

375	220±17	357±38	20180±1520	303±27
400	186±14	370±39	25190±1900	307±28
425	179±13	381±40	29710±2240	311±29
450	215±16	392±41	34690±2610	315±30
475	243±18	405±43	40430±3050	320±31
500	266±20	418±44	46800±3530	324±32
525	285±21	431±45	53690±4050	329±33
550	301±23	445±47	61030±4600	334±34
575	315±24	459±48	68730±5180	339±35
600	326±25	472±50	76750±5780	344±36
625	335±25	486±51	85020±6410	350±37
650	343±26	499±53	93510±7050	355±38
675	350±26	512±54	102170±7700	361±39

При расчете погрешностей функций наряду с погрешностями теплоемкости также были учтены точности расчета стандартной энтропии соединений.

Таким образом, методом динамической калориметрии в интервале 298.15-673 К исследованы теплоемкости нового наноразмерного купрато-манганита $\text{NdBa}_2\text{CuMnO}_6$.

Литература:

1. Муковский Я.М. // Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. - 2001. - Т.45, №56 -С.32.
2. Итоги науки и техники. Химия твердого тела. - М.: ВИНТИ, 1988. - Т.6. -144с.
3. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. // Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. - 2000. - Т.45, №4. -С.10.
4. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. - Л.: Машиностроение, 1986. -256с.
5. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. - Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. -48с.
6. Кумок В.П. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. - Новосибирск, 1987. -108с.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПЛЕНКИ ЛЕГИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

Кузнецова Ю.А., магистрант,
Лауринас В.Ч., к.ф.-м.н., доцент
зав. кафедрой приборостроения и нанотехнологий
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан

Для модифицирования поверхности образцов был осуществлен переплав легирующих покрытий с материалом подложки посредством воздействия импульсного лазерного излучения с плотностью энергии $W \approx 10^3 \text{ Дж/см}^2$. В качестве модифицирующих (легирующих) пленок использовались покрытия, нанесенные ионно-плазменным способом на стальные подложки при различных технологических режимах. Проведён анализ распределения элементов по поверхности.

Ключевые слова: легирующие покрытия, лазерное воздействие, модифицирование поверхности

Введение

Во многих областях машиностроения, где механизмы работают в экстремальных условиях, от авиационной и космической техники до горношахтного оборудования [1, 2], активно развивается направление получения термо- и эрозионно устойчивых покрытий, которые существенно увеличивают интенсивность и производительность работы, а также повышают ресурс и надежность оборудования.

Эффективность работы покрытия определяется его качеством. Качество покрытия обеспечивается и регулируется технологическими методами: обоснованным выбором покрытия, условиями нанесения покрытия, предварительной механической обработкой поверхности основного металла.

Разработка и внедрение многофункциональных нанопокровтий для защиты поверхностей изделий и инструмента, которые подвергаются одновременному влиянию повышенных температур, коррозионно-активных сред и различным видам разрушения, позволяет не только улучшать эксплуатационные характеристики полученных изделий, но и получать в ряде случаев принципиально новые композиции поверхностного слоя, которые обладают как высокой прочностью и достаточной пластичностью, так и повышенной износостойкостью [3].

Одним из методов, активно развивающимся в настоящее время, является лазерная обработка материалов. Целенаправленно выбирая легирующий элемент и режимы облучения, можно обеспечить широкую гамму полезных свойств поверхностных слоев материалов: повышение пределов прочности и текучести, ударной вязкости, трещиностойкости, сопротивления коррозии и износостойкости и т.п. [4]. Под воздействием лазерного излучения в приповерхностных слоях возникает ряд структурных изменений и превращений, позволяющих повысить эксплуатационных свойств изделий, вследствие чего лазерное легирование поверхностей представляет большую перспективу для современного машиностроения.

Цель настоящей работы состоит в исследовании и получении новых данных по структурообразованию в поверхностных слоях материалов под воздействием импульсного излучения неодимового лазера миллисекундной длительности.

Методика эксперимента

В работе использовались многофазные покрытия, нанесенные на стальные подложки ионно-плазменным способом на установке ННВ-6.6И1 при различных технологических режимах. Для нанесения покрытий использовались электроды из Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al и Ti, причем электроды могли работать как поочередно, так и одновременно. Буферными газами являлись аргон и азот.

В качестве источника лазерного излучения в работе применялся лазер на алюмоиттриевом гранате, легированном неодимом ($\lambda = 1064$ нм), работающий в режиме свободной генерации.

Длительность излучаемого импульса составляла $2 \cdot 10^{-3}$ с, энергия — 2 Дж.

Излучение лазера с помощью кварцевой сферической линзы с фокусным расстоянием 50 мм фокусировалось на поверхности образца в пятно, диаметр которого в зависимости от условий эксперимента был в пределах 300 мкм. Диаметр пятна измерялся с помощью оптической системы микротвердомера HVS-1000A. Скорость перемещения образца подбиралась таким образом, чтобы при заданной частоте следования импульсов (5 Гц) максимальное расстояние между центрами пятен лазерного света на поверхности объекта не превышало их радиус.

Изображения поверхностей и их структуры были получены на СЭМ Tescan Vega \\\ LSU с помощью SE и BSE детекторов. SE-детектор регистрирует вторичные электроны, и позволяет получать изображения с топографическим контрастом. BSE-детектор предназначен для регистрации отраженных электронов и получения изображения с информацией о вариациях состава на основе контраста по среднему атомному номеру.

Количественный и элементный состав покрытий определялся с использованием энергодисперсионной приставки INCA PentaFET-x3 Premium. Концентрации элементов определены с использованием аналитических сигналов Al K_{α} , Si K_{α} , Cr K_{α} , Mn K_{α} , Fe K_{α} , Cu K_{α} , имеющих максимальные интенсивности.

Результаты эксперимента

Образец №1 — покрытие Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al+Ti, нанесенное в течение 40 мин в среде аргона.

На рис. 1 изображено состояние поверхности после лазерного воздействия, полученное методом сканирующей электронной микроскопии. Из рисунка видно, что после лазерной обработки поверхность состоит из регулярно расположенных чешуек — пятен лазерного воздействия (ПЛВ) с небольшим углублением. Из рис. 1 также видно, что близкие по составу пятна меньшего ($5 \div 10$ мкм) диаметра расположены вдоль воображаемой спирали от центрального пятна к периферии. В центре каждого ПЛВ локализовано пятно, состоящее из включений с небольшим атомным весом (капельная фаза), и, соответственно, плотностью, что подтверждается энергодисперсионным анализом (рис. 2). Данные анализа показали высокие концентрации титана и небольшой процент хрома и марганца. Размеры центральных пятен колеблются от 30 до 50 мкм. Видны следы кипения расплава (рис 3).

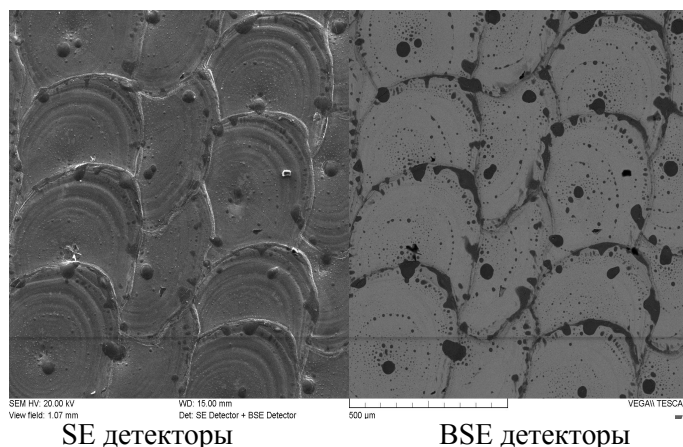


Рисунок 1. Изображение поверхности образца с покрытием **Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al+Ti** после лазерной обработки

Элемент	Весовой %	Атомный %
C K	9.96	19.39
O K	35.90	52.51
Al K	5.51	4.77
Si K	0.00	0.00
Ar K	0.00	0.00
Ti K	39.62	19.35
Cr K	5.78	2.60
Mn K	3.22	1.37
Fe K	0.00	0.00
Ni K	0.00	0.00
Zn K	0.00	0.00
Mo L	0.00	0.00
Итого:	100.00	100.00

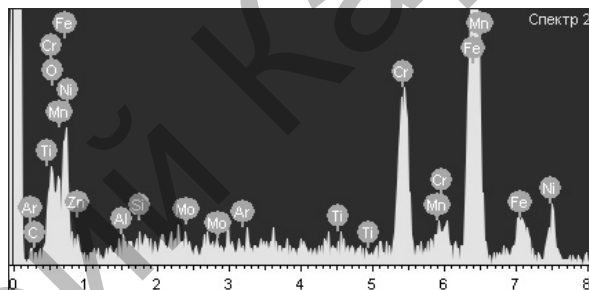


Рисунок 2. Характерный вид энергодисперсионного спектра центрального пятна лазерного воздействия

Края пятна ЛВ имеют неоднородную дендритную структуру (рис. 3) с трещинами и глобулярными включениями, что характерно для закалки из жидкого состояния. Следует отметить, что дендритная структура является отрицательным фактором с точки зрения прочности и пластичности [4].

Большая часть площади пятна состоит из элементов основы (железо, никель, углерод), на которую наносилось покрытие.

Довольно часто на границах между областями более легких элементов покрытия и более тяжелых элементов основы имеются трещины (рис. 4), возникающие вследствие структурной неоднородности полученной поверхности, и вероятно, интенсивного кипения расплава.

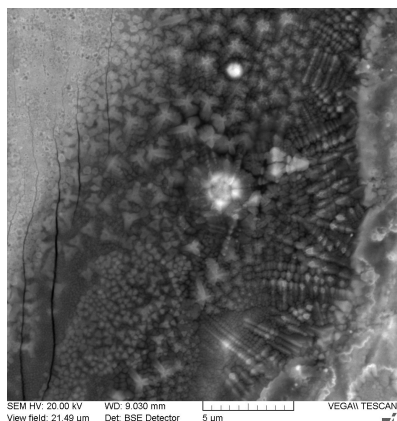


Рисунок 3. Структура границ ПЛВ

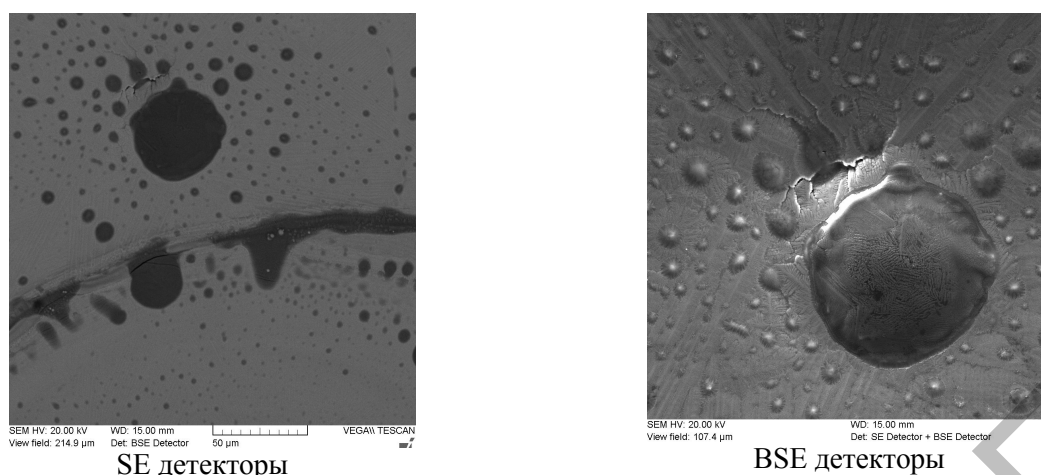


Рисунок 4. Трещины на границах фаз

Образец №2 — покрытие TiN, нанесенное в течение 40 мин в среде азота.

На рис. 5 приведено изображение поверхности образца, полученное методом сканирующей электронной микроскопии.

Пятна ЛВ неоднородны. Их размеры колеблются в пределах от 312 до 345 мкм. Пятна состоят из материала подложки — железа с легирующими добавками из хрома, никеля и марганца. В основном наблюдается мелкозернистая структура (рис. 6). На краях пятна локализованы элементы с малой плотностью — нитрида титана и никеля. Границы размыты, имеют множество глобулярных включений, а также протяженных разветвляющихся трещин, расположенных вдоль границ (рис. 7). Основным элементом глобулярных включений являются соединения железа (рис. 8).

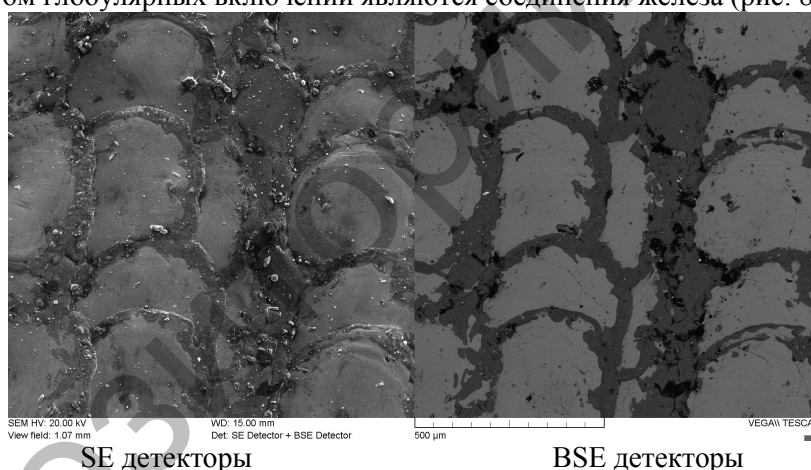


Рисунок 5. Изображение поверхности образца с покрытием TiN после лазерной обработки

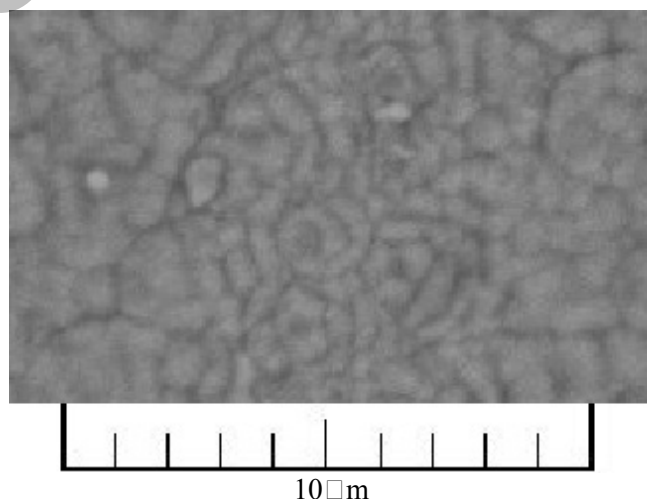


Рисунок 6. Структура поверхности после лазерной обработки

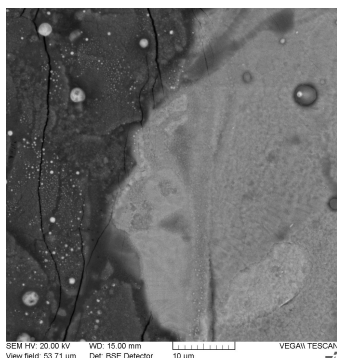


Рисунок 7. Характерный вид границы между ПЛВ

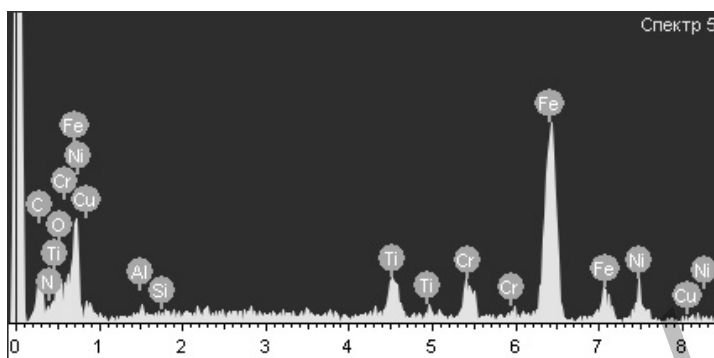


Рисунок 8. Характерный вид энергодисперсионного спектра глобулярных включений

Обсуждение результатов эксперимента

Лазерное легирование заключается в насыщении поверхностного слоя материала легирующими элементами посредством его проплавления лазерным лучом совместно с основой. При этом должна достигаться высокая концентрация легирующих компонентов в поверхностных слоях материалов.

И в первом, и во втором образце распределение легирующих элементов неравномерно. В основном они локализованы на краях ПЛВ, что можно объяснить следующими факторами.

Во-первых, механизм перемешивания сам по себе зависит, в первую очередь, от теплофизических свойств перемешиваемых веществ (коэффициенты поглощения, тепло- и температуропроводности, вязкость, температуры кипения и испарения, поверхностное натяжение) [5].

Во-вторых, на процесс формирования упрочненного слоя большое влияние оказывают параметры лазерного излучения: энергия и длительность импульса, диаметр лазерного пучка. Не последнюю роль играет и распределение энергии в пучке. Так, в случае гауссова распределения плавление в центре пятна фокусировки происходит более интенсивно, чем на его периферии.

Если мощность излучения больше некоторого порогового значения, то, перемешивание сопровождается кипением расплава и возможным испарением. В случае нагрева поверхности облучаемого материала импульсным лазерным излучением до температур, сравнимых с температурой кипения и выше, будет происходить мгновенное плавление, испарение и выброс паров с поверхностного слоя материала. При кипении расплава из-за давления отдачи паров в расплаве появляются углубления. Получается так называемое кинжальное проплавление, которое наблюдается в случае с первым образцом. При отсутствии испарения наиболее вероятной силой, приводящей в движение жидкость, в этом случае может быть сила поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение зависит от температуры поверхности и обычно уменьшается с ростом температуры. В результате этого появляется давление отдачи, которое может достигать значений, гораздо больших, чем давление светового луча лазера на поверхность, и вызывать генерацию и распространение ударных волн. Такая ударная волна может стимулировать перенос вакансий и примесей облучаемого материала в его внутренние слои. В результате может происходить перераспределение элементов системы [3].

Затвердевание расплава также сопровождается рядом процессов, приводящих к деформированию поверхности расплава и появлению поверхностных волн жидкого металла, движущихся от центра ванны к краю зоны расплава. Причинами, вызывающими деформирование расплава, являются: давление отдачи вследствие испарения части объема жидкой фазы, термоконвективные потоки в расплаве и другие факторы.

Размеры зон плавления при действии импульсного ЛИ, а также длины поверхностных волн системы колец затвердевшего металла обычно малы. По мнению авторов работы [6], их следует рассматривать как капиллярные волны, возбуждаемые действием возмущающих факторов на центральную часть ванны расплава, коэффициент затухания которых прямо пропорционален вязкости жидкости. Однако при воздействии лазерного излучения на поверхность энергия лазера не уходит только на её расплавление, а передаётся и дальше вглубь материала подложки. В результате такого импульсного воздействия по границе раздела твёрдой и жидкой фаз от центра ПЛВ распространяются рэлеевские волны [7], которые могут интерферировать с капиллярными волнами на поверхности расплава. Но, в зависимости от плотности энергии в ПЛВ состава покрытия тот или иной тип волн может превалировать. Капиллярные волны затухают пропорционально вязкости

расплава. На границе твёрдое тело-жидкость рэлеевские волны затухают обратно пропорционально \sqrt{r} , где r - проходимое волной расстояние (это примерно соответствует коэффициенту затухания порядка 0,1 на длине волны). При толщине слоя расплава $\sim 1,0\div 2,0$ мкм и радиусе ПЛВ $\sim 20\div 150$ мкм капиллярные волны затухают значительно быстрее рэлеевских. Кроме того, при распространении рэлеевские волны непрерывно излучают энергию в жидкость, образуя в ней отходящую от границы раздела сред неоднородную волну [8], которая в определённой степени восполняет тепловые потери расплава. Следовательно, можно предположить, что в формирование бруствера на периферии кратера ПЛВ из более лёгких элементов, скорее всего, немалый вклад вносят именно рэлеевские волны.

Таким образом, при лазерном облучении определяющим фактором в перераспределении элементов по тому или иному механизму будет являться температура в зоне облучения.

Для того чтобы определить степень влияния теплового воздействия лазера на исследуемые образцы, была проведена оценка значений температур в зоне облучения. С этой целью использованы представленные в литературе теплофизические модели и расчеты [3, 6], а также данные диаграмм и табличные значения физических величин [9].

По оценочным расчетам максимальная температура не превышает величину порядка 10^4 К, но в любом случае она намного выше температуры кипения элементов и соединений, входящих в состав покрытия. Вследствие давления отдачи паров, которое много больше давления светового луча лазера на поверхность, в материале возникают ударные волны, способствующие возникновению трещин и множественных дефектов, перераспределение элементов в толще и на поверхности металла.

Заключение

Полученные в работе результаты подтверждают целесообразность использования данного способа модификации поверхности, позволяющего значительно расширить спектр получаемых свойств поверхности.

Вместе с тем, наличие микротрещин и кратеров, испарение легирующего слоя отрицательно влияют на состояние поверхности изделий. Для исключения негативного влияния указанных факторов необходим поиск оптимальных параметров лазерного воздействия – плотности энергии и длительности лазерных импульсов.

Литература:

1. Кочанов Д.И. Наноматериалы и нанопокрyтия в авиа- и ракетнокосмической технике // РИТМ. 2011. №3 (61) - С. 24-28,
2. Жетесова Г.С., Жукова А.В., Жунуспеков Д.С., Плешакова Е.А. Технология нанесения наноструктурных многофункциональных покрытий на детали горно-шахтного оборудования // Международный Журнал Экспериментального Образования 2012, вып. № 10 – С. 36-38.
3. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюрлов А.И. Технологические процессы лазерной обработки. – М.: Изд-во МГТУ, 2006. - 664 с.
4. Поляков А.Н. (Ред.). Методы упрочнения поверхностей деталей машин. Красанд, 2008 г. - 400 с.
5. Вейко В.П., Шахно Е.А.. Сборник задач по лазерным технологиям. СПбГУ ИТМО, СПб (2007). - 67 с.
6. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.
7. Красильников В.А., Крылов В.В. Введение в физическую акустику. М.: Наука, 1984. - 403 с.
8. Поверхностные акустические волны. / Под ред. А. Олинера, М.:Мир, 1981. - 384 с.
9. Физические величины: Справочник/Бабичев А. Н., Бабушкина Н. А., и др. М.: Энергоатомиздат, 1991. - 1232 с.