

PACS numbers: 61.44.Br, 61.80.Ba, 61.82.Bg, 62.20.Qr, 68.55.Nq, 81.40.Wx

Формирование декагональной квазикристаллической фазы при лазерном легировании алюминия кобальтом и никелем

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

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

Методами рентгенографического, металлографического, рентгеноспектрального анализов и электронной сканирующей микроскопии исследовано структурно-фазовое состояние поверхностных слоёв технического алюминия после импульсного лазерного легирования кобальтом и никелем. Показана возможность формирования дисперсной гетерофазной структуры, включающей квазикристаллическую декагональную фазу, в зоне лазерного легирования. Проанализировано влияние частоты следования импульсов при постоянной скорости перемещения луча на структуру зоны и изменение средних значений микротвёрдости в ней.

Методами рентгенографічного, металографічного, рентгеноспектрального аналізів та електронної сканівної мікроскопії досліджено структурно-фазовий стан поверхневих шарів технічного алюмінію після імпульсного лазерного легування кобальтом та нікелем. Показано можливість формування в зоні лазерного легування дисперсної гетерофазної структури, яка містить квазикристалічну декагональну фазу. Проаналізовано вплив частоти повторюваності імпульсів за постійної швидкості переміщення променя на структуру зони та зміну середніх значень мікротвердості в ній.

Study of the phase and structural states of technical-aluminium surface layers after pulsed-laser nickel and cobalt alloying are investigated by metallographic analysis, X-ray diffraction spectroscopy, and scanning electron microscopy methods. Possibility of dispersed heterophase structure formation with quasi-crystalline decagonal phase is demonstrated. The influence of pulse-repetition rate on the structure of alloyed zone and microhardness distribution at constant velocity of the beam movement is analysed.

Ключевые слова: квазикристаллическая декагональная фаза, интерметаллид, лазерное легирование, закалка из жидкого состояния, микроструктура.

(Получено 27 января 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря комплексу особых свойств (теплостойкость, износостойкость и т.д.), квазикристаллические (QC)-материалы находят все более широкое применение наряду с традиционными кристаллическими. Поэтому изучение закономерностей формирования структуры сплавов и покрытий на QC-основе представляет существенный интерес как в научном, так и в практическом аспектах.

Большинство исследованных на сегодняшний день QC-фаз на основе алюминия характеризуются наличием осей симметрии 5-го порядка и формируются в тройных сплавах типа Al–Cu–Me (Me = Fe, Mn, Cr, Li, Mg) [1–5], Al–Cr–Me (Me = Fe, Si, Ge, Ru) [6–9], Al–Mn–Me (Me = Si, Fe, Cr, Ru) [10, 11]. Однако известны также сплавы на этой же основе, в которых возможно формирование декагональных QC-фаз, имеющих ротационную ось симметрии 10-го порядка. К ним относятся сплавы систем Al–Mn–(Fe, Cu) [12, 13] и Al–Cu–Me (Me = Fe, Co, Ni, Cr), Al–Ni–Me (Me = Fe, Cr, Mo, Ru, Rh) [14–19]. При этом полученные QC-фазы в большинстве случаев являются метастабильными и формируются в неравновесных условиях [20]. Поэтому для их получения используют ряд методов закалки из жидкого состояния, а также газотермического и электрохимического напыления, которые зачастую довольно сложны в реализации. Кроме того, покрытия, полученные с помощью последнего метода, являются довольно хрупкими и имеют низкие адгезионные свойства.

Известно [21], что при лазерном легировании (ЛЛ) с помощью технологических импульсных лазеров скорости охлаждения расплава достигают значений $\sim 10^4$ К/с и выше. При этом в поверхностных слоях матрицы, благодаря высоконеравновесным условиям кристаллизации, могут создаваться благоприятные условия для формирования дисперсной структуры и фиксации высокотемпературных интерметаллидных фаз при комнатной температуре.

Одной из систем, в которой формирование стабильной квазикристаллической декагональной фазы изучено довольно подробно, является система Al–Co–Ni. Однако получение этой фазы в высоконеравновесных условиях кристаллизации расплава изучено недостаточно, а данные о формировании QC-фазы при использовании метода лазерного легирования в научной литературе не встречаются. Поэтому целью настоящей работы является исследование структуры поверхностных слоев технического алюминия после лазерного легирования смесью порошков кобальта и никеля, и, в частности, изучение процесса формирования декагональной фазы (D-фазы) типа $\text{Al}_{70}\text{Co}_{17}\text{Ni}_{13}$ в условиях этого подхода.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для ЛЛ использовались образцы технически чистого алюминия (99,80 ат.% Al, 0,12 ат.% Fe, 0,10 ат.% Si, 0,01 ат.% Cu, 0,04 ат.% Zn, 0,02 ат.% Ti) размерами 10×10×10 мм. Соотношение между компонентами элементов в легирующей смеси выбиралось в соответствии со стехиометрией декагональной фазы $Al_{70}Co_{17}Ni_{13}$. Размер фракции легирующих порошков не превышал 50 мкм. ЛЛ осуществлялась методом обмазки [22] с помощью импульсного лазера ($\lambda = 1,079$ мкм, $\tau = 3$ мс) при плотности мощности излучения $q = 850$ МВт/м² и частоте следования импульсов в интервале от 3 до 20 Гц. Это обеспечивало различную степень перекрытия пятен при постоянной скорости перемещения луча по поверхности образцов. Толщина легируемого слоя составляла 100–120 мкм. Фазовый состав зоны лазерного легирования (ЗЛЛ) исследовался при помощи рентгеновского фазового (CoK_{α} -излучение) анализа, металлографического метода и растровой электронной микроскопии. Индексация дифракционных максимумов, принадлежащих квазикристаллической D-фазе, осуществлялась с помощью трех индексов согласно методике, предложенной в [23]. Механические свойства поверхностных слоев алюминия после ЛЛ контролировались с помощью измерения средних значений микротвердости.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах, полученных от поверхностных слоев образцов после ЛЛ с частотой следования импульсов 3 Гц, фиксировались интенсивные отражения от решетки ГЦК-твердого раствора на основе алюминия (α -фаза), малоинтенсивные отражения от решеток квазикристаллической D-фазы и фазы Al (Co, Ni) с решеткой типа CsCl, обозначенной авторами [24] как B2-фаза (рис. 1).

Повышение частоты следования импульсов до 5 Гц (а, следовательно, и степени перекрытия лазерных пятен) вызывало некоторое увеличение интенсивностей дифракционных максимумов, относящихся к QC-фазе, и появление малоинтенсивных отражений от моноклинной решетки интерметаллида Al_9Co_2 . Кроме того, на дифрактограммах были отмечены следы фазы Al_3Ni_2 . При дальнейшем увеличении степени перекрытия пятен (ЛЛ с частотой следования импульсов 7 Гц) существенных изменений в фазовом составе зоны оплавления не наблюдалось. Было отмечено лишь увеличение интенсивностей линий, соответствующих отражениям от решеток интерметаллидных фаз, в том числе и декагональной. После ЛЛ с $\nu = 10$ Гц следы бинарного интерметаллида Al_3Ni_2 не фиксировались, но наблюдались слабые отражения от решетки другого интерметаллида — Al_3Ni . При этом интенсивность отражений от ре-

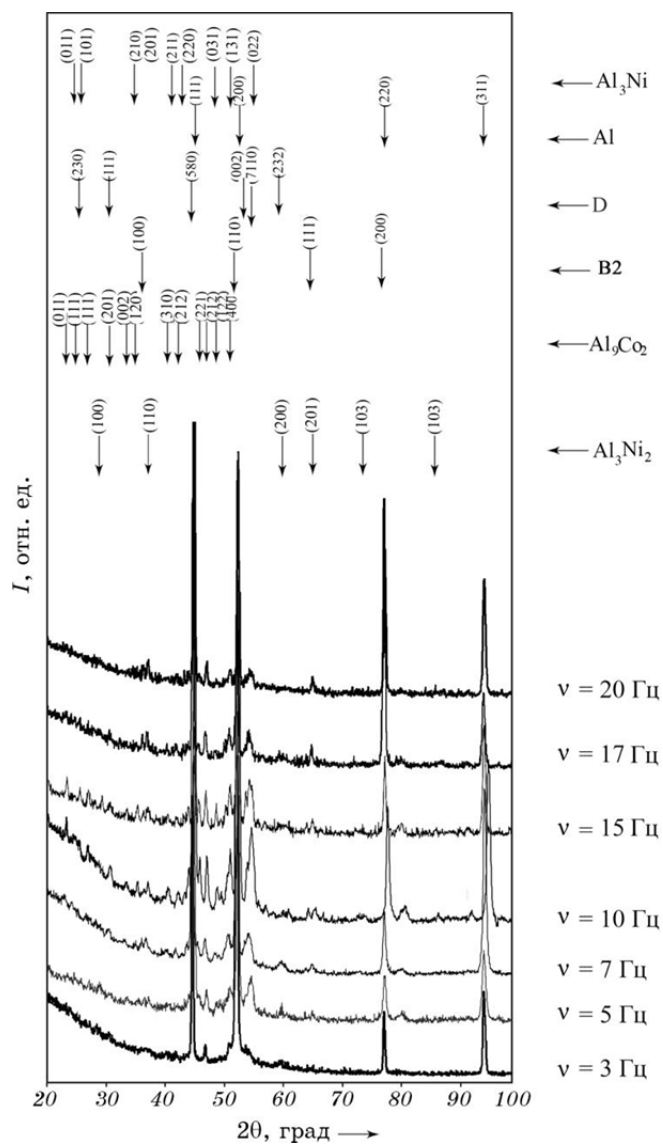


Рис. 1. Дифрактограммы от поверхностей образцов после импульсного лазерного легирования смесью порошков кобальта и никеля при различной частоте следования импульсов.

шетоk декагональной фазы и фазы Al_9Co_2 увеличилась настолько, что была сопоставимой с интенсивностью отражений от решетки α -фазы.

Дальнейшее увеличение частоты следования импульсов приводило к постепенному уменьшению интенсивностей от указанных

выше интерметаллидных фаз. В результате чего, после ЛЛ с $\nu = 20$ Гц, фиксировались интенсивные отражения только от решетки α -фазы.

Отражения, соответствующие фазе Al_9Co_2 были слабыми, а фазы D- и B2-отмечались на рентгенограммах в виде отдельных следов, соответствующих их наиболее интенсивным максимумам.

Таким образом, увеличение частоты следования импульсов при ЛЛ, т.е. увеличение степени перекрытия пятен, оказывало немонопольное влияние на количественное соотношение между α -фазой и интерметаллидами в зоне легирования. При этом наибольшая относительная интенсивность отражений от D-фазы наблюдалась после ЛЛ с частотой 7 Гц.

Измерения средних значений микротвердости H_μ по поверхности образцов после ЛЛ с различной степенью перекрытия лазерных пятен показали увеличение ее значений по сравнению с микротвердостью матрицы (0,2 ГПа) примерно в 5–6 раз (см. табл.).

Повышение средних значений H_μ до 1 ГПа уже после ЛЛ при $\nu = 3$ Гц может быть обусловлено диспергизацией структуры в целом, образованием некоторого количества высокодисперсных интерметаллидных фаз, а также растворением легирующих элементов в решетке алюминия (твердорастворное упрочнение). Повышение частоты следования импульсов до $\nu = 5$ Гц приводило к незначительному повышению средних значений H_μ .

Необходимо отметить, что существенные структурные изменения в поверхностных слоях образцов после ЛЛ с $\nu = 5$ Гц, связанные с формированием различных дисперсных интерметаллидов, обеспечивались несколькими факторами. Во-первых, вследствие различных температур плавления легирующих компонентов и матрицы, неравномерного распределения энергии по сечению лазерного луча, а также наличия капиллярных эффектов типа Марангони [25], химический состав ЗЛЛ был очень неоднородным. Во-вторых, высокие ($\sim 10^4$ К/с) скорости охлаждения расплава позволяли фиксировать фазовый состав в областях зоны легирования с различными температурно-временными условиями фазообразования. А поскольку рентгенографически фиксировался интегральный фазовый состав ЗЛЛ глубиной около 15–20 мкм, то на дифрактограммах наблюдалось несколько фаз одновременно.

ТАБЛИЦА. Изменение средних по поверхности значений микротвердости лазернолегированных образцов с увеличением частоты следования импульсов лазерного излучения.

ν , Гц	3	5	7	10	15	17	20
H_μ , ГПа	1	1,05	1,08	1,2	0,9	0,82	0,8

* Погрешность измерений не превышала 0,025 ГПа.

Увеличение частоты следования импульсов ν обеспечивало некоторое выравнивание химического состава в ЗЛЛ и увеличение ее глубины. Это приводило к тому, что с ростом ν происходило не только повышение однородности ЗЛЛ, но и некоторое снижение скорости охлаждения расплава, обусловленное повышением количества теплоты, подводимой к поверхности образца в единицу времени. Указанная тенденция привела к тому, что при $\nu = 10$ Гц создались такие условия формирования структуры, что количество твердых дисперсных интерметаллидных фаз, включающих D-фазу, согласно рентгенографическим данным, оказалось максимальным. Это привело к тому, что средние значения микротвердости при такой обработке достигали максимальных значений.

Дальнейшее увеличение ν до 15 и 17 Гц приводило к постепенному уменьшению средних значений H_{μ} (0,9–0,8 ГПа) за счет снижения количества интерметаллидных фаз в поверхностных слоях образцов. При $\nu = 20$ Гц QC-фаза уже не фиксировалась, а отражения от решеток интерметаллидов становились слабоинтенсивными, что свидетельствовало об уменьшении их объемной доли в поверхностных слоях ЗЛЛ. Это можно объяснить увеличением глубины ЗЛЛ и,

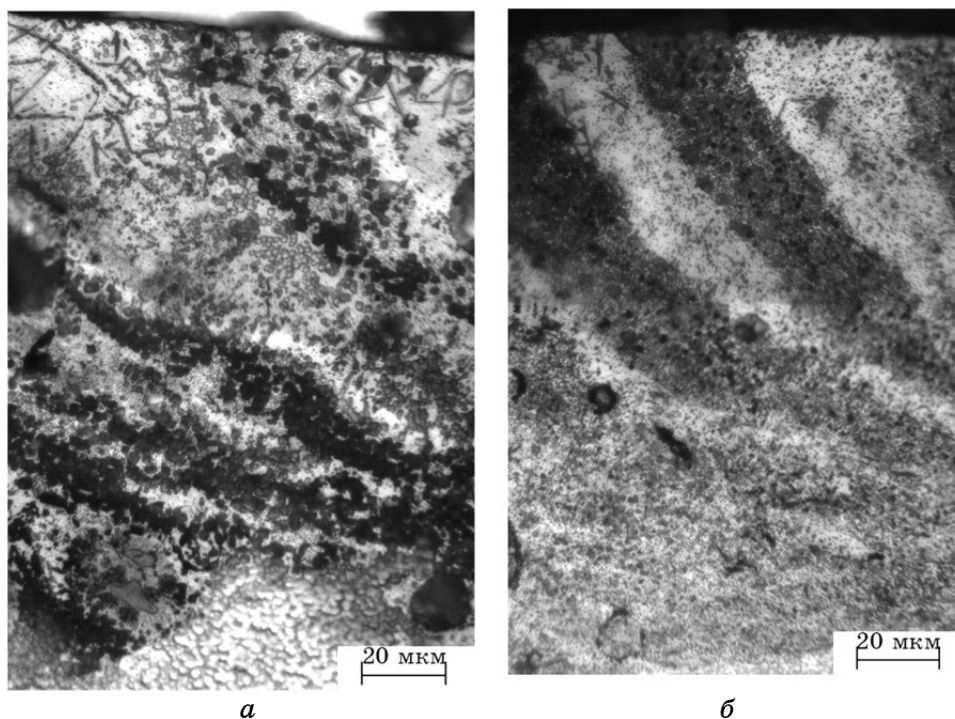


Рис. 2. Микроструктура зоны лазерного легирования при частоте следования импульсов 10 Гц (*a*) и 20 Гц (*б*).

как следствие, обогащением всего объема зоны матричным элементом (алюминием).

Металлографические исследования показали (рис. 2), что ЗЛЛ представляла собой неоднородную многофазную структуру с различной морфологией структурных составляющих. Однозначно идентифицировать фазовый состав ЗЛЛ методами оптической микроскопии оказалось затруднительным ввиду высокой дисперсности ее структуры. Существенное различие между микроструктурой разных участков ЗЛЛ может быть вызвано отпуском предварительно закаленных областей (при перекрытии лазерных пятен во время легирования) и распадом вследствие этого некоторых высокотемпературных фаз.

Довольно сложный характер изменения фазового состава в ЗЛЛ может обуславливаться как термодинамическими характеристиками фаз в системе Al–Ni–Co при разных температурах при их формировании в неравновесных условиях, так и особенностями массопереноса при лазерном легировании. Согласно равновесным диаграммам состояния системы Al–Ni–Co (рис. 3, а) [24], при охлаждении расплава декагональная D-фаза и фаза B2 должны формироваться одними из первых, причем формирование этих фаз возможно в довольно широких концентрационных интервалах.

При этом сосуществование указанных фаз с твердым раствором алюминия (α -фазой) в равновесных условиях невозможно. Образование обогащенной легирующими компонентами высокотемпературной B2-фазы и квазикристаллической D-фазы, а также наличие конвективных потоков в ЗЛЛ [26, 27] может препятствовать гомогенизации зоны по химическому и фазовому составу при малой степени перекрытия пятен. Действительно, формирование указанных фаз в поверхностных слоях, где достигались максимальные температуры, и последующий конвективный перенос зерен B2- и D-фаз вглубь ЗЛЛ способствовали сохранению этих фаз от распада при перекрытии лазерных пятен.

Предложенный механизм позволяет объяснить наличие B2- и D-фаз в ЗЛЛ всех образцов, полученных при ЛО с разной степенью перекрытия пятен. Кроме того, он дает возможность качественно интерпретировать слабую интенсивность отражений от решеток интерметаллидов после ЛЛ с малой (3 Гц) частотой следования импульсов – фазы, обогащенные легирующими компонентами, должны переноситься вглубь ЗЛЛ. Для проверки такого предположения был выполнен рентгеноспектральный микроанализ поперечных шлифов образцов (рис. 4), в результате которого было зафиксировано наличие включений, обогащенных кобальтом и никелем, именно в придонных областях ЗЛЛ.

Повышение степени перекрытия пятен при ЛЛ способствовало гомогенизации ЗЛЛ и обогащению приповерхностных участков ЗЛЛ интерметаллидными фазами, что и наблюдалось рентгеногра-

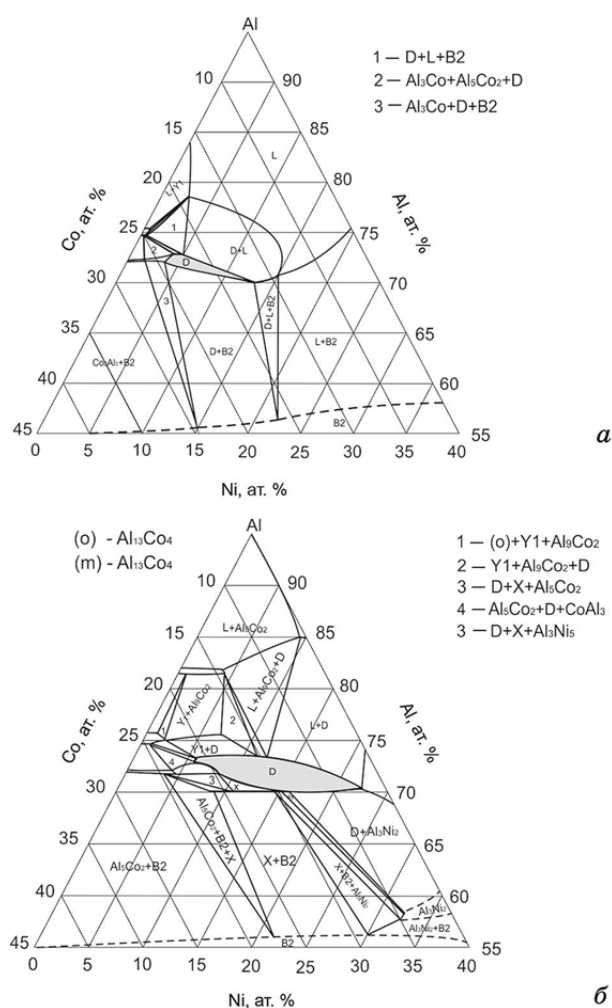


Рис. 3. Фрагменты изотермических срезов диаграмм фазовых равновесий системы сплавов Al–Ni–Co при температурах 1373 К (а) и 1173 К (б) [24].

фически вплоть до ЛЛ с частотой следования импульсов 10 Гц.

Наряду с этим повышение частоты следования импульсов обуславливало увеличение подвода энергии в зону лазерного воздействия и некоторое снижение скорости охлаждения расплава. Это, в конечном итоге, способствовало увеличению ванны расплава и обогащению ЗЛЛ матричным материалом. Согласно диаграммам состояния, такое обогащение могло приводить и к формированию интерметаллидов Al_9Co_2 и Al_3Ni , и к распаду фазы Al_3Ni_2 (рис. 3, б).

Таким образом, лазерное легирование алюминиевой матрицы смесью порошков кобальта и никеля вследствие фиксации высоко-

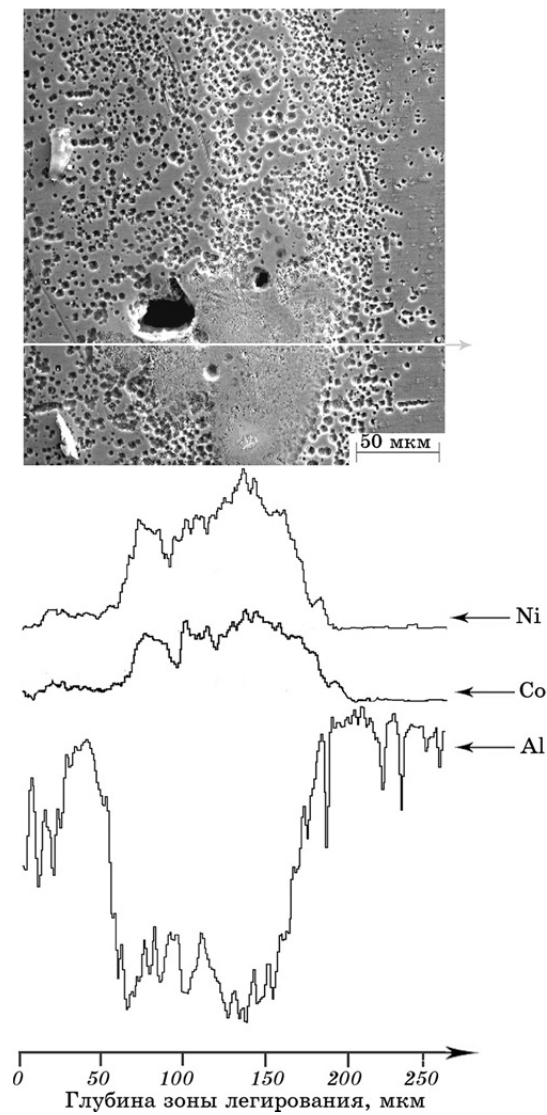


Рис. 4. Распределение элементов по глубине зоны лазерного легирования при частоте следования импульсов 10 Гц.

температурных фаз и конвективного (вихревого) массопереноса легирующих элементов приводило к формированию в поверхностных слоях матрицы неоднородной высокодисперсной гетерофазной структуры, включающей интерметаллидные фазы, одна из которых представляла собой квазикристаллическую D-фазу.

Это вызывало существенное возрастание средних значений микротвердости в ЗЛЛ. Варьирование частоты следования импульсов

приводило к перераспределению легирующих компонентов в ЗЛЛ, изменению фазового состава зоны легирования вследствие изменения температурно-концентрационных и временных условий фазообразования.

4. ВЫВОДЫ

1. Импульсное лазерное легирование алюминия смесью порошков кобальта и никеля вследствие высоких скоростей охлаждения расплава приводит к формированию в ЗЛЛ гетерогенной дисперсной структуры, одной из составляющих которой является квазикристаллическая декагональная фаза.

2. Изменение температурно-временных условий и степени гомогенности зоны лазерного легирования по химическому составу вследствие увеличения степени перекрытия лазерных пятен приводит к тому, что количество интерметаллидных фаз в поверхностных слоях зоны изменяется с частотой следования импульсов немонотонно. Это приводит к немонотонным изменениям средних по поверхности образцов значений микротвердости.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. B. Grushko and T. Ya. Velikanova, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **43**: 72 (2004).
2. Ю. X. Веклов, Э. И. Исаев, *Кристаллография*, **52**: 966 (2007).
3. H.-R. Trebin, *Quasicrystals: Structure and Physical Properties* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2003).
4. N. K. Mukhopadhyay, T. P. Yadav, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, *Cryst. Mater.*, **223**: 716 (2008).
5. Y. Kawazoe, J.-Z. Yu, and A.-P. Tsai, *Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys* (Berlin: Springer: 1997).
6. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **33**: 53 (2012).
7. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **15**: 409 (1994).
8. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 176 (2008).
9. A. Inoue, H. M. Kimura, T. Masumoto et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**: 771 (1987).
10. Y. Kawazoe, *Structure and Properties of Aperiodic Materials* (Berlin: Springer: 2003).
11. D. Stróž and K. Prusik, *Solid State Phenom.*, **186**: 255 (2012).
12. S. Ranganathan, K. Alok Singh, and G. van Tendeloo, *Philos. Mag. A*, **64**, No. 2: 413 (2012).
13. El. Huttunen-Saarivirta, *J. Alloys Compd.*, **363**: 150 (2004).
14. A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *J. Alloys Compd.*, **30**: 463 (1989).
15. A. I. Goldman et al., *American Scientist*, **84**: 230 (1996).
16. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 180 (2008).
17. P. A. Sivtsova, E. Yu. Neumerzhitskaya, and V. G. Shepelevich, *Russ. Metall.*, **327** (2007).

18. Xiao Gang Lu, Yuwen Cui, and Zhanpeng Jin, *Metall. Trans. A*, **30**: 1785 (1999).
19. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 280 (2008).
20. J.-B. Suck, *Quasicrystals: An Introduction to Structure, Physical Properties and Applications* (Berlin: Springer: 2002).
21. В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, И. В. Танцюра, *Физ. мет. металловед.*, **106**, №4: 398 (2008).
22. G. G. Gladush, *Physics of Laser Materials Processing: Theory and Experiment* (Berlin: Springer-Verlag: 2011).
23. V. V. Girzhon, V. M. Kovalyova, O. V. Smolyakov, and M. I. Zakharenko, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**: 137 (2012).
24. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 267 (2008).
25. Р. Х. Зейтунян, *Успехи физических наук*, **168**: 259 (1998).
26. В. С. Майоров, *Проявления капиллярной термоконцентрационной неустойчивости при взаимодействии лазерного излучения с веществом* (Москва: Физматлит: 2009).

REFERENCES

1. B. Grushko and T. Ya. Velikanova, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **43**: 72 (2004).
2. Yu. H. Vekilov and Eh. I. Isaev, *Kristallografiya*, **52**: 966 (2007) (in Russian).
3. H.-R. Trebin, *Quasicrystals: Structure and Physical Properties* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2003).
4. N. K. Mukhopadhyay, T. P. Yadav, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, *Cryst. Mater.*, **223**: 716 (2008).
5. Y. Kawazoe, J.-Z. Yu, and A.-P. Tsai, *Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys* (Berlin: Springer: 1997).
6. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **33**: 53 (2012).
7. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **15**: 409 (1994).
8. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 176 (2008).
9. A. Inoue, H. M. Kimura, T. Masumoto et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**: 771 (1987).
10. Y. Kawazoe, *Structure and Properties of Aperiodic Materials* (Berlin: Springer: 2003).
11. D. Stróž and K. Prusik, *Solid State Phenom.*, **186**: 255 (2012).
12. S. Ranganathan, K. Alok Singh, and G. van Tendeloo, *Philos. Mag. A*, **64**, No. 2: 413 (2012).
13. El. Huttunen-Saarivirta, *J. Alloys Compd.*, **363**: 150 (2004).
14. A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *J. Alloys Compd.*, **30**: 463 (1989).
15. A. I. Goldman et al., *American Scientist*, **84**: 230 (1996).
16. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 180 (2008).
17. P. A. Sivtsova, E. Yu. Neumerzhitskaya, and V. G. Shepelevich, *Russ. Metall.*, **327** (2007).
18. Xiao Gang Lu, Yuwen Cui, and Zhanpeng Jin, *Metall. Trans. A*, **30**: 1785 (1999).
19. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 280 (2008).
20. J.-B. Suck, *Quasicrystals: An Introduction to Structure, Physical Properties and Applications* (Berlin: Springer: 2002).

21. V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, and I. V. Tantsyura, *Fiz. Met. Metalloved.*, **106**, № 4: 398 (2008) (in Russian).
22. G. G. Gladush, *Physics of Laser Materials Processing: Theory and Experiment* (Berlin: Springer-Verlag: 2011).
23. V. V. Girzhon, V. M. Kovalyova, O. V. Smolyakov, and M. I. Zakharenko, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**: 137 (2012).
24. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **29**: 267 (2008).
25. R. Kh. Zeytounian, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **168**: 259 (1998) (in Russian).
26. V. S. Mayorov, *Proyavleniya Kapillyarnoy Termokoncentratsionnoy Neustoychivosti pri Vzaimodeystvii Lazernogo Izlucheniya s Veshchestvom* (Moscow: Fizmatlit: 2009) (in Russian).