью проверки принципиальной возможности легирования силумина медью было выполнено ЛЛ сплава АК9 дисперсным порошком меди с толщиной обмазки 100 мкм при $q = 1,4 \text{ ГВт/м}^2$. Рентгенографически показано, что при этом фазовый состав ЗЛЛ содержал значи-

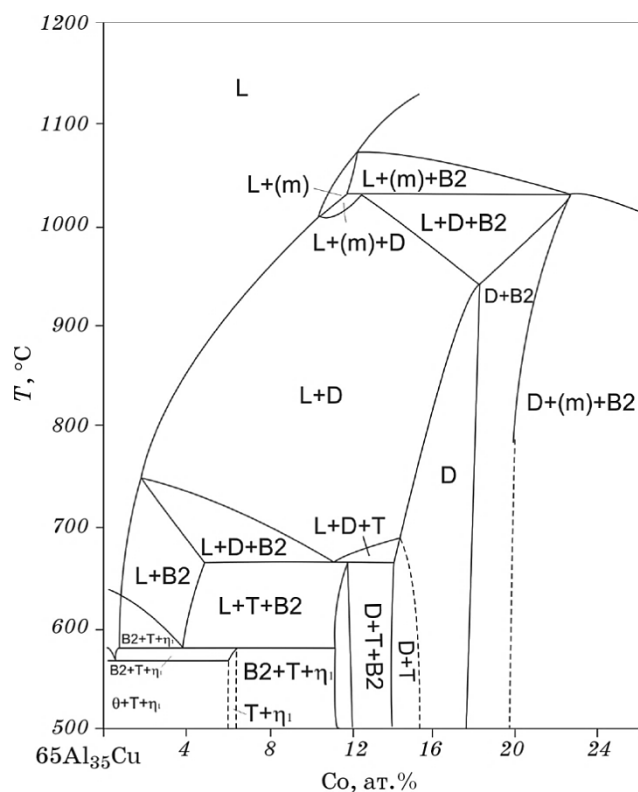


Рис. 3. Вертикальное сечение диаграммы фазовых равновесий системы Al–Cu–Co, соответствующее 65 ат. % содержания алюминия [8].

тельное количество интерметаллида Al_2Cu (рис. 1, б), формирование которого происходит в широком диапазоне концентраций элементов в сплаве. Этот результат дал подтверждение предположению относительно присутствия меди в B_2 -фазе.

Поскольку выполнение первой серии экспериментов не привело к желательному результату — формированию гетерофазной структуры в ЗЛЛ, которая бы содержала QC -фазу, условия лазерного легирования были изменены. Во-первых, для получения более однородного химического состава в ЗЛЛ был повышен коэффициент перекрытия лазерных пятен (частота следования импульсов возросла до 10 Гц); плотность мощности излучения при этом не превышала $1,3 \text{ ГВт/м}^2$. Во-вторых, соотношение между легирующими компонентами было изменено в сторону увеличения количества меди (1,5:1, в ат.%), т.е. возможный состав ЗЛЛ мог располагаться в этом случае уже вблизи концентрационной линии AB_1 (рис. 2).

Повышенное содержание меди в лигатуре было обусловлено следующими соображениями. При анализе изотермических сечений диаграмм состояния системы $Al-Cu-Co$ видно, что если соотношение между медью и кобальтом при легировании составляет 1:1 (вблизи линии AB), то формирование квазикристаллической D -фазы может происходить как по перитектическому механизму, так и непосредственно из расплава. Это наглядно продемонстрировано на рис. 3 [8]. Если же сместиться на диаграмме в область, более обогащённую медью, т.е. считать, что химический состав ЗЛЛ изменяется вдоль концентрационной линии AB_1 при переменном количестве алюминия (рис. 2), то легко видеть, что формирование D -фазы происходит путём кристаллизации из расплава. Анализируя рис. 3, можно прийти к такому же выводу. Это означает, что при увеличении количества меди в легирующей смеси формирование D -фазы должно осуществляться более интенсивно. Действительно, рентгенографически установлено (рис. 1, в), что при легировании смесью порошков меди и кобальта в соотношении 1,5:1 (в ат.%) в поверхностных слоях ЗЛЛ формируется гетерогенная структура, одной из составляющих которой является квазикристаллическая D -фаза. Необходимо отметить, что суммарная область возможного существования D -фазы на изотермических сечениях диаграммы состояния не является постоянной: при снижении температуры она смещается в сторону обеднения медью (рис. 2 и 4). Этот факт и полученные экспериментальные данные позволили прийти к заключению, что если при легировании силумина смесью порошков меди и кобальта уменьшать плотность мощности лазерного излучения, тем самым повышая скорость охлаждения расплава вследствие уменьшения его количества, то для получения QC -фазы в ЗЛЛ необходимо состав легирующей смеси изменять в сторону её обогащения медью.

Металлографические исследования образцов непосредственно

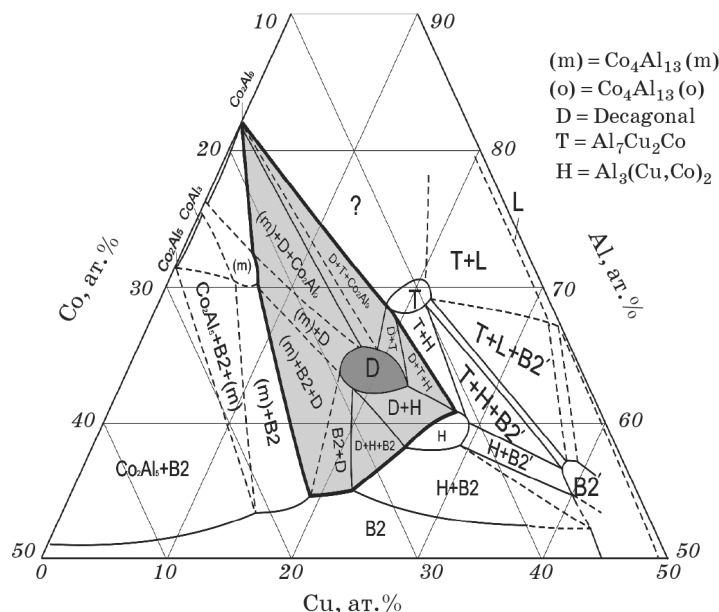


Рис. 4. Изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Al–Cu–Co при 873 К [8].

после лазерного легирования (в первой серии экспериментов) показали, что структура ЗЛЛ была неоднородной по химическому составу, дисперсной, с размером структурных составляющих около 1–2 мкм. При этом наблюдалась явно выраженная двухфазная структура (рис. 5, а). Однозначно утверждать о наличии интерметаллида $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ по полученным данным довольно сложно вследствие незначительного количества этой фазы и её дисперсности.

После последующего лазерного оплавления структура ЗЛЛ стала более однородной. Количество структурных составляющих и дисперсность при этом практически не изменились (рис. 5, б).

Лазерное легирование во второй серии экспериментов с высокой степенью перекрытия лазерных пятен и повышенным содержанием меди в легирующей смеси привело к формированию ещё более дисперсной структуры (рис. 5, в). При этом однозначно отождествить фазовый состав при максимально возможном увеличении оптического микроскопа оказалось невозможным.

4. ВЫВОДЫ

1. Изменение режимов лазерного излучения и соотношения между легирующими элементами (медью и кобальтом) при лазерном легировании доэвтектического силумина позволяет целенаправленно

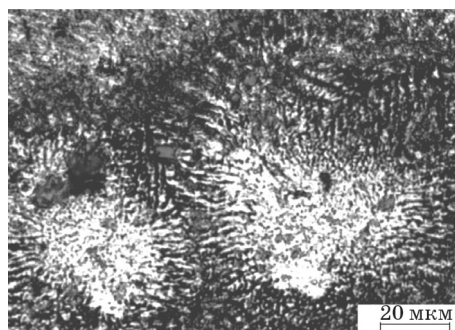
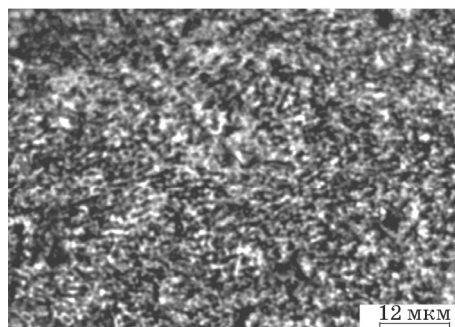
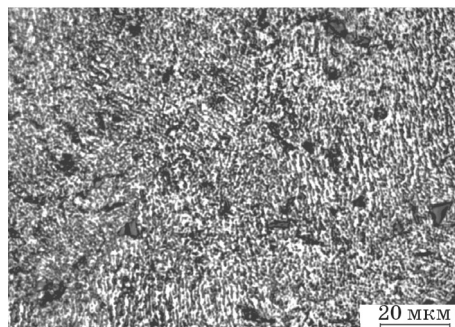
*a**б**в*

Рис. 5. Микроструктура приповерхностных слоёв ЗЛ1 после ЛЛ при соотношении 1:1 (в ат.%) между легирующими компонентами Си и Со (*a*) и последующих оплавлений (*б*), а также после ЛЛ при соотношении между легирующими компонентами 1,5:1 (в ат.%) (*в*).

влиять на фазовый состав и дисперсность поверхностных слоёв матрицы.

2. Формирование квазикристаллической *D*-фазы в зоне лазерного легирования в значительной степени определяется скоростью охлаждения ванны расплава, регулируемой изменением плотности

мощности излучения. При этом увеличение скорости охлаждения при неизменной толщине обмазки требует изменения соотношения между легирующими компонентами в сторону обогащения медью.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Адеева, А. Л. Борисова, *Physics and Chemistry of Solid State*, **3**: 3 (2002).
2. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **33**: 135 (2012).
3. В. В. Гиржон, В. Н. Ковалёва, А. В. Смоляков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 8: 1095 (2013).
4. V. V. Girzhon, A. V. Smolyakov, and I. V. Tantsyura, *Fiz. Met. Metalloved.*, **106**: 1 (2008) (in Russian).
5. И. В. Гайворонский, В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 5: 697 (2012).
6. G. G. Gladush and I. Smurov, *Physics of Laser Materials Processing: Theory and Experiment* (Berlin: Springer-Verlag: 2011).
7. V. V. Girzhon, V. M. Kovalyova, O. V. Smolyakov, and M. I. Zakharenko, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, Iss. 2: 137 (2012).
8. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 267 (2008).
9. R. Kh. Zeytounian, *Adv. Phys. Sci.*, **168**: 259 (1998).
10. Л. Ф. Мондольфо, *Структура и свойства алюминиевых сплавов* (Москва: Металлургия: 1979).
11. В. Р. Абрамович, *Сварка плавлением меди и сплавов на медной основе* (Ленинград: Машиностроение: 1988).

REFERENCES

1. L. I. Adeyeva and A. L. Borysova, *Physics and Chemistry of Solid State*, **3**: 3 (2002) (in Ukrainian).
2. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **33**: 135 (2012).
3. V. V. Girzhon, V. M. Kovalyova, and O. V. Smolyakov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 8: 1095 (2013) (in Russian).
4. V. V. Girzhon, A. V. Smolyakov, and I. V. Tantsyura, *Fiz. Met. Metalloved.*, **106**: 1 (2008) (in Russian).
5. I. V. Gayvoronskiy, V. V. Girzhon, and O. V. Smolyakov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 5: 697 (2012) (in Russian).
6. G. G. Gladush and I. Smurov, *Physics of Laser Materials Processing: Theory and Experiment* (Berlin: Springer-Verlag: 2011).
7. V. V. Girzhon, V. M. Kovalyova, O. V. Smolyakov, and M. I. Zakharenko, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, Iss. 2: 137 (2012).
8. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 267 (2008).
9. R. Kh. Zeytounian, *Adv. Phys. Sci.*, **168**: 259 (1998).
10. L. F. Mondolfo, *Struktura i Svoystva Alyuminievykh Splavov [Aluminum Alloys: Structure and Properties]* (Moscow: Metallurgiya: 1979) (Russian translation).
11. V. R. Abramovich, *Svarka Plavleniem Medi i Splavov na Mednoy Osnove [Fuse Welding of Copper and Alloys on a Copper Base]* (Leningrad: Mashinostroenie: 1988) (in Russian).