

С.А. Белова, М.С. Калашникова, В.С. Постников

Пермский государственный технический университет

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТАЛЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ЛЕГИРОВАНИИ

Проведено исследование по формированию структуры на поверхности сталей различных классов при легировании с использованием в качестве источника нагрева лазерного излучения. Показано влияние высококонцентрированного кратковременного локального нагрева на морфологию и свойства легируемых поверхностей. Предложено направление оптимизации режимов лазерного легирования.

Одним из эффективных способов повышения свойств поверхности металлических материалов является лазерное легирование, значимое преимущество которого – возможность одновременного введения в поверхностный слой ряда легирующих элементов, что невозможно при обычной химико-термической обработке. Это позволяет расширить область применения недорогих углеродистых и низколегированных сталей для изготовления деталей и конструкций, работающих в тяжелых условиях износа, сопровождающихся нагревом, или в агрессивной среде.

Многочисленные исследования показали, что в качестве легирующих композиций для повышения стойкости к изнашиванию целесообразно использовать композиции, состоящие из элементов, которые позволят в поверхностном слое упрочнить твердые растворы или способствуют образованию тугоплавких упрочняющих частиц. Для повышения антикоррозийной стойкости необходимо повысить электрохимический потенциал стали. Устойчивость против коррозии повышается при введении в состав стали таких элементов, как Cr, Al, Si, способствующих образованию на поверхности металла защитных оксидных пленок и повышающих электрохимический потенциал стали.

Исследования [1, 2] показали, что оптимальной легирующей композицией как для повышения износостойкости, так и коррозионной стойкости сталей является смесь карбида бора и хрома в соотношении 1:1. Использование карбида бора в качестве поставщика неметаллических элементов позволяет в большей мере сохранить эти элементы в момент действия лазерного импульса. Карбид бора, в отличие от чистых бора и углерода, вступает в реакцию с кислородом при более высокой температуре. Это имеет определяющее значение при сверхвысоких скоростях нагрева ($\sim 5 \cdot 10^6$ °C/c) [3].

Прежде чем приступить к рассмотрению вопроса формирования структуры в слое лазерного легирования, необходимо рассмотреть физическую сущность процесса лазерного легирования. Известно, что при воздействии лазерного излучения на материал в тонком поверхностном слое металла возникает плоский тепловой источник [3]. Высокий градиент температур между тепловым источником и поверхностью холодного металла приводит не только к нагреву материала, но и к возникновению интенсивного конвективного движения металла в ванне расплава. В момент существования жидкого металла благодаря термокапиллярной конвекции Марангони происходит перемешивание расплавленной легирующей композиции с металлической матрицей (рис. 1). При этом происходит насыщение поверхности сталей легирующими элементами из композиций, образование химических соединений, частичная гомогенизация в зоне жидкого металла.

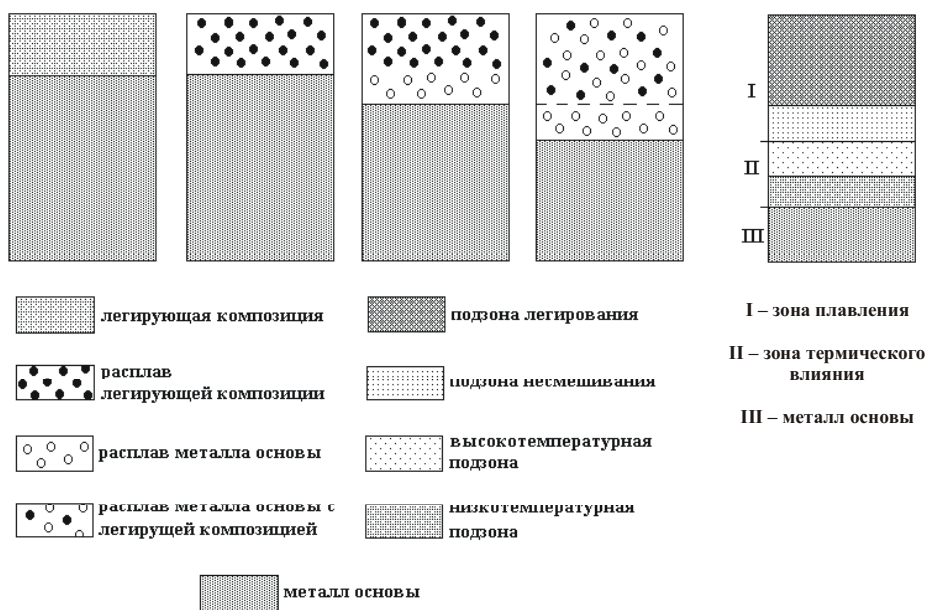


Рис. 1. Схема формирования макроструктуры при лазерном легировании сталей

В зависимости от теплофизических характеристик материала основы, а именно от теплопроводности, поверхность металла разогревается на различные температуры. В случае, когда материал основы имеет низкий коэффициент теплопроводности, металл в ванне расплава разогревается до очень высоких температур. Глубина ванны расплава при этом оказывается небольшой. Концентрация легирующих элементов резко возрастает. При воздействии лазерного излучения на поверхность сталей, имеющих высокий коэффициент теплопроводности, глубина ванны расплава увеличивается, и, соответ-

ственно, содержание легирующих элементов в ванне снижается. При этом температура в зоне оплавления оказывается ниже, чем в первом случае.

В связи с тем, что в лазерном пучке существует гауссовское распределение энергии, в центре луча наблюдается максимум энергии, а к периферии луча его энергия уменьшается. Таким образом, в центре тепловой источник более сильно нагрет, чем на периферии. Следовательно, и металл оказывается нагретым тоже неравномерно. Это способствует тому, что при одиночном импульсе возникает круговой характер движения жидкости, направленного от поверхности металла к периферии и в глубь ванны расплава. В одиночном импульсе потоки жидкости как бы симметрично «закручиваются» в противоположные стороны, т.е. создаются два симметричных макровихря (рис. 2, *a*). Они образуются в том случае, когда физико-химические и механические свойства жидкого металла по всей ванне расплава одинаковые. При наложении последующих импульсов в пределах ванны расплава образуются уже не два, а один вихрь (рис. 2, *б*), потому что свойства металла в пределах зоны лазерного воздействия существенно отличаются. С одной стороны, где к ванне расплава прилегает холодный, не обработанный лазерным лучом металл, теплоотвод осуществляется интенсивнее, чем со стороны металла, уже подвергнутого воздействию лазерного излучения. Таким образом, с одной стороны ванны расплава температурный градиент оказывается большим, чем с другой.

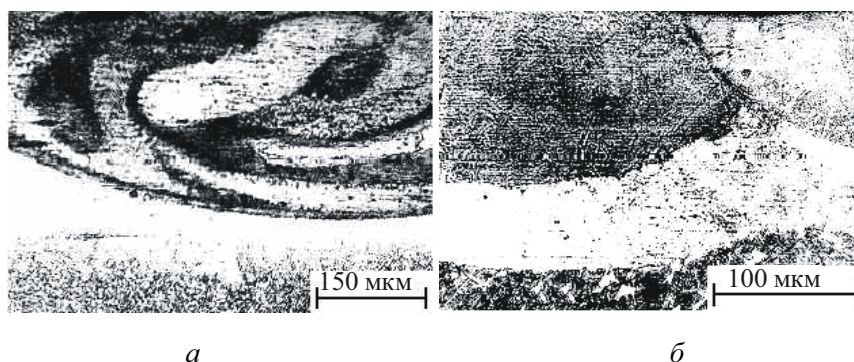


Рис. 2. Макроструктура зоны оплавления при лазерном легировании стали 40 с помощью легирующей композиции $\text{Cr} + \text{V}_4\text{C}$:
a – от одиночного импульса; *б* – при наложении импульсов

Различная вязкость жидкостей препятствует их эффективному перемешиванию, что приводит к повышенной неоднородности получаемых структур. Движение металла происходит от областей с более высокой температурой к менее нагретым областям. Вихревой характер движения жидкости приводит к ее интенсивному перемешиванию, высокие температуры способствуют получению гомогенной структуры. При этом высокие температуры

в сочетании с малым временем позволяют сохранить высокую концентрацию хрома, бора и углерода (рис. 3).

Мгновенный нагрев поверхности с нанесенной композицией, отсутствие выдержки при температурах нагрева и скоростное охлаждение легированной ванны расплава (скорость охлаждения непосредственно после прекращения действия лазерного импульса достигает $\sim 10^5$ °C/c) приводят к образованию, казалось бы, неисправимых дефектов: трещин, пор и непрореагировавших частиц легирующей композиции (рис. 4).

Образование этих дефектов можно предотвратить, если для каждой стали подбирать режим самой обработки, гранулометрический состав обмазки, условия для изменения скорости охлаждения. Гарантированным направлением оптимизации процесса лазерного легирования является повторный переплав лазерно-легированного слоя.

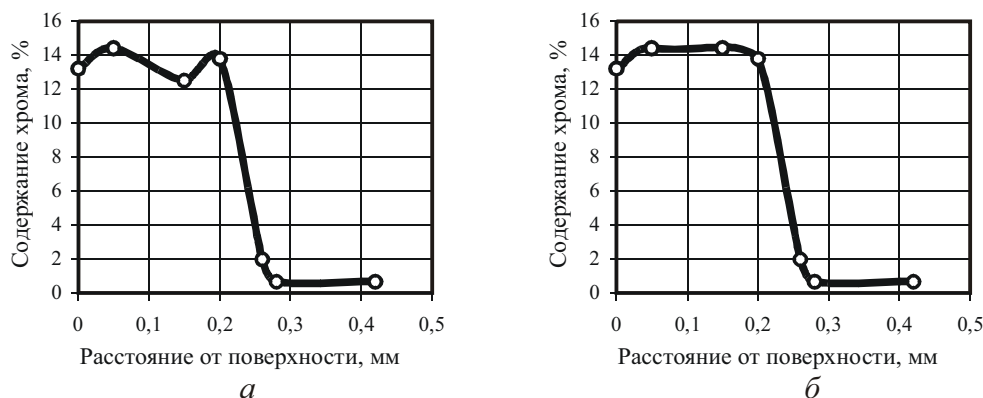


Рис. 3. Распределение хрома в зоне лазерного воздействия на поверхности стали 12ХН3А: *а* – после однократной лазерной обработки; *б* – после повторного переплава

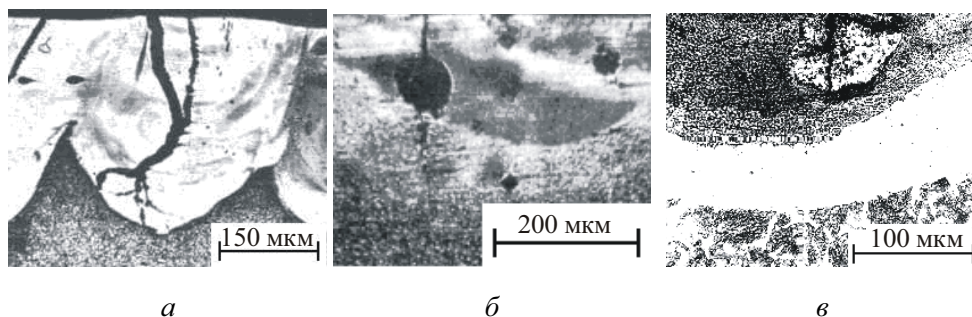


Рис. 4. Дефекты слоев лазерного легирования углеродистых сталей: *а* – трещины, *б* – поры, *в* – непрореагировавшие частицы легирующей композиции

Формирование структуры поверхностного слоя в процессе лазерного легирования при двойном переплаве протекает в два этапа. На первом этапе,

когда лазерный луч падает на макронеоднородную поверхность (слой легирующей композиции на металлической поверхности), происходит предварительное формирование структуры поверхностного слоя. Расположенный на поверхности образца слой легирующей композиции по своим теплофизическим характеристикам значительно отличается от металлической подложки даже в расплавленном состоянии.

Формирование ванны расплава на первом этапе происходит в две стадии: нагрев и расплавление легирующей композиции – на первой стадии, и расплавление металла подложки и перемешивание с жидкой легирующей композицией – на второй стадии. Наличие в легирующем составе элементов, образующих с металлом легирующей композиции или с металлом основы тугоплавкое химическое соединение, повышающее вязкость жидкости, приводит к ухудшению перемешивания легирующих элементов с металлом основы. Поэтому на первом этапе за время действия лазерного импульса гомогенизация микроструктуры не успевает произойти полностью. Именно это является причиной повышенной концентрационной макронеоднородности в пределах ванны расплава при достаточно высокой макрооднородности. Все это создает хорошие условия для образования химических соединений (карбидов и боридов), часть которых образуется в зоне лазерного легирования еще в период существования жидкой ванны расплава.

На втором этапе, когда проводят повторную обработку поверхности материала, лазерное излучение воздействует на достаточно макрооднородную структуру поверхности. При этом теплофизические свойства поверхностного слоя и металла подложки отличаются значительно меньше. На этом этапе за счет интенсивной конвекции в ванне расплава, возникающей под действием сильного градиента температур, происходит гомогенизация металлической жидкости в ванне расплава.

Таким образом, вследствие импульсного лазерного легирования в пределах ванны расплава возникает очень сложная и изначально высоконеоднородная область, которая состоит из двух слоев: верхнего (подзоны легирования) и нижнего (подзоны несмешивания). Образование подзоны несмешивания связано с тем, что в момент действия лазерного импульса большой температурный градиент не только приводит к вихревому движению жидкости, но и формирует значительный градиент вязкости вблизи границы ванны расплава. Слои жидкости, непосредственно прилегающие к границе с твердой фазой, перемещаются с очень малой скоростью, и в эти слои элементы из легирующей композиции не проникают.

Проведение двукратной лазерной обработки позволяет уменьшить химическую и структурную неоднородности в пределах ванны расплава, снизить толщину зоны несмешивания, «заварить» поры и трещины. Данные яв-

ления связаны с тем, что повторному лазерному легированию подвергается материал с теплофизическими характеристиками, значительно отличающимися от характеристик материала основы. Поэтому при повторном переплаве неомогенность легированного слоя редко превышает 1 %.

Согласно классическим диаграммам состояния при охлаждении расплавленного металла кристаллизация легированной ванны расплава должна происходить по времени в несколько стадий:

1. Начало кристаллизации первичных карбидов (преимущественно карбидов хрома) из жидкой фазы, так как именно карбиды имеют самую высокую температуру кристаллизации.

2. Выделение твердых растворов.

3. Формирование эвтектики, которая окружает как первичные карбиды, так и твердые растворы, в состав которой входят упрочняющие частицы в виде карбидов и боридов округлой формы.

В связи с тем, что при скоростном охлаждении происходит сдвиг критических точек, температурный интервал кристаллизации смещается в область более низких температур, по сравнению с температурным интервалом, определяемым по диаграмме состояния. Поэтому крайне сложно определить температурные границы, соответствующие началу кристаллизации фаз, и последовательность образования структурных составляющих.

Рентгенофазовый анализ поверхностных слоев сталей после лазерного легирования композицией (В₄С+Сг) с помощью импульсного излучения показал, что в составе слоя лазерного легирования содержатся твердые растворы на основе α- и γ-Fe, а также бориды и карбиды хрома и железа (табл. 1). Выявлено также небольшое количество фаз неизвестного состава, однозначная идентификация которых на данный момент невозможна.

Таблица 1

**Фазовый состав поверхностных слоев сталей
после лазерного легирования импульсным излучением**

Сталь	Твердые растворы	Карбиды	Бориды
10	α, γ	Cr ₂₃ C ₆	Fe ₂ B
20	α, γ	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃	Fe ₂ B, Cr ₅ B ₃ , CrB
35	α, γ	Cr ₇ C ₃	Fe ₃ B, FeB, Cr ₅ B ₃
40	α, γ	Cr ₇ C ₃	Fe ₃ B, FeB, Cr ₅ B ₃
У10	α, γ	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃	Fe ₂ B, FeB, Cr ₅ B ₃ , CrB
12ХН3А	α, γ	Fe ₃ C, Cr ₃ C ₂	Fe ₂ B, Cr ₂ B, CrB
15Х	α, γ	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₅ C ₃	Fe ₂ B, Cr ₃ B ₄
20ХГ	α, γ	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃	Fe ₂ B, Cr ₅ B ₃ , Cr ₃ B ₄
ХВГ	α, γ	Cr ₂₃ C ₆	Fe ₂ B, Cr ₃ B ₄ , Cr ₅ B ₃

Анализ микроструктуры показал при 500-кратном увеличении, что при лазерном легировании поверхности сталей образуется достаточно однородный слой с эффективной глубиной 0,15–0,20 мм, представляющий собой высокодисперсную структуру с равномерным распределением частиц упрочняющих фаз, которая выглядит однородной массой типа сорбита (рис. 6).



Рис. 6. Общий вид микроструктуры слоев лазерного легирования

Отдельные элементы микроструктуры удается зафиксировать с помощью оптической микроскопии высокого разрешения (1,5–2,0 тыс. крат) и электронного микроскопа с увеличением свыше 10 тыс. крат.

В зоне легирования были установлены упрочняющие частицы с различной морфологией (рис. 7):

- светлые глобулярные включения (в центральных и приповерхностных слоях ванны расплава) имеют почти правильную сферическую форму с размером глобул до 0,4 мкм (рис. 7, а);

- овальные глобулы темного цвета (рис. 7, б);

- выделения дендритообразной формы различного характера: осевые (рис. 7, в) – первичные карбиды хрома, звездчатые (рис. 7, д) – бориды хрома в составе эвтектики и линейчатые (рис. 7, е) – карбиды хрома вблизи дна зоны оплавления.

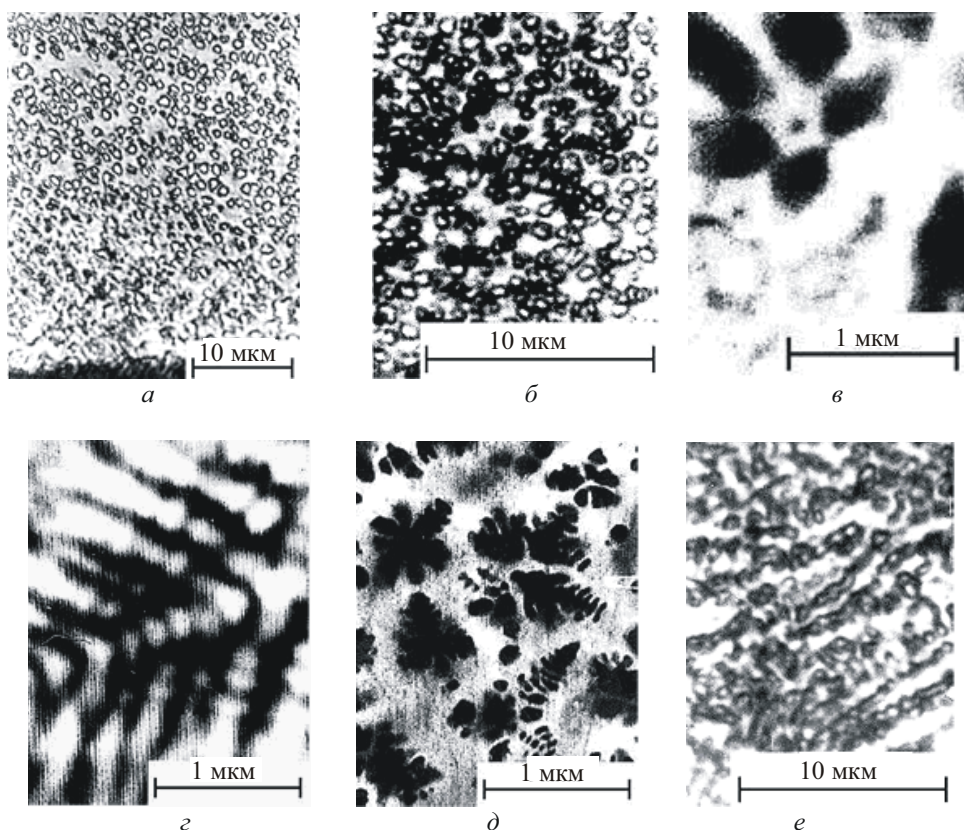


Рис. 7. Морфология упрочняющих частиц в лазерно-легируемых слоях

Исследование микроструктуры с помощью растрового электронного микроскопа при увеличении 10 тыс. крат позволяет более детально изучить морфологическое строение частиц упрочняющих фаз слоев лазерного легирования. Детальный анализ показывает, что глобулы неправильной формы состоят из двух и более частиц правильной сферической формы. Дендриты также состоят из отдельных изолированных глобулярных выделений размером около 0,1 мкм (рис. 7, в, г). Это свидетельствует о том, что скорость перемещения фронта кристаллизации ванны расплава превышает скорость роста частиц, и вследствие сверхвысокой скорости охлаждения металлической жидкости образовавшиеся зародыши не успевают подрасти, как уже возникают новые, но их упорядоченность сохраняется.

Установлено, что в первую очередь карбиды успевают образовываться как первичные в жидкой ванне расплава при достаточно большой концентрации углерода. Затем, по мере понижения температуры расплава, происходит практически одновременная кристаллизация твердых растворов, а также боридов и карбидов, которые входят в состав эвтектики. Необходимо отметить,

что при лазерном легировании не образуется традиционная эвтектика (рис. 8). Это значит, что химический и фазовый состав получаемой механической смеси, состоящей из твердых растворов и упрочняющих частиц, не является эвтектическим, а потому данную структурную составляющую нельзя в полном смысле называть эвтектикой. Так называемая псевдоэвтектика состоит из смеси твердых растворов с частицами карбидов и боридов железа и хрома, наличие которых установлено как по данным рентгенофазового анализа структуры лазерно-легированного слоя, так и металлографически. Твердые растворы на основе α - и γ -Fe обладают значительной степенью пересыщения, которое вызвано элементами внедрения (бор и углерод).

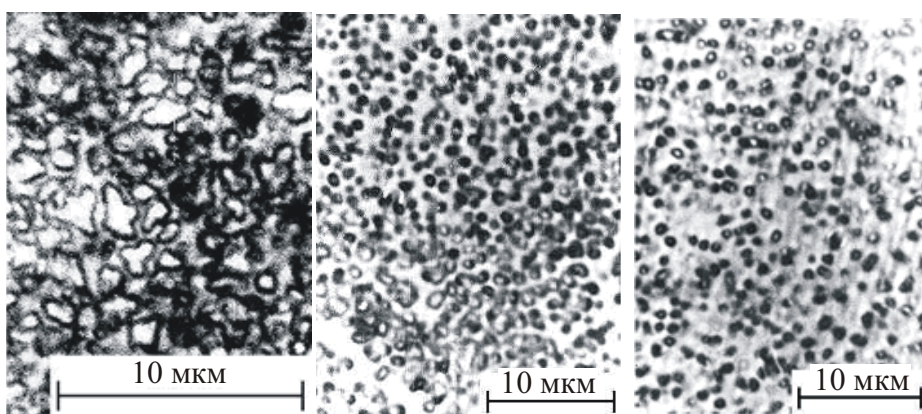


Рис. 8. Эвтектикоподобное строение зоны лазерного легирования с разным содержанием упрочняющих частиц

Объем образовавшей эвтектики в слоях лазерного легирования на конструкционных низкоуглеродистых сталях невелик и составляет примерно 10–14 %, в то время как в структуре легированных слоев инструментальных высокоуглеродистых сталей, например У10, объем эвтектической составляющей возрастает до 60 %.

После однократной лазерной обработки наблюдается примерно одинаковое соотношение твердых растворов на основе α - и γ -Fe, после двукратной обработки – преобладает твердый раствор на основе α -Fe. Это не связано с концентрацией легирующих элементов в слое лазерного легирования, так как, например, содержание хрома после однократной и двукратной обработок составляет приблизительно 18 %. При этом необходимо отметить, что количество карбидов и боридов тоже не меняется, т.е. в микроструктуре заметных изменений не происходит. Таким образом, данный факт может быть связан только с теми процессами, которые происходят в структуре слоя непосредственно в момент кристаллизации жидкого металла, а именно с тем, что

в структуре поверхностных слоев сталей твердые растворы на основе α - и γ -Fe формируются независимо друг от друга.

В традиционных сталях с высоким содержанием углерода сначала формируется твердый раствор на основе γ -Fe, потом твердый раствор на основе α -Fe. В случае кристаллизации низкоуглеродистых сталей сначала образуется твердый раствор на основе δ -Fe, потом γ -Fe и α -Fe.

В слое лазерного легирования структура является высоколегированной и, в принципе, твердого раствора на основе δ -Fe здесь не должно быть. Таким образом, при кристаллизации в первую очередь будет образовываться твердый раствор на основе γ -Fe. В случае, если структура является высоколегированной, температура должна настолько низко упасть, что в структуре будет присутствовать только твердый раствор на основе γ -Fe. С другой стороны, если рассматривать хром как мощный α -стабилизатор, то в структуре не должно быть твердого раствора на основе γ -Fe. Следовательно, можно говорить, что данные два твердых раствора формируются независимо друг от друга, причем оба они формируются сразу из жидкой фазы.

При высоких скоростях охлаждения после окончания действия лазерного излучения в структуре не успевают пройти процессы перекристаллизации. В качестве доказательства можно привести следующее. При критической скорости охлаждения при высокой концентрации углерода, если бы образование твердого раствора на основе α -Fe происходило из твердого раствора на основе γ -Fe, то в структуре бы присутствовал мартенсит. На рентгенограммах от плоскостей тетрагонального мартенсита было бы большее число линий в результате раздвоения линий, соответствующих индексам HNL, и утраивания линий HKL. Однако на рентгенограммах, снятых с поверхности образцов, прошедших лазерное легирование, таких линий не обнаружено. Ширина линий как у твердого раствора на основе α -Fe, так и у твердого раствора на основе γ -Fe, примерно одинакова. Необходимо отметить, что у твердого раствора на основе γ -Fe в традиционных сталях в принципе мартенситного дублета быть не может.

В связи с тем, что линии, соответствующие твердым растворам, на рентгенограммах имеют сопоставимую ширину, можно предположить, что при очень высоких скоростях охлаждения твердый раствор на основе α -Fe фаза образовывается не путем превращения из твердого раствора на основе γ -Fe. Таким образом, твердый раствор на основе α -Fe не является мартенситом, но это и не феррит, так как феррит образуется в процессе равновесного превращения. Данный твердый раствор на основе α -Fe – это относительно равновесная фаза, которая образуется непосредственно из жидкости.

При лазерном легировании кристаллизация металлической жидкости происходит не при стандартных температурах, которые характерны для медленного охлаждения сталей, а при гораздо более низких температурах. Известно, что чем выше скорость охлаждения, тем ниже опускается температура кристаллизации. С другой стороны, при концентрации хрома 14–18 % температура $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращения повышается. Поэтому при кристаллизации металлической жидкости одновременно действуют два противоречивых фактора. С одной стороны, хром повышает температуру $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -превращения, а с другой стороны, высокая скорость охлаждения снижает температуру кристаллизации. Таким образом, в ванне расплава создаются такие условия и такие участки, в которых твердый раствор на основе α -Fe стабилен. В остальной части жидкости стабильным будет твердый раствор на основе γ -Fe, который не успевает превращаться в α -фазу за счет очень высокой скорости охлаждения. Таким образом, и твердый раствор на основе α -Fe, и твердый раствор на основе γ -Fe закристаллизуются до конца. Необходимо помнить, что в процессе кристаллизации металлической жидкости образуются сильно пересыщенные твердые растворы, которые вследствие высокой скорости охлаждения не успевают распасться в твердой фазе.

При лазерном легировании хромом и карбидом бора поверхности металлов на воздухе в ванну расплава в небольших количествах поступает кислород, который, обладая большим сродством к химическим элементам, образует оксиды железа и хрома, например Fe_3O_4 , CrO_3 , Cr_2O_3 , слабые линии которых выявлены на рентгенограммах после однократной лазерной обработки. Вполне вероятно, что они могут служить подложкой для кристаллизации карбидов и боридов, если они остаются в твердом виде в момент существования жидкого расплава. При высоких скоростях охлаждения жидкость может существовать при более низких температурах. Таким образом, время существования жидкой фазы увеличивается. Этим объясняется высокая степень пересыщения твердых растворов.

При высокой степени переохлаждения процесс кристаллизации идет взрывообразным путем. Это означает, что в ванне расплава возникает одновременно очень много центров кристаллизации, кроме того, поскольку есть высокодисперсные частицы окислов и их там достаточно много, наблюдается явление множественной кристаллизации. Именно поэтому в центре ванны расплава не наблюдаются столбчатых кристаллов. В центре ванны расплава образуются дендриты звездчатой формы – это те дендриты, которые образовались при высокой температуре, т.е. когда ванна была еще достаточно расплавленной, но когда уже идут процессы множественной кристаллизации и образования эвтектики, когда одновременно кристаллизуются и карбиды, и бориды, и твердые растворы.

После двукратной обработки линии оксидов так четко не выделяются. Это, однако, не означает, что количество оксидов в структуре легированного слоя в результате повторной лазерной обработки уменьшается. Более вероятно, что их размер в этом случае становится гораздо меньше, вследствие чего рентгеновские линии уширяются и становятся менее заметными.

Большое содержание карбидов и боридов, высокая дисперсность и пересыщенность твердых растворов, содержащихся в пределах закристаллизовавшейся ванны расплава, обуславливают высокие значения микротвердости на поверхности материала после лазерного легирования (табл. 2).

Таким образом, в процессе лазерного легирования при проведении двукратной лазерной обработки на поверхности сталей получается слой с однородным химическим и фазовым составом, гомогенной микроструктурой. Комплексное легирование хромом, бором и углеродом, а также сверхвысокие скорости охлаждения расплавленного материала приводят к формированию такого набора фаз в поверхностном слое материала, аналога которого среди известных материалов нет. В настоящее время неизвестны стандартные материалы, в структуре которых присутствовали бы одновременно твердые растворы на основе α - и γ -Fe, а также большое содержание карбидов и боридов железа и легирующих элементов.

Таблица 2

Сравнительная характеристика средних значений микротвердости поверхности сталей до и после лазерного легирования

Сталь	Микротвердость материала, МПа	
	до лазерного легирования	после лазерного легирования
в исходно отожженном состоянии		
10	1500	8100
20	2100	8700
35	2100	10 300
У10	3000	11 300
12ХН3А	2500	18 900
15Х	2200	12 700
ХВГ	3500	13 300
в исходно закаленном состоянии		
20	3800	11 500
35	5700	16 900
У10	7500	11 500
12ХН3А	4700	17 500
ХВГ	8000	13 500

Список литературы

1. Белова С.А. Повышение эксплуатационных свойств поверхности стали методом лазерного карбоборохромирования: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 1999. – 24 с.

2. Калашникова М.С. Повышение служебных свойств поверхности конструкционных сталей методом лазерного легирования: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2003. – 16 с.

3. Вотинов Г.Н., Постников В.С., Цаплин А.И. Математическое моделирование процесса оплавления металла лучом лазера // Вестник ПГТУ. Механика и технология материалов и конструкций. – Пермь, 1999. – № 2. – С. 23–30.

Получено 18.04.2010