Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 621.762.2

СТРОЕНИЕ АГРЕГАЦИИ, ПОЛУЧЕННОЙ СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА

Б.К. Барахтин¹, А.С. Жуков², М.В. Старицын², Н.А. Вершинина¹

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский морской технический университет»

190000, Россия, Санкт-Петербург, ул. Лоцманская, 3

BBarakhtin@mail.ru

²ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных
материалов «Прометей» имени И.В. Горынина

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.071

Аннотация: Приведены результаты исследования структуры образцов, изготовленных из порошка железа методом селективного лазерного сплавления (СЛС). Установлен размер объема, в котором пары металла конденсируются в форме зародышей кристаллических фаз. Нанофазы кристаллизации вносят вклад в прочность СЛС агрегации.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление, порошок металла, нанофаза.

1. Введение

Способы изготовления деталей сложной формы по спроектированным цифровым моделям путем сплавления концентрированными потоками энергии послойно наносимого порошкового сырья интенсивно разрабатываются и совершенствуются [1, 2]. Для нужд машиностроения создание изделий методами аддитивного технологического процесса с помощью селективного лазерного сплавления (СЛС) металлических порошков вызывает большой практический и научный интерес [3, 4].

В систематических отечественных и зарубежных исследованиях свойств получаемых металлических объектов установлено, что внутреннее строение СЛС-изделий содержит признаки структурной и химической неоднородности. Например [5], в СЛС образцах легированной нержавеющей стали зафиксированы локальные концентрации некоторых легирующих элементов, отличающиеся от средних (марочных) значений до десяти раз! Предполагается, что обнаруженный феномен обусловлен сочетанием разномасштабных механизмов реакционной и объемной диффузии в форме конвекционных течений в жидкоподобных микрообъемах контактирующих частиц порошка.

Целью представленной работы является получение новых данных о морфологии структуры и возможных механизмах ее образования в СЛС агрегациях из порошкового сырья.

2. Методика экспериментов

В качестве исходного сырья использован порошок технического

железа, предоставленный ООО «Северсталь». По данным рентгенофлуоресцентного анализа, выполненного с использованием анализатора Niton XL3t, в частицах порошка зафиксировано содержание легких химических элементов: 0,0184 % углерода, 0,001 % азота, 0,0062 % серы и 0,22 % кислорода. Их наличие объясняется большим количеством пор (см. рис. 1). Результаты рентгеноспектрального анализа, полученные с помощью электронного растрового микроскопа Tescan, указали на присутствие кремния ($0,07 \pm 0,04\%$) и марганца ($0,08 \pm 0,06\%$) в концентрациях, типичных для технического железа.

Рис. 1. Общий вид порошковой пробы (а), гистограмма распределения частиц по размерам (б), морфология частиц с указанием мест регистрации рентгеновских спектров («1-5») (в).

Формирование СЛС агрегаций в форме цилиндров $\varnothing 12,6$ мм и высотой 10 мм осуществлялось путем расплавления порошка в слоях толщиной 40 мкм, которые последовательно наносились на технологическую платформу в вакуумированной камере установки EOSint M270 по заданной программе. Сплавление частиц производилось лазером мощностью 195 Вт с вариацией скорости перемещения лазерного пятна от 600 до 800 м/с. Каждый слой порошка луч лазера сканировал по прямолинейным траекториям. В результате агрегация наращивалась послойно сплавлением прямолинейных дорожек.

На шлифах, подготовленных на продольных и поперечных сечениях изготовленных цилиндрических агрегаций, структура металла выявлена химическим травлением в 4 % спиртовом растворе азотной кислоты.

Строение полученных агрегаций исследовалось методами металлографии [6] с применением светового (Axiovert) и электронного растрового (Tescan) микроскопов.

3. Результаты исследований

После сплавления наилучшая сплошность и наибольшая плотность ($7,38 \text{ г/см}^3$) образцов были достигнуты при наименьшей скорости лазера (см. рис. 2), что не противоречило выводам работы [7] о влиянии энерговложения на структуру и свойства металла, полученного методом СЛС.

Рис. 2. После сплавления железного порошка лазером мощностью 195 Вт со скоростью 600 м/с оксиды серого цвета вблизи пор (а) и окисный слой вокруг сферической СЛС частицы (б), видимые на нетравленных шлифах.

Наличие оксидов в виде самостоятельных выделений или плен вокруг пор и частиц железа свидетельствовало об окислении металла реагентами, сохранившимися в порах исходного сырья и в объеме реакционной камеры.

Травление шлифов подтвердило анизотропию в структуре, способную оказать влияние на механические свойства агрегаций [8]. Например (см. рис. 3), выявлены серповидные участки шириной до 30 мкм, заполненные зернами разной морфологии и размеров. В пределах одних участков зафиксированы равноосные зерна величиной до 1 мкм, в других – неравноосные одинаково ориентированные кристаллиты с отношением осей 1:10, образованные механизмом эпитаксии по направлению градиента температурного поля. Также обнаружены участки с крупными (до 30 мкм) зернами рекристаллизованного состояния, вблизи которых и наблюдались участки серповидного вида.

Наличие серповидных участков с зернами разных размеров и морфологии указывало на неоднородные температурные условия кристаллизации и формирования внутризеренного строения металла.

Опираясь на известные данные о кристаллизации расплавленного металла [9], можно полагать, что крупные равноосные зерна

образовывались в условиях наибольшего тепловложения, а объекты с несовершенным строением зарождались в неоднородных (градиентных) тепловых полях.

Рис. 3. Частицы правильной геометрической формы в структуре СЛС порошка железа (а), схема [9] взаимосвязи относительной температуры в слоях сплавления с морфологией объектов кристаллизации (б), разнорзернистость в СЛС агрегациях (в, г), окисная оболочка (показана прерывистой стрелкой) вокруг зоны кристаллизации (д), следы остановок фронтов кристаллизации (е), показанные чередующимися стрелками. T_l – температура слоя, T_m – температура плавления металла.

Аналогичные структуры с частицами правильной геометрической формы и разного внутреннего строения наблюдались в [10] на шлифах СЛС образцов из порошков легированных сталей 03X16H15M3 и H18K9M5.

При металлографическом исследовании серповидных участков шириной ~ 20 мкм и протяженностью до 150 мкм обнаружены узкие зоны повышенного химического растрова, которые косвенно указывали на наличие латентной энергии, и истолкованы как следы остановок фронтов кристаллизации. Данный факт свидетельствовал о чередовании актов нагрева, сплавления и охлаждения при лазерном сканировании слоев порошка и подтвержден установленной отрицательной корреляцией между скоростью движения лазера и размерами серповидных участков.

В использованном порошковом сырье максимальный размер частиц определен в 100 мкм. С учетом результатов об особенностях строения зерен можно полагать, что в слоях порошка лазерный прогрев, достаточный для расплавления и последующих актов кристаллизации и фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, достигал глубин ~ 120 мкм. При использованных скоростях V движения лазера полный расплав даже крупных частиц диаметром D возможен в течение $t = D/V \sim 2 \cdot 10^{-7}$ с. Полученная оценка сопоставима с данными о временах образования структур при обработке поверхностей и сварке с помощью лазера [11]. В упомянутой работе говорится о следующем: «... все особенности структуры, встречающиеся после лазерной обработки стали, могут быть поняты и объяснены с учетом необычно высокой скорости нагрева и охлаждения, что составляет главную специфику применения лазерного нагрева ...».

Полученные данные свидетельствуют о быстрых кинетических процессах, происходивших в нестационарных тепловых потоках не только в зонах расплавления, но и в объемах конденсации и кристаллизации. Необходимо подчеркнуть, что проблема структурных изменений за времена $10^{-5} - 10^{-7}$ с актуальна и не разрешена до сих пор.

В систематических работах по выращиванию монокристаллов из расплавов металлов, которые выполнялись под руководством А.В. Степанова [12, 13], теоретическими расчетами и экспериментально была доказана причинно-следственная связь температурных условий вблизи кристаллизатора и конвекции тепловых потоков в растущих кристаллах с последующим вихревым распределением компонент тензора упругих напряжений в объеме кристаллизующегося металла. В [14] установлено, что градиентное тепловое поле способно вызвать генерацию дислокаций, ответственных за локальную микропластическую деформацию и структурные напряжения. Следы массового локализованного мезо- и микропластического течения в форме

протяженных и искривленных каналов свидетельствуют о наличии ротационной составляющей деформации. Каналы, заполненные неравноосными деформированными зернами, зафиксированы в структуре СЛС образцов не только железа (см. рис. 4), а также для легированных сталей разного химического состава [10, 15].

Для генерации и движения деформационных дефектов необходимо выполнение ряда условий [10]:

- наличие зон растягивающих напряжений, создающих увеличенный молярный объем для локальной структурной трансформации;
- действие в этих зонах моментных напряжений, создающих локальную кривизну с неравновесным состоянием;
- возникновение в зоне кривизны новых разрешенных состояний с близким порядком смещений и собственными полосами энергетических состояний в электронно-энергетическом спектре.

Рис. 4. В образцах СЛС железа протяженные и искривленные каналы мезо- и микропластического течения, заполненные неравноосными деформированными зернами.

Поскольку диффузионные процессы способны к переносу материальной среды на расстояния всего нескольких нанометров, можно утверждать, что зафиксированные следы массового мезо- и микропластического течения обусловлены действием неоднородных термопластических полей.

Представляется целесообразным указать на еще одну особенность в структуре СЛС металла, связанную с оценками формы и размеров консолидированных частиц.

Правильная геометрическая (шарообразная) форма отдельных частиц свидетельствует о том, что после конденсации паров металла в жидкое состояние начало кристаллизации осуществлялось без контакта с платформой установки EOSint M270 или другими частицами металла, т.е. в

свободном состоянии. Несмотря на скоротечность процесса лазерного сплавления, описанный сценарий вполне вероятен, на что указывает разлет и оседание частиц на обрабатываемые слои порошка (см. рис. 5). Сформулированное описание процессов конденсации и кристаллизации нашло подтверждение при электронно-микроскопическом анализе СЛС образцов железа и не противоречит моделям фазовых превращений в сталях, рассмотренных в обзоре [16].

Рис. 5. Разлет кристаллизующегося конденсата в камере лазерного сплавления (а), схема фронтальной организации субзерен (б), SE изображения субзеренного строения СЛС частиц железа (в, г, д) с указанием следов фронтов кристаллизации в субзерне (д).

Из «свободно» конденсированных и затвердевших частиц те, которые попадают на участки, еще не обработанные лазером, могут расплавиться и слиться с расплавом. Мелкие частицы (<1 мкм), осевшие после прохождения лазера на участки в пределах градиентных тепловых потоков, «встраиваются» в зерна и субзерна близкой кристаллографической ориентации и становятся дополнительным фактором упрочнения СЛС агрегации. Крупные частицы (>1 мкм)

сохраняют правильную геометрическую форму в оболочке окисла. Итоговую фронтальную организацию субзерен рассматриваем как некое метаструктурное состояние, возникающее в результате быстрого самоорганизующегося кооперативного упорядочения.

Анализом электронно-микроскопических изображений установлен наименьший размер частиц, закристаллизовавшихся в каплях конденсата. Он определен в $0,15 \pm 0,05$ мкм. Аналогичные по размерам выделения правильной геометрической формы наблюдались методами РЭМ и ПЭМ в стали 316L [17] и детально изучены в работах В.С. Постникова (см., например, [18]).

В физической термофлуктуационной теории прочности принято [19], что акты сублимации с образованием зародышевых микротрещин размером $0,15 \pm 0,05$ мкм обусловлены необратимыми разрывами межатомных связей. В случае конденсации паров и перехода жидкого состояния в твердое следует предположить обратный процесс – десублимацию с фазовым переходом первого рода, где полная симметрия жидкой среды превращается в периодическую симметрию твердого тела. Тогда на основании полученных данных образовавшиеся частицы размерами $0,15 \pm 0,05$ мкм можно интерпретировать как зародышевые нанообъекты затвердевания, характеризующиеся периодичностью плотности и способные к росту при $dE_r(r=r_0)/dr \leq 0$. Здесь E_r – энергия активации образования зародыша радиусом r , r_0 – критический размер зародыша. Видится естественным, что процесс десублимации подвержен влиянию концентрационных флуктуаций.

В пределах критического объема ($4\pi r_0^3/3$) вследствие интенсивного перемешивания атомов зародышевые нанообъекты могут стать прообразом любых кристаллических структур. Следовательно, главенствующая роль должна принадлежать кинетическим процессам. Для железа с межатомным расстоянием $\sim 0,3$ нм в образовании зародышевых нанообъектов в свободном состоянии может принять участие до 10^7 атомов. Количество взаимодействующих атомов – необходимое топологическое условие начала кристаллизации, которая сопровождается ближним и дальним упорядочением, формированием кристаллографической текстуры, потерей когерентности, обособлением и укрупнением, а также другими процессами, свойственными консолидированному состоянию. Наночастицы, не совместимые между собой по меркам кристаллографии, станут зародышами фаз и субзерен с учетом эффектов когерентности на локальных участках эпитаксиального роста. Разумеется, предложенная трактовка процессов, участвующих в формировании СЛС структуры металла, требует более глубоких исследований.

4. Выводы:

1. В создании изделий из порошкового сырья методом СЛС нано- и микроструктурный уровни являются базовыми.

2. Сложная морфология образующейся структуры указывает на сочетание разномасштабных механизмов структурных изменений.

3. В процессе формирования СЛС агрегации в конденсате паров металла вероятно образование зародышей кристаллизации. Установлен размер реакционного объема в $0,15 \pm 0,05$ мкм, в пределах которого в статистическом ансамбле из 10^7 атомов могут образовываться зародыши любых кристаллических структур с любым химическим составом.

4. За прочностные свойства получаемого материала ответственны не только локальные концентрационные неоднородности, но и нанофазы в форме структурных построений из кластерных блоков, объединяющихся на когерентных и других границах раздела.

5. В нестационарных температурных условиях структурообразования возрастает роль кинетических процессов. Предметом дальнейших изысканий видится разрешение проблемы в определении соотношения между реакционной кинетикой и кинетикой массопереноса.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт – ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004.

Библиографический список:

1. **Гибсон, Я.** Технологии аддитивного производства. Трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство / Я. Гибсон, Д. Розен, Б. Стакер. – М.: Техносфера, 2016. – 656 с.
2. **Шишковский, И.В.** Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий / И.В. Шишковский. – М.: Физматлит, 2009. – 424 с.
3. **Григорьянц, А.Г.** Селективное лазерное плавление металлических порошков, выращивание тонкостенных и сетчатых структур / А.Г. Григорьянц, Д.С. Колчанов, И.Е. Малов, Р.С. Третьяков // Технология машиностроения. – 2015. – № 10. – С. 6-11.
4. **Пилипчук, А.В.** Перспективы развития аддитивных технологий в ОАО «Вилс» / А.В. Пилипчук, И.С. Полькин // Технология легких сплавов. – 2017. – № 2. – С. 7-10.
5. **Барахтин, Б.К.** Применение аддитивных технологий создания конструкционных материалов на базе Наноцентра ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» / Б.К. Барахтин, А.В. Вознюк, А.С. Жуков, П.А. Кузнецов / LVIII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», Пермь, 16-19 мая 2017 года: материалы конференции. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2017. – С. 87.
6. **Барахтин, Б.К.** Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Физико-аналитические методы исследования металлов и сплавов. Неметаллические включения / Б.К. Барахтин,

- А.М. Немец; справочник под ред. Б.К. Барахтина. – СПб.: Изд-во НПО «Профессионал», 2006. – 490 с.
7. **Барахтин, Б.К.** Оптимизация технологических параметров и определение режимов селективного лазерного сплавления порошка на основе стали 316L / Б.К. Барахтин, В.В. Бобырь, А.В. Вознюк и др. // Вопросы материаловедения. – 2017. – Т. 90. – № 2. – С. 146-152.
8. **Кузнецов, П.А.** Структура и механические свойства аустенитной стали 316L, полученной методом селективного лазерного сплавления / П.А. Кузнецов, А.А. Зисман, С.Н. Петров, И.С. Гончаров // Деформация и разрушение материалов. – 2016. – № 4. – С. 9-13.
9. **Кархин, В.А.** Тепловые процессы при сварке / В.А. Кархин. – СПб.: Изд-во Политехнического Ун-та, 2013. – 646 с.
10. **Zhukov, A.** Effect of alloying on the 316L and 321 steels samples obtained by selective laser melting / A. Zhukov, A. Deev, P. Kuznetsov // Physics Procedia. – 2017. – V. 89. – P. 172-178.
11. **Садовский, В.Д.** Лазерный нагрев и структура стали: Атлас микроструктур / В.Д. Садовский, В.М. Счастливцев, Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева. – Свердловск: УрО АН СССР, 1989. – 100 с.
12. **Антонов, П.И.** Термонапряжения в монокристаллах германия круглого сечения, выращиваемых по способу Степанова / П.И. Антонов, К.В. Галактионов, В.М. Крымов и др. // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1976. – Т. 40. – № 7. – С. 1414-1417.
13. **Антонов, П.И.** Расчет термоупругих напряжений при выращивании лент германия способом Степанова / П.И. Антонов, К.В. Галактионов, В.М. Крымов и др. // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1976. – Т. 40. – № 7. – С. 1419-1425.
14. **Антонов, П.И.** Формирование дислокационной структуры под действием термоупругих напряжений при выращивании профилированных монокристаллов способом Степанова / П.И. Антонов, В.С. Юфев / Проблемы прочности и пластичности твердых тел: сборник статей к 100-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н. Давиденкова / отв. ред. С.Н. Журков. – Ленинград: Наука, 1979. – С. 236-244.
15. **Барахтин, Б.К.** Структурно-механическое состояние аддитивного материала в условиях горячей пластической деформации / Б.К. Барахтин, А.В. Вознюк, А.А. Деев, А.С. Жуков // Деформация и разрушение материалов. – 2017. – № 2. – С. 1-13.
16. **Исупова, И.Л.** Обзор математических моделей для описания фазовых превращений в сталях / И.Л. Исупова, П.В. Трусов / Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2013. – № 3. – С. 6-16.
17. **Saeidi, K.** Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting / K. Saeidi, X. Gao, Y. Zhong, Z.J. Shen // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – V. 625. – P. 221-229.
18. **Постников, В.С.** Математическое моделирование процесса оплавления металла лучом лазера / В.С. Постников, Г.Н. Вотинов // Вестник Пермского государственного технического университета. Механика и технология материалов и конструкций, – 1999. – № 2. – С. 23-30.
19. **Панин, В.Е.** Масштабная инвариантность кривизны кристаллической решетки на поверхностях трения металлических материалов как основа механизма их изнашивания / В.Е. Панин, В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич, С.В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2017. – Т. 20. – № 1. – С. 72-81.