

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 61.72.S-, 61.72.U-, 61.80.Ba, 62.20.Qp, 81.40.Wx, 81.65.-b, 81.70.Jb

### Лазерное твёрдофазное легирование алюминия хромом

М. С. Кашкаръов, А. В. Филатов, А. Е. Погорелов

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36,  
03142 Киев, Украина*

С помощью массопереноса в неравновесных условиях, созданных импульсным лазерным облучением, в системе Al + Cr-плёнка проведено твёрдофазное легирование поверхности алюминия хромом. Эффективность легирования оценивали микродюрOMETрическим методом, который позволил также с помощью разработанной новой методики оценить глубину проникновения Cr в алюминий, среднее значение которой составило  $\cong 10$  мкм. Полученные результаты твёрдофазного легирования проанализированы с применением рентгеновских исследований, которые позволили установить образование пересыщенного твёрдого раствора с 0,66 ат.% Cr в поверхностном слое алюминия с микротвёрдостью до  $HV = 1500$  МПа.

**Ключевые слова:** лазерное легирование, легированный слой, концентрация точечных дефектов, твёрдый раствор внедрения, твёрдый раствор замещения, неравновесный твёрдый раствор.

За допомогою масоперенесення в нерівноважних умовах, створених імпульсним лазерним опроміненням у системі Al + Cr-плівка, проведено твердофазне легування поверхні алюмінію Хромом. Ефективність легування оцінювали мікродюрOMETричною методою, яка уможливила також за допомогою розробленої нової методики одержати глибину проникнення Cr в алюміній, середнє значення якої склало  $\cong 10$  мкм. Одержані результати твердофазного легування проаналізовано з застосуванням рентгенівських досліджень, які уможливили встановити утворення пересиченого твердо-

Corresponding author: M. S. Kashkarov  
E-mail: 2kashkarov@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: M. S. Kashkarov, O. V. Filatov, and O. E. Pogorelov, Laser Solid-Phase Alloyage of Aluminium with Chromium, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 1: 83–91 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.01.0083.

го розчину з 0,66 ат. % Cr у поверхневому шарі алюмінію з мікротвердістю до  $HV = 1500$  МПа.

**Ключові слова:** лазерне легування, легований шар, концентрація точкових дефектів, твердий розчин втілення, твердий розчин заміщення, нерівноважний твердий розчин.

With the use of the mass transfer in non-equilibrium conditions generated by pulsed laser irradiation in the Al + Cr-film system, a solid-phase alloyage of aluminium surface with chromium is carried out. Effectiveness of alloyage is estimated by microdurometer method, which also allows using a developed new technique to estimate the penetration depth of Cr in aluminium, the average value of which amounts to  $\cong 10$  microns. The results of solid-phase alloyage are analysed using X-ray method; they permit to determine a formation of supersaturated solid solution with 0.66 at.% Cr in the aluminium surface layer with microhardness  $HV = 1500$  МПа.

**Key words:** laser alloying, alloyed layer, concentration of point defects, interstitial solid solution, substitutional solid solution, nonequilibrium solid solution.

*(Получено 29 сентября 2016 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Важным моментом использования лазерного твёрдофазного легирования является возможность осуществления насыщения металлов элементами, не имеющими или почти не имеющими взаимной растворимости [1–3]. Учитывая важность применения алюминия и сплавов на его основе в аэрокосмическом машиностроении, ниже рассмотрено лазерное твёрдофазное легирование алюминия хромом, имеющее целью поверхностное упрочнение Al.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость Cr в Al по массе, как известно, по данным [4] и соответствующей диаграмме состояния (рис. 1) не превышает 0,1 ат. % при  $T = 300^\circ\text{C}$  и 0,45 ат. % при предплавильной температуре  $661,4^\circ\text{C}$ , что отражено в табл. 1.

Для приготовления образцов использовали хром марки ЭРХ, который термическим испарением в вакууме наносили на полированную поверхность предварительно отожжённых образцов из алюминия высокой чистоты 99,995%. Толщина напылённого слоя хромового покрытия составляла 0,5 мкм. Облучение области ( $\varnothing 2,5$  мм) поверхности с Cr-покрытием проводили импульсно ( $\tau_i = 5 \cdot 10^{-8}$  с) в режиме модулированной добротности лазера на стекле с неодимом (ГОС-301,  $\lambda = 1,06$  мкм,  $q_i \sim 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>). Под влиянием градиента

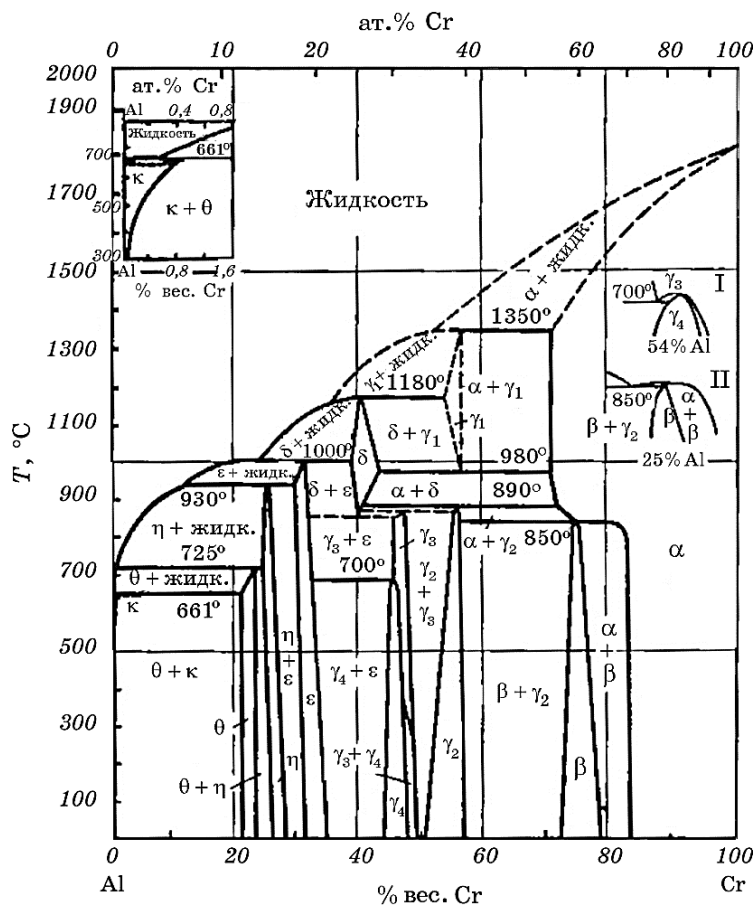


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al–Cr [4].

Fig. 1. Phase diagram of the system Al–Cr [4].

температур и напряжений, вызванных импульсом лазера, происходит массоперенос атомов легирующего элемента вглубь образца по дислокационно-междоузельному механизму [9], т.е. имеет место направленный поток атомов хрома в алюминий. Весь процесс происходит во временном промежутке и при скоростях нагрева-охлаждения, которых недостаточно для образования структуры, соответствующей равновесной диаграмме состояния.

Оценку механических свойств образца проводили микродюрOMETрическим методом [5], измеряя микротвёрдость вдоль радиуса области облучения и за её пределами с помощью прибора ПМТ-3 с нагрузкой на пирамидку 5 г. Результаты измерений представлены на рис. 2.

Из результатов измерений следует, что кривая микротвёрдости

ТАБЛИЦА 1. Растворимость хрома в алюминии [4].

TABLE 1. The solubility of chromium in aluminium [4].

Температура, °С	661,4	661,4	661,4	600	600	400	400	400
ат. %	0,375	0,443	0,417	0,234	0,268	0,031	0,156	0,057
% масс.	0,72	0,85	0,80	0,45	0,515	0,06	0,3	0,11

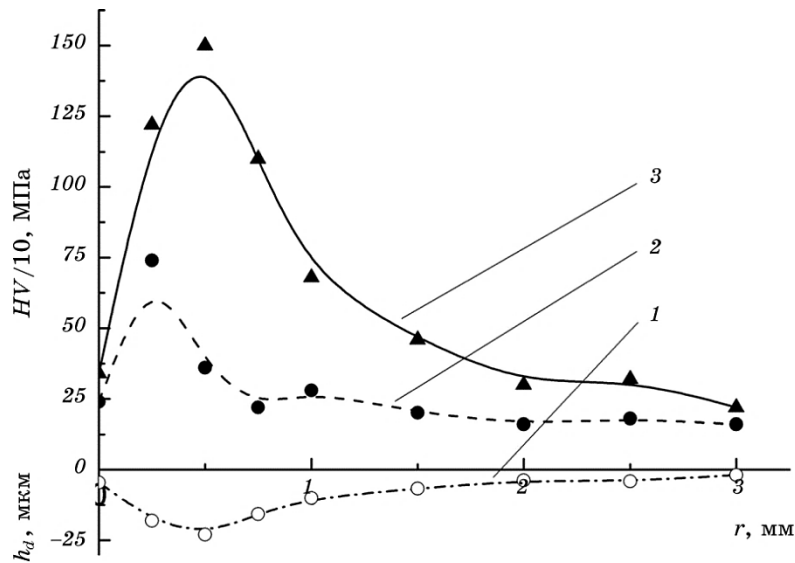
имеет явно немонотонный характер с максимумом на расстоянии 0,5 мм от центра области облучения. Максимальная микротвёрдость достигает  $HV \cong 1500$  МПа, что несколько превышает микротвёрдость монолитного хрома, которая по данным [6, 7] составляет 1420 МПа при  $T = 20^\circ\text{C}$ . В центре области, облучённой лазером, микротвёрдость оказалась близкой к микротвёрдости чистого алюминия ( $HV = 200$  МПа). Это, вероятно, связано с испарением хрома в центре области, в которой распределение лазерного пучка, близкое к гауссовому, имеет максимум интенсивности. По мере приближения к периферии области облучения микротвёрдость уменьшается и за её пределами постепенно приближается к значению микротвёрдости чистого алюминия. Таким образом, микротвёрдость чистого алюминия совпадает с микротвёрдостью алюминия, покрытого плёнкой хрома. Это объясняется тем, что вне зоны воздействия лазерного излучения, где не произошёл массоперенос, индентор прокалывает плёнку хрома, практически не фиксируя её вклад в микротвёрдость.

Повышенная микротвёрдость на расстоянии 0,1–1,1 мм от центра области облучения не может быть вызвана наличием самой плёнки хрома, но может быть объяснена легированием алюминия атомами хрома. А именно, внедряясь в решётку алюминия, атомы хрома увеличивают в ней внутренние напряжения, что и вызывает повышение микротвёрдости легированного поверхностного слоя Al. Это подтверждается тем, что после 0,5 часового отжига образца при температуре  $T = 400^\circ\text{C}$  общая микротвёрдость облучённой области уменьшилась (пунктирная кривая на рис. 2), а её максимальное значение снизилось вдвое.

Для оценки толщины легирующего слоя предложена методика, которая основана на методе измерения твёрдости тонких плёнок [8]. В этом случае твёрдость композиции рассчитывают как

$$HV = 1,854F/d^2, \quad (1)$$

где  $F$  — статическая нагрузка, приложенная к индентору, а  $d$  — диагональ отпечатка индентора. Определяют твёрдость покрытия следующим образом. Композиция может быть рассмотрена как



**Рис. 2.** Распределения микротвёрдости и глубины легирования вдоль радиуса области лазерного облучения: 1 — глубина легирования, 2 — микротвёрдость после лазерной обработки и последующего отжига, 3 — микротвёрдость после лазерной обработки.

**Fig. 2.** Distributions of both microhardness and alloying depth along the radius of the laser irradiation area: 1—alloying depth, 2—microhardness after laser treatment and annealing, 3—microhardness after laser treatment.

двухфазная статическая система, в которой одна фаза — материал покрытия, другая — материал основы. Свойства таких систем в линейном приближении подчиняются правилу аддитивности, поэтому для данной композиции можно записать:

$$HV_{\text{композиции}} = nHV_{\text{покрытия}} + (1 - n)HV_{\text{основы}}, \tag{2}$$

где  $HV_{\text{композиции}}$ ,  $HV_{\text{покрытия}}$  и  $HV_{\text{основы}}$  — твёрдости композиции, покрытия и основания соответственно. Часть покрытия в композиции  $n$  (определяется по соотношению толщин) рассчитывается по формуле

$$n = 1 - (h - h_d)^2 / h^2, \tag{3}$$

где  $h_d$  — толщина покрытия,  $h$  — глубина отпечатка индентора при измерении твёрдости композиции.

Для определения глубины легирования необходимо решить обратную задачу. Толщину покрытия  $h_d$  (в нашем случае это глубина легирования) надо выразить через  $n$  и подставить в уравнение (2). В

результате получим квадратное уравнение

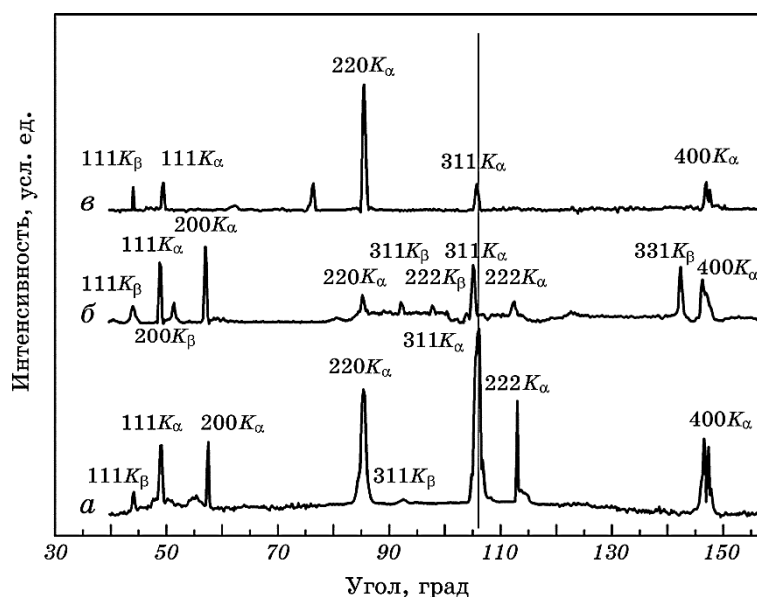
$$h_d^2 - 2hh_d + h^2n = 0. \quad (4)$$

Поскольку за начало координат была принята координата поверхности подложки, от которой в глубину материала происходило легирование, рассчитанные величины глубины откладывали с отрицательными значениями (рис. 2, пунктирная кривая  $h_d$ ).

На основе полученных данных  $HV_{\text{покрытия}}$  можно оценить толщину слоя  $h_d$  легированной хромом основы алюминия, то есть глубину покрытия, которое образовалось в результате лазерного легирования. Предположив, что толщина такого покрытия  $h_d(r) = f[HV_{\text{покрытия}}(r)]$ , из приведённых в [8] соотношений получена кривая, значения которой на рис. 2 обозначают глубину (до 25 мкм) слоя, модифицированного атомами Cr. Эта величина соответствует средней концентрации Cr около 2% при условии равномерного распределения Cr на среднюю глубину около 12,5 мкм.

Справедливость вывода о повышении микротвёрдости поверхностного слоя Al за счёт его легирования хромом была проверена с помощью рентгеноструктурного анализа с использованием прицельной съёмки в дебаевской камере  $\varnothing 149,1$  мм без вращения образца. Рентгеновский пучок ( $\lambda_{\text{Fe}} = 1,93728 \text{ \AA}$ ) под углом  $70^\circ$  направляли в область облучённой лазером поверхности. Результаты расшифровки дебаеграмм представлены на рис. 3. О процессах, происходящих в легированном хромом слое алюминия, судили по положению пика  $311K_\alpha$  относительно его исходного состояния (обозначенного вертикальной пунктирной линией).

Как видно из приведённых дебаеграмм, лазерное легирование алюминия хромом привело к смещению линий в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметра кристаллической решётки алюминия. Это могло произойти из-за проникновения атомов Cr с поверхности в объём алюминия и расположения их в междоузлиях с образованием твёрдого раствора внедрения. Как показано в работе [10] более энергетически выгодно образование комплексов междоузельных атомов. Нельзя исключить возможность образования также твёрдого раствора замещения Cr в Al, так как атомы растворителя и растворяемого вещества близки по размерам. Металлический радиус атома хрома ( $1,28 \text{ \AA}$ ) меньше чем металлический радиус атома алюминия ( $1,43 \text{ \AA}$ ) [6]. Поэтому была принята следующая модель распределения атомов хрома. Под воздействием импульса лазерного излучения в положении замещения оказывается количество атомов, соответствующее насыщенному твёрдому раствору хрома (согласно равновесной диаграммы это 0,4–0,5 ат.% [4]). Остальные проникшие атомы оказываются в междоузлиях решётки алюминия, увеличивая её период. Нельзя



**Рис. 3.** Результаты рентгеновских исследований композиции Al + Cr-покрытие: *a* — рентгенограмма от чистого алюминия, *б* — от композиции Al + Cr-покрытие после ЛО и *в* — от композиции Al + Cr-покрытие после лазерной обработки и последующего отжига.

**Fig. 3.** The results of X-ray investigation of Al + Cr-coating’s composition: *a*—X-ray diffraction pattern from pure aluminium, *б*—from composition Al + Cr-coating after laser treatment, *в*—from composition Al + Cr-coating after laser treatment and annealing.

исключить и дополнительно проникновения кислорода, учитывая его малый радиус и достаточно высокое сродство к Al: декорирование кислородом дислокаций в области механического воздействия лазерного облучения на Al ранее наблюдали в [3].

Концентрация легирующего элемента в материале основы рассчитывалась в два этапа. Из равновесной диаграммы брали значение максимальной концентрации (*C*) хрома в твёрдом растворе алюминия (0,5 ат. % [4]). По правилу Вегарда рассчитывали средний радиус атомов такого твёрдого раствора замещения:

$$r = r_{Al} + (r_{Cr} - r_{Al})C, \quad r = 1,429 \text{ \AA}. \tag{5}$$

Предполагая линейную зависимость параметра решётки *a* от металлического радиуса атома *r*, можно определить параметр решётки для соответствующего твёрдого раствора:  $a_{\text{тв.р.ра}} = 4,047 \text{ \AA}$ .

Концентрацию внедрённых атомов оценивали следующим образом. Период решётки 4,047 Å, который соответствует твёрдому рас-

твору замещения Cr в Al, сравниваем с периодом решётки твёрдого раствора внедрения Cr в Al (при условии, что атом Cr находится в каждом октаэдрическом междоузлии, что соответствует 20 ат.% Cr в Al с периодом решётки  $5,4375 \text{ \AA}$ ). Исходя из дифрактограммы (рис. 3, б), определён параметр решётки системы Al + Cr-покрытие после лазерной обработки —  $4,058 \text{ \AA}$ . Сравнивая полученную величину с периодом решётки рассчитанного выше твёрдого раствора замещения ( $4,047 \text{ \AA}$ ), получаем разницу в параметре решётки, изменённой за счёт образования атомов внедрения, которая составляет  $0,011 \text{ \AA}$ . Предполагая линейную зависимость увеличения параметра решётки от количества внедрённых атомов, определяем концентрацию Cr, внедрённого при лазерной обработке, составляя соответствующую пропорцию:—

$$\begin{aligned} a_{(\text{с атомом внедрения})} - a_{(\text{до лазерной обработки})} &= 20 \text{ ат.\% Cr,} \\ a_{(\text{после лазерной обработки})} - a_{(\text{насыщ.тв.раствор замещение})} &= x. \end{aligned} \quad (6)$$

Получаем, что за счёт лазерной обработки в решётку алюминия было внедрено  $0,16 \text{ ат.\% Cr}$ . Следовательно, суммарное количество легирующего элемента в образце составляет  $0,66 \text{ ат.\% Cr}$  ( $0,5 \text{ ат.\%}$  замещения +  $0,16 \text{ ат.\%}$  внедрения).

Как видно из рис. 3, после отжига произошло совпадение пиков дифрактограмм от образца, отожжённого после лазерной обработки и исходного чистого Al. Предполагается, что это является результатом перераспределения атомов внедрения в положения атомов замещения в твёрдом растворе. Нельзя исключить, что в отожжённом образце в зоне обработки могла образоваться новая фаза или выделиться чистый Cr. Но идентифицировать новую фазу на дифрактограмме не удастся в связи с её малым количеством.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя явление лазерно-стимулированного массопереноса в твёрдой фазе, проведено насыщение поверхности алюминия хромом. Обнаружено образование в Al перенасыщенного твёрдого раствора, содержащего  $0,66 \text{ ат.\% Cr}$  (из которых  $0,5 \text{ ат.\%}$  — атомы замещения,  $0,16 \text{ ат.\%}$  — атомы внедрения) с максимальной микротвёрдостью поверхностного слоя  $1500 \text{ МПа}$ , превышающей твёрдость чистого хрома. Полученный результат показывает принципиальную возможность получения в поверхностных слоях металлов перенасыщенных неравновесных твёрдых растворов, образование которых в условиях стационарного термического отжига невозможно.

Разработанная в работе методика оценки толщины легируемого слоя, основанная на данных микродюрметрических исследова-



ний, позволила оценить среднюю глубину проникновения хрома в алюминий, которая составила около 12,5 мкм.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Немошкаленко, Н. А. Томашевский, А. Н. Разумов, В. Ф. Мазанко, А. Е. Погорелов, В. М. Фальченко, *УФЖ*, **29**, № 4: 624 (1984).
2. В. Ф. Мазанко, А. Е. Погорелов, *Металлофизика*, **6**, № 4: 108 (1984).
3. V. M. Adeev and A. E. Pogorelov, *Met. Phys. Adv. Tech.*, **19**: 567 (2001).
4. А. Е. Вол, И. К. Каган, *Строение и свойства двойных металлических систем: Справочник* (Москва: Гос. изд-во физ.-мат. лит.: 1979), т. 1.
5. *Приборы для измерения микротвёрдости: ГОСТ 10717-75*.
6. *Свойства элементов: Справочник. Физические свойства* (Ред. Г. В. Самсонов) (Москва: Металлургия: 1976), ч. 1.
7. *Свойства элементов: Справочник* (Ред. М. Е. Дриц) (Москва: Металлургия: 1985).
8. Ю. А. Быков, С. Д. Карпукhin, Ю. В. Панфилов и др., *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 10: 32 (2003).
9. A. Pogorelov and A. Zhuravlev, *Defect and Diffusion Forum*, **194–199**: 1247 (2001).
10. О. В. Филатов, *Міграція атомів при ударній деформації ідеальних металевих кристалів* (Автореферат дис. ... д-ра фіз.-мат. наук) (Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2005).

## REFERENCES

1. V. V. Nemoshkalkenko, N. A. Tomashevskiy, A. N. Razumov, V. F. Mazanko, A. E. Pogorelov, and V. M. Fal'chenko, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **29**, No. 4: 624 (1984) (in Russian).
2. V. F. Mazanko and A. E. Pogorelov, *Metallofizika*, **6**, No. 4: 108 (1984) (in Russian).
3. V. M. Adeev and A. E. Pogorelov, *Met. Phys. Adv. Tech.*, **19**: 567 (2001).
4. A. E. Vol and I. K. Kagan, *Stroenie i Svoystva Dvoynykh Metallicheskih Sistem: Spravochnik* (Moscow: Gos. Izd-vo Fiz.-Mat. Lit.: 1979), vol. 1 (in Russian).
5. *Pribory dlya Izmereniya Mikrotverdosti: GOST 10717-75* (in Russian).
6. *Svoystva Elementov: Spravochnik. Fizicheskie Svoystva* (Ed. G. V. Samsonov) (Moscow: Metallurgiya: 1976).
7. *Svoystva Elementov: Spravochnik* (Ed. M. E. Drits) (Moscow: Metallurgiya: 1985) (in Russian).
8. Yu. A. Bykov, S. D. Karpukhin, Yu. V. Panfilov et al., *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 10: 32 (2003) (in Russian).
9. A. Pogorelov and A. Zhuravlev, *Defect and Diffusion Forum*, **194–199**: 1247 (2001).
10. O. V. Filatov, *Migratsiya Atomiv pry Udarniy Deformatsii Idealnykh Metalevykh Krystaliv* (Autoref. Dis. ... Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine: 2005) (in Ukrainian).