

УДК 669.12:539.536

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ СТАЛЕЙ НАНОУГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА

© 2018 г. Г. С. Бочаров<sup>1</sup>, А. В. Елецкий<sup>1</sup>, О. С. Зилова<sup>1</sup>, Е. В. Терентьев<sup>1</sup>, С. Д. Федорович<sup>1</sup>, О. В. Чудина<sup>2</sup>, Г. Н. Чурилов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, 11125 Москва, ул. Красноказарменная, 14

<sup>2</sup>Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), 125319 Москва, Ленинградский проспект, 64

<sup>3</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского Отделения РАН, 660036 Красноярск, Академгородок, 50, строение № 38  
e-mail: VocharovGS@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2017 г.;  
в окончательном варианте – 16.05.2017 г.

В статье исследуется механизм повышения поверхностной твердости и износостойкости стальных изделий в результате создания упрочненных нанокремнеземными материалами слоев с использованием лазерного нагрева. Лазерная обработка поверхности с использованием сажи, остающейся после экстракции фуллеренов, приводит к более чем пятикратному повышению микротвердости (до 1086 HV) и снижению коэффициента трения на 20–30%. На основании результатов металлографических исследований упрочненного слоя технического железа толщиной 20–70 мкм делается заключение, что механизм упрочнения включает в себя процессы образования эвтектики, цементита, мартенсита, ячеистой субструктуры и измельчения зерна.

*Ключевые слова:* лазерная обработка, углеродные наноматериалы, техническое железо, микротвердость, микроструктура, износостойкость, коэффициент трения

**DOI:** 10.7868/S0015323018020134

### ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития техники актуальной является задача разработки металлических материалов с качественно новыми высокими и сверхвысокими свойствами, позволяющими существенно снизить металлоемкость изделий и обеспечить ресурсосбережение.

В последние годы большое внимание уделяется развитию технологий поверхностного упрочнения, так как именно состояние поверхности во многом определяет уровень прочности и эксплуатационные свойства деталей машин и инструмента.

Принципиально новые высокие физико-механические и эксплуатационные свойства изделий могут быть достигнуты путем целенаправленного создания модифицированных слоев на стальной поверхности путем легирования различными элементами или их композициями с использованием лазерного нагрева [1]. Достоинством лазерного метода является возможность бесконтактно, быстро и строго дозировано передавать энергию на поверхность обрабатываемого материала. После

лазерной обработки значительно повышается твердость и износостойкость сталей, в особенности содержащих карбидные, нитридные или боридные фазы. Кроме того, лазерный нагрев не вызывает деформации изделий, что сокращает технологический процесс, так как не требуется их доводка.

В настоящее время этот метод поверхностного упрочнения сталей применяется в основном для деталей, работающих в условиях изнашивания и контактных нагрузок. При циклическом нагружении деталей лазерные технологии поверхностного упрочнения имеют ограниченное применение. Это объясняется особенностью методов обработки металлов высококонцентрированными источниками энергии, когда на границе основного металла с зоной плавления возникает значительный температурный градиент, что сопровождается появлением растягивающих напряжений и, как следствие, склонностью к трещинообразованию [2]. Указанный недостаток устраняют путем нагрева, однако уровень упрочнения металлов, достигнутый лазерной обработкой, существенно снижается. В связи с этим актуальным является поиск новых подходов

к поверхностному упрочнению сталей в результате использования лазерной энергии.

В последние годы в связи с открытием нового класса углеродных наноматериалов (УНМ), таких как фуллерены, графен, углеродные нанотрубки и т.п., интерес исследователей привлекла возможность создания упрочняющих покрытий на основе подобных материалов [3–6]. В работе [7] приведены результаты металлографических исследований дамасской стали с применением электронного микроскопа высокого разрешения. В структуре стали обнаружены многослойные углеродные нанотрубки диаметром до 5 нм, внутренняя полость которых заполнена цементитом, который, как известно, обладает повышенной твердостью. Эффект упрочнения поверхности с помощью УНМ авторы связывают с образованием карбида железа определенной модификации на границах раздела между различными структурными составляющими. Естественно предположить, что до сих пор до конца не разгаданный эффект упрочнения дамасской стали может быть реализован путем механического введения УНМ в структуру железной матрицы посредством какого-либо ударного воздействия, например, поверхностной пластической деформацией или лазерной обработкой, сочетающей ударно-волновое и термическое воздействие.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных проблеме упрочнения конструкционных материалов с использованием наноконцентрированными источниками энергии, до настоящего времени практически отсутствуют систематизированные исследования влияния наноконцентрированными источниками энергии на структурообразование упрочненного слоя после их введения в стальную поверхность с помощью лазерного луча. В связи с этим актуальным является исследование влияния технологических параметров лазерной обработки, таких как мощность и длительность воздействия, а также типа и толщины предварительно нанесенного наноструктурированного углерода на структуру, твердость и износостойкость стальной поверхности. В данной работе получена зависимость микротвердости стальной поверхности с наноконцентрированным покрытием от плотности потока лазерного излучения. Исследование структуры обработанного материала по глубине позволяет сделать заключение о механизме упрочнения поверхности.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования эффекта поверхностного упрочнения использовали образцы из технического железа ( $C < 0,02$  мас.%) размером примерно  $3 \times 15 \times 50$  мм<sup>3</sup>. На поверхность образцов наносили суспензию наноструктурированного углерода,

полученного в результате экстракции фуллеренов из сажи. Фуллеренсодержащая сажа образуется в плазме ВЧ четырехэлектродного дугового разряда с графитовыми электродами в атмосфере гелия при потоке газа 3–6 литра в минуту, при частоте 66 кГц и токе дуги 220 А. Электроды ориентированы вдоль ребер пирамиды под углом 57 град. Экстрагирование фуллеренов производили в установке типа SOXHLET. Удельная поверхность оставшейся после экстракции фуллеренов сажи, измеренная методом BET на установке СОРБИ-М, оказалась равной  $233 \pm 4$  м<sup>2</sup>/г. Отсюда следует, что характерный размер хлопьев составляет около 5 нм. Сажу тщательно измельчали в ступе с помощью пестика, после чего смешивали с бензолом до состояния однородной суспензии в соотношении 100:1 (по массе). Упрочняемые образцы погружали в суспензию, просушивали в течение суток на воздухе при температуре 50 °С, и затем, с целью улучшения адгезии, отжигали в печи в слабом потоке аргона (до 100 см<sup>3</sup>/мин) в течение 20 мин при температуре 600 °С. Масса полученного покрытия составляла примерно 16 мг, а его толщина – 20 мкм, что соответствует плотности покрытия около 1 г/см<sup>3</sup>.

В качестве источника лазерного излучения использовали установки импульсного действия серии ALFA-200С на неодимовом стекле с длиной волны 1064 нм, энергией импульса до 50 Дж производства Компании Лазерформ. Лазерный луч фокусировали в пятно диаметром 3.5 мм. В процессе эксперимента мощность лазерного излучения варьировали от 2 до 20 Дж, а длительность импульса – от 1 до 9 мс. Поверхность образцов фотографировали с помощью цифрового микроскопа DigiMicro Mobile с увеличением 500 крат. Металлографические исследования проводили в поперечном сечении образцов на оптическом микроскопе Zeiss Observer. Z1m с увеличением 1000 крат.

Измерение поверхностной твердости проводили по методу Виккерса на твердомере Emco-Test DURASCAN20 при нагрузке 100 г. Для сравнения измеряли твердость образцов, не подвергнутых обработке, и образцов, облученных лазерным импульсом, но не содержащих наноконцентрированного покрытия.

Измерение микротвердости отдельных структурных составляющих проводили в соответствии с ГОСТ 9450-76 на автоматизированном твердомере Instron Tukon 2500 при нагрузке 5 г.

Трибологические испытания упрочненной поверхности проводили в условиях сухого трения по методу “шар-плоскость” путем линейного возвратно-поступательного перемещения образца относительно неподвижного контртела со скоростью 10 см/с при нагрузке – 2 Н, длине хода – 8 мм и длине пробега – 300 м на трибометре TRB

S CE0000 (CSM Instruments SA). В качестве контртела использовали шар диаметром 6 мм, выполненный из металлокерамического твердого сплава на основе WC (карбидов вольфрама). Износ образца (коэффициент изнашивания) определяли в  $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$  с использованием среднего значения площади сечения дорожки износа, которое оценивали по результатам измерения 5 поперечных профилей дорожки износа на механическом профилометре Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что обработка образцов излучением относительно невысокой плотности мощности менее  $50 \text{ кВт/см}^2$  не приводит к оплавлению поверхности и сопровождается заметным повышением твердости. Причем значения поверхностной твердости внутри одного “пятна” меняются в широком диапазоне от 200 до 1086 HV. Такой разброс твердости можно объяснить неоднородным распределением энергии внутри лазерного пучка и различным расстоянием от места измерения до границы зоны лазерного воздействия с основным металлом. Отметим, что, как правило, величина твердости максимальна в центре зоны воздействия и уменьшается к ее краям. Неоднородный характер распределения твердости оказывает положительное влияние на износостойкость поверхности, так как структура металлических сплавов, сформированная по типу Шарпи – мягкая основа и твердые включения, улучшает трибологические характеристики металлов и сплавов, в частности, снижает коэффициент трения и, как следствие, повышает износостойкость поверхности изделий.

Образцы, подвергнутые лазерной обработке с большей плотностью мощности, приводящей к оплавлению поверхности, имеют также повышенную твердость (550–800 HV), но более или менее равномерно распределенную как по поверхности, так и по толщине зоны лазерного воздействия. Результаты измерений микротвердости некоторых образцов, содержащих нанокристаллическое покрытие

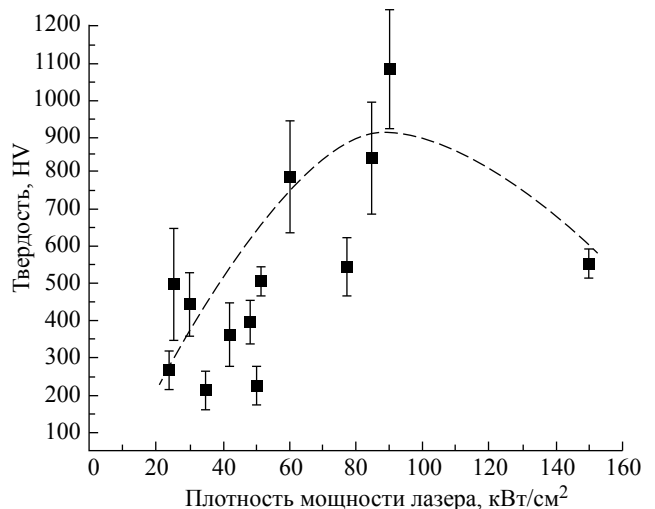


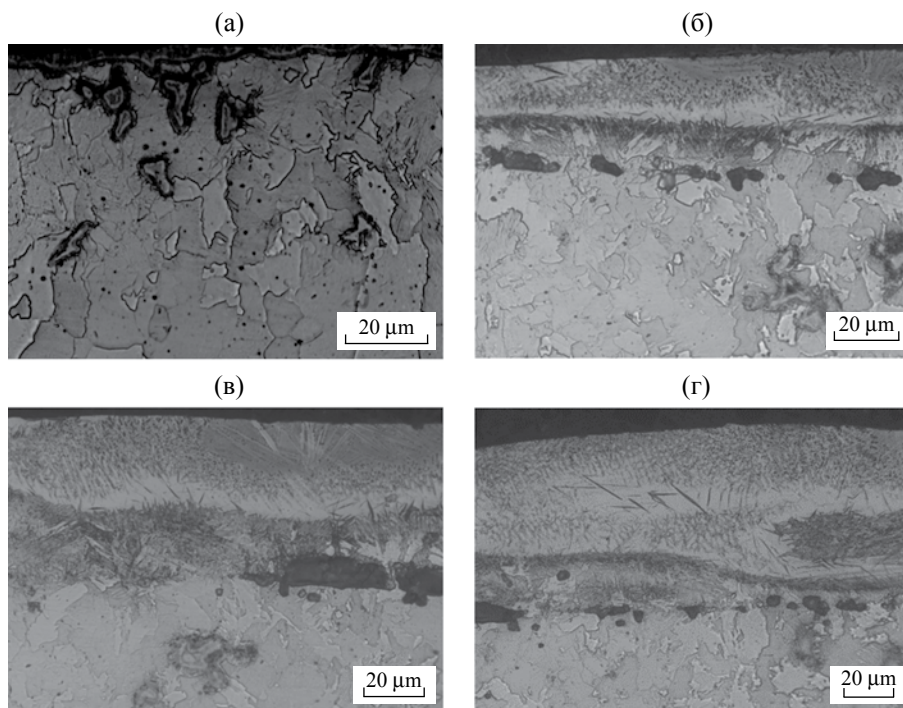
Рис. 1. Влияние плотности мощности лазерного облучения на твердость поверхности технического железа, модифицированного наноструктурированным углеродом.

и подвергнутых лазерному облучению импульсами различной мощности и длительности, представлены в табл. На рис. 1 показаны результаты измерений поверхностной твердости образцов железа, модифицированного наноструктурированным углеродом, в зависимости от плотности мощности лазерного воздействия. Обращает на себя внимание немонокотный характер этой зависимости с максимумом, который достигается при плотности мощности облучения  $q = 95 \text{ кВт/см}^2$ .

Результаты металлографических исследований упрочненного слоя, проведенных на поперечных шлифах при увеличении 1000 крат, представлены на рис. 2. Видно, что при плотности мощности лазерного излучения до  $50 \text{ кВт/см}^2$  оплавления поверхности не происходит, однако в структуре наблюдается образование легкоплавкой эвтектики и ее межкристаллитное проникновение (МКП) на глубину более 20 мкм. Эвтектика имеет каплевидную форму и распределяется неоднородно как по поверхности образцов, так и по толщине упрочненного слоя (см. рис. 2 а). Аналогичное явление

Микротвердость образцов армко-железа с нанокристаллическим покрытием, подвергнутых лазерному облучению импульсами различной мощности и длительности

Образец	$q$ , кВт/см <sup>2</sup>	$\tau$ , мс	Комментарий	Микротвердость, HV
1	31	3	Следов плавления нет	$450 \pm 90$
2	49	3	Первые признаки перегрева в 3 точках	$400 \pm 60$
3	63	3	Следы плавления	$800 \pm 140$
4	95	1	Следов плавления нет	$1086 \pm 160$
5	80	3	Следы плавления	$550 \pm 80$



**Рис. 2.** Микроструктура технического железа после лазерной обработки при: а –  $q = 31 \text{ кВт/см}^2$ , б –  $q = 49 \text{ кВт/см}^2$ , в –  $q = 63 \text{ кВт/см}^2$ , г –  $q = 95 \text{ кВт/см}^2$ , ( $\tau = 3 \text{ мс}$ ).

наблюдали авторы работы [8], объясняя его тем, что “при лазерной обработке такие островки ледебурита образуются вблизи частиц цементита, имевшихся в исходной структуре технического железа, причем на значительном расстоянии от зоны плавления, что связано с контактным плавлением на границе феррит-цементит при температурах, близких к эвтектической ( $1147^\circ\text{C}$ ), что значительно ниже температуры плавления технического железа”. Однако в теле зерна феррита (см. рис. 2 а) видны включения цементита третичного, которые не стали центрами формирования эвтектики. Поэтому наиболее вероятным является механизм МКП, нередко реализующийся при сварке разнородных металлов.

Измеренные значения микротвердости каплевидных включений составляют  $1800^5\text{HV}$ . Коэффициент, учитывающий масштабный фактор при измерении микротвердости с нагрузкой от 1 до 5 г равен 1.5–1.7 [9, 10]. При переводе к нагрузке 100 г микротвердость каплевидных включений составляет  $1100\text{--}1200^{100}\text{HV}$ , что выше твердости мартенсита, и, следовательно, с учетом морфологии указывает на образование эвтектики – ледебурита.

Обработка технического железа с углеродным покрытием при плотности мощности лазерного излучения от 60 до  $95 \text{ кВт/см}^2$  приводит к оплавлению поверхности образцов, причем толщина упрочненного слоя увеличивается от 20 до 70 мкм (рис. 2б–г). Зона плавления насыщается углеродом

до концентрации белого доэвтектического чугуна, и в зависимости от параметров лазерной обработки и скорости охлаждения  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение может завершиться формированием различных структурных составляющих, таких как ледебурит, мартенсит, аустенит остаточный, цементит и перлитные структуры с различной степенью дисперсности пластин. Кроме того, в условиях высоких скоростей нагрева и охлаждения при лазерной обработке диффузионные процессы растворения и выравнивания концентрации углерода не завершены, что является причиной образования неоднородного аустенита, а, следовательно, и неоднородного по содержанию углерода мартенсита.

В целом значительное повышение микротвердости внутри зоны плавления до  $\approx 1080 \text{ HV}$  (против микротвердости технического железа в исходном состоянии  $180 \text{ HV}$ ), объясняется:

- 1) закалкой из жидкой фазы, в результате которой образуется мартенсит;
- 2) фазовой  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перекристаллизацией и фазовым наклепом, приводящими к измельчению зерна и микронапряжениям в кристаллической решетке;
- 3) пластическим деформированием под действием ударно-волнового и термического воздействия, в результате чего увеличивается плотность дислокаций и микроискажения кристаллической решетки, образуется ячеистая субструктура.

Структура зоны термического влияния (ЗТВ), расположенной под зоной плавления, представляет собой мелкоигольчатый мартенсит, с твердостью до 700 HV, что косвенно указывает на высокое содержание (до 0.5–0.6%) углерода в нем. Механизм образования мартенсита, связан с появлением в ЗТВ ледебурита, который образуется в результате либо межкристаллитного проникновения легкоплавкой эвтектики, либо в результате контактного плавления на границе феррит – цементит при температурах близких к эвтектической. Ледебурит является дополнительным источником углерода, растворение которого в  $\gamma$ -Fe приводит при последующем полиморфном превращении к формированию мартенсита с высокой твердостью.

На рис. 2б–г ниже зоны термического влияния наблюдаются темные участки, которые представляют собой полости. Высокоскоростной нагрев до температуры пережога вызывает значительные по величине растягивающие напряжения и, как следствие, нарушение сплошности металла. Наличие таких полостей под зоной лазерного воздействия наблюдали также авторы работы [11] при обработке серого чугуна, в котором углерод содержится в виде графита. Однако значительную пористость они объясняют выделением газов, адсорбированных графитными включениями при первичной кристаллизации чугуна. На газовое происхождение пор, по мнению авторов, указывают их сфероидальная форма и гладкая внутренняя поверхность.

Трибологические испытания технического железа, упрочненного нанокремнеземными материалами с применением лазерного воздействия, показали, что в условиях сухого трения коэффициент трения упрочненной поверхности на 20–30% ниже по сравнению с характеристикой исходной поверхности образца.

## ВЫВОДЫ

1. Исследования влияния технологических параметров лазерной обработки технического железа с предварительно нанесенным на его поверхность наноструктурированным углеродом показало, что при обработке без оплавления твердость в центре зоны воздействия возрастает до 950 HV и более за счет образования на поверхности высокоуглеродистых фаз, таких как эвтектика и цементит.

2. При обработке технического железа в режиме оплавления твердость поверхности составляет 550–800 HV, а внутри зоны плавления – 1100 HV, что объясняется образованием эвтектики, цементита, мартенсита, ячеистой субструктуры и измельчением зерна.

3. Трибологические испытания показали, что в условиях сухого трения, коэффициент трения упрочненной поверхности образцов из технического железа, модифицированных нанокремнеземными материалами, на 20–30% ниже по сравнению с коэффициентом трения исходных образцов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10027).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chudina O.V.* Modifying the steel surface by laser heating // *Welding International*. 2017. V. 31. № 3. P. 233–237.
2. *Solina A., De Sanctis M., Paganini L., Blarasin A., Quaranta S.* Origin and Development of Residual Stresses Induced by laser Surface Hardening Treatments // *J. Heat Treat*. 1984. V. 3. P. 193–204.
3. *Елецкий А.В.* Механические свойства углеродных наноструктур // *УФН*. 2007. Т. 177. № 3. С. 233–274.
4. *Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I., Soldatov A., Ekimov E.* Structure and properties of superelastic hard carbon phase created in fullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment // *J. Appl. Phys*. 2012. V. 111. P. 112601.
5. *Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Овчинникова И.Н.* Влияние давления на образование сверхупругих твердых частиц в системе металл-фуллерен и трибологические свойства композиционных материалов, армированных такими частицами // *Металлы*. 2011. № 2. С. 63–70.
6. *Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульбенков Н.А.* Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением // *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 150–157.
7. *Reibold M., Paufler P., Levin A.A., Kochmann W., Pätzke N., Meyer D.C.* Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre // *Nature*. 2006. V. 444. P. 286.
8. *Садковский В.Д., Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л.* Лазерный нагрев и структура стали: Атлас микроструктур. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. 101 с.
9. *Матюнин В.М., Марченков А.Ю., Демидов А.Н.* Исследование влияния размерного эффекта на результаты определения твердости на разных масштабных уровнях // *Технология металлов*. 2013. № 6. С. 53–54.
10. *Atkinson M.* Phenomenology of the size effect in hardness tests with a blunt pyramidal indenter // *Journal of materials Science*. 1998. V. 33. № 11. P. 2937–2947.
11. *Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н.* Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.

---

Сдано в набор 20.11.2017 г.	Подписано к печати 14.12.2017 г.	Дата выхода в свет 26.02.2018 г.	Формат 60 × 88 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>
Цифровая печать	Усл.печ.л. 13.5	Усл.кр.-отг. 1.4 тыс.	Уч.-изд.л. 13.5
	Тираж 101 экз.	Зак. 1999	Бум.л. 6.75
		Цена свободная	

---

Учредители: Российская академия наук, Уральское отделение РАН, ФГБУН Институт физики металлов

---

Издатель: ФГУП «Издательство «Наука», 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90  
Отпечатано в ФГУП «Издательство «Наука» (Типография «Наука»), 121099 Москва, Шубинский пер., 6