



Проф. Дж. Каптаи и О. Вереzub



## ЗНАКОМЬТЕСЬ: ЧЛЕН РЕДКОЛЛЕЦИИ ЖФМ



Др. Джордж Каптаи родился в Венгрии и до 18 лет воспитывался в г. Алмаш-фюзито. В 1984 г. окончил Ленинградский Политехнический Институт имени Каплина (ЛПИ) с отличием по специальности «металлургия цветных металлов». Поработав полгода в Будапештском НИИ алюминиевой промышленности (Венгрия), вернулся в ЛПИ и в 1988 году получил степень кандидата технических наук. С 1988 работает в Мишкольцком Университете (Венгрия). В 1999 г. получил звание профессора. Несколько месяцев работал по приглашению профессором в США (1991), Японии (2002, 2003), Австралии (2007). С 1996 по 2004 гг. был зав. кафедрой физической химии, с 1998 по 2006 гг. был деканом ф-та металлургии (позже материаловедения), в настоящее время руководит кафедрой нанотехнологий. В 2005 г. получил доктора технических наук. В 2006 г. основал НИИ по Нанотехнологии в г. Мишкольце, в котором занимает должность директора по науке. Научные интересы включают термодинамику, межфазные явления, электрохимию и транспортные свойства высокотемпературных систем, включая жидкие металлы, расплавленные соли, а также функциональные материалы, которые создаются на их основе.

трохимию и транспортные свойства высокотемпературных систем, включая жидкие металлы, расплавленные соли, а также функциональные материалы, которые создаются на их основе.

УДК 621.373.826.004.14

Статья № 092.08

## Модификация поверхностного слоя материалов методом лазерного легирования

### Ч. I. Подходы и проблемы

О. Н. Вереzub<sup>1</sup>, Д. Каптаи<sup>1,2</sup>, Г. Буза<sup>3</sup>, Н. В. Вереzub<sup>4</sup><sup>1</sup> Мишкольцкий университет, Венгрия;<sup>2</sup> BAY-NANO, Венгрия;<sup>3</sup> BAYATI, Венгрия;<sup>4</sup> НТУ «Харьковский политехнический институт», Украина

*Статья посвящена проблеме улучшения поверхностных свойств углеродистых и низколегированных инструментальных материалов путем лазерной твердотельной имплантации. В двух частях представленной статьи проанализированы существующие методы нанесения покрытий, включая наиболее прогрессивную в настоящее время технологию — поверхностную модификацию материала с помощью лазерного излучения. На основании литературных данных, термодинамических расчетов и экспериментальных исследований научно обоснована технология лазерного легирования инструментальных материалов, которая дает возможность получить новый композиционный инструментальный сплав с улучшенными физико-механическими свойствами материала. Работоспособность нового композиционного материала в 3 раза превышает работоспособность исходной матрицы материала.*

#### Введение

Поверхностный слой почти любого материала, используемого в настоящее время в конструкциях разнообразных изделий, отличается от основного материала. Как правило, этот слой должен благотворно влиять на эксплуатационные характеристики изделия. Комбинация «поверхность—объем» может рассматриваться как композит, одним из

элементов которого является поверхностный слой, включающий в себя не только естественно образующиеся оксидные пленки, которые защищают некоторые материалы (например алюминий, титан, нержавеющей сталь), покрытия на поверхности, но и микродобавки легирующих элементов, вводимые для получения необходимых заданных свойств.

Основная цель модификации поверхностного слоя — улучшение в широком диапазоне механических, химических, магнитных, электронных и других свойств деталей, что позволяет обеспечивать высокие эксплуатационные характеристики изделий.

С учетом физико-химических явлений, протекающих при этом в поверхностном слое материала, методы модификации можно классифицировать следующим образом: а) методы нанесения покрытий на поверхность (электрохимия, плакирование, химическое осаждение покрытия, физическое осаждение покрытия, лазерное осаждение и т. п.); б) модификация поверхностного слоя. Модификация поверхностного слоя подразделяется на физическую (ударное упрочнение, лазерные технологии и т. п.) и химическую (ионная имплантация, твердотельная диффузия, лазерные технологии и т. п.). Лидирующее положение в настоящее время занимают технологии нанесения покрытия на поверхность, в первую очередь, с помощью пиролиза (водородного восстановления) газообразных химических соединений из паровой фазы (CVD) и физического осаждения из паровой фазы в вакууме (PVD).

Главной проблемой создания покрытия на поверхности изделия являются адгезионные процессы между исходной матрицей и слоем покрытия. Успешное решение проблемы адгезии в процессе создания модифицированного слоя возможно путем применения лазерных технологий. Кроме того, использование лазерных технологий позволяет получить легированный модифицированный слой на низколегированных матрицах исходного материала.

#### Способы модификации поверхностного слоя при помощи лазерных технологий

Лазерное излучение, обладая уникальными свойствами, позволяет сконцентрировать на поверхности материала энергию различной плотности. Эту энергию можно передавать бесконтактно, быстро и дозированно. Локальность тепловых процессов, происходящих в поверхностном слое при таких условиях облучения, обеспечивает высокие, не достижимые при обычной термической обработке скорости нагрева и охлаждения [1, 2].

Изменяя интенсивность лазерного излучения, можно реализовать необходимые процессы в поверхностном слое материала: нагрев до температур, не превышающих температуру плавления, но достаточных для структурно-фазовых преобразований; нагрев до температур, превышающих температуру плавления, но ниже температуры испарения; интенсивное испарение поверхности и др. [1, 2, 3, 4].

Лазерные технологии в зависимости от вида используемого лазерного излучения, а также от механизма взаимодействия излучения с материалом можно разделить на несколько групп. На рис. 1 представлена разработанная нами классификация лазерных технологий, предназначенных для модификации исходного поверхностного слоя матрицы материала. Приведенная классификация расширяет классификацию лазерных технологий, ранее опубликованную в работах В. С. Коваленко [5, 6].

При сравнении изучаемых технологий (см. рис. 1) необходимо адекватно оперировать существующей терминологией (русской и английской), поэтому названия процессов приведены на двух языках.

Предложенная классификация представлена в виде структурной схемы. На схеме буквами обозначены:

А — исходный материал;

Б — лазерный технологический процесс;

В — модифицированный слой исходного материала после лазерной обработки.

Согласно классификации, возможно использование двух вариантов исходного материала:

А1 — материал находится в исходном состоянии;

А2 — на поверхность исходного материала нанесен слой нового материала.

При лазерной обработке происходят следующие технологические рабочие процессы:

Б1 — лазерное излучение без добавления порошка;

Б2 — лазерное излучение с добавлением порошка, который плавится лучом лазера до его контакта с исходным материалом;

Б3 — лазерное излучение с добавлением порошка, который не плавится лучом лазера.

Модифицированный поверхностный слой материала имеет следующие характеристики:

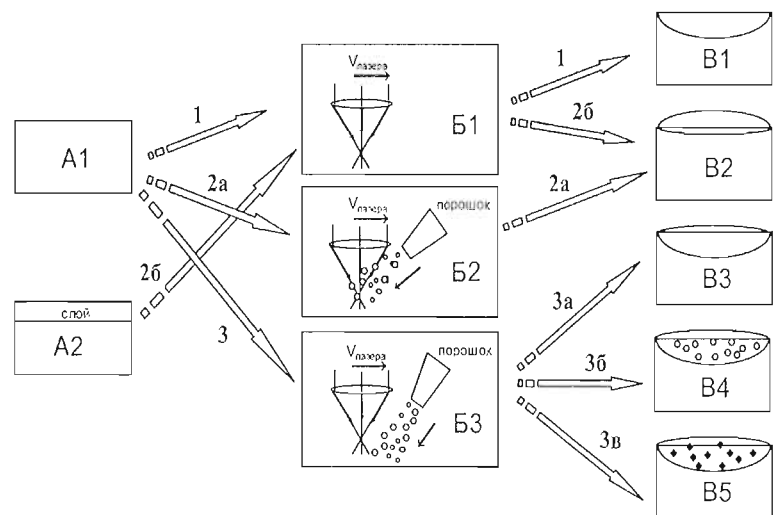


Рис. 1. Классификация методов модификации материала с помощью лазерного излучения

В1 — исходный материал с измененной структурой;

В2 — слой нового материала на поверхности исходного с минимальной глубиной оплавления;

В3 — твердый раствор из исходного и нового материалов;

В4 — композиционный слой с нерастворенными внедренными частицами;

В5 — композиционный слой с частицами, отличающимися от внедренных частиц.

Нумерация стрелок формирует образ лазерного технологического процесса. Рассматриваемому технологическому процессу должна соответствовать одинаковая пара стрелок в левой и правой части рассматриваемой схемы, например: 1—1, 2а—2а, 3б—3б. Каждой из трех групп присваивается, соответственно, свой номер.

Разделим возможные технологические процессы на 3 группы.

**1 группа: А1 → В1 → В1.** Этой группе соответствует четыре рабочих процесса. Технологии приведены в порядке интенсивности воздействия лазерного излучения.

**1а) Лазерный отжиг (Laser annealing)** — процесс лазерной обработки сравнительно тонких листовых материалов, основанный на использовании излучения с относительно низкой плотностью мощности ( $10^2$ — $10^3$  Вт/см<sup>2</sup>), обеспечивающий скорость нагрева и охлаждения не выше критических значений. В результате облучения в поверхностном слое образуется характерная структура отпуска или отжига.

**1б) Лазерное термическое поверхностное упрочнение (Laser thermal surface hardening)** — процесс, при котором тонкий поверхностный слой материала нагревается до температур выше температуры структурно-фазовых преобразований, после чего охлаждается с высокой скоростью за счет быстрого отвода тепла в основную массу материала. Глубина упрочненного слоя в зависимости от режимов может достигать 0,05—3 мм.

**1в) Лазерное термическое упрочнение с оплавлением поверхности (Laser melt thermal hardening)** — этот метод отличается от упрочнения без фазового перехода большими размерами зоны лазерного воздействия, более выраженной неоднородностью структуры поверхностного слоя. Материал состоит из верхней переплавленной зоны, ниже которой, как правило, располагается зона с новой структурой.

**1г) Аморфизация поверхности (Surface amorphization)** — процесс, при котором с помощью лазерного облучения в режиме интенсивного оплавления в поверхностном слое обрабатываемого материала создается максимально возможный градиент температур. При таких условиях скорости охлаждения материала в тонком поверхностном слое бывает достаточно для «замораживания» разупорядо-

ченной при расплавлении структуры, то есть перевода материала в аморфное состояние.

**2 группа. Плакирование (Laser cladding).** Приведены две разновидности технологии получения модифицированного материала на поверхности исходной матрицы, в результате чего образуется материал **В2** с новым композиционным слоем. Исходный материал оплавляется в минимальном объеме.

**2а) А1 → В2 → В2 (направление стрелки 2а—2а).** Лазерная наплавка (Laser fusing). Особенностью данного метода является то, что на предварительно подготовленную обрабатываемую поверхность одновременно с лазерным излучением подается в виде порошка наплавляемый материал. Под действием лазерного излучения происходит расплавление порошка и частичное оплавление материала основы, что обеспечивает хорошую адгезионную прочность слоя нового материала.

**2б) А2 → В1 → В2 (направление стрелки 2б—2б).** Шоковое упрочнение (Shock hardening) — реализуется при обработке материалов импульсным излучением наносекундного диапазона с высокой плотностью мощности,  $10^9$ — $10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>. На облучаемую поверхность предварительно наносится тонкий слой легкоплавкого материала. При воздействии лазерного излучения на этот материал происходит его взрывообразное испарение. Образующаяся при этом газодинамическая струя воздействует на основной материал и генерирует в его поверхностном слое мощную ударную волну, которая, распространяясь вглубь, вызывает пластическую деформацию материала (наклеп). При этом также происходит нагрев поверхностного слоя и соответствующие ему структурно-фазовые превращения. Данная технология (**А2 → В1 → В2**) при меньшей мощности лазера обеспечивает технологию лазерной наплавки (**А1 → В2 → В2**).

**3 группа. Лазерное легирование (Laser alloying)** — заключается в расплавлении с помощью лазерного излучения поверхностного слоя обрабатываемого материала и введении в образовавшийся расплав порошка. Порошок в результате турбулентных потоков, возникающих при воздействии гидродинамических сил и наличия температурных градиентов, механически перемешиваются с материалом основы. Лазерное легирование подразделяется на три технологии:

**3а) А1 → В3 → В3 (направление стрелки 3—3а).** Лазерное легирование с образованием сплавов в поверхностном слое исходного материала. Технологическая особенность этого процесса состоит в том, что внедряемые в расплавленную лазером матрицу частицы растворяются в ней, образуя сплав в поверхностном слое исходного материала.

**3б) А1 → В3 → В4 (направление стрелки 3—3б).** Лазерное легирование с образованием композиционно-

го материала в поверхностном слое. В работе этот метод назван лазерным поверхностным легированием (ЛПЛ). Процесс представляет собой внедрение легирующих частиц в расплавленную лазером матрицу без их последующего растворения в жидком расплаве.

Технологии 3а и 3б соответствуют физико-химической модификации поверхности, но существует большая вероятность протекания химических процессов.

3в) А1 → Б3 → В5 (направление стрелки 3—3в). Лазерное легирование с выделением новой фазы. Этот метод назван нами лазерной твердотельной имплантацией (ЛТИ). Технология лазерной твердотельной имплантации позволяет твердым легирующим частицам, находящимся в газовом потоке, проникать в расплавленную лазером матрицу материала с последующими полным растворением частиц и выделением новой фазы. Эта технология обеспечивает химическую модификацию поверхности.

Развитие двух последних технологий (3б, 3в) является малоизученным перспективным направлением по обеспечению модификации поверхностного слоя изделия.

#### Особенности лазерного поверхностного легирования

Как было показано выше, достаточно большое количество современных технологий сталкивается с проблемой адгезии композиционного слоя с исходной металлической матрицей. Одним из путей решения этой задачи является технология лазерного поверхностного легирования (ЛПЛ) и лазерной твердотельной имплантации (ЛТИ), позволяющие обеспечить химические модификации поверхностного слоя.

На рис. 2 показано схематическое изображение процесса ЛПЛ и ЛТИ.

Нами представлены обобщенные литературные сведения об исследованиях в области технологии ЛПЛ (табл. 1).

Как видно, основное внимание авторов статей сосредоточено на изучении процесса внедрения и упрочнения матриц различными карбидами, такими как карбиды вольфрама [10—14, 20, 31], титана [10—14, 20], а также карбидом кремния [19—22, 27—29]. Гораздо реже рассматривались технологии внедрения нитридов VN [15] и боридов Ni<sub>2</sub>B [25] в поверхность матриц. В качестве матриц чаще всего используются коррозионно-стойкие стали, а также различные алюминидные сплавы. Отмечается увеличение микротвердости и износостойкости, за исключением алюминидных сплавов. Показана хорошая адгезия полученного модифицированного слоя. Однако среди рассмотренных работ нет исследований, изучающих условия проникновения в расплавленную матрицу матери-

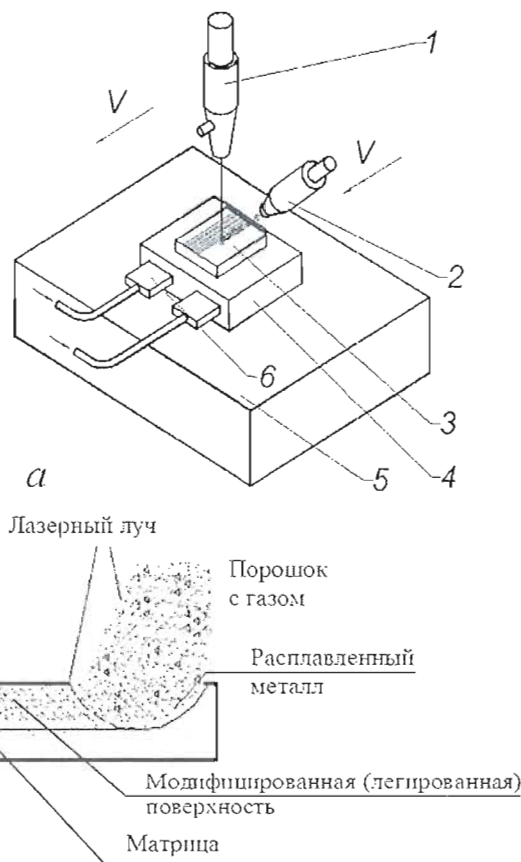


Рис. 2. Основные элементы лазерной установки для лазерного поверхностного легирования (а); зона имплантации (б): 1 — лазер, 2 — газовое сопло с подаваемыми частицами, 3 — исходная пластина-матрица, 4 — медная пластина, 5 — рабочий стол, 6 — водная охлаждающая система

ала твердых частиц, после внедрения и растворения которых образовывалась новая упрочняющая фаза. Следует отметить, что на данный момент практически отсутствуют работы по изучению проникновения порошка легирующего материала в стальную матрицу низколегированных материалов. Таким образом, необходимым является расширение технологических возможностей лазерной твердотельной имплантации для создания новых дешевых материалов.

#### Условия внедрения твердых частиц в процессе лазерного поверхностного легирования

Эффективность образования поверхностного модифицированного слоя во многом зависит от механизма взаимодействия внедряемых легирующих частиц с расплавленным металлом. В этом механизме важную роль играют условия проникновения частиц в ванну жидкого металла. Эти условия определяются сложным аэро- и гидродинамическим процессом, сопровождающим протекание физико-химических реакций.

## 1. Литературные данные по применению технологии ЛПЛ

Материал расплавленной матрицы	Внедряемые частицы	Основной научный и (или) практический результат	Литературный источник
Сталь 304, спец. сплав X-750, Ti-6Al-4V, 5052- и алюминиевые сплавы	TiC, WC	Увеличение твердости титановых сплавов и сталей на 10 %, снижение коэффициента трения, увеличение износостойкости. Снижение твердости алюминиевых сплавов на 7–9 %	[7, 8]
Коррозионностойкая сталь 304	TiC	Увеличение твердости на 60 %	[9]
Титан, сплав Ti-6Al-4V, сталь 304, сталь 4340, сталь 1018, алюминий 5052	WC, TiC	Увеличение твердости исследуемых титановых сплавов и инструментальных сталей после имплантации на 10 %, снижение твердости алюминиевых сплавов на 7–9 %, снижение коэффициента трения, увеличение износостойкости	[10–14]
Стали типов T1, M2	Гексагональный нитрид бора	Отсутствие в слое трещин и пор	[15]
Спец. сплав Инконель 625, никелевый сплав	1) WC 2) TiC	Негомогенная структура композита	[16]
1) Ti-6Al-4V 2) 6061 Al	TiC, WC 36–42 мкм	Увеличение износостойкости	[17]
Титановая матрица	B <sub>4</sub> C < 44 мкм	Хорошая адгезия поверхностного слоя, отсутствие трещин и пор	[18]
Титановая матрица	SiC, 150 мкм	Увеличение микротвердости в 3 раза	[19]
Инструментальные стали	MoC, WC	Увеличение микротвердости композиционного слоя на 30 %	[20]
Алюминиевый сплав A-S7G0.3	SiC, 37 мкм	Увеличение микротвердости и износостойкости	[21]
Алюминиевый сплав AA6061	1) SiC 2) Al + порошок SiC	Увеличение износостойкости и твердости, слой, перекрывающие друг друга	[22, 23]
INCONEL 625, Ni-сплав	WC, TiC	Повышение коррозионной стойкости	[24]
Армко железо	Ni <sub>2</sub> B 100–150 мкм	Повышение микротвердости	[25]
Титан	SiC	Частичное растворение SiC в матрице	[26]
Алюминиевая матрица	1) SiC, 80 мкм 2) SiC, 40–80 мкм 3) SiC, 80 мкм	Многофазная структура материала	[27–29]
Сплав Ti-6Al-4V	SiC	Гомогенная структура материала	[30]
Сплав Ti-6Al-4V	WC, 80 мкм	Увеличение износостойкости	[31]
5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2MgO-2SiO <sub>2</sub>	TiC, WC, W	Наличие проводящих частиц в керамической матрице	[32]
Быстрорежущая сталь M2	WC, 45–60 мкм	Увеличение микротвердости по Виккерсу до 1100–1600 ед. и износостойкости в 5 раз	[33]
Сталь 30CrNiMo <sub>8</sub>	1) TiC, 22–45 мкм 2) NbC, 87–120 мкм 3) WC (Co), 11–63 мкм	Увеличение твердости, проблемы с внедрением частиц в расплавленную зону	[34, 35]

Существует достаточно большое количество экспериментальных и ряд теоретических моделей проникновения частицы в жидкость, однако ни одна из теорий не описывает в полном объеме контактного процесса взаимодействия частицы с жидкостью. Нами сделан аналитический обзор экспериментальных и теоретических результатов по рассматриваемой проблеме.

Анализ различных моделей динамики проникновения твердых частиц в жидкость должен быть осуществлен на единых подходах (условиях), которые бы позволили создать объективные предположения об эффективности той или иной рассматриваемой модели. Используя известные физические закономерности, мы получили три критерия, которые позволяют оценить все рассматриваемые математические модели.

Рассмотрим влияние различных энергий, действующих на частицу в процессе ее проникновения в жидкость, и выразим их в безразмерной форме, используя критерий подобия.

Как видно из рис. 3, движущаяся частица обладает начальной кинетической энергией,  $E_{кин}$ , пропорциональной:

$$E_{кин} \propto R^3 \rho_{ТВ} v_0^2, \quad (1)$$

где  $R$  — радиус частицы, м;  $\rho_{ТВ}$  — плотность твердой частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $v_0$  — начальная скорость частицы, м/с.

Далее рассмотрим уравнения, описывающие проникновение частицы в жидкость. Энергия, связанная с трением частицы,  $E_{тр}$ , проникающей в жидкость, пропорциональна:

$$E_{тр} \propto R^3 \rho_{ж} v_0^2 f(Re), \quad (2)$$

где  $\rho_{ж}$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $Re$  — безразмерное число Рейнольдса, по определению равное:

$$Re \equiv \frac{2\rho_{ж}Rv}{\eta}, \quad (3)$$

где  $v$  — скорость частицы, м/с;  $\eta$  — динамическая вязкость жидкости, Па·с.

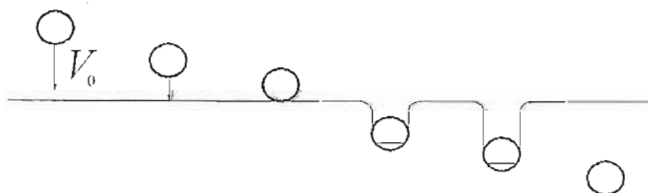


Рис. 3. Схематическое изображение процесса проникновения частицы в жидкость

Энергия, необходимая на преодоление частицей поверхностной энергии в процессе проникновения,  $E_{пов}$ , пропорциональна:

$$E_{пов} \propto R^2 \sigma_{ж} f(\cos \Theta), \quad (4)$$

где  $\sigma_{ж}$  — поверхностное натяжение жидкости, Дж/м<sup>2</sup>;  $\Theta$  — контактный угол между жидкостью и твердой частицей, град.

Энергию, связанную с силой выталкивания и гравитации,  $E_{грав}$ , можно выразить как:

$$E_{грав} \propto R^4 g \rho_{ж} f(\rho^*), \quad (5)$$

где  $g$  — гравитационная постоянная, равная 9,81 м/с<sup>2</sup>;  $\rho^*$  — отношение плотности частицы  $\rho_{ТВ}$  к плотности жидкости  $\rho_{ж}$ .

Самым важным параметром является кинетическая энергия частицы, которая уменьшается в основном под воздействием двух составляющих — трения и поверхностной энергии. Сначала рассмотрим их отношение. Отношение кинетической энергии к поверхностной будет эквивалентно:

$$\frac{E_{кин}}{E_{пов}} \propto \frac{Rv_0^2 \rho_{ТВ}}{\sigma_{ж} f(\cos \Theta)}, \quad (6)$$

Соотношение кинетической и поверхностной энергий в общем виде определяется как известное безразмерное число Вебера:

$$We \equiv \frac{Rv_0^2 \rho_{ж}}{\sigma_{ж}}, \quad (7)$$

В случае, когда  $v_0$  (скорость при ударе) используется вместо общей  $v$ , обычное число Вебера будет записываться как  $We_0$  и называться «число Вебера при столкновении (ударе)», так же как и число Рейнольдса  $Re_0$  называется «числом Рейнольдса при ударе». Тогда уравнение (6) может быть записано следующим образом:

$$\frac{E_{кин}}{E_{пов}} \propto We_0 \frac{\rho^*}{f(\cos \Theta)}. \quad (8)$$

Отношение кинетической энергии к энергии трения можно выразить как:

$$\frac{E_{кин}}{E_{тр}} \propto \frac{\rho^*}{f(Re)}. \quad (9)$$

Последним отношением должно быть отношение кинетической энергии к энергии гравитации. Однако в этом случае присутствует не совсем удобный для расчетов показатель  $v_0^2$ . Поэтому гораздо

удобнее использовать отношение энергии гравитации к поверхностной энергии:

$$\frac{E_{\text{грав}}}{E_{\text{пов}}} \propto \frac{R^2 g \rho_{\text{ж}} f(\rho^*)}{\sigma_{\text{ж}} f(\cos \Theta)}, \quad (10)$$

Отношение гравитации к поверхностной энергии в самом общем случае выражается через число Этвеша:

$$E_0 \equiv \frac{4 \rho_{\text{ж}} g R^2}{\sigma_{\text{ж}}}. \quad (11)$$

После подстановки уравнения (11) в (12) получим следующую зависимость:

$$\frac{E_{\text{грав}}}{E_{\text{пов}}} \propto E_0 \frac{f(\rho^*)}{f(\cos \Theta)}. \quad (12)$$

Используя четыре энергии, можно записать следующие три независимых отношения:

$$\frac{E_{\text{кин}}}{E_{\text{пов}}} \propto We_0 \frac{\rho^*}{f(\cos \Theta)}, \quad (13)$$

$$\frac{E_{\text{кин}}}{E_{\text{тр}}} \propto \frac{\rho^*}{f(Re_0)}, \quad (14)$$

$$\frac{E_{\text{грав}}}{E_{\text{пов}}} \propto E_0 \frac{f(\rho^*)}{f(\cos \Theta)}. \quad (15)$$

Три представленные выше зависимости содержат пять безразмерных величин:  $We_0$ ,  $Re_0$ ,  $E_0$ ,  $\rho^*$ ,  $\cos \Theta$ . Любое явление при проникновении сферической частицы в жидкость может быть описано с использованием некоторой функциональной зависимости между этими пятью безразмерными переменными. Когда твердая частица и жидкость определены, два из этих параметров предопределены заранее ( $\rho^*$  и  $\cos \Theta$ ). С практической точки зрения, наиболее важны радиус частицы и скорость удара, которые включены в числа Вебера и Рейнольдса. Надо отметить, что влияние числа Рейнольдса пренебрежимо мало при его высоких значениях. Учитывая этот факт, наиболее важным следует считать критическое число Вебера, которое, согласно приведенному формальному обоснованию, должно являться функцией четырех независимых безразмерных параметров. Таким образом, критериями оценки следует считать соответствие нижеприведенной форме записи:

$$We_{0, \text{кр}} = f(\rho^*, \cos \Theta, Re_0, E_0). \quad (16)$$

Базируясь на формальном обосновании условия внедрения частиц, представленные ниже литературные модели должны быть оценены с точки зрения соответствия следующим условиям:

2. Уравнения динамического условия вхождения частиц в жидкость по критическому числу Вебера

Автор, лит. источник	Уравнение
Engh, [36]	$We_{0, \text{кр}} = 8 \left( 1 - \exp \left( \frac{3}{4 \rho^*} \right) \right) (\cos \theta - 1 + \frac{8}{3} \rho^*) + 16$
Lehner, [37]	$We_{0, \text{кр}} = \frac{6}{\rho^*}$
Сидоренко, [38]	$We_{0, \text{кр}} = 4 \cdot \left[ \exp \left( \frac{1,5}{\rho^*} \right) - 1 \right]$
Apelian, [39]	$We_{0, \text{кр}} = - \frac{4 \cdot \cos \Theta}{\rho^*}$
Ozawa, [40]	$We_{0, \text{кр}} = 22,7 \cdot \left\{ \left( 1 - \exp \left( \frac{0,66}{\rho_a^*} \right) \right) \left( \frac{\rho_a^*}{3,03} - 1 + \cos \theta_c + \frac{K}{0,267} \rho_b^* \right) + 2 \right\}$
Irons, [41]	$We_{0, \text{кр}} = 45,4 \cdot \left\{ \left[ 1 - \exp \left( \frac{0,66}{\rho^*} \right) \right] \times \left[ \frac{\rho^*}{3,03} - 1 - \cos \Theta + \frac{W}{90 \cdot Fr} \left( \rho^* - \frac{1}{2} \right) \sin \Theta \right] + 2 \right\}$
Zhang, [42]	$We_{0, \text{кр}} = \frac{9 \cdot \eta^2}{4 \cdot R \cdot \rho^* \cdot \rho_{\text{ТВ}} \cdot \sigma} \times \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{8 \cdot R \cdot \rho_{\text{ТВ}} \cdot \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \Theta}{3 \cdot \eta}} \right]^2$
Vreeling, [43]	$We_{0, \text{кр}} = \frac{3 \cdot (1 - \cos \Theta)}{2 \cdot \rho^*}$
Verezub, [44]	$We_{0, \text{кр}} \approx 6 \cdot (1 - G) \cdot \frac{1 - \cos \Theta}{\rho^* - 0,222},$ $G \equiv \frac{2 \cdot R^2 \cdot (\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Ж}}) \cdot g}{3 \cdot \sigma \cdot (1 - \cos \Theta)}$

В уравнениях:  $K$  — безразмерная постоянная, определяющая отношение между силой выталкивания и силой поверхностного натяжения;  $\Theta$  — контактный угол смачивания;  $Fr$  — безразмерное число Фруда  $Fr = \frac{v^2}{g \cdot l}$ ;  $W$  — удельный массовый расход частицы, кг/мин;  $G$  — безразмерная величина, определяющая отношение поверхностной силы к гравитационной силе.

## 3. Анализ теоретических моделей по проникновению твердых частиц в жидкость

Автор модели	Год	Условия проникновения частиц					
		Критерий 1		Критерий 2		Критерий 3	
		$\rho^*$	$\cos\Theta$	$Re_0$	$E_0$	при $\cos\Theta \rightarrow 1$ , $We_{0,кр} \rightarrow 0$	$E_{кин} \propto \rho^*$ , если $\rho^* \rightarrow 0$ , то $We_{0,кр} \rightarrow \infty$
1. Engh	1972	+	+	-	-	-	+
2. Lehner	1977	+	-	-	-	-	+
3. Сидоренко	1978	+	-	-	-	-	+
4. Apelian	1980	+	+	-	-	-	+
5. Ozawa	1983	+	+	-	+	-	+
6. Irons	1983	+	+	-	+	-	+
7. Zhang	1994	+	+	-	-	-	+
8. Vreeling	2000	+	+	-	-	+	+
9. Verezub	2005	+	+	+	+	+	+

**Критерий 1:** четыре независимых параметра из уравнения (16) должны быть приняты в расчет как функции критического числа Вебера.

**Критерий 2:** в том случае, когда условиями гравитации можно пренебречь, частица проникает в жидкость спонтанно (даже при  $v_0 = 0$ ), если частица полностью смачивается жидкостью. Поэтому в адекватной модели должно выполняться следующее условие: при  $\cos\Theta \rightarrow 1$  и  $E_0 \rightarrow 0$  критическое число Вебера должно стремиться к нулю ( $We_{0,кр} \rightarrow 0$ ).

**Критерий 3:** кинетическая энергия пропорциональна плотности твердой частицы  $\rho^*$ . Именно поэтому следует ожидать, что с увеличением  $\rho^*$  критическое число Вебера будет уменьшаться. Более того, если  $\rho^* \rightarrow 0$  (или к другой малой величине), критическое число Вебера устремится в бесконечность.

Проанализируем полученные три критерия теоретических моделей динамики проникновения твердой частицы в жидкость. В табл. 2 представлены имеющиеся в литературе уравнения по определению динамического условия проникновения твердых частиц в жидкость.

В табл. 3 сведены описанные выше модели и проанализировано их соответствие трем необходимым критериям.

По данным различных литературных источников можно сделать вывод, что ранее созданные модели (модели 1—8 в табл. 3) недостаточно полно описывают процесс проникновения твердой частицы в жидкость. Одной из лучших среди них является модель Дж. Врилинга, однако и она не полностью удовлетворяет критерию 1. Наше уравнение, полученное в работе [44], удовлетворяет всем приведенным выше критериям. Оно имеет физический смысл только при  $G \leq 1$ . Если же  $G > 1$ , величина числа Вебера приобретает отрицательный знак, теряя тем самым физический смысл, так как в этом случае частицы будут спонтанно

проникать в жидкость даже в случае  $v = 0$ . Следует учесть, что при  $\rho^* = 0,222$  критическое число Вебера станет бесконечно большим. Твердая частица, имеющая плотность меньше 22,2 % от плотности жидкости (при  $G < 1$ ) и  $\Theta > 0^\circ$ , не сможет проникнуть в жидкость согласно приведенной модели.

Полученное нами уравнение удовлетворяет не только качественным критериям 1—3, но и способно надежно воспроизводить количественно экспериментальные результаты. На основании этого уравнения можно экстраполировать условие внедрения легирующих частиц в расплавленную лазером исходную матрицу материала.

### Выводы

Анализ основных методов модификации поверхности показал:

1. Большинство исследований, направленных на модификацию слоя поверхности матрицы материала, осуществляется с помощью различных методов нанесения покрытий, в первую очередь на основе PVD и CVD. Главная их особенность состоит в том, что с помощью этих методов мы наращиваем новый слой на исходную поверхность материала. Эффективность технологии нанесения покрытий во многом определяется адгезионными свойствами создаваемого покрытия с исходной матрицей, а также свойствами самого покрытия.

2. Рассмотренные лазерные технологии, реализующие внутреннюю модификацию поверхности инструментального материала, показывают перспективность данных подходов, так как в первую очередь в этих случаях удается избежать проблемы адгезии легирующего слоя с основной матрицей материала. Одним из наиболее перспективных методов внутренней модификации является метод лазерной твердотельной имплантации, позволяющий модифицировать поверхностный слой материала на достаточно большую (до 1,0—1,5 мм) глубину.



с образованием прочных химических связей между исходной матрицей и легирующими частицами.

3. В известных литературных данных по технологии лазерной твердотельной имплантации для различных материалов не решается основная задача, которая способствует созданию качественного модифицированного легирующего слоя, а именно разработка достоверной модели взаимодействия легирующих частиц с объемом матрицы основного материала, расплавленным лучом лазера. На основании экспериментально-теоретических расчетов нами предложено уравнение, позволяющее достоверно моделировать условия внедрения твердых частиц в исходную матрицу материала, расплавленную лучом лазера.

#### Список литературы

1. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. М.: Мир, 1986. 502 с.
2. Рыкалин Н. Н., Углов А. А., Зуев И. В., Кокора А. Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. М.: Машиностроение, 1985. 495 с.
3. Веденов А. А., Гладуш Г. Г. Физические процессы при лазерной обработке материалов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 206 с.
4. Рыкалин Н. Н., Зуев И. В., Углов А. А. Основы электронно-лучевой обработки материалов. М.: Машиностроение, 1979. 239 с.
5. Коваленко В. С. Обработка материалов импульсным излучением лазеров. Киев: Вища школа, 1977. 144 с.
6. Коваленко В. С., Котляров В. П., Дятел В. П. Справочник по технологии лазерной обработки. Киев: Техника, 1985. 167 с.
7. Ayers J. D., Tucker T. R., Schaefer R. J. // In: Rapid solidification processing — principles and technologies / Ed. by M. Cohen, B. Kear, R. Mehrabian. Baton Rouge, LA: Claitors Publish. Divis., 1980. V. II. P. 212.
8. Schaefer R. J., Ayers J. D.: Laser spraying — USA патент 4,200,669. Апрель 29, 1980.
9. Ayers J. D., Tucker T. R. Particulate-TiC-hardened steel surfaces by laser melt injection // Thin Solid Films. 1980. V. 73. P. 201—207.
10. Ayers J. D., Schaefer R. I., Robey W. P. A laser processing technique for improving the wear resistance of metals // J. Met. 1981. V. 33. P. 19—23.
11. Ayers J. D. Modification of metal surfaces by the laser melt-particle injection process // Thin Solid Films. 1981. V. 84. P. 323—331.
12. Ayers J. D., Bolster R. N. Abrasive wear with fine diamond particles of carbide-containing aluminum and titanium alloy surfaces // Wear. 1984. V. 93. P. 193—205.
13. Ayers J. D. Wear behavior of carbide-injected titanium and aluminum alloys // Wear. 1984. V. 97. P. 249—266.
14. Ayers J. D., Tucker T. R., Bowers R. C. A reduction in the coefficient of friction for Ti-6Al-4V // Scr. Metall. 1980. V. 14. P. 549.
15. Molian P., Rajasekhara H. Laser melt injection of BN powders on tool steels I Microhardness and structure // Wear. 1987. V. 114. P. 19—27.
16. Cooper K. P., Ayers J. D. The influence of processing parameters on the cracking tendency of laser processed composite surfaces // Proc. 6<sup>th</sup> Int. Congr. on applications of lasers and electro-optics (ICALEO 1987). Kempton, U.K.: IFS Publ., 1988. P. 179—187.
17. Payne T. M., Dillich S. A. Hardness and indentation fracture toughness of carbides in implantation-modified carbide-metal composite surfaces // Surf. Coat. Tech. 1988. V. 35. P. 299—308.
18. Mehlmann A., Diernfeld S. F., Minkoff I. Laser-melt injection of B<sub>4</sub>C on titanium // Surf. Coat. Tech. 1990. V. 42. P. 275—281.
19. Abbound J. H., West D. R. F. Microstructure of titanium injected with SiC particles by laser processing // J. Mater. Sci. Lett. 1991. V. 10. P. 1149—1152.
20. Roosz A., Rozsnoki L., Teleszky I., Uray Gy., Solyom J., Gacsi Z., Kovacs A., Baan M. K. Modification of hot working tool steel surface by laser treatment // IFMEST. 1993.
21. Pantelis D., Tissandier A., Manolatos P., Ponthiaux P. Formation of wear resistant Al-SiC surface composite by laser melt injection process // Mater. Sci. Tech. 1995. V. 11. P. 299—303.
22. Hu C., Xin H., Baker T. N. Laser processing of an aluminium AA6061 alloy involving injection of SiC particulate // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 5985—5990.
23. Hu C., Xin H., Baker T. N. Formation of continuous surface Al-SiC<sub>p</sub> metal matrix composite by overlapping laser tracks on AA6061 alloy // Materials Sci. and Technology. 1996. V. 12. P. 227—232.
24. Cooper K. P., Slebodnick P., Thomas E. D. Seawater corrosion behavior of laser modified Inconel 625 alloy // Mat. Sci. Eng. A. 1996. V. 206. P. 138—149.
25. Dehm G., Scheu C., Bamberger M. Microstructure of iron substrates borided with Ni<sub>2</sub>B particles by laser-induced surface-alloying // Z. Metallkd. 1999. V. 90. P. 920—929.
26. Kloosterman A. B., Kooi B. J., De Hosson J. Th. M. Electron microscopy of reaction layers between SiC and Ti-6Al-4V after laser embedding // Acta Mater. 1998. V. 46. P. 6205—6209.
27. Vreeling J. A., Oselik V., Pei Y. T., van Agterveld D. T. L., De Hosson J. Th. M. Laser melt injection in aluminium alloys: on the role of the oxide skin // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 4225—4233.
28. Vreeling J. A., Oselik V., Hamstra G. A., Pei Y. T., De Hosson J. Th. M. In situ microscopy investigation of failure mechanism in Al/SiC<sub>p</sub> metal matrix composite produced by laser embedding // Scripta Materiala. 2000. V. 42. P. 589—595.
29. Ocelik V., Vreeling J. A., De Hosson J. Th. M. EBSP study of reaction zone in SiC/Al metal matrix composite prepared by laser melt injection // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 4845—4849.
30. Pei Y. T., Ocelik V., De Hosson J. Th. M. SiC<sub>p</sub>/Ti6Al4V functionally graded materials produced by laser melt injection // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 2035—2051.
31. Vreeling J. A., Ocelik V., De Hosson J. Th. M. Ti-6Al-4V strengthened by laser melt injection of WC<sub>p</sub> particles // Acta mater. 2002. V. 50. P. 4913—4924.
32. Gruhn H., Heidinger R., Rohde M., Rudiger S., Schneider J., zum Gahr K-H. Process modeling of the laser induced surface modification of ceramic substrates for thermal and electrical lines in Microsystems // Proc. Mat. Res. Soc. Symp. 2000. V. 617. P. J5.3.1—J5.3.6.
33. Riabkina-Fishman M., Rabkin E., Levin P., Frage N., Dariel M. P., Weishelt A., Galun R., Mordike B. L. Laser produced functionally graded tungsten carbide coatings on M2 high-speed tool steel // Materials Sci. Eng. A. 2001. V. 302. P. 106—114.
34. Králik G., Fülöp P., Verö B., Zsámbok D. Laser Surface Treatment of Steels // Mater. Sci. Forum. 2003. V. 414—415. P. 21—30.
35. Fábrián E. R., Boross P., Verö B., Fülöp P. Metallographic aspects of surface treated steels by using laser

- technology // Mater. Sci. Forum. 2003. V. 414—415. P. 201—206.
36. Engh T. A., Sandberg H., Hultkvist A., Norberg L. G. Si deoxidation of steel by injection of slags with low SiO<sub>2</sub> activity // Scand. J. Metall. 1972. V. 1. P. 103—114.
37. Lehner T. Modeling of the powder blowing process // Scaninject. 1977. P. 11.1—11.48.
38. Сидоренко М. Ф., Палий Г. М. Теория и практика продувки металла порошками. М.: Металлургия, 1978. 410 с.
39. Apelian D., R. Malley O., Dremenn C. Injection of non-buoyant particles // Scaninject II. Lulea. 1980. P. 7.1—7.33.
40. Ozawa Y., Mori K. Critical condition for penetration of solid particle into liquid metal // Trans. ISIJ. 1983. V. 23. P. 769—774.
41. Irons G. A., Tu B.-H. A two dimensional liquid lead analog for powder injection into iron and steel. Lectures in the Beijing University. China: 1983. P. 1—29.
42. Zhang J., Wu Y., Lavernia E. J. Kinetics of ceramic particulate penetration into spray atomized metallic droplet at variable penetration depth // Acta Metall. Mater. 1994. V. 42. P. 2955—2971.
43. Vreeling J. A., Ocelik V., Pei Y. T., Van Agterveld D. T. L., De Hosson J. Th. M. Laser melt injection in aluminium alloys: on the role of the oxide skin // Acta mater. 2000. V. 48. P. 4225—4233.
44. Verezub O., Kaptay G., Matsushita T., Mukai K. Penetration dynamics of solid particles into liquids. High-speed experimental results and modeling // Mater. Sci. Forum. 2005. V. 473—474. P. 429—434.  
(Окончание следует)

УДК 541.10

Статья № 093.08

## Полупроводниковые материалы на основе фуллеренов для прямого преобразования солнечной энергии в электричество

### Ч. 2. Кристаллическая структура, рост, электрические и фотоэлектрические свойства тонких пленок фуллеренов

Е. А. Кац

Кафедра солнечной энергии и физики окружающей среды,  
Институт исследования пустынь им. Якова Блауштейна,  
Университет им. Бен-Гуриона в Негеве, г. Седе-Бокер, Израиль;  
e-mail: keugene@bgu.ac.il

*Данная статья является второй частью обзора, в котором рассматриваются структура, электрические и фотоэлектрические свойства полупроводниковых материалов на основе фуллеренов, а также перспективы их применения в солнечных элементах — устройствах для прямого преобразования солнечной энергии в электричество. В этой части обзора обсуждаются структура кристаллов чистого и легированного C<sub>60</sub>, методы их синтеза, электронная структура твердого C<sub>60</sub>, а также оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок фуллеренов.*

#### 1. Структура кристаллов чистого и легированного C<sub>60</sub>

##### 1.1. Фуллерит C<sub>60</sub>

Кристаллы чистых фуллеренов называют фуллеритами. Фуллерит C<sub>60</sub> представляет собой молекулярный кристалл, в котором молекулы C<sub>60</sub> занимают

узлы гранцентрированной кубической решетки (ГЦК) (рис. 1) [1, 2], образуя при этом крупные междоузлия вокруг четырех октаэдрических и восьми тетраэдрических позиций в элементарной ячейке решетки. Радиусы этих междоузлий  $r_{\text{octa}} = 3,06 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{tetra}} = 1,12 \text{ \AA}$  таковы, что в них могут поместиться без нарушения регулярной кристаллической структуры фуллерита атомы практически всех элементов периодической системы и даже некоторые небольшие молекулы (см. раздел 1.2 данной работы).

\*Ч. 1 опубликована в «Журнале функциональных материалов», 2007. Т. 1. № 10. Ст. 062.07. С. 367—374.  
Перевод статьи с английского языка — Б. Б. Страумал.