

УДК 621.785:535.211:669.15-194:669.017

С.И.Губенко

ОСОБЕННОСТИ СКОРОСТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ И ЗАТВЕРДЕВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

ГУБЕНКО Светлана Ивановна – доктор технических наук, профессор, Национальная металлургическая академия Украины, 49600, г. Днепр-5, пр. Гагарина, 4, e-mail: sigubenko@gmail.com

Лазерное воздействие производит плавление и скоростную кристаллизацию включений, способствующую формированию ультрамелкозернистой структуры со столбчатой формой зерен, появлению зон сдвига и дисперсных частиц новых фаз. Установлены особенности строения градиентных и композитных зон в стальной матрице вблизи неметаллических включений и их влияние на упрочнение сталей при лазерном воздействии. Полученные результаты позволят разработать методы и режимы лазерной обработки, позволяющие влиять на размеры, состав, структуру и распределение неметаллических включений в сталях с целью повышения механических свойств.

Ключевые слова: сталь, неметаллические включения, лазерное воздействие

ВВЕДЕНИЕ

Процессы скоростных растворения, оплавления и плавления неметаллических включений в момент лазерного воздействия во многом определяют их фазовое и структурное состояние в упрочненном поверхностном слое стальных изделий [1-4]. Поскольку лазерное излучение неоднородно по сечению, неоднородно и температурное поле в зоне облучения [5-11], поэтому на одном пятне облучения включения одного типа могут быть в разном состоянии. Как было показано в работах [1, 2], в момент лазерного воздействия тугоплавкие включения Al_2O_3 , TiO , TiO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 , $MnO \cdot Cr_2O_3$, $FeO \cdot Cr_2O_3$, $MnO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$, $FeO \cdot Al_2O_3$, TiN оплавляются или остаются в твердом состоянии. Включения FeO , $FeO-MnO$, $FeO-TiO_2$, имеющие более низкие температуры плавления, могут расплавиться, оплавиться или остаться твердыми. Легкоплавкие включения $FeO-SiO_2$, $MnO-SiO_2$, $2FeOSiO_2$, $2MnO \cdot SiO_2$, сульфиды, сульфидные и оксисульфидные эвтектики расплавляются и под действием ударной волны растекаются до поверхности образца. Целью данной работы было выявление основных закономерностей скоростного плавления и затвердевания неметаллических включений при лазерном воздействии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы сталей R7, НБ-57, 08кп, 08Х, 08Т, ЭЗ, 08Ю, ШХ15, 60Г, 12Х25Н16Г7АР, 08Х18Н10Т с предварительно полированной поверхностью подвергали лазерному облучению на установках ГОС-30М и КВАНТ-16 при напряжении накачки 2,5 кВ и энергии импульса 10, 18, 25, 30 Дж. Скорость нагрева в среднем составляла 10^5 °С/с, время воздействия импульса – 1,0; 2,5; 3,6; 4,2; $6,0 \cdot 10^{-3}$ с, скорость охлаждения – в среднем 10^6 °С/с, плотность мощности излучения – $4 \cdot 10^4$ кВт/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием лазерного излучения исходная структура границ включение-матрица переходит в неравновесное высокоэнергетическое состояние, что вызывает развитие диссипативных процессов, связанных со стремлением системы включение-матрица к состоянию с минимумом свободной энергии [12, 13]. В результате система включение-матрица переходит к состоянию неустойчивого равновесия, которое определяет структуру и свойства лазерно-закаленной межфазной границы. Большую роль в трансформации границ включение-матрица при лазерном воздействии играют процессы плавления, оплавления и растворения неметаллических включений, а также плавление стальной матрицы. Вероятность растворения, оплавления и расплавления включений зависит от их типа (рис. 1). Растворение включений в момент лазерного воздействия может не сопровождаться либо сопровождаться их плавлением, матрица в контакте с включениями плавится либо остается твердой, что связано с неоднородностью энергетического и теплового полей [1 - 4]. Глубина зоны растворения включений зависит от режима лазерной обработки: чем больше энергия импульса W и время воздействия $\tau_{\text{имп}}$, тем она больше.

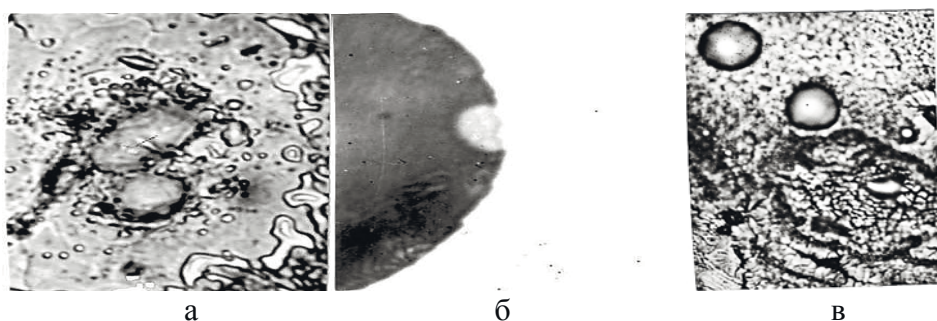


Рис. 1. Растворение неметаллических включений при лазерном воздействии: а - Al_2O_3 , 60Г, б- $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, 60Г, в - SiO_2 , 08Ю; $\times 500\times 6$

В момент лазерного воздействия процесс растворения (и плавления) включения происходит путем неупорядоченных переходов атомов включения через границу с расплавленной либо твердой матрицей. Механизм сверхскоростного растворения и плавления включений связан с взаимным (включение \leftrightarrow матрица) скоростным массопереносом атомов через границы раздела, которые тоже плавятся. При этом аномальный скоростной массоперенос через границы включение - матрица сопровождается обменом электронами между включениями (доноры) и матрицей (акцептор) [14]. Следует отметить еще один важный фактор, влияющий на условия массопереноса между включениями и стальной матрицей – это электромагнитное поле, индуцируемое лазерным излучением, вызывающим действие на компоненты сплавов определенных сил, направление которых зависит от магнитных свойств этих компонентов. Действие сил, обусловленных электромагнитным полем, способствует аномальному перераспределению атомов элементов включений и стальной матрицы, обладающих разными магнитными свойствами (магнитным моментом). Таким образом, при лазерном воздействии электронное взаимодействие между включением и матрицей усложняется электромагнитным взаимодействием между атомами контактирующих фаз.

Массоперенос компонентов из матрицы в поверхностный слой включения может ускорить процесс растворения или плавления, если растворимость этих элементов во включении достаточно велика. Изменение на поверхности включения химического состава и достижение предела растворимости элементов матрицы создают условия для перехода поверхностного слоя включения в жидкое состояние с минимальными энергетическими затратами на разрыв межатомных связей. По-видимому, это может быть связано с искажением решетки включения проникшими из матрицы атомами и возникновением повышенной плотности дефектов кристаллического строения и значительных напряжений в поверхностном слое. В гипернеравновесных условиях лазерного воздействия в поверхностном слое включения, контактирующего с расплавленной или твердой матрицей, образуется зона с повышенной плотностью дислокаций и вакансий. Согласно дислокационной теории плавления [15], участки этой зоны, представляющие собой сильно искаженные области с практически разупорядоченной решеткой, могут быть зародышами жидкой фазы. В пределах сильно разупорядоченного участка на поверхности включения (зародыша жидкой фазы) находятся атомы с наиболее нарушенными электронными конфигурациями. Проведя расчеты, можно определить критический размер зародыша жидкой фазы в поверхностном слое включения.

Последовательность образования сильно разупорядоченных участков на поверхности включения, а также перемещения межфазной границы включения – жидкая матрица в процессе плавления включения и самой границы включения – матрица можно представить следующим образом (рис. 2, а, б): на поверхности включения, насыщенной элементами матрицы, образуются сильно разупорядоченные участки – зародыши плавления, которые целиком переходят в жидкую сталь, растворяясь в ней и насыщая прилегающие к включению участки матрицы элементами включения. Положение границы включения – матрица изменяется, она искривляется в зависимости от характера взаимного массопереноса. При переходе сильно разупорядоченного участка включения в жидкое состояние изменяются площадь поверхности S и энергия межфазной границы включения – матрица $E_{\text{МФГ}}$ (рис. 2, б). Такой механизм контактного растворения и плавления неметаллического включения и границы включения – матрица в расплавленной стальной матрице в неравновесных условиях является энергетически оправданным, поскольку поверхностный слой включения, находящийся в напряженном состоянии с повышенной энергией, заменяется жидкой фазой с меньшей энергией. Представляется, что уменьшение поверхностной энергии при контактном взаимодействии включения и матрицы в момент его плавления является достаточным, чтобы система *включение – межфазная граница – матрица* оставалась термодинамически неустойчивой после лазерного воздействия.

Реализация такого механизма растворения и плавления включений определяется величиной напряжений, создаваемых в поверхностном слое включения. По-видимому, в условиях высокоскоростного лазерного воздействия при возникновении больших напряжений возможно практически безактивационное превращение сильно разупорядоченного поверхностного слоя включения в жидкое состояние благодаря образованию зародышей жидкой фазы.

В условиях импульсного лазерного воздействия релаксационные процессы в поверхностном слое включения практически не имеют времени для развития,

поэтому значительно увеличивается время, необходимое для достижения квазиравновесных условий на межфазной границе включение - матрица. Внутренние напряжения в поверхностном слое включения контролируют развитие процесса плавления, которое происходит в ограниченном объеме при сохранении контакта между включением и матрицей. Элементарный акт релаксации напряжений вызывает одновременную активацию значительного числа атомов включения в процесс разупорядочения, подобного плавлению.

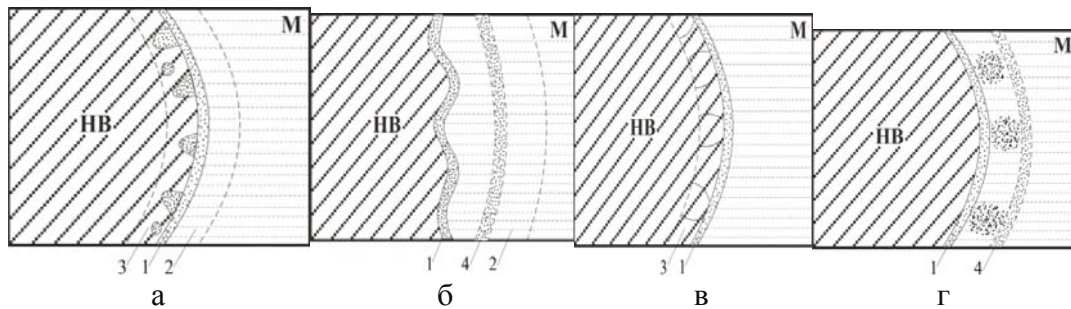


Рис. 2. Схемы лазерного плавления включений: 1 – граница включение - матрица, 2 – зона насыщения жидкой матрицы элементами включения, 3 – зона насыщения твердого включения элементами матрицы, 4 – исходное положение границы включение-матрица

Если учесть тот факт, что многие включения являются ультрадисперсными либо нанофазными, в которых велика протяженность и объемная доля зеренных границ, то становится возможной также реализация механизма лазерного плавления (растворения) включений, В таких включениях при образовании сильно разупорядоченного поверхностного слоя в условиях массопереноса элементов жидкой матрицы, должно легко происходить растворение (плавление) границ зерен включения и при этом нанозерна включения с разупорядоченной структурой целиком уходят в расплавленную матрицу (рис. 2, в, г). Следует отметить, что у включений, не имеющих ультрадисперсной структуры, границы зерен должны растворяться быстрее, чем тело зерен.

Расплавленное или оплавленное с поверхности неметаллическое включение находится в расплавленной стальной матрице и образуется локальная микрометаллургическая ванна, в которой под действием лазерного излучения возникают гидродинамические потоки в условиях вихревого термокапиллярного перемешивания, что вызывает перемещение включения. Это вносит в общий процесс аномального скоростного массопереноса элементы конвективного массопереноса элементов включения и матрицы. На скорость лазерного растворения влияет анизотропия поверхностных свойств включения (или его фаз). Вероятность массопереноса от включения в матрицу через границу их раздела тем больше, чем меньше межатомных связей разрывается, т.е., чем менее плотно упакована атомная плоскость. Включения с ярко выраженной анизотропией поверхностных свойств должны характеризоваться более высокой скоростью растворения. Процесс плавления включения сопровождается скоростным перераспределением сил межатомных связей в пользу атомов разного типа, имеющих благоприятное соотношение электроотрицательностей [14, 16, 17]. Известно, что большая разница электроотрицательности компонентов вызывает усиление связей

между разнородными атомами и позволяет объяснить преимущественный массоперенос некоторых компонентов из включения в матрицу и наоборот. В случаях плавления включений образуется микрогетерогенный расплав, имеющий квазиполикристаллическое строение (кластеры и разупорядоченная зона, так называемого, «матричного» расплава), для которого характерно наличие самостоятельных кластеров или гетерофазных комплексов, сохраняющих сильное химическое взаимодействие атомов, входивших в состав включений. Эти комплексы (самостоятельные кластеры) возникают при плавлении неметаллических включений; они имеют химический состав и ближний порядок, соответствующие определенным типам включений. Эти динамические кластеры являются при последующем охлаждении центрами скоростной кристаллизации включений. Следует отметить, что при неполном плавлении тугоплавких включений либо при сохранении их в твердом состоянии эти частицы способствуют увеличению объемной доли кластеров в «матричном» расплаве и проявляется своеобразный эпитаксиальный эффект, поскольку вокруг включений образуются оболочки из более стабильных кластеров. Это связано с электрохимическим взаимодействием между включением и расплавом, обусловленным контактной разностью потенциалов, которая вносит вклад в избыточную энергию поверхности раздела включение - расплав γ_c . Величина γ_c зависит от проводящих свойств включения: она велика, если включение, как и расплав, является проводником; она мала, если включение, в отличие от расплава, является диэлектриком [1, 2, 18]. В расплаве кластеры, обладая внутренним строением, сходным со строением твердого металла, и имея большую плотность, чем окружающая их разупорядоченная зона, будут концентрироваться вокруг тугоплавких включений, так как наибольшая плотность в них свободных электронов по сравнению с разупорядоченной зоной обеспечит большее значение γ_c на границе включение – расплав. Такие объединения кластеров вокруг включений являются более устойчивыми, чем отдельные кластеры, поэтому в расплаве возникает множество поликластерных образований с ядрами из оксидов и карбонитридов.

Стойкость неметаллического включения при контактном взаимодействии с жидкой матрицей зависит от степени отклонения системы от квазиравновесного состояния в момент лазерного воздействия, т.е. от разницы химических потенциалов компонентов во включении и матрице. Метастабильные включения (или их фазы) при лазерном воздействии более чувствительны к контактному взаимодействию с жидкой матрицей, и это связано с тем, что при растворении метастабильной фазы свободная энергия уменьшается в большей степени, чем при растворении стабильной фазы. Дальнейшее изучение термодинамических характеристик компонентов включения и матрицы и их влияния на характер процессов контактного взаимодействия в пределах границы включение – матрица позволит целенаправленно влиять на это взаимодействие при лазерном воздействии.

При закалке из жидкого состояния в поверхностном слое включений либо во всем объеме формируется зона лазерной кристаллизации, для которой характерны ультрамелкозернистость, столбчатая форма зерен, в также наличие зон сдвига (рис. 3, а, б). При лазерном плавлении включений возникают высокая степень неравновесности жидкой фазы, бифуркационная неустойчивость расплава и переход от ламинарного течения жидкости к турбулентному. Создается градиент колебательного давления на границе

включение - матрица (жидкой, если расплавились и включение, и матрица, либо полужидкой, если матрица осталась твердой), контролирующей конвективные и аномальные потоки массопереноса. Значительные напряжения, возникающие в тонких поверхностных слоях включения и матрицы, в результате локальных тепловых вспышек лазерного излучения [7] в совокупности с действием реактивных сил отдачи при выбросе из зоны обработки жидкости приводят к высокотемпературной деформации жидких прослоек, продолжающейся при кристаллизации в процессе охлаждения.

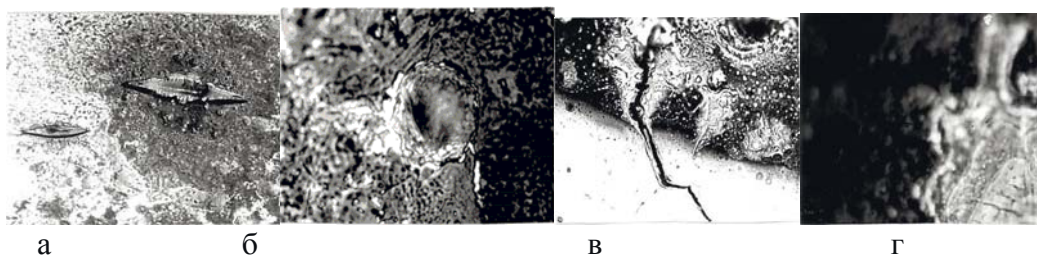


Рис. 3. Зоны быстрой кристаллизации в неметаллических включениях (а Fe,MnS , 60Г, б – $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, 08Ю) и фазовый распад неметаллических включений при лазерной кристаллизации (в, г); x500

В ряде включений, бывших до лазерного воздействия однофазными, в процессе неравновесной кристаллизации произошел фазовый распад, обусловленный перемешиванием жидкости под действием гидродинамических сил и температурных градиентов. Во включениях появились дисперсные частицы второй фазы (рис. 3, в) либо прослойки разного химического состава (рис. 3, г). Размер этих новообразований практически не зависел от энергии импульса, однако возрастал с увеличением длительности лазерного воздействия.

При лазерной кристаллизации во включениях сохраняется концентрационная неоднородность, возникшая в жидком состоянии из-за ограниченного времени воздействия, и это приводит к локальным пересыщениям и формированию новых метастабильных фаз. Как показали исследования, их состав соответствует неравновесным включениям типа $3\text{MnO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, CrO , AlO , $m\text{FeO}\cdot n\text{MnO}$ и др. Фазовый распад в процессе лазерной кристаллизации приводит к формированию во включениях квазимодулированных структур, связанных как с направленной кристаллизацией, так и с формированием дисперсных выделений на дефектах кристаллического строения в зонах химической неоднородности.

ВЫВОДЫ

Предложен механизм трансформации неметаллических включений и границ включение – матрица при контактном лазерном плавлении со стальной матрицей в условиях аномального массопереноса, связанный с образованием в гипернеравновесных условиях зон с повышенной плотностью дислокаций, а также электронным и электромагнитным взаимодействием включений и матрицы. Изучены особенности структуры включений после лазерной кристаллизации, открывающие возможность прогнозировать изменение сопряжения решеток на границе включение – матрица. Результаты создают предпосылки для управления трещинообразованием в сталях путем

целенаправленого впливання на границі включення – матриця, а також на хімічний і фазовий склад поверхнового слоя неметаллических включений.

Лазерний вплив справляє плавлення і швидкісну кристалізацію включень, що призводить до формування ультрадрібнозернистих структур зі столбчатою формою зерен, появи зон зсуву і дисперсних частинок нових фаз. Встановлено особливості будови градієнтних і композитних зон в сталевій матриці поблизу неметалевих включень і їх вплив на зміцнення сталей при лазерному впливі. Отримані результати дозволять розробити методи і режими лазерної обробки, які забезпечать розміри, склад, структуру та розподіл неметалевих включень в сталях, необхідні для підвищення механічних властивостей.

Ключові слова: сталь, неметалеві включення, лазерне вплив.

The laser action produces melting and high-speed crystallization of inclusions, which contributes to the formation of an ultrafine-grained structure with a columnar shape of grains, the appearance of shear zones and dispersed particles of new phases. The structural features of gradient and composite zones in a steel matrix near nonmetallic inclusions and their influence on hardening of steels under laser action are established. The results obtained will make it possible to develop methods and regimes of laser processing that allow to influence on the dimensions, composition, structure and distribution of nonmetallic inclusions in steels in order to improve mechanical properties.

Key words: steel, non-metallic inclusions, laser action

1. Губенко С. И. Трансформация неметаллических включений в стали / С.И. Губенко. - Москва: Металлургия, 1991. – 225 с. h
2. Губенко, С. И. Неметаллические включения в стали / С. И. Губенко, В. В. Парусов, И. В. Деревянченко. - Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2005. – 536с.
3. Губенко С.И. Возможности трансформации неметаллических включений и межфазных границ включение-матрица при высокоэнергетических обработках / С.И. Губенко // Металлофизика, новейшие технологии. - 2014. - т. 36. - №3. - С. 287-315.
4. Губенко С.И. Градиентные и композитные зоны контактного взаимодействия включений и стальной матрицы после лазерного воздействия / С.И. Губенко, И.А. Никульченко // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. тр. / Приднепр. гос. акад. стр-ва и архитектуры. – Днепропетровск, 2015. – Вып. 80. – С. 118-122.
5. Денисенко О.І. Формування поля температур тонкої стрічки під впливом на її поверхню дисперсної фази двофазного струменя / О.І. Денисенко, В.І. Цоцко, І.М. Спиридонова, Б.Г. Пелешенко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.9. – № 4 (2008). –С. 901-904.
6. Денисенко О.І. Розподіл температури одновимірного зразка в умовах місцевої термообробки / О.І. Денисенко, В.І. Цоцко, І.М. Спиридонова, Б.Г. Пелешенко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.9. – № 1 (2008). – С. 181-184.
7. Леонтьев П.А. Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов. / Леонтьев П.А., Чеканов Н.Т., Хан М.Г. – М.: Металлургия, 1986. – 142 с.
8. Цоцко В.И. Температурные характеристики поверхностного слоя низкоуглеродистых сталей в условиях линейного нагрева поверхности./ Цоцко В.И., Денисенко А.И. // Вісник Дніпропетровського національного університету, 2004, №2: 72-77.
9. Цоцко В.И. Аналитическое моделирование поля температур одномерного образца в условиях местной термоциклирующей обработки / В.И. Цоцко, И.М. Спиридонова, Б.И. Пелешенко, А.И. Денисенко // Сучасні проблеми металургії. Наукові праці. – Том 10. – Дніпропетровськ: «Системні технології», 2007. – С. 170-178.
10. Цоцко В.И. Аналитическое моделирование температурного поля одномерного образца в условиях местной термообработки / В.И. Цоцко, И.М. Спиридонова, Б.И. Пелешенко, А.И. Денисенко // Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. – Випуск 3 (56). – Том 2. – Дніпропетровськ, 2008. – С. 22-29.
11. Цоцко В.И. Нестационарное поле температур в металле в условиях импульсного энергетического воздействия / В.И. Цоцко, Б.И. Пелешенко, А.И. Денисенко // Сб. научн. тр.: Высокоэнергетическая обработка материалов. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2009. – С. 202-208.
12. Gubenko S. Structure of local zones between non-metallic inclusions and steel matrix after laser treatment / S. Gubenko, U. Proidak, I. Nikulchenko// New Technologies and Achievements in Metalurgy, Materials Engineering and Production Engineering. Collective

- monograph. – Seria Monography N48, Chestochowa University of Technology. Chestochowa. – 2015. – P. 303-309
13. *Gubenko S.* Influence of non-metallic inclusions on the strengthening of steels under laser action / S. Gubenko, I. Nikulchenko// MATERIAL SCIENCE. NON-EQUILIBRIUM PHASE TRANSFORMATIONS. BULGARY, VARNA, 2015, N3, p. 18-24 ISSN 2367-749X
 14. *Самсонов Г.В.* Электронная локализация в твердом теле / Г.В.Самсонов, И.Ф.Прядко, Л.Ф.Прядко. / –М.: Наука, 1976.-339 с.
 15. *Найдич Ю.В.* Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов/ Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, Н. Ф. Григоренко. –К.: Наукова думка, 1983.-100 с.
 16. *Смитлз К. Дж.* Металлы. /К. Дж.Смитлз. –М.: Metallurgia, 1980.-446 с.
 17. *Равдель А.А.* Приложение теории активированного комплекса к реакциям растворения // Адгезия расплавов и пайка материалов. /А.А. Равдель. – 1979.-№4.-С.47-51.
 18. *Губенко С.И.* Физика разрушения сталей вблизи неметаллических включений. / С. И. Губенко.— Днепропетровск: НМетАУ, ИЦ «Системные технологии», 2014. – 301 с.