

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/см²). Под влиянием градиента

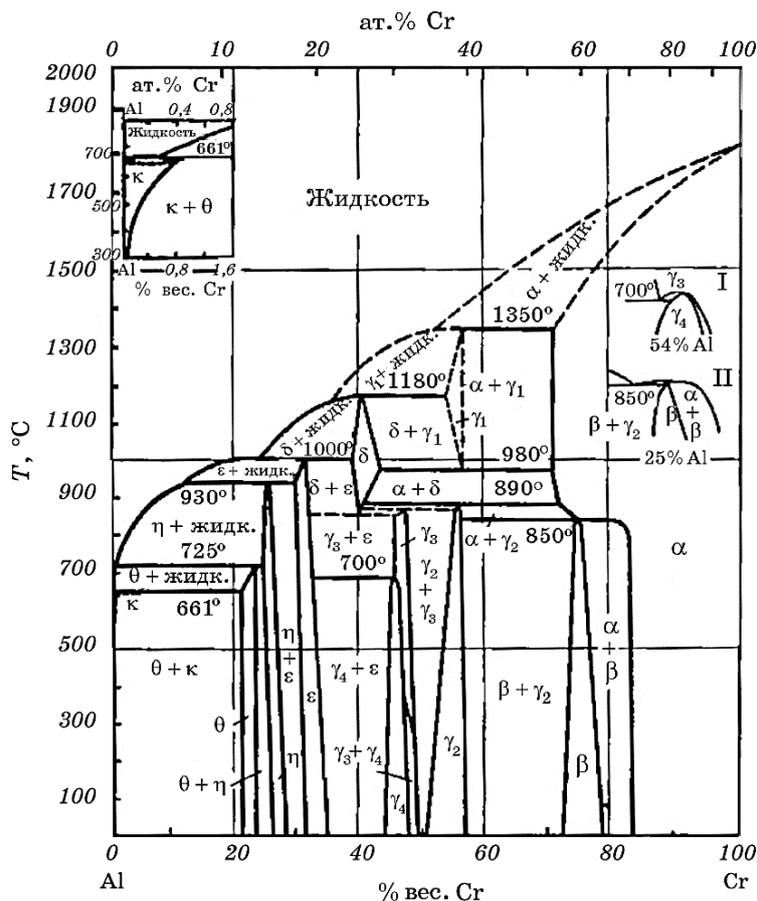


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al–Cr [4].

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

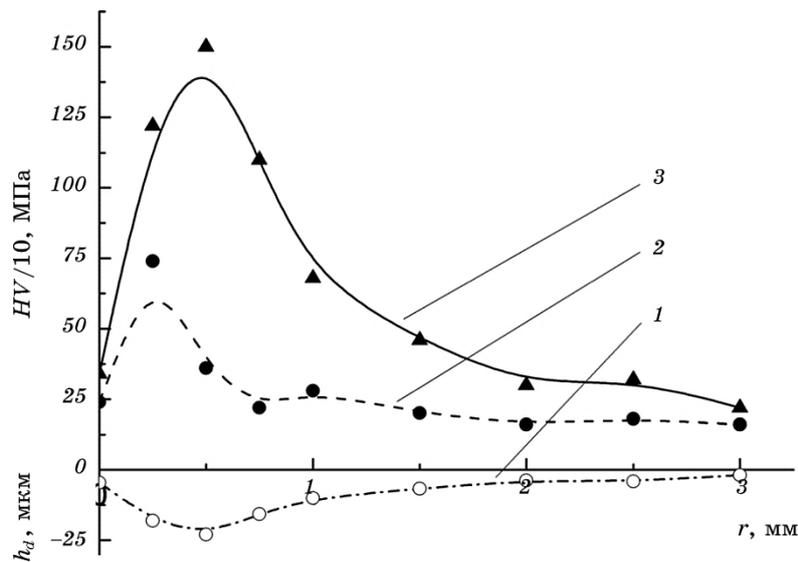


Рис. 2. Распределения микротвёрдости и глубины легирования вдоль радиуса области лазерного облучения: 1 — глубина легирования, 2 — микротвёрдость после лазерной обработки и последующего отжига, 3 — микротвёрдость после лазерной обработки.

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:

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

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

$$n = 1 - (h - h_d)^2 / h^2, \quad (3)$$

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° 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

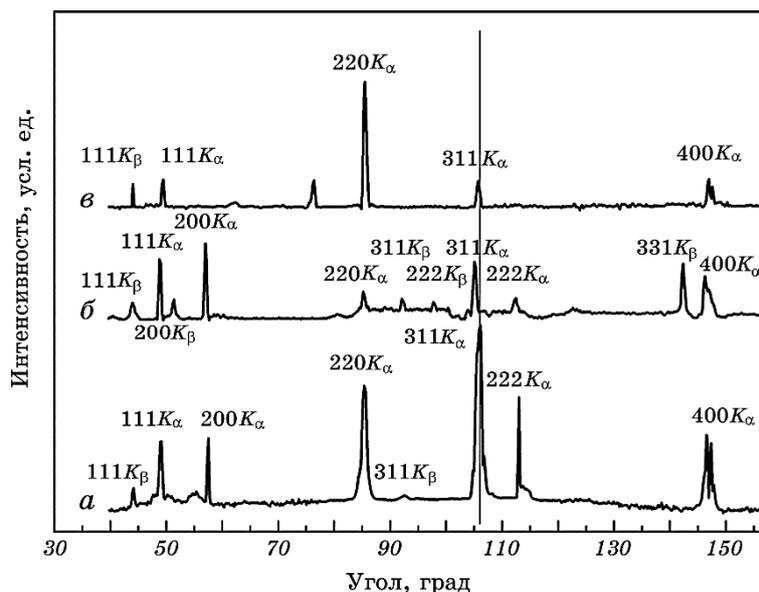


Рис. 3. Результаты рентгеновских исследований композиции Al + Cr-покрытие: *a* — рентгенограмма от чистого алюминия, *б* — от композиции Al + Cr-покрытие после ЛО и *в* — от композиции Al + Cr-покрытие после лазерной обработки и последующего отжига.

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 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).