

Электронно-микроскопическое исследование поверхностного слоя сплава алюминий-кремний после лазерного легирования карбидом вольфрама

© Л.М. Сорокин, Л.П. Ефименко*, А.Е. Калмыков, Ю.И. Смолин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
199155 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 13 октября 2003 г.)

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура поверхностного слоя сплава состава Al — mass.7%Si подвергнутого лазерному легированию. Обнаружено, что основной объем исследуемого слоя составляет алюминиевая матрица, имеющая жгутоподобную структуру. Зафиксировано появление новых фаз, выяснен их состав, форма и пространственное расположение.

Работа выполнена при частичной поддержке Научной программы Санкт-Петербургского научного центра РАН-2003 и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-07-90108).

1. Введение

В науке и технике широко применяется тепловая обработка материалов лазерным лучом (см., например, [1–8]): легирование, нанесение покрытий, плавление с целью перекристаллизации для улучшения свойств исходного материала и т.д. Особенностью лазерной обработки является то, что передвигающийся по поверхности образца сфокусированный луч нагревает только очень маленький объем, а окружающее вещество остается холодным. Возникающий вследствие этого значительный температурный градиент обеспечивает большую скорость закалки, что способствует сохранению характерных для высоких температур состояний в остывшем образце [2], изучение которых может представлять интерес.

Объектом исследования явился алюминиевый сплав A356Al (маркировка США), который с целью повышения износостойкости и коррозионного сопротивления был подвергнут лазерному легированию карбидом вольфрама. Равновесная растворимость вольфрама в алюминии слишком низкая (менее 1%), чтобы оказать заметное влияние на защитные свойства сплавов. Лазерная технология позволяет реализовать высокие скорости охлаждения, что в свою очередь дает возможность получать пересыщенные растворы с содержанием легирующего компонента на несколько порядков выше равновесной растворимости [1].

Сплав A356Al имеет состав, mass.‰: 7Si, < 0.2Fe, < 0.2Cu, < 0.35Mg, < 0.11Zn, остальное — Al. Для легирования использован порошок карбида вольфрама WC со средним размером частиц порядка 10 μm. В качестве связующего материала использован 2% водный раствор органической смолы. Толщина слоя порошка, нанесенного на поверхность сплава, составляла ~ 0.1 mm. Оплавление проведено лучом неодимового лазера непрерывного действия мощностью 2 kW. Скорость перемещения

пятна составляла 0.2 m/s, перекрытие треков ~ 20%. Время прохождения каждого участка ~ 0.01 s. Обработка проведена в атмосфере азота. В поверхностном слое реализована скорость охлаждения расплава выше 10⁴ K/s.

Цель настоящей работы — исследование структуры обработанного слоя. Вследствие скоростного охлаждения расплава происходит значительное измельчение зерен сплава, поэтому в качестве метода исследования была выбрана просвечивающая электронная микроскопия, обладающая высокой степенью локальности.

2. Методика исследования

Ультрамикротомные срезы толщиной приблизительно 0.1 μm для просвечивающей электронной микроскопии готовились из слоя, лежащего непосредственно под поверхностью, обработанной лазером. Срезы в виде чешуек с линейным размером порядка 0.1 mm наносились на медную сетку. В работе использовался электронный микроскоп ЭМ–125 К.

Для идентификации фаз, образующихся при локальной кристаллизации после *in situ* химических реакций при лазерном плавлении приповерхностного слоя, использовались светлопольные и темнопольные изображения одних и тех же мест изучаемого объекта, которые получались в режиме дифракционного контраста на просвет. Диаметр апертурной диафрагмы составлял 30 μm. Регистрации темнопольных изображений предшествовало получение точечных электронограмм с участков образца со структурой, близкой к монокристаллической. В этом случае электронограммы представляли собой сечения плоскостей обратной решетки матричной фазы, что существенно облегчало интерпретацию изображений. Это достигалось последовательным перемещением образца в микроскопе. Конечным результатом такой процедуры должно было быть получение на экране микро-

скопа точечной электронограммы, максимально близкой к регулярной сетке отражений от матрицы. В этом случае рефлексы, не вписывающиеся в регулярную сетку от матрицы, следовало относить к отражениям от других фаз. При этом, естественно, учитывался тот факт, что на электронограмме могли появиться матричные рефлексы от зерен другой ориентации, не входящие в основную сетку отражений. Но их достаточно легко было отличить от отражений для нематричной фазы. В очень редких случаях отражения для неосновной фазы образовывали регулярную сетку. Для них межплоскостные расстояния определялись по постоянной прибора (λL), рассчитанной по отражениям (111) и (200) для матрицы (твердого раствора кремния в алюминии), которые с достаточной степенью точности можно было рассматривать как отражения от чистого алюминия.

Для получения общей картины фазового состава приповерхностного слоя, обработанного лазерным лучом, была зафиксирована рентгеновская дифрактограмма с поверхности на дифрактометре Siemens „D-500“ с позиционно-чувствительным счетчиком с $\text{CuK}\alpha$ излучением.

Анализ структуры исходного сплава производился с помощью электронно-зондового микроанализатора CAMEBAX.

3. Результаты и их обсуждение

Установлено, что сплав представляет собой многофазную систему, где в матрице на основе алюминия распределены включения разной формы, размера, состава.

а) Структура матрицы. На светлопольном изображении (рис. 1, *a*) присутствуют области темного контраста в виде вытянутых „жгутов“. Микродифракционные картины показывают, что в этих областях отсутствуют следы каких-либо фаз, кроме алюминия. Микродифракция близка к точечной и представляет собой сечение обратной решетки (310) (рис. 1, *a*, справа внизу). „Жгуты“ имеют тонкую структуру, которая напоминает муаровую картину с варьирующимися (от места к месту) расстояниями между полосами. Были изучены темнопольные изображения, полученные в отражениях (200), (113) и (133) матрицы (рис. 1, *a*, справа внизу). Эти изображения характеризуются жгутopodobной структурой, причем параметры „жгута“ (длина, кривизна) совпадают с таковыми на светлопольном изображении (ср. рис. 1, *a* и *b*). Это позволяет утверждать, что последние есть области алюминия, находящиеся в отражающем положении. Отдельных дислокаций или их скоплений не обнаружено, хотя их можно было ожидать при быстрой направленной кристаллизации расплава после лазерного проплавления поверхности. Кристаллизация имеет направленный характер, поскольку расплавленный слой находится на холодной подложке — пластинке исходного сплава Al–Si. Однако, образующиеся при кристаллизации микроблоки несколько разориентированы

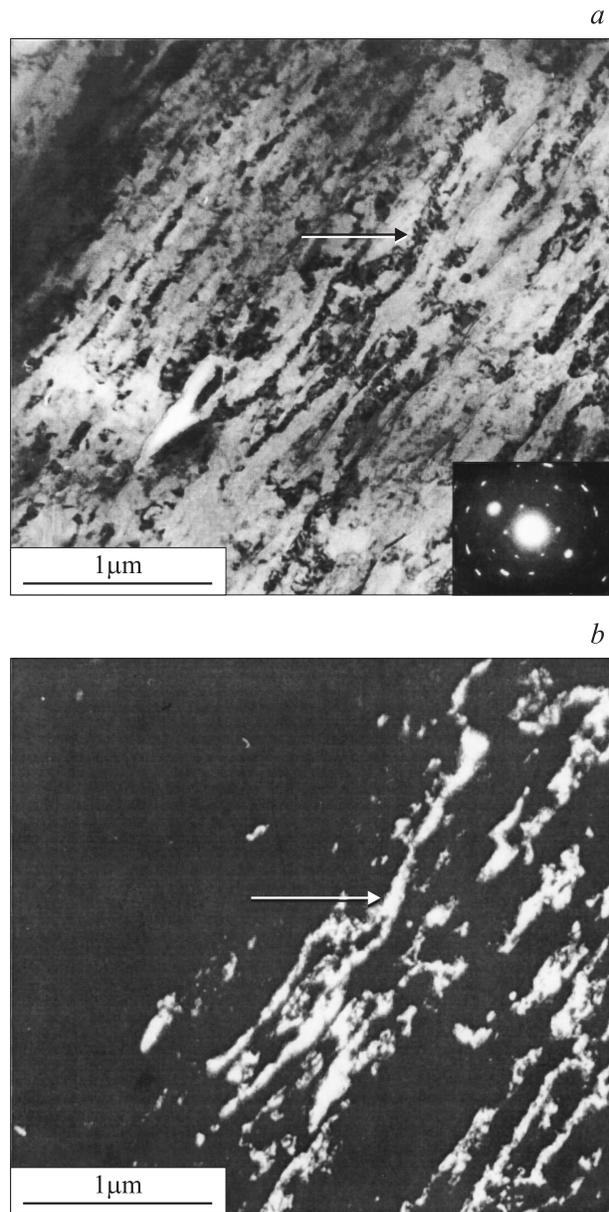


Рис. 1. *a* — светлопольное изображение матрицы. Стрелкой указан один из „жгутов“. *b* — темнопольное изображение того же участка матрицы и того же „жгута“, что и на части *a*.

друг относительно друга. При наложении таких блоков один на другой возможно появление на изображении муара.

Следует отметить, что микроэлектронограмма не имеет признаков сильно деформированной структуры. Хотя рефлексы и состоят из близко расположенных „точек“, отражения не искажены, они не вытянуты, т. е. не имеют следов астеризма. Вместе с тем на темнопольных изображениях, полученных в отражениях матрицы, хорошо видно, что жгутopodobные участки матрицы разбиты на отдельные фрагменты размером $< 0.1 \mu\text{m}$. Отсутствие на соответствующих микроэлектронограммах дебаевских колец от матрицы свидетельствует от том, что

фрагменты матрицы сохраняют близкую друг другу кристаллографическую ориентацию. Без дополнительных экспериментов трудно сказать, существенно ли влияет на микроструктуру способ приготовления образцов — получение срезов с помощью алмазного ножа. Этот вопрос может иметь отношение к природе жгутоподобной матрицы: деформация, привносимая алмазным ножом, приводит к разориентации фрагментов матрицы, что может вызвать появление муарового контраста. Кроме того, также возможно, что направленная кристаллизация расплава приводит к упомянутой структуре матрицы.

б) Структура включений. Для исследуемого слоя является характерным наличие неоднородностей (частиц) темного контраста на светлополюсном изображении на фоне жгутоподобной матрицы (рис. 2, *a*). Примечательно, что неоднородности имеют небольшой разброс по размерам ($0.3\text{--}1\ \mu\text{m}$). Распределены они достаточно равномерно. Некоторые из них близко примыкают друг к другу с едва видимым зазором. В других случаях они сливаются и представляют собой единое целое, но при этом можно различить, какое количество частиц коалесцирует. Поскольку образцы для исследования являются плоскопараллельными объектами, что обусловлено способом их приготовления, темный контраст неоднородностей можно объяснить только одним: в них входит элемент с большим атомным номером, приводящий к сильному поглощению электронов. Иными словами, эти области обогащены вольфрамом. При внимательном изучении контраста частиц можно заметить, что на их фоне видны более мелкие частицы ($10\text{--}30\ \text{nm}$); исходные частицы составлены их отдельных узких ламелей размером $50\text{--}100\ \text{nm}$. Направление ламелей совпадает с направлением жгутов матрицы. Возможно, при резком охлаждении после лазерной обработки происходит двойникование в карбидных частицах. Встречаются частицы, которые не имеют ламелярной структуры. На изображении таких частиц легче наблюдать мельчайшие частички размером $10\text{--}20\ \text{nm}$. Некоторые из них имеют контраст, подобный контрасту, обусловленному малыми дислокационными петлями [9].

Можно сделать предположение, что наблюдаемые частицы размером около $1\ \mu\text{m}$ есть частицы карбида вольфрама. Как видно из рис. 2, *a*, границы частиц карбида вольфрама в основном имеют овальную форму с закругленными краями, близкую к равноосной. Следует отметить, что размер самых крупных частиц темного контраста меньше размера исходных частиц карбида вольфрама (порядка $10\ \mu\text{m}$), из которых готовилась паста, наносившаяся на поверхность Al-Si сплава.

Полученные данные могут быть интерпретированы следующим образом. Уменьшение размеров исходных частиц WC может быть связано с их растрескиванием вследствие сильных термических напряжений, возникающих при лазерной обработке высокоэнергетическим излучением. Вследствие взаимодействия частиц карбида с окружающим их Al-Si расплавом происходит сглаживание неровностей на поверхности частиц, их форма

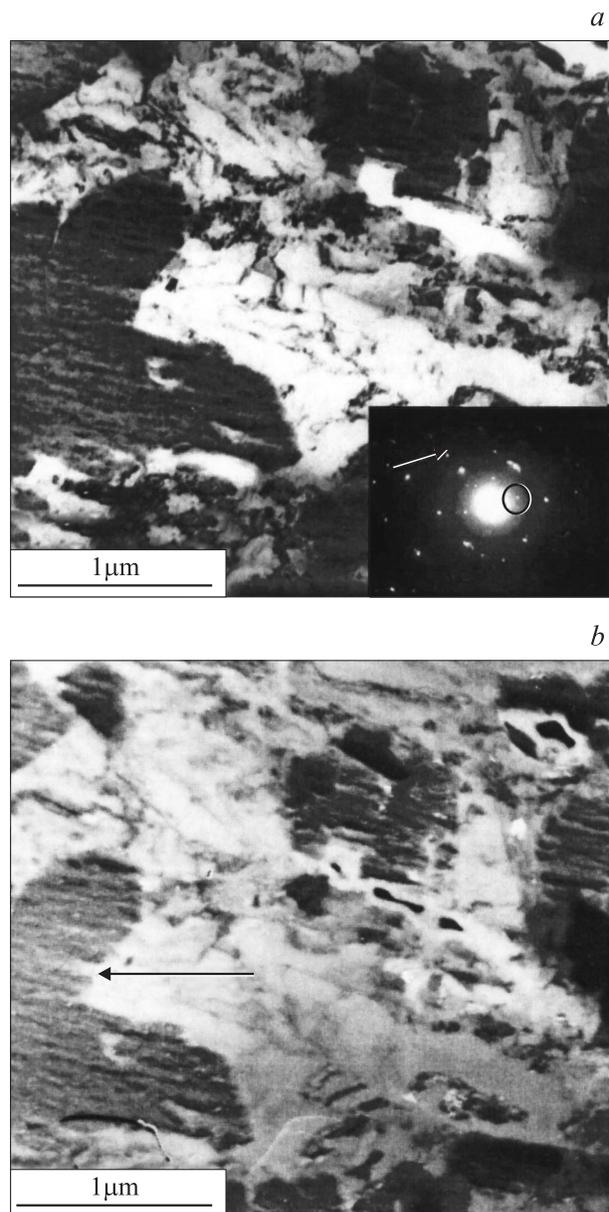


Рис. 2. *a* — светлополюсное изображение матрицы с включениями. Стрелкой указана карбидная частица. *b* — темнопольное изображение того же участка, что и на части *a*.

становиться округлой; частицы карбида могут как растворяться в расплаве, так и реагировать с ним, образуя химические соединения.

Для подтверждения этого были получены темнопольные изображения в отражениях, не относящихся к алюминию. Как показали наблюдения, хотя и удается выбрать участки исследуемого объекта, дающие почти точечные электронограммы, наличие поликристаллических областей сильно осложняет расшифровку микродифракционной картины. Тем не менее анализ микродифракционных картин от двухфазных областей на светлополюсном изображении свидетельствует о присутствии отражений от плоскостей с межплоскостными расстоя-

Таблица 1. Экспериментальные межплоскостные расстояния, измеренные по микроэлектроннограммам, в сопоставлении с табличными данными, Å

d_{exp}	Данные картотеки ASTM							
	$\text{W}(\text{SiAl})_2$	Al_4C_3	$\beta\text{-Al}_4\text{SiC}_4$	$\alpha\text{-Al}_4\text{SiC}_4$	$\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$	Al	W_2C	WC
5.025			5.01					
3.57				3.614				
3.49	3.47							
2.87		2.872		2.836				2.84
2.26	2.23	2.248		2.231	2.227		2.276	
2.06	2.04	2.082			2.08	2.024		
1.76		1.787					1.749	
1.36	1.35	1.340						

ниями, существенно отличающимися от максимальных значений, возможных для алюминия, кремния и карбида вольфрама.

На рис. 2, *b* представлено темнопольное изображение многофазной области образца (той же, что и на светлопольном изображении, рис. 2, *a*), полученное в ближних (по отношению к первичному пучку) рефлексах. На рис. 2, *a* справа внизу (на микродифракционной картине, полученной с области, представленной на рис. 2, *a*) окружностью обозначено положение апертурной диафрагмы. На темнопольном изображении (рис. 2, *b*) „высвечиваются“ только те области, отражения от которых попадают в апертуру. Эти отражения представляют собой как точечные рефлексы разной интенсивности, так и, возможно, части дебаевских колец. В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния для них в сопоставлении с табличными данными картотеки ASTM для возможных двойных и тройных соединений из элементов, входящих в состав сплава. В таблице подчеркнуты рефлексы, попадающие в апертуру. Видно, что темнопольное изображение получено в отражениях для тройных соединений из компонент, входящих в состав сплава. Характерно, что частицы этих соединений на темнопольном изображении (рис. 2, *b*) размером 20–30 nm располагаются на фоне крупных частиц, которые мы относим к исходным частицам карбида вольфрама, или по периферии карбидных частиц. На темнопольном изображении видны отдельные крупные частицы, которые, возможно, принадлежат фазе $\text{W}(\text{SiAl})_2$. Такие частицы должны давать и сильное отражение на электронограмме в сравнении с более мелкими частицами. На электронограмме сильное отражение с $d = 3.49 \text{ \AA}$ относится к фазе $\text{W}(\text{SiAl})_2$ (табл. 1).

Рис. 3 является примером, когда темнопольное изображение получено в близко расположенных друг к другу отражениях матрицы и новой фазы (через апертуру проходят оба отражения). Видно, что попадающие в отражение участки матрицы имеют уже упоминавшуюся жгутоподобную структуру. Вместе с тем в контрасте находятся и мелкие частицы в пределах исходных образований и по их периферии, которые дают отражения

с межплоскостным расстоянием $d = 2.22 \text{ \AA}$, измеренным на экспериментальной точечной электронограмме для рассматриваемого случая. Размеры этих частиц и характер их распределения в пределах карбидных образований тот же самый, что и для темнопольного изображения (рис. 2, *b*), полученного только в отражении новой фазы. Это позволяет предположить, что природа мелких частиц на рис. 3 та же самая, а именно $\text{W}(\text{SiAl})_2$. В самом деле, согласно табличным данным (табл. 1), это соединение дает отражения с межплоскостными расстояниями $d = 2.23$ и 2.20 \AA , которые близки к экспериментальному 2.26 \AA . Близкие отражения могли бы дать фазы $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ — 2.227 \AA , W — 2.23 \AA . Но поскольку, как уже отмечалось, размеры и характер распределения этих частичек подобны таковым на предыдущем темнопольном изображении (рис. 2, *b*), можно сделать достаточно обоснованный вывод, что на темнопольном снимке (рис. 3) выявляются также частицы $\text{W}(\text{SiAl})_2$.

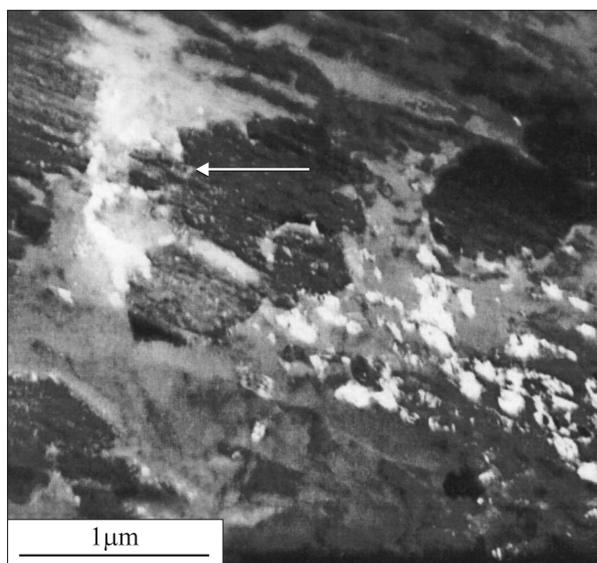
**Рис. 3.** Темнопольное изображение многофазной области. Стрелкой указана частица $\text{W}(\text{SiAl})_2$.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния фазы X и оксида WO₂, Å

Фаза X, данные ТЕМ	WO ₂ , картотека ASTM
4.85	4.795
3.46	3.452
2.83	2.831
1.99	2.154
	1.853
1.64	1.5987

Следует заметить, что все межплоскостные расстояния $d = 4.07, 3.47, 2.23$ и 2.04 Å, вычисленные по микроэлектроннограммам и относящиеся к тройному соединению — фазе W(SiAl)₂, присутствуют и на рентгеновской дифрактограмме. На микроэлектроннограммах имеются следы фаз Al₄C₃, W₂C, WC и других соединений, упоминавшихся ранее как продукты взаимодействия в системе Al–Si–WC.

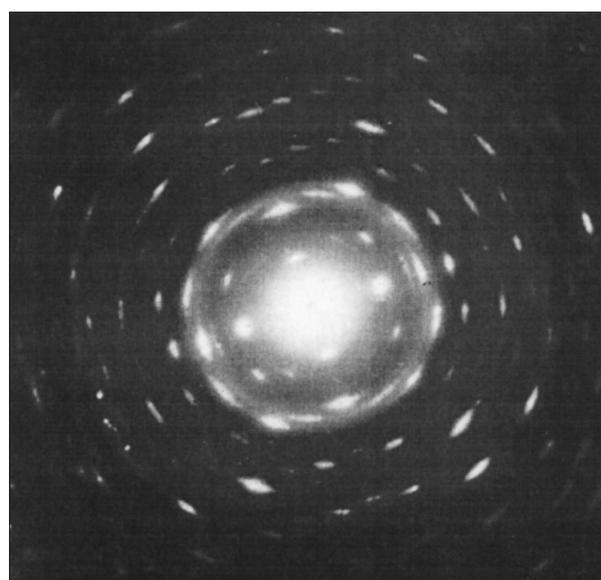
По мнению авторов работы [4], образование частиц карбида алюминия Al₄C₃ имело место в ходе лазерной обработки композита SiC/A356Al (композита на основе того же алюминиевого сплава, который применялся в нашей работе). В эксперименте [4] наблюдался рост частиц пластинчатой формы, которым и был приписан состав Al₄C₃. Мы не зафиксировали частиц с такой формой. Это расхождение можно объяснить следующим образом: в работе [4] образование карбида алюминия было установлено на основе одного слабого максимума на рентгенограмме, который был индцирован как отражение (100) от частиц Al₄C₃. Согласно данным ASTM, такое отражение у карбида алюминия отсутствует. Более того, отражения под углами, близкими к углу, указанному на рентгенограмме, не являются самыми сильными для Al₄C₃. Между тем на приведенных авторами электронных микрофотографиях пластинчатые частицы занимают значительный объем и должны давать отчетливые рефлексы. Таким образом, приведенные в [4] данные не дают основания утверждать, что частицы с формой пластин имеют состав карбида алюминия. В следующей статье [5] авторы утверждают, что наблюдаемые пластинчатые частицы — смесь частиц соединений Al₄C₃ и Al₄Si₂C₅. В качестве доказательства приводятся данные, полученные с помощью аналитического электронного микроскопа (две непроиндцированные микроэлектроннограммы, каждая из которых, как считают авторы, соответствует структуре частиц указанных выше составов), и данные локального энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDS). Однако в EDS спектрах линий углерода не обнаружено, что, по мнению авторов, обусловлено поглощением соответствующего излучения образцом. Используемый в работе детектор позволял выявлять легкие элементы. Значительную часть поверхности образца согласно фотографиям, полученным

авторами с помощью оптического микроскопа, занимают пластинчатые частицы, которые должны были дать достаточно сильный пик углерода.

В многофазной области сплава зафиксирована фаза X, определены принадлежащие ей пять межплоскостных расстояний (табл. 2), но идентифицировать ее нам не удалось. На микроэлектроннограммах и рентгеновской дифрактограмме имеется отражение с межплоскостным расстоянием $d = 4.85$ и 4.75 Å соответственно, которое не может быть отнесено к рассмотренным фазам. Близкое межплоскостное расстояние $d = 4.795$ Å имеется у соединения WO₂. Кроме того, были получены электроннограммы, которые представляли собой сечения плоскостей обратной решетки от монокристаллических частиц, природа которых явно отлична от рассмотренных фаз. В этом случае отражения укладывались в правильную сетку рефлексов, в основе которой лежали отражения с $d = 4.85$ и 2.84 Å. Хотя отражение $d = 2.84$ Å и может принадлежать WC, присутствие которого не должно быть удивительным, но WC не имеет отражения с $d = 4.85$ Å. Пример такой электроннограммы приведен на рис. 4.

Следует заметить, что при идентификации возможных фаз при сопоставлении межплоскостных табличных расстояний с экспериментально определенными по электроннограммам учитывались относительные величины интенсивностей отражений.

По данным электронно-зондового анализа исходный сплав состоит из зерен твердого раствора на основе алюминия размером $100–300$ μm и прослоек мелкодисперсной Al–Si эвтектики с размером частиц $2–5$ μm. Дифрактограммы исходного сплава до лазерного легирования дают сильные острые пики кристаллического алюминия и кремния.

**Рис. 4.** Микродифракционная картина фазы X.

После лазерной обработки вследствие больших скоростей охлаждения размер всех зерен в зоне оплавления становится менее $5\ \mu\text{m}$. На рентгеновской дифрактограмме на местах дифракционных пиков кремния наблюдаются размытые малоинтенсивные максимумы. Диффузные отражения частиц кремния могут быть связаны как с дефектностью кристаллической структуры, так и с малым размером частиц, выпавших из расплава при скоростном охлаждении. На микроэлектроннограммах, полученных с помощью селективной диафрагмы размером $1\ \mu\text{m}$, выявлены отчетливые кольца, обусловленные отражениями от мелких кристаллов кремния. Это позволяет сделать вывод, что исходные частицы кремния имеют неискаженную кристаллическую структуру, однако они значительно уменьшились в размере, что и объясняет характер рентгеновской дифрактограммы.

Полученные в настоящей работе данные по фазовому составу зоны легирования согласуются с результатами термодинамического анализа возможных реакций взаимодействия. Анализ показал, что в системе Al–Si–WC карбид вольфрама WC является нестойким и в равновесном состоянии должен отсутствовать (так же как и W_2C). Наличие частиц карбидов в зоне лазерного легирования связано с тем, что они не плавятся в процессе обработки, т.е. температура на поверхности образца не превышает 2785°C . За время лазерной обработки ($\sim 0.01\ \text{s}$) реакция взаимодействия карбидов с Al–Si расплавом успевает пройти только на поверхности частиц.

4. Выводы

1) Структура приповерхностного слоя Al–Si сплава после лазерного легирования карбидом вольфрама представляет собой многофазную систему. Основной объем составляет алюминиевая матрица, которая имеет жгутоподобную структуру.

2) Зафиксирован частичный распад исходного карбида WC под действием лазерного излучения с образованием W_2C .

3) Частицы карбидов размером порядка одного микрометра равномерно распределены в алюминиевой матрице и имеют округлую форму. За время лазерной обработки реакция взаимодействия карбидов с компонентами Al–Si расплава происходит только на поверхности частиц. При этом образуются тройные соединения $W(\text{SiAl})_2$, Al_4SiC_4 , $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$.

Авторы выражают благодарность профессору Narendra B. Dahotre, Center for Laser Applications, University of Tennessee Space Institute, USA за предоставленные образцы.

Список литературы

- [1] А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов. Методы поверхностной лазерной обработки. Высшая шк., М. (1987).
- [2] N.B. Dahotre, M.H. McCay, T.D. McCay, M.M. Kim. J. Mater. Sci. **27**, 6426 (1992).

- [3] S. Nayak, Laura Riester, Harry M. Meyer III, Narendra B. Dahotre. J. Mater. Res. **18**, 4, 833 (2003).
- [4] N.B. Dahotre, T.D. McCay, M.H. McCay. J. Appl. Phys. **65**, 12, 5072 (1989).
- [5] N.B. Dahotre, M.H. McCay, T.D. McCay. J. Mater. Res. **6**, 3, 514 (1991).
- [6] A. Baidullaeva, E.F. Venger, A.I. Vlasenko, A.V. Lomovtsev, P.E. Mozol'. Semiconductors **36**, 7, 747 (2002).
- [7] V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, I. Smurov, A.L. Smirnov. J. Appl. Phys. **93**, 5989 (2003).
- [8] D.E. Person, S. Jacobson, S. Hogmark. J. Laser Appl. **15**, 115 (2003).
- [9] Прямые методы исследования дефектов в кристаллах / Пер. с англ. под ред. А.М. Елистратова. Мир, М. (1965). 351 с.