

УДК 621.785:535.211:669.15-194:669.017

## ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ И СТАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

С. И. ГУБЕНКО

*Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск*

Исследован механизм плавления и кристаллизации неметаллических включений в контакте с матрицей сталей при лазерном воздействии. На примере сталей 08кп, 08Ю, 60Г показано, что лазерное воздействие – это способ локального изменения структуры включений в поверхностных оплавленных слоях, а также свойств поверхности неметаллических включений.

**Ключевые слова:** *сталь, неметаллическое включение, лазерная обработка, плавление, кристаллизация.*

В последние годы появилось большое количество работ по изучению структуры и свойств, а также механизма упрочнения сталей, подвергаемых лазерному влиянию. Исследовано поведение неметаллических включений при лазерной обработке сталей и их влияние на структуру упрочненного слоя [1]. Установлено, что несмотря на кратковременное воздействие, энергия лазерного луча оказалась достаточной для оплавления тугоплавких включений и расплавления легкоплавких, а также развития процессов массопереноса, т.е. обогащения окружающей матрицы элементами, входящими в состав включений, и перехода элементов матрицы в поверхностную зону включений.

Цель данной работы – изучение процессов растворения, плавления, зарождения и роста неметаллических включений в условиях гипернеравновесности, что в дальнейшем позволит оценить структурные особенности трансформации и упрочнения межфазных границ включение–матрица при сверхбыстрой закалке из жидкого и твердого состояния и даст возможность интенсифицировать лазерное упрочнение сталей.

**Материалы и методики.** Образцы сталей 60Г, 08кп, 08Ю с предварительно полированной поверхностью подвергали лазерному облучению на установке ГОС-30М при энергии импульса 10; 18; 25 и 30 Дж. Скорость нагрева  $10^5$ °C/s, время воздействия импульса (1,0; 2,5; 3,6; 4,2 и 6,0)· $10^{-3}$  s, скорость охлаждения  $10^6$ °C/s. Идентифицировали включения до и после лазерной обработки металлографическим, микрорентгеноспектральным и петрографическим методами.

**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. В результате эта система переходит в неустойчивое равновесие, которое определяет структуру и свойства лазерно закаленной межфазной границы. Большую роль в трансформации гра-

ниц включение–матрица играют процессы плавления, оплавления и растворения неметаллических включений, а также плавление стальной матрицы. Вероятность растворения, оплавления и расплавления включений зависит от их типа. На рис. 1 и 2 изображены неметаллические включения разного состава после частичного либо полного плавления при лазерной обработке исследованных сталей. Очевидно, плавление тугоплавких включений начинается в зонах, прилегающих к стальной матрице; легкоплавкие, как правило, успевают полностью расплавиться за столь непродолжительное время. Вследствие неоднородности лазерного излучения по сечению температурное поле в зоне облучения также неоднородно [1], поэтому степень плавления включений одного типа в зоне воздействия может быть разной. Их растворение в момент лазерного воздействия может не сопровождаться либо сопровождаться плавлением, матрица в контакте с включениями плавится либо остается твердой, что связано с неоднородностью энергетического и теплового полей [1]. Глубина зоны растворения включений зависит от режима лазерной обработки: чем больше энергия импульса  $W$  и время воздействия  $\tau_{\text{имп}}$ , тем она существеннее.

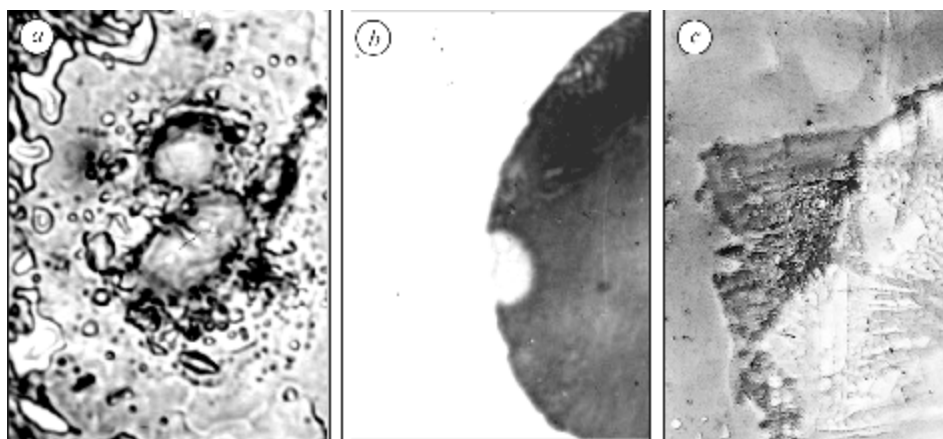


Рис. 1. Растворение неметаллических включений при лазерном воздействии:  
*a* –  $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , сталь 08Ю; *b* –  $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ , 08кп; *c* –  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2\text{--MnO}\cdot\text{SiO}_2$ , 60Г;  $\times 500$ .

Fig. 1. Dissolution of non-metallic inclusions under laser action:  
*a* –  $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , 08Ю steel; *b* –  $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ , 08кп; *c* –  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2\text{--MnO}\cdot\text{SiO}_2$ , 60Г;  $\times 500$ .

В момент лазерного воздействия растворение (и плавление) включения происходит путем неупорядоченных переходов его атомов через границу с расплавленной либо твердой матрицей. Механизм сверхскоростного растворения и плавления связан с взаимным (включение $\leftrightarrow$ матрица) скоростным массопереносом атомов через границы раздела, которые тоже плавятся. При этом такой аномальный скоростной массоперенос сопровождается обменом электронами между включениями (доноры) и матрицей (акцептор) [2]. Следует отметить еще один важный фактор, влияющий на условия массопереноса между включениями и стальной матрицей, – индуцируемое лазерным излучением электромагнитное поле, под воздействием которого на компоненты сплавов возникают определенные силы, направление которых зависит от магнитных свойств этих компонентов. Эти силы способствуют аномальному перераспределению атомов элементов включений и стальной матрицы, обладающих разными магнитными свойствами (магнитным моментом). Таким образом, при лазерном воздействии электронное взаимодействие включения и

матрицы усложняется электромагнитным взаимодействием между атомами контактирующих фаз.

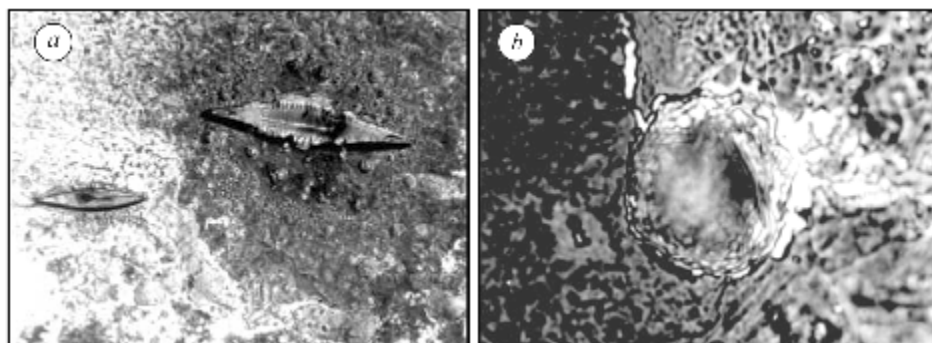


Рис. 2. Зоны быстрой кристаллизации в неметаллических включениях:  
*a* – (Fe, Mn)S, сталь 60Г; *b* – MnO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 08Ю; ×500.

Fig. 2. Regions of rapid crystallization in non-metallic inclusions:  
*a* – (Fe, Mn)S, 60Г steel; *b* – MnO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 08Ю; ×500.

Массоперенос компонентов из матрицы в поверхностный слой включения может ускорить растворение или плавление, 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 затратами энергии на разрыв межатомных связей. По-видимому, это связано с искажением решетки включения проникшими из матрицы атомами, а также 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 [3], 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. Энергия  $E_{\text{disord}}$  сильно разупорядоченного участка сферической формы на поверхности включения

$$E_{\text{disord}} = (4\pi/3) \cdot (1 - V/V_0) \cdot r^3 \cdot Q, \quad (1)$$

где  $r$  – радиус зародыша;  $V/V_0$  – прирост объема включения при переходе его участков в сильно разупорядоченное состояние;  $Q$  – энергия, которая поглощается при переходе участков включения в сильно разупорядоченное состояние.

Последовательность образования сильно разупорядоченных участков на поверхности включения, а также перемещения межфазной границы включение–жидкая матрица в процессе плавления включения и самой границы включение–матрица можно представить следующим образом (рис. 3*a, b*): 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. Граница включение–матрица искривляется в зависимости от характера взаимного массопереноса. При переходе сильно разупорядоченного участка включения в жидкое состояние изменяется площадь поверхности  $S$  и энергия межфазной границы включение–матрица  $E_{\text{IрнВ}}$  (рис. 3*b*):

$$S = \pi/4 \cdot r^2 \cdot (V/V_0)^{2/3},$$

$$E_{\text{IрнВ}} = 4\pi \cdot r^2 \cdot (V/V_0)^{2/3} \cdot \sigma_{\text{h-1}}. \quad (2)$$

Такой механизм контактного растворения и плавления неметаллического включения и границы включение–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. Очевидно, уменьшение поверхностной энергии при контактном взаимодействии включения и матрицы в момент его плавления довольно значительное, чтобы система включение–межфазная граница–матрица оставалась термодинамически неустойчивой после лазерного воздействия. Реализация такого механизма определяется уровнем напряжений  $\sigma_{\text{h-1}}$ , создаваемых в поверхностном слое включения. По-видимому, в условиях высокоскоростной лазерной обработки при возникновении больших напряжений возможно практически безактивационное превращение сильно разупорядоченного поверхностного слоя включения в жидкое состояние вследствие образования зародышей жидкой фазы.

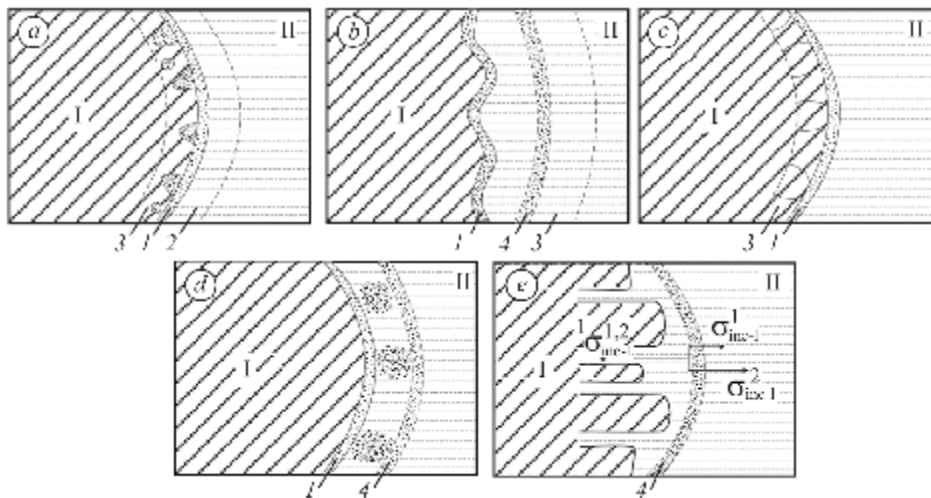


Рис. 3. Схемы лазерного плавления включений: *a* – образование зародышей плавления на поверхности включения; *b* – искривление границы включение–матрица после начала плавления включения; *c*, *d* – плавление включения с наноструктурой; *e* – плавление эвтектического включения; I – неметаллическое включение; II – матрица стали; 1 – граница включение–матрица; 2 – зона насыщения жидкой матрицы элементами включения; 3 – зона насыщения твердого включения элементами матрицы; 4 – исходное положение границы включение–матрица.

Fig. 3. Schemes of laser melting of inclusions: *a* – formation of melting nuclei on the inclusion surface; *b* – curving of the inclusion–matrix interface after beginning of inclusion melting; *c*, *d* – melting of the inclusion with nanostructure; *e* – melting of eutectic inclusion; I – non-metallic inclusion; II – steel matrix; 1 – inclusion–matrix interface; 2 – zone of liquid matrix saturation with elements of inclusion; 3 – zone of hard inclusion saturation with elements of matrix; 4 – initial position of the inclusion–matrix interface.

В условиях импульсного лазерного воздействия релаксационные процессы в поверхностном слое включения практически не успевают развиваться, поэтому значительно увеличивается период для достижения квазиравновесных условий на межфазной границе включения–матрица. Внутренние напряжения в поверхностном слое включения контролируют развитие процесса плавления в ограниченном объеме при сохранении контакта между включением и матрицей. Элементарный акт релаксации напряжений вызывает одновременную активацию значительного числа атомов включения в процессе разупорядочения, подобного плавлению.

Возможна также реализация механизма лазерного плавления (растворения) включений, учитывающего тот факт, что многие из них нанозернистые [1] со значительными протяженностью и объемной долей зеренных границ. При образовании сильно разупорядоченного поверхностного слоя в условиях массопереноса элементов жидкой матрицы границы зерен включения легко растворяются (плавятся) и нанозерна с разупорядоченной структурой целиком уходят в расплавленную матрицу (рис. 3с, d). Следует отметить, что обычно у включений границы зерен должны растворяться быстрее, чем тело зерен.

Обе фазы эвтектического включения должны растворяться практически одновременно. Очевидно, при контактном взаимодействии с жидкой матрицей следует ожидать преимущественного растворения (плавления) межфазных границ эвтектик. На рис. 3е указаны поверхностные натяжения на границах раздела:  $\sigma_{inc-1}^{1,2}$  – между эвтектическим включением и расплавленной стальной матрицей;  $\sigma_{inc-1}^1$  и  $\sigma_{inc-1}^2$  – соответственно между фазой 1 и 2 эвтектического включения и расплавленной стальной матрицей. Поверхностные натяжения в зоне контактного взаимодействия, когда в поверхностных участках фаз эвтектики создается сильно разупорядоченное состояние, а в жидкой матрице не успевает диффузионно выравняться состав, создают сильно неравновесные условия и появляется термодинамический стимул для быстрого одновременного либо избирательного растворения фаз включения (рис. 3е). Поскольку скорость массопереноса и степень насыщения фаз эвтектического включения элементами матрицы, в первую очередь железа, различна, та фаза включения, где насыщение железом более существенно, растворяется быстрее.

Расплавленное или оплавленное с поверхности неметаллическое включение находится в расплавленной стальной матрице и образуется локальная микрометаллургическая ванна, в которой под действием лазера возникают гидродинамические потоки в условиях вихревого термокапиллярного перемешивания, что вызывает перемещение включения. Это вносит элементы конвективного массопереноса элементов включения и матрицы в общий процесс аномального скоростного массопереноса.

На скорость лазерного растворения должна влиять анизотропия поверхностных свойств включения (или его фаз). Вероятность массопереноса от включения в матрицу через границу их раздела тем больше, чем меньше разрывается межатомных связей и чем менее плотно упакована атомная плоскость. Включения с ярко выраженной анизотропией поверхностных свойств должны иметь более высокую скорость растворения. Плавление включения сопровождается скоростным перераспределением сил межатомных связей в пользу атомов разного типа с благоприятным соотношением значений их электроотрицательностей [4]. Известно, что вследствие большой разницы электроотрицательности компонентов усиливается связь между разнородными

ми атомами, что и позволяет объяснить преимущественный массоперенос одних компонентов из включения в матрицу и наоборот.

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) более чувствительны к контактному взаимодействию с жидкой матрицей при лазерном воздействии, и это связано с тем, что при растворении метастабильной фазы свободная энергия уменьшается сильнее, чем при растворении стабильной фазы. Дальнейшее изучение термодинамических характеристик компонентов включения и матрицы, а также их влияния на характер 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, которой свойственны ультрамелкозернистость, столбчатая форма зерен, а также зоны сдвига (см. рис. 2). При лазерном плавлении включений возникают высокая степень неравновесности жидкой фазы, бифуркационная неустойчивость расплава и переход от ламинарного течения жидкости к турбулентному, что обеспечивает 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, формирующиеся в тонких поверхностных слоях включения и матрицы, в результате локальных тепловых вспышек лазерного излучения [3] вместе с реактивными силами отдачи при выбросе из зоны обработки жидкости обуславливают высокотемпературную деформацию жидких прослоек, продолжающуюся при кристаллизации в процессе охлаждения. В некоторых включениях, которые до лазерного воздействия были однофазными, при неравновесной кристаллизации произошел фазовый распад, вызванный перемешиванием жидкости под действием гидродинамических сил и температурных градиентов (рис. 4). Размер этих новообразований практически не зависел от энергии импульса, однако возрастал с увеличением длительности лазерного воздействия.

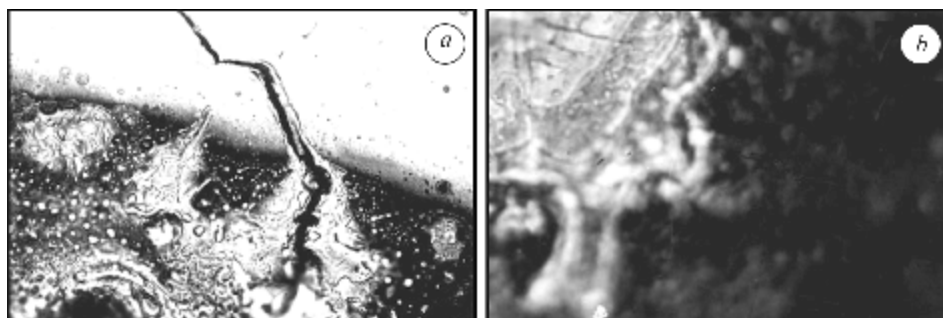


Рис. 4. Фазовый распад неметаллических включений при лазерной кристаллизации: *a* – дисперсные частицы второй фазы; *b* – прослойки разного химического состава.  $\times 500$ .

Fig. 4. Phase decay of non-metallic inclusions under laser crystallization: *a* – disperse second phase particles; *b* – interlayer of different chemical composition.  $\times 500$ .

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  $3\text{MnO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{AlO}$ ,  $m\text{FeO}-n\text{MnO}$  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 плавления 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 с электронным и электромагнитным взаимодействием включений и матрицы. Это позволяет создать предпосылки для целенаправленного влияния на границы включение–матрица, а также химический и фазовый составы поверхностного слоя неметаллических включений. Изучены особенности структуры включений после лазерной кристаллизации, позволяющие прогнозировать изменение сопряжения решеток включения и матрицы стали на границе их раздела.

*РЕЗЮМЕ.* Досліджено механізм плавлення та кристалізації неметалевих включень у контакті зі сталеву матрицею під час лазерної обробки. На прикладі сталей 08кп, 08Ю, 60Г показано, що таке оброблення – це спосіб локальної зміни структури включень у поверхневих оплавлених шарах, а також властивостей поверхні неметалевих включень.

*SUMMARY.* The mechanism of melting and crystallization of non-metallic inclusions in contact with steel matrix during laser treatment was investigated. On the example of steels 08кп, 08Ю, 60Г it was shown that laser treatment is the method of local change of inclusion structure in the surface fused layers and also of non-metallic inclusion properties.

1. Губенко С. И., Парусов В. В., Деревянченко И. В. Неметаллические включения в стали. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2005. – 536 с.
2. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. – К.: Наук. думка, 1971. – 230 с.
3. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Григоренко Н. Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. – К.: Наук. думка, 1983. – 100 с.
4. Смитлз К. Дж. Металлы. – М.: Металлургия, 1980. – 446 с.

Получено 16.02.2010