

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФБГОУ ВО “Удмуртский государственный университет”
Институт математики, информационных технологий и физики
Кафедра общей физики

Е. В. Харанжевский

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛАЗЕРОВ И АДДИТИВНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Учебное пособие по курсу
“Лазерные нанотехнологии”



Ижевск
2020

УДК 535:621.373.826:539(075.8)

ББК 22.343я73

X20

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом УдГУ

Рецензент: д.х.н., профессор Решетников С.М.

Составитель: Е. В. Харанжевский

X20 Физические основы лазеров и аддитивных нанотехнологий: учебное пособие / сост. Е.В. Харанжевский Ижевск: Изд. центр “Удмуртский университет”, 2020.–296 с.

ISBN 978-5-4312-0760-0

Учебно-методическое пособие по курсу “Лазерные нанотехнологии” содержит материалы для магистрантов, обучающихся по направлениям “Физика” (программа “Физика конденсированного состояния вещества”) и “Химия, физика и механика материалов” (программа “Химия и физика материалов”). Учебное пособие посвящено описанию физических основ лазерных оптических генераторов, процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом, областей применения лазерных нанотехнологий и аддитивного производства металлических, керамических и композиционных деталей с формированием наноструктур.

УДК 535:621.373.826:539(075.8)

ББК 22.343я73

ISBN 978-5-4312-0760-0

©Е.В. Харанжевский, 2020

©ФГБОУ ВО “Удмуртский
государственный университет”, 2020

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ	9
1 ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ЛАЗЕРОВ	19
1.1 Спонтанное излучение	19
1.2 Поглощение фотона	21
1.3 Вынужденное (индуцированное) излучение	22
1.4 Принцип работы лазера	24
1.5 Схемы накачки	27
1.6 Свойства лазерного излучения	30
1.6.1 Монохроматичность	30
1.6.2 Когерентность	31
1.7 Режимы генерации лазерного излучения	32
1.7.1 Непрерывный режим	32
1.7.2 Режим модуляции добротности	32
1.8 Типы лазеров	35
1.8.1 Твердотельные лазеры	35
1.8.2 Оптоволоконные лазеры	40
1.8.3 Полупроводниковые лазеры	43
1.8.4 Газовые лазеры	47
1.8.5 Химические лазеры	51
1.8.6 Лазеры на центрах окраски	52
1.8.7 Лазеры на красителях (жидкостные лазеры)	55
1.8.8 Эксимерные лазеры	58
1.8.9 Лазеры на свободных электронах	61

1.8.10	Рентгеновские лазеры	62
1.9	ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО	65
1.9.1	Взаимодействие излучения с непрозрачными твердыми телами	65
1.9.2	Скин-слой и оптические свойства металлов	67
1.9.3	Плавление и испарение металлов	70
2	ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ	78
2.1	Методы быстрого прототипирования и изготовления изделий	78
2.2	Методы селективного лазерного спекания и плавления . . .	85
2.3	Материалы, используемые для изготовления деталей методами СЛС и СЛП	88
2.4	Селективное лазерное спекание/плавление инструментальной стали, твердых сплавов и композитных материалов . . .	93
2.5	Физические основы СЛС и СЛП процессов	95
2.5.1	Поглощение лазерного излучения	99
2.5.2	Теплоперенос при лазерной обработке порошков . . .	108
2.5.3	Механизмы спекания	111
2.5.4	Физические явления на границе раздела жидкой и твердой фаз	116
2.6	Основы нанесения покрытий на изделиях при помощи лазерной обработки	130
2.7	Микроструктура металлических изделий, полученных СЛП методом	137
2.8	Управление качеством СЛС и СЛП процессов	147
2.9	Выводы к главе	151

3	ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛАЗЕРНЫХ АДДИТИВНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	155
3.1	Особенности метода высокоскоростного лазерного спекания/плавления и нанесения покрытий	155
3.2	Высокоскоростная кристаллизация при лазерной обработке материалов и сплавов	157
3.2.1	Влияние скорости движения фронта затвердевания на кристаллическую микроструктуру	157
3.2.2	Анализ морфологической устойчивости фронта кристаллизации	163
3.3	Методика определения энергетических параметров лазерной обработки и характеристик взаимодействия лазерного излучения с высокодисперсными порошковыми средами	172
3.3.1	Взаимодействие лазерного излучения с высокодисперсными порошковыми средами	173
3.3.2	Экспериментальное исследование распределения интенсивности лазерного излучения по глубине порошкового слоя	176
3.3.3	Численное моделирование распространения лазерного излучения в порошковых средах	181
3.3.4	Анализ теплового поля	202
3.4	Выводы к главе	208
4	ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ АДДИТИВНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА	211
4.1	Системы Fe-Cu, Fe-Cu-C	211
4.1.1	Обоснование выбора систем на основе Fe-Cu и подготовки порошка для ВЛП	211

4.1.2	Неравновесная структура в системе Fe-50 мас.%Cu . . .	218
4.1.3	Микроструктура и свойства в системах Fe-Cu-C . . .	227
4.1.4	Влияние параметров ВЛП процесса сплава Fe-Cu на износостойкость и твердость компактов	238
4.2	Система Fe-Ni	246
4.2.1	Обоснование выбора системы Fe-Ni	246
4.2.2	Подготовка порошка систем Fe-Ni для ВЛП	253
4.2.3	Фазовый состав компактов, полученных методом ВЛП	256
4.3	Выводы к главе	261

Литература**265**

Предисловие

Настоящее учебное пособие вводит студентов в основы работы лазеров и даёт представление об физических основах метода селективного лазерного плавления как метода аддитивного производства изделий. Начиная с базовых принципов работы лазеров, систематизированы разнообразные типы лазеров и приведены эффекты, возникающие при взаимодействии лазерного излучения с непрозрачными (в частности, с металлическими) материалами.

Технологии лазерного аддитивного производства рассмотрены с точки зрения описания физических процессов, протекающих в зоне лазерной обработки. Особое внимание уделено структурным и фазовым превращениям, приводящим к формированию наноструктурного состояния.

Детально изложены особенности и приведена формулировка математической модели высокоскоростного лазерного плавления как подвида селективного лазерного плавления. Приведены основные параметры, управляющие эволюцией кристаллической микроструктуры при высокоскоростной лазерной перекристаллизации материала.

Используя методологию физического материаловедения и математического моделирования, предлагаемый учебный курс написан кратко и последовательно. Это делает возможным получить ясное представление об основах физики лазеров, лазерных технологиях и методе селективного лазерного плавления для получения наноструктурных материалов.

Докт. техн. наук, профессор Е. В. Харанжевский

От автора

Создание данного пособия стало возможным благодаря поддержке со стороны коллег и учеников в Удмуртском государственном университете. Мы искренне благодарны д.ф.-м.н. П.К. Галенко, д.х.н. С.М. Решетникову, д.ф.-м.н. М.Д. Кривилеву, к.ф.-м.н. Д.А. Данилову, к.ф.-м.н. В.Г. Лебедеву за плодотворное обсуждение результатов и совместные исследования. Проведение многочисленных экспериментов стало возможным благодаря помощи к.т.н. А.Г. Ипатова, С.Н. Костенкова, Т.А. Писаревой. Авторы также выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований и Российскому научному фонду.

ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ

Первые выдающиеся достижения в создании оптических квантовых генераторов¹ – лазеров – открыли новую, невероятно перспективную область технологических решений, широко используемых теперь в науке и технике. Вслед за этими открытиями стало очевидным, что лазеры – гибкий инструмент, имеющий множество применений. И поэтому никого не

1

- 1916 год: А. Эйнштейн предсказывает существование явления вынужденного излучения – физической основы работы любого лазера. Строгое теоретическое обоснование в рамках квантовой механики это явление получило в работах П. Дирака в 1927–1930 гг.
- 1928 год: экспериментальное подтверждение Р. Ладенбургом и Г. Копферманном существования вынужденного излучения. В 1940 г. В. Фабрикантом и Ф. Бутаевой была предсказана возможность использования вынужденного излучения среды с инверсией населённостей для усиления электромагнитного излучения.
- 1950 год: А. Кастлер (Нобелевская премия по физике 1966 года) предлагает метод оптической накачки среды для создания в ней инверсной населённости. Реализован на практике в 1952 году Бросселем, Кастлером и Винтером. До создания квантового генератора оставался один шаг: ввести в среду положительную обратную связь, то есть поместить эту среду в резонатор.
- 1954 год: первый микроволновой генератор – мазер на аммиаке (Ч. Таунс – Нобелевская премия по физике 1964 года, Дж. Гордон, Г. Цайгер). Роль обратной связи играл объёмный резонатор, размеры которого были порядка 12,6 мм (длина волны, излучаемой при переходе аммиака с возбуждённого колебательного уровня на основной). Весомый вклад в изучение принципов квантового усиления и генерации внесли также советские физики А. Прохоров и Н. Басов (Нобелевская премия по физике 1964 г.). Для усиления электромагнитного излучения оптического диапазона необходимо было создать объёмный резонатор, размеры которого были бы порядка микрона. Из-за связанных с этим технологических трудностей многие учёные в то время считали, что создать генератор видимого излучения невозможно.
- 1960 год: Т. Мейман продемонстрировал работу первого оптического квантового генератора – лазера. В качестве активной среды использовался рубин (оксид алюминия Al_2O_3 с небольшой примесью хрома Cr), а вместо объёмного резонатора был использован открытый оптический резонатор. Этот лазер работал в импульсном режиме на длине волны в 694,3 нм. В декабре того же года был создан гелий-неоновый лазер, излучающий в непрерывном режиме (А. Джаван, У. Беннет, Д. Хэрриот). Изначально лазер работал в инфракрасном диапазоне, затем был модифицирован для излучения видимого красного света [1].

удивляет последовавшее быстро прогрессирующее развитие как фундаментальной науки, посвященной физическим основам генерации лазерного излучения, так и самой лазерной техники.

Широта современных возможностей лазеров впечатляет. К настоящему времени трудно представить область деятельности человека, в которой не использовались бы лазеры: будь то наука, техника, медицина или сельское хозяйство. Так, например, при производстве сотового телефона, используется более десяти (!!!) различных лазерных технологий.

Широта задач, решаемых с применением лазерных технологий, объясняет большое разнообразие видов лазеров. Конечно, в рамках данного учебного курса невозможно дать исчерпывающе полные сведения обо всех видах лазеров. Энциклопедические знания о лазерах включают несколько томов информации. Известно и большое число научных монографий и статей по физике лазеров. Тем не менее, студент или магистрант, успешно освоивший курс, должен знать фундаментальные положения физики лазеров и взаимодействия лазерного излучения с веществом, основные виды генераторов лазерного излучения, уметь точно выбирать тип лазеров для решения конкретных задач в науке или технике, моделировать результат лазерного воздействия на вещество, иметь представление о современных тенденциях развития лазеров, обладать навыками ремонта и обслуживания лазерной техники.

Конкурентный характер современного производства создает многочисленные трудности промышленным предприятиям при освоении новой продукции, которые, в первую очередь, связаны с ростом сложности изделий и числа их модельных вариаций. В качестве закономерного ответа на появление таких трудностей, усилия многих исследовательских коллективов направлены на разработку и внедрение технологий быстрого прототипирования изделий (БП – Rapid Prototyping “RP”) или непосредственного

быстрого изготовления готовых изделий (БИ – Rapid Manufacturing “RM”). Лазеры интенсивно используются практически во всем многообразии БП и БИ методов.

В основе всех методов БП и БИ лежит последовательное осуществление следующих операций: подготовка трехмерной компьютерной модели изделия при помощи систем автоматизированного проектирования (САПР); преобразование САПР модели в файл формата STL (формат стереолитографии); изготовление изделия по STL модели; финишная обработка изделия. Наиболее известными и коммерчески реализованными являются следующие БП и БИ методики: лазерная стереолитография (LST); селективное лазерное спекание (СЛС – Selective Laser Sintering “SLS”); селективное лазерное плавление (СЛП – Selective Laser Melting “SLM”). Общей чертой всех процессов является совмещение САПР и БИ технологий, что предлагает такие инструментальные средства и процедуры, которые являются идеальными для быстрого и эффективного преобразования виртуальных (компьютерных образов) моделей в готовые рыночные продукты практически из любых материалов.

Для быстрого изготовления готовых изделий из различных металлов и их сплавов наиболее перспективными являются СЛС и СЛП методы. Успех развития этих технологий за последнее десятилетие заключается в возможности быстрого создания готовых деталей для промышленного производства с низким уровнем остаточной пористости. Несколько коммерческих предприятий, такие как 3М (США), EOS (Германия), Laserlines (Англия), изготавливают необходимое оборудование и материалы для СЛС и СЛП технологий. Гибкость технологий и универсальность оборудования объясняет коммерческий успех этих предприятий. Металлические изделия, изготовленные методами СЛС и СЛП, применяются во всех отраслях производства, но следует особенно подчеркнуть важность этих техноло-

гий в медицине. Благодаря методам компьютерной томографии появляется возможность идеальной персонификации медицинских изделий, таких как имплантаты и протезы.

В основе изготовления изделий методом СЛС лежит послойное лазерное спекание смеси металлических порошков или керамики с органическими порошками, либо с металлическими порошками с более низкой температурой плавления. Селективность в определении технологии подразумевает различие в теплофизических свойствах компонентов порошковой системы. В результате лазерного нагрева осуществляется синтез материала со сложной структурой, где тугоплавкие керамические или металлические частицы связываются посредством органической или металлической матрицы на более легкоплавкой основе. В СЛП методе происходит полное проплавление всех частиц порошка, поэтому этот метод подходит для сплавления порошков из металлических сплавов, позволяющий получить изделия с наибольшей достижимой плотностью. Таким образом, в данных методах для физического воздействия на порошковые материалы используется лазерное излучение. Если различным аспектам лазерного воздействия на сплошные среды посвящено большое количество монографий и обзоров [10–19], то, к настоящему времени, существует ограниченное число монографий, посвященных методам СЛС и СЛП [36, 37]. Вместе с этим наблюдается значительный рост интереса к этим методам, в связи с чем каждый год наблюдается значительный прирост числа статей, посвященных различным аспектам методов СЛС и СЛП. Очевидные достоинства этих методов объясняют стремительное увеличение доли рынка изделий, изготовленных методами БИ. Так, например, если по данным Wohlers Associates (USA) в 2003 году было произведено около 3 млн. изделий, то к 2013 г. число изделий возросло до 200 млн. благодаря появлению оборудования, позволяющего изготавливать изделия в полностью автоматическом

режиме [38, 39]. Распределение изделий по секторам экономики показано на рис. 1.



Рис. 1. Основные индустриальные сектора, использующие методы БП/БИ/СЛС/СЛП [38].

В процессах СЛС и СЛП лазерное воздействие поглощается порошковым слоем, что вызывает нагрев частиц порошка, их спекание или плавление. Количество тепла, поступающего в зону воздействия, зависит как от характеристик транспорта энергии лазерного излучения в порошковой среде, так и от теплопроводности порошкового слоя, характеристики которой значительно меняются по мере соединения частиц порошка. В случае полного проплавления частиц в СЛП процессах на качество изделий влияет смачиваемость, конвективный перенос и термокапиллярные эффекты. При высокой плотности мощности лазерного воздействия вместе с явлением плавления частиц порошка значительное влияние на кинетику структурных превращений оказывают процессы испарения вещества и образование плазменного факела. Другой важный феномен, который имеет значительное влияние на СЛС и СЛП процессы, заключается в окислении металла, что накладывает требования к обеспечению защитной атмосферы.

Прямое изготовление плотных металлических деталей методами СЛС и СЛП к настоящему времени возможно из ограниченного набора мате-

риалов. Эффективное расширение этого набора требует понимания всех факторов, которые влияют на поведение материала в течение СЛС и СЛП процессов. В связи с этим большое число статей в ведущих научных изданиях посвящено исследованию влияния параметров процесса на результирующие плотность материала и механические свойства изделий. Наиболее серьезной проблемой СЛП метода в эти дни является получение деталей без остаточных пор с хорошей шероховатостью поверхности. Остаточная пористость, "боллинг" эффект, нестабильность расплава могут быть устранены за счет выбора оптимальных параметров СЛС/СЛП процессов [40–43]. Вместе с этим, лишь небольшое число статей посвящено детальному исследованию закономерностей и механизмов формирования структурного и фазового состава в зависимости от параметров лазерного воздействия. В общем, на формирующуюся структуру и фазовый состав оказывают влияние следующие параметры СЛС и СЛП процессов:

Химический состав порошков: смачиваемость; поверхностная энергия на границах раздела фаз; вязкость; химическая стабильность компонентов, коэффициент поглощения лазерного излучения; термofизические свойства компонентов.

Характеристики порошка: плотность насыпки; морфология частиц порошка; распределение по размеру частиц порошка; состояние поверхности частиц; толщина оксидной пленки.

Параметры лазерной обработки: длина волны лазера; мощность; диаметр луча; схема сканирования; толщина порошкового слоя; защитная атмосфера.

Управление параметрами СЛС/СЛП процессов позволяет гибко изменять формируемую структуру и функциональные свойства изделий. В последние десятилетия достигнут значительный прогресс в эксперимен-

тальных исследованиях и моделировании дендритного и эвтектического роста в условиях сильного отклонения от локального равновесия, с проявлением эффектов бездиффузионного затвердевания, “захвата” беспорядка и формирования метастабильных фаз из сильно переохлажденных расплавов [44, 45]. Получен также обширный экспериментальный материал по фазовым переходам в условиях лазерной обработки, из которого установлено, что наибольшее влияние на структурно-фазовый состав при лазерной обработке оказывают скорость движения фронта кристаллизации и градиент температуры на фронте. Показано, что с увеличением скорости многие системы способны претерпевать превращения в условиях сильного нарушения локального термодинамического равновесия, при которых формируется метастабильное структурно-фазовое состояние. Более того, увеличение скорости кристаллизации приводит к активному диспергированию структуры с уменьшением характерного размера её элементов. Известны работы (см., например, [46]) которые устанавливает корреляцию между параметрами структуры и комплексом механических свойств. Уменьшение характерного размера элементов субструктуры, возникающее при увеличении скорости лазерной обработки, положительно влияет на такие важные свойства материалов, как твердость, прочность и износостойкость.

Перспективным направлением развития СЛС и СЛП методов к настоящему времени является разработка способов получения компактов и покрытий на основе наноструктурных метастабильных материалов, включая композиционные материалы, обладающие уникальным набором физико-механических и электрохимических характеристик. К настоящему времени разработаны ряд методов получения наноструктурных порошков с метастабильными фазами, но получение компактов из этих порошков с сохранением свойств является серьезной научно-технической проблемой. Ввиду того,

что в существующих СЛС/СЛП методах скорость затвердевания мала, это приводит к формированию структур, близких к равновесному состоянию.

Решение данной проблемы основано на понимании механизмов, управляющих процессами структурообразования при лазерной обработке, что естественным образом приводит к идее модернизации семейства СЛС и СЛП технологий путём изменения энергетических режимов лазерной обработки материалов в сторону значительного увеличения скорости кристаллизации. Высокая локальность скоростной лазерной обработки ультрадисперсных материалов позволяет избежать недостатков, присущих традиционным СЛС/СЛП технологиям (термические напряжения, крупные поры, неровность поверхности и большой припуск на механическую обработку), формировать и фиксировать неравновесное структурное состояние с уникальными функциональными свойствами. Это обстоятельство определяет одно из основных направлений исследований: разработка метода высокоскоростного лазерного спекания/плавления (ВЛС/ВЛП) высокодисперсных порошков. В частности, работа направлена на исследование структурно-фазовых превращений при лазерной обработке композиционных порошков короткими импульсами, при которых устанавливается скорость затвердевания, сопоставимая со скоростью абсолютной устойчивости плоского фронта кристаллизации. Метод основан на сверхбыстром лазерном нагреве локального участка порошкового слоя (до 10^7 – 10^8 К/с) и последующем скоростном отводе тепла вглубь образца, при этом длительность одного цикла “нагрев-охлаждение” составляет порядка 10^{-5} с. Обработка осуществляется при высоких значениях градиента температуры, поэтому предъявляются особые требования к подготовке порошка. Порошковая металлическая или композитная смесь подвергается размолу в высокоэнергетической шаровой мельнице планетарного типа до достижения размера частиц порошка не более 10 мкм. Следовательно, уменьшается

и толщина каждого слоя многослойного покрытия. Высокая локальность скоростной лазерной обработки ультрадисперсных материалов позволяет избежать недостатков, присущих традиционным СЛС и СЛП технологиям, таким как термические напряжения, крупные поры, неровность поверхности с высокой шероховатостью. На стадии охлаждения после действия лазерного импульса происходит неравновесное высокоскоростное затвердевание расплавленной части порошка с формированием неравновесного структурного состояния.

Аналогично методам СЛС/СЛП метод ВЛС представляет собой многократно повторяющийся процесс послойного спекания порошка, включающий несколько стадий: (а) нанесение порошкового слоя, выравнивание и уплотнение его роликом; (б) высокоскоростная лазерная обработка (сканирование) порошкового слоя с полным проплавлением легкоплавкой компоненты порошковой смеси; (в) сдвиг столика с образцом вниз на величину толщины одного слоя; (г) повторение всего процесса, т.е. нанесение следующего порошкового слоя, лазерное сканирование и т.д. Обработка осуществляется в камере с продувкой инертным газом и управляется компьютером для получения заданной 3D-геометрии детали. Высокий градиент температуры, формирующийся в процессах ВЛС/ВЛП, накладывает требования по уменьшению толщины слоя порошка, в результате чего возникает необходимость использования высокодисперсных порошков для обеспечения однородности слоев. Одним из методов получения высокодисперсных порошков является механохимический синтез (МХС) в высокоэнергетических планетарных мельницах, преимуществом которого является возможность получения композиционных порошков в неравновесном состоянии. Высокоэнергетическое воздействие на частицы порошка в зоне соударения шаров со стенками сосуда и между собой приводит к многократному протеканию следующих процессов: пластическая деформация частиц, их разрушение и

обратное соединение друг с другом за счет холодной сварки. Разрушение порошинок приводит к увеличению их дисперсности, а холодная сварка – к укрупнению частиц. Интенсивная пластическая деформация вызывает эволюцию дислокационной структуры, что в конечном счете приводит к формированию нанокристаллического состояния.

Исследование быстропротекающих процессов структурообразования при высокоскоростной лазерной обработке высокодисперсных композиционных материалов невозможно без развития теоретических моделей для компьютерного моделирования следующих процессов: транспорт энергии лазерного излучения в высокодисперсных порошковых средах; реология процесса спекания; процессы тепломассопереноса при плавлении частиц порошка. Указанные процессы протекают на различных пространственных масштабах, поэтому для описания ВЛС/ВЛП технологий предложено использовать метод многомасштабного моделирования. Это позволяет описывать кинетику процесса спекания порошка, динамику структурообразования и прогнозировать результирующие функциональные свойства материалов.

Физический практикум по курсу выполняется в лаборатории “Физика и химия материалов” кафедры общей физики Института математики, информационных технологий и физики Удмуртского государственного университета.

1. ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ЛАЗЕРОВ

Для генерации лазерного излучения используются три фундаментальных явления, происходящие при взаимодействии электромагнитных волн с веществом, а именно процессы спонтанного и вынужденного излучения света и процесс его поглощения. Подробное описание физические принципов генерации лазерного излучения представлено, например, в работах [2, 3]. Мы ограничимся кратким рассмотрением основ.

1.1. Спонтанное излучение

В основе физического принципа процесса спонтанного излучения света лежит дискретное строение электронных энергетических уровней атомов и молекул. Подробно это явление рассматривается в курсе Атомной физики (см., например, [4]).

Рассмотрим в некоторой среде два энергетических уровня 1 и 2 с энергиями E_1 и E_2 ($E_1 < E_2$). В последующем рассмотрении это могут быть любые два уровня m и n из неограниченного набора уровней, свойственных данной среде. В многоэлектронных атомах или молекулах нижние энергетические уровни являются занятыми, однако, не теряя общности, удобно принять уровень 1 за основной. Предположим, что атом (или молекула) вещества находится первоначально в состоянии, соответствующем уровню 2 (см. рис. 1.1а). Поскольку $E_2 > E_1$, атом будет стремиться перейти к состоянию с наименьшей энергией, то есть на уровень 1 (см. рис. 1.1б). Следовательно, из атома должна выделиться соответствующая разность энергий $E_2 - E_1$. Когда выполняются правила отбора для излучательных

переходов, эта энергия высвобождается в виде электромагнитной волны. В этом случае процесс называют спонтанным излучением. При этом энергия $h\nu$ излученной волны определяется соотношением

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка. Таким образом, спонтанное излучение характеризуется испусканием фотона с частотой $\nu = (E_2 - E_1)/h$ при переходе атома с уровня 2 на уровень 1. Заметим, что в случае невыполнения правил отбора переход атома из одного состояния в другое происходит безызлучательным путем. В этом случае избыток энергии $E_2 - E_1$ выделяется в какой-либо иной форме (например, разность энергии может перейти в кинетическую энергию окружающих молекул).

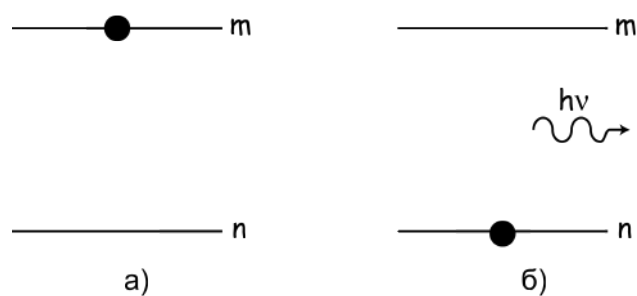


Рис. 1.1. Схематическое изображение состояния атома: а – до испускательного перехода; б – после перехода

Определим вероятность спонтанного излучения фотона. Предположим, что в момент времени t на уровне 2 находятся N_2 атомов в единице объема. Скорость спонтанного излучательного перехода $(dN_2/dt)_S$ этих атомов, очевидно, пропорциональна N_2 . Следовательно, можно написать уравнение для скорости перехода:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_S = -A_{21}N_2. \quad (1.2)$$

Множитель A_{21} представляет собой вероятность спонтанного излучения и называется коэффициентом Эйнштейна (выражение для A_{21} впервые было получено Эйнштейном из термодинамических соображений). Величину

$\tau_s = 1/A_{21}$ называют спонтанным временем жизни. Численное значение величины A_{21} зависит от конкретного перехода, участвующего в излучении.

1.2. Поглощение фотона

Рассмотрим теперь атом, находящийся в состоянии с наименьшей энергией, то есть на уровне 1. Так как это основной уровень, то атом будет оставаться на нем до тех пор, пока на него не подействует какое-либо внешнее возмущение. Пусть на вещество падает электромагнитная волна с частотой ν , определяемой выражением (1.1). Очевидно, что энергия $h\nu$ фотона строго соответствует разности энергий атома в возбужденном (2) и основном (1) состояниях. В таком случае существует конечная вероятность того, что атом перейдет на верхний уровень 2 (см рис. 1.2).

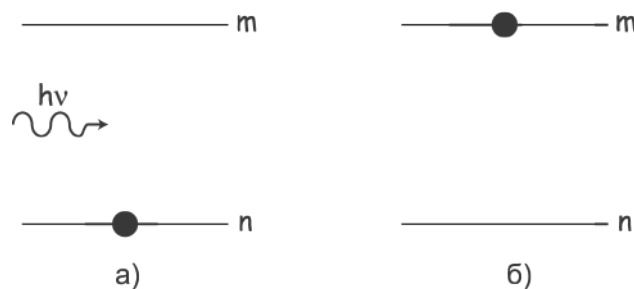


Рис. 1.2. Схематическое изображение перехода атома, сопровождающегося поглощением фотона

Разность энергий $E_2 - E_1$, необходимая для того, чтобы атом совершил переход, берется из энергии падающего фотона, то есть переход сопровождается исчезновением фотона. В этом заключается процесс поглощения. По аналогии с выражением (1.2) вероятность W_{12} поглощения фотона характеризует скорость перехода:

$$\frac{dN_1}{dt} = -W_{12}N_1, \quad (1.3)$$

где N_1 – число атомов в единице объема, которые в данный момент времени находятся на уровне 1. Как и коэффициент A_{21} , определяемый выражением 1.2, величина W_{12} имеет также размерность с^{-1} . Однако в отличие от A_{21} вероятность W_{12} зависит не только от конкретного перехода, но и от интенсивности падающей электромагнитной волны. Точнее, для плоской волны можно написать

$$W_{12} = B_{12} \frac{I}{h\nu}. \quad (1.4)$$

Здесь I – интенсивность электромагнитной волны, а B_{12} – сечение поглощения – величина, имеющая размерность площади, зависящая от характеристик конкретного перехода.

1.3. Вынужденное (индуцированное) излучение

Предположим снова, что атом первоначально находится на верхнем уровне 2 и на вещество падает электромагнитная волна с частотой ν , определяемой выражением (1.1) (т. е. с частотой, равной частоте спонтанно испущенной волны). Поскольку частоты падающей волны и излучения, связанного с атомным переходом, равны друг другу, имеется конечная вероятность того, что падающая волна вызовет индуцированный переход ($2 \rightarrow 1$) атома с уровня 2 на уровень 1. При этом разность энергий $E_2 - E_1$ выделится в виде электромагнитной волны, которая добавится к падающей. Это и есть явление вынужденного излучения. Между процессами спонтанного и вынужденного излучения имеется существенное отличие. В случае спонтанного излучения атом испускает электромагнитную волну, фаза которой не имеет определенной связи с фазой волны, излученной другим атомом. Более того, испущенная волна может иметь любое направление распространения. В случае же вынужденного излучения, поскольку процесс инициируется падающей волной, излучение любого атома добавляется к этой волне в той же фазе. Падающая волна определяет также

направление распространения испущенной волны. То есть при вынужденном излучении происходит усиление волны (см. рис. 1.3).

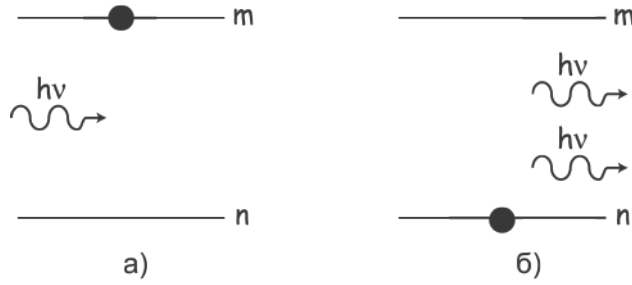


Рис. 1.3. Когерентное излучение фотона (б), индуцированное падающей волной (а)

Определим вероятность вынужденного излучения. Скорость $\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_i$ вынужденного излучения можно описать с помощью уравнения

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_i = -W_{21}N_2, \quad (1.5)$$

где W_{21} – вероятность вынужденного перехода. Как и в случае поглощения фотона вероятность W_{21} зависит от интенсивности падающей электромагнитной волны. Тогда для плоской волны можно написать

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_i = -B_{21} \frac{IN_2}{h\nu}, \quad (1.6)$$

где B_{21} – сечение индуцированного излучения.

Число атомов, находящихся в единице объёма, мы будем в дальнейшем называть населённостью энергетического уровня. Коэффициенты A_{12} , B_{12} , B_{21} , входящие в уравнения (1.2), (1.3), (1.6), соответственно, называются коэффициентами Эйнштейна. Как показал Эйнштейн ещё в начале XX века, между коэффициентами устанавливается связь

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2} B_{12}, \quad (1.7)$$

где g_1 и g_2 – статистический вес (кратность вырождения) уровней с энергиями E_1 и E_2 .

1.4. Принцип работы лазера

Рассмотрим в какой-либо среде два произвольных энергетических уровня 1 и 2 с соответствующими населенностями N_1 и N_2 . Не теряя общности можно предположить, что эти уровни имеют одинаковые кратности вырождений $g_1 = g_2$, тогда $B_{12} = B_{21} = B$. Пусть в этой среде в направлении оси z распространяется плоская волна с интенсивностью I . Тогда в соответствии с выражениями (1.2) – (1.6) приращение интенсивности (то есть плотности потока энергии электромагнитных волн) dI , обусловленное как процессами вынужденного излучения, так и процессами поглощения, в слое dz (заштрихованная область на рис. 1.4) определяется уравнением

$$dI = BI(N_2 - N_1)dz. \quad (1.8)$$

Видно, что если $N_2 > N_1$, то $dI > 0$ – среда усиливающая, если же $N_2 < N_1$, $dI < 0$ – среда поглощающая, если $N_2 = N_1$ – среда прозрачная.

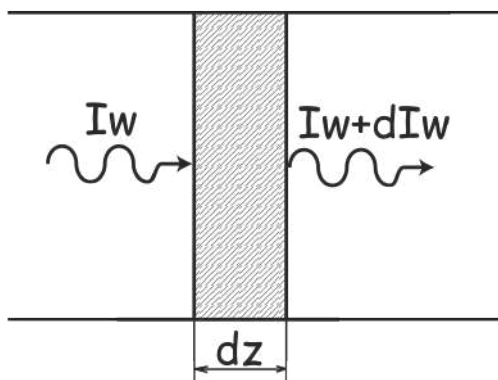


Рис. 1.4. Усиление света в активной среде

Известно, что при термодинамическом равновесии населенности энергетических уровней описываются статистикой Больцмана. Так, если N_1 и N_2 – населенности двух уровней при термодинамическом равновесии, то мы имеем

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right), \quad (1.9)$$

где k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура. Анализируя выражение (1.9), становится ясным, что в случае термодинамического равновесия $N_2 < N_1$, то есть среда является поглощающей, а для создания усиливающих сред необходимо достижения неравновесного состояния или так называемого состояния с инверсной заселённостью, для которой справедливо соотношение $N_2 > N_1$. Среда, в которой удаётся добиться инверсной заселённости (среда с “отрицательной” температурой), называется активной средой. Если частота ν перехода попадает в СВЧ-диапазон – такой усилитель называется мазер, если в оптическом диапазоне – лазер. Название лазер берёт от английской аббревиатуры LASER (Light Amplification by Stimulation of Emission Radiation) – усиление света за счет вынужденного (индуцированного) излучения.

Наличие усиливающей среды является необходимым условием для создания оптического квантового генератора. Для этого необходимо ввести подходящую положительную обратную связь. В мазерах это достигается тем, что активную среду помещают в объемный резонатор, имеющий резонанс при частоте ν . В лазере обратную связь обычно получают размещением активной среды между двумя зеркалами с высоким коэффициентом отражения. Такую систему обратной связи называют резонатором Фабри–Перо. Простейший резонатор состоит из двух плоскопараллельных зеркал, как показано на рис. 1.5. В этом случае плоская электромагнитная волна, распространяющаяся в направлении, перпендикулярном зеркалам, будет поочередно отражаться от них, усиливаясь при каждом прохождении через активную среду. Если одно из двух зеркал сделано частично прозрачным, то на выходе системы можно выделить пучок полезного излучения.

В лазере генерация излучения начинается тогда, когда усиление активной среды компенсирует потери в нем (скажем, потери, обусловленные частичным выходом излучения из резонатора через зеркало). В соответ-



Рис. 1.5. Схематическое изображение устройства лазера

ствии с выражением (1.8) усиление излучения за один проход в активной среде (т. е. отношение выходной и входной плотностей потока фотонов) равно $\exp(B(N_2 - N_1)l)$, где l — длина активной среды. Если потери в резонаторе определяются только пропусканием зеркал, то порог генерации будет достигнут при выполнении условия $R_1 R_2 \exp(2B(N_2 - N_1)l) = 1$, где R_1 и R_2 — коэффициенты отражения зеркал по интенсивности. Это условие показывает, что порог достигается тогда, когда инверсия населенностей приближается к некоторому критическому значению $(N_2 - N_1)_{kr}$, называемому критической инверсией и определяемому соотношением

$$(N_2 - N_1)_{kr} = -\frac{\ln(R_1 R_2)}{2Bl}. \quad (1.10)$$

Как только достигнута критическая инверсия, генерация разовьется из спонтанного излучения. Действительно, фотоны, которые спонтанно испускаются вдоль оси резонатора, будут усиливаться. Этот механизм и лежит в основе лазерного генератора, называемого обычно просто лазером. Однако теперь слово лазер широко применяется к любому устройству, испускающему вынужденное излучение — будь то в дальнем или ближнем ИК-, УФ- и даже в рентгеновском диапазонах. В таких случаях мы будем говорить соответственно об инфракрасных, ультрафиолетовых и рентгеновских лазерах. Заметим также, что названия твердотельный, жид-

костный и газовый лазер определяются агрегатным состоянием активной среды.

1.5. Схемы накачки

Рассмотрим принципы получения инверсной заселённости энергетических уровней ($N_2 > N_1$). Нетрудно показать, что невозможно обеспечить инверсию заселённости, используя 2-х уровневую схему накачки. Даже при интенсивной накачке активной среды волной с высокой плотностью энергии в момент, когда наступят условия, при которых населенности уровней окажутся одинаковыми ($N_2 = N_1$), процессы вынужденного излучения и поглощения начнут компенсировать друг друга, и в соответствии с (1.8) среда станет прозрачной. В такой ситуации обычно говорят о двухуровневом насыщении.

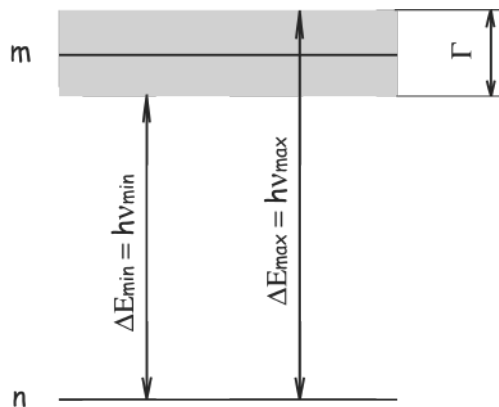


Рис. 1.6. Естественная ширина энергетического уровня

Таким образом, используя только два уровня, невозможно получить инверсию населенностей. Естественно, возникает вопрос: можно ли это осуществить с использованием более чем двух уровней из неограниченного набора состояний данной атомной системы? Для ответа рассмотрим вопрос о соотношении между средним временем жизни τ и шириной Γ энергетического уровня. Спектральная линия имеет конечную ширину (см. рис. 1.6).

Одной из причин возникновения конечной ширины энергетического уровня является соотношение неопределённостей Гейзенберга:

$$\Gamma \cdot \tau \gtrsim \hbar, \quad (1.11)$$

где Γ – естественная ширина уровня энергии, $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка.

Различные уровни энергии атомов или молекул имеют различную ширину Γ энергетического уровня, а следовательно, и различное среднее значение времени, в течении которого атом может находиться в этом энергетическом состоянии (время жизни). Подобное обстоятельство позволяет создать инверсную заселённость энергетических уровней, используя трёх- или четырёхуровневую схему накачки.

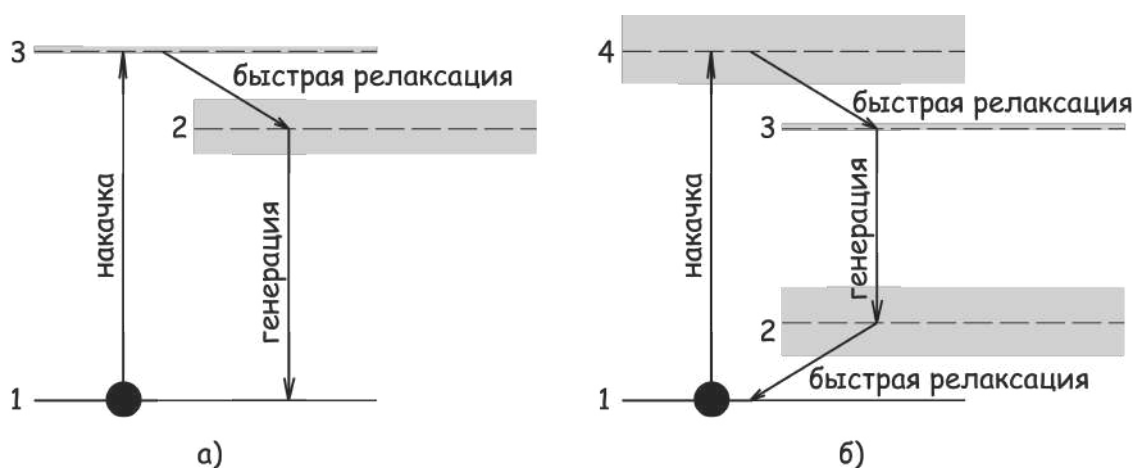


Рис. 1.7. Естественная ширина энергетического уровня

В трёхуровневом лазере (рис. 1.7а) атомы накачкой переводятся с основного уровня 1 на уровень 3. Если выбрана среда, в которой атом, оказавшийся в возбужденном состоянии на уровне 3, быстро переходит на уровень 2, то в такой среде можно получить инверсию населенностей между уровнями 2 и 1. В четырёхуровневом лазере (рис. 1.7б) атомы также переводятся с основного уровня на уровень 4. Если после этого атомы быстро переходят на уровень 3, то между уровнями 3 и 2 может быть получена инверсия населенностей. Когда в таком четырёхуровневом лазере возникает

генерация, атомы в процессе вынужденного излучения переходят с уровня 3 на уровень 2. Поэтому для непрерывной работы четырёхуровневого лазера необходимо, чтобы частицы, оказавшиеся на уровне 2, очень быстро переходили на первый уровень.

Мы показали, каким образом можно использовать три или четыре энергетических уровня какой-либо системы для получения инверсии населенностей. В четырёхуровневом лазере инверсию получить гораздо легче. Чтобы убедиться в этом, прежде всего заметим, что разности энергий между рабочими уровнями лазера обычно много больше, чем kT , и в соответствии со статистикой Больцмана (1.9) почти все атомы при термодинамическом равновесии находятся в основном состоянии. Если мы теперь обозначим число атомов в единице объема среды как N_t , то в случае трехуровневой системы эти атомы первоначально будут находиться на уровне 1. Переведем теперь атомы с уровня 1 на уровень 3. Тогда с этого уровня атомы будут релаксировать с переходом на более низкий уровень 2. Если такая релаксация происходит достаточно быстро, то уровень 3 остается практически незаселенным. В этом случае, для того чтобы населенности уровней 1 и 2 сделать одинаковыми, на уровень 2 нужно перевести половину атомов N_t , расположенных первоначально на основном уровне. Инверсию населенностей будет создавать любой атом, переведенный на верхний уровень сверх этой половины от общего числа атомов. Однако в четырёхуровневом лазере, поскольку уровень 2 первоначально был также незаселенным, любой атом, оказавшийся в возбужденном состоянии, будет давать вклад в инверсию населенностей. Эти простые рассуждения показывают, что по возможности следует искать активные среды, работающие по четырёхуровневой схеме. Для получения инверсии населенностей возможно, разумеется, использование и большего числа энергетических уровней.

На трёхуровневой накачке осуществлён рубиновый лазер: кристалл корунда (Al_2O_3), в котором небольшая часть ионов Al^{3+} замещена ионами хрома Cr^{3+} (0.05 вес. %). Именно ионы хрома и придают рубину насыщенный красный цвет. На четырёхуровневой накачке осуществлён неодимовый лазер. Активной средой в этом лазере является иттрий алюминиевый гранат ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), в котором часть ионов Y^{3+} замещена ионами неодима Nd^{3+} (1 вес. %).

Процесс, под действием которого атомы переводятся с уровня 1 на уровень 3 (в трёхуровневой схеме лазера) или с уровня 1 на уровень 4 (в четырёхуровневой схеме), называется накачкой. Имеется несколько способов, с помощью которых можно реализовать этот процесс на практике, например при помощи некоторых видов ламп, дающих достаточно интенсивную волну с необходимой для накачки частотой ν . Другой способ заключается в использовании для накачки других лазеров, например полупроводниковых лазеров или сверх ярких светодиодов. В этом случае резко увеличивается КПД лазера.

1.6. Свойства лазерного излучения

Лазерное излучение характеризуется чрезвычайно высокой степенью монохроматичности, когерентности, направленности и яркости. К этим свойствам можно добавить генерацию световых импульсов малой длительности. Это свойство, возможно, менее фундаментально, но оно играет очень важную роль. Рассмотрим некоторые из этих свойств подробнее.

1.6.1. Монохроматичность

Не слишком вдаваясь в детали, можно сказать, что это свойство определяется двумя следующими обстоятельствами: 1) усиливаться может электромагнитная волна только с частотой ν , определяемой вырази-

ем (1.1); 2) поскольку устройство из двух зеркал образует резонатор, генерация может возникать только на резонансных частотах этого резонатора. Последнее обстоятельство приводит к тому, что ширина линии лазерного излучения часто бывает много уже (приблизительно на шесть порядков величины!), чем обычная ширина линии перехода $2 \rightarrow 1$, которая наблюдается при спонтанном излучении.

1.6.2. Когерентность

Для любой электромагнитной волны можно определить два независимых понятия когерентности, а именно пространственную и временную когерентность. Для того чтобы определить пространственную когерентность, рассмотрим две точки P_1 и P_2 , выбранные с таким условием, что в момент времени $t = 0$ через них проходит волновой фронт некоторой электромагнитной волны, и пусть $E_1(t)$ и $E_2(t)$ – соответствующие электрические поля в этих точках. Согласно нашему условию в момент времени $t = 0$ разность фаз электрических полей в данных точках равна нулю. Если эта разность фаз остается равной нулю в любой момент времени $t > 0$, то говорят, что между двумя точками имеется полная когерентность. Если такое условие выполняется для любых пар точек волнового фронта, то данная волна характеризуется полной пространственной когерентностью. Практически для любой точки P_i , если мы имеем достаточную корреляцию фаз, точка P_2 должна располагаться внутри некоторой конечной области, включающей точку P_1 . В этом случае говорят, что волна характеризуется частичной пространственной когерентностью, причем для любой точки P можно соответственно определить область когерентности $C(P)$.

Для того чтобы определить временную когерентность, рассмотрим электрическое поле волны в данной точке P в моменты времени t и $t + \tau$. Если для данного интервала времени τ разность фаз колебаний поля остается

одной и той же в любой момент времени t , то говорят, что существует временная когерентность на интервале времени τ . Если такое условие выполняется для любого значения τ , то волна характеризуется полной временной когерентностью. Если же это имеет место лишь для определенного интервала времени τ , такого, что $0 < \tau < \tau_0$, то волна характеризуется частичной временной когерентностью с временем когерентности τ_0 .

1.7. Режимы генерации лазерного излучения

1.7.1. Непрерывный режим

В этом режиме скорость накачки активной среды не зависит от времени. При этом скорость накачки должна быть такой, чтобы все время поддерживать инверсию заселённости, то есть $W > W_{кр}$, где $W_{кр}$ – критическая мощность накачки, при которой создаётся инверсная заселённость. Такая накачка приводит к стационарному режиму излучения.

1.7.2. Режим модуляции добротности

Метод модуляции добротности позволяет получать лазерную генерацию в виде коротких импульсов (длительностью от нескольких наносекунд до нескольких десятков наносекунд) с высокой пиковой мощностью (до нескольких десятков мегаватт). Основная идея метода состоит в следующем. Предположим, что в резонатор лазера помещен затвор. Если затвор закрыт, то генерация возникнуть не может, и инверсия населенностей может достичь значения, которое намного превышает пороговое, имеющее место в отсутствие затвора. Если теперь резко открыть затвор, то усиление в лазере существенно превысит потери, и накопленная энергия выделится в виде короткого и интенсивного светового импульса. Поскольку при этом

происходит переключение добротности резонатора от низкого значения к высокому, то данный метод называется модуляцией добротности.

В качестве прибора для модуляции добротности может использоваться акустооптический модулятор добротности. Акустооптический модулятор представляет собой участок оптически прозрачной среды (например, плавленного кварца для видимой области или германия для среднего и дальнего ИК-диапазона), в котором с помощью прикрепленного с одной стороны пьезоэлектрического преобразователя, подключенного к ВЧ-генератору, возбуждается ультразвуковая волна (рис. 1.8а). Если противоположная преобразователю сторона участка прозрачной среды срезана под некоторым углом и на нее нанесен поглотитель для акустической волны, то отражения назад не будет и в среде возникает бегущая акустическая волна. Механическое напряжение, наведенное ультразвуковой волной, вызовет локальные изменения показателя преломления среды (фотоупругий эффект). Это периодическое изменение показателя преломления можно рассматривать как фазовую дифракционную решетку, период которой равен длине акустической волны, а амплитуда пропорциональна амплитуде звука, и которая передвигается в среде со скоростью звука (фазовая решетка бегущей волны). Если акустооптическую ячейку поместить в резонатор лазера, то до тех пор, пока к преобразователю приложено электрическое напряжение, в резонаторе существуют дополнительные потери. Действительно, часть лазерного пучка выводится из резонатора вследствие дифракции излучения на наведенной фазовой решетке. Если приложенное напряжение достаточно велико, то дополнительные потери приведут к прекращению лазерной генерации. Возвращение лазера в состояние с высокой добротностью происходит при выключении электрического напряжения на преобразователе.

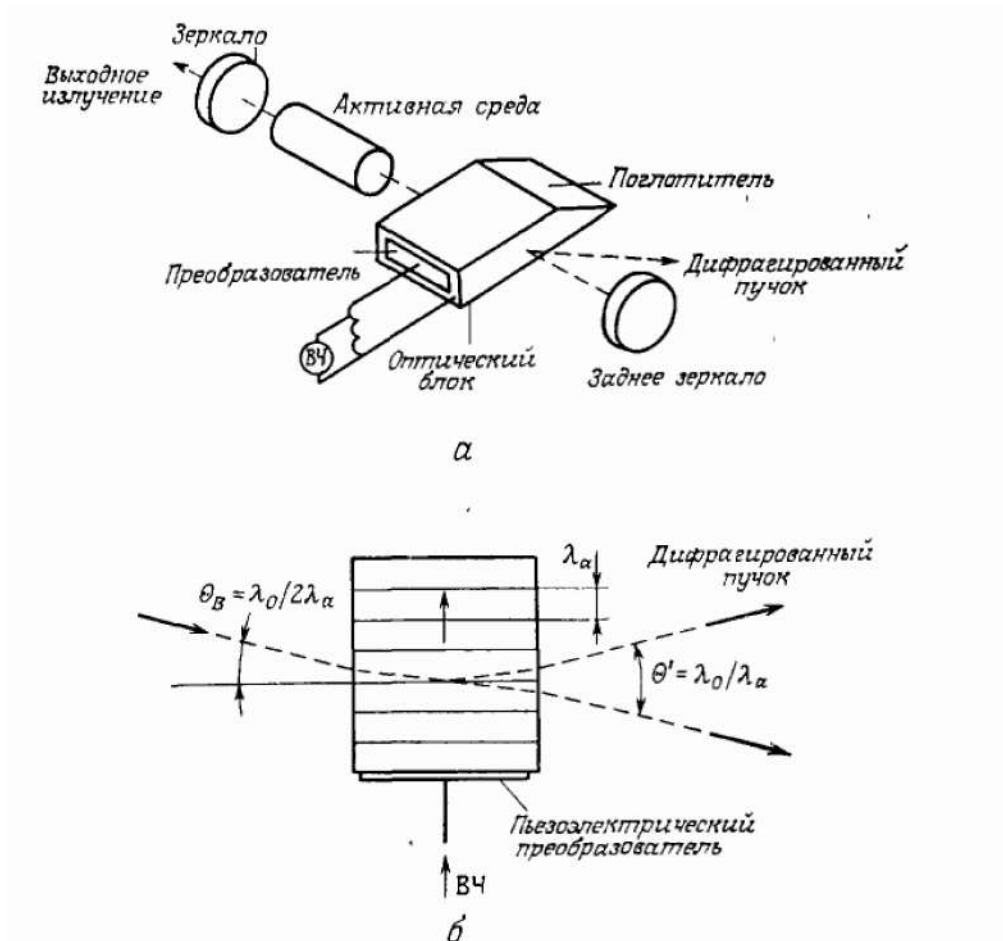


Рис. 1.8. Лазер с модуляцией добротности: а — схема устройства лазера, в котором модуляция добротности осуществляется с помощью акустооптического модулятора; б — падающий, прошедший и дифрагированный пучки в акустооптическом модуляторе (брэгговский режим)

1.8. Типы лазеров

1.8.1. Твердотельные лазеры

Твердотельными называются, как правило, лазеры, активной средой которых является либо диэлектрический кристалл, либо стекло. В твердотельных лазерах активными центрами являются примесные ионы, введенные в кристалл. Обычно такой ион принадлежит одной из групп переходных элементов Периодической системы элементов Менделеева (например, ионы переходных металлов, особенно Cr^{3+} , или ионы редкоземельных элементов, главным образом Nd^{3+} или Er^{3+}). Используемые для генерации переходы включают электронные уровни незаполненных внутренних оболочек. Поэтому такие переходы слабо подвержены влиянию кристаллического поля. Кроме того, эти переходы запрещены в приближении электродипольного взаимодействия. Поэтому время спонтанной релаксации попадает в миллисекундный, а не в наносекундный диапазон, как в случае электродипольно разрешенных переходов. Обе указанные выше особенности приводят к следующим важным последствиям для лазерной генерации. Во-первых, безызлучательные каналы релаксации довольно слабы. Следовательно, время жизни верхнего уровня τ примерно равно спонтанному времени жизни, то есть оно попадает в миллисекундный диапазон. Поскольку для трехуровневого лазера (такого, как рубин с ионами Cr^{3+} или ионы Er^{3+} на переходе $\lambda = 1,54$ мкм) критическая скорость накачки W_{kr} равна $1/\tau$, величина W_{kr} оказывается достаточно малой, чтобы обеспечить лазерную генерацию. Во-вторых, ширина линии перехода $\Delta\nu_0$ относительно невелика, поскольку механизмы уширения относительно неэффективны. Для четырехуровневого лазера (такого, как на ионах Nd^{3+}) пороговая скорость накачки W_{kr} пропорциональна $1/(\sigma\tau_{sp})$.

Рубиновый лазер

Этот лазер был первым, на котором была осуществлена генерация (Т. Х. Майман, июнь 1960 г., см. рис 1.9) и который все еще находит применение. Рубин, сотни лет известный как природный драгоценный камень, представляет собой кристалл Al_2O_3 (корунд), в котором ряд ионов Al^{3+} замещены ионами Cr^{3+} . Кристаллы рубина, применяемые в лазерах в качестве активной среды, обычно получают путем выращивания из расплава смеси Al_2O_3 и небольшой части Cr_2O_3 (0,05 вес. %). Без добавления Cr_2O_3 формирующийся кристалл (сапфир) становится бесцветным, и необходимо добавить совсем немного Cr_2O_3 , чтобы кристалл приобрел розовый оттенок (розовый рубин) вследствие наличия у ионов Cr^{3+} зеленой и фиолетовой полос поглощения. Заметим, что в природных драгоценных камнях концентрация Cr^{3+} приблизительно на порядок больше, чем в искусственных, что придает им насыщенную красную окраску (красный рубин).

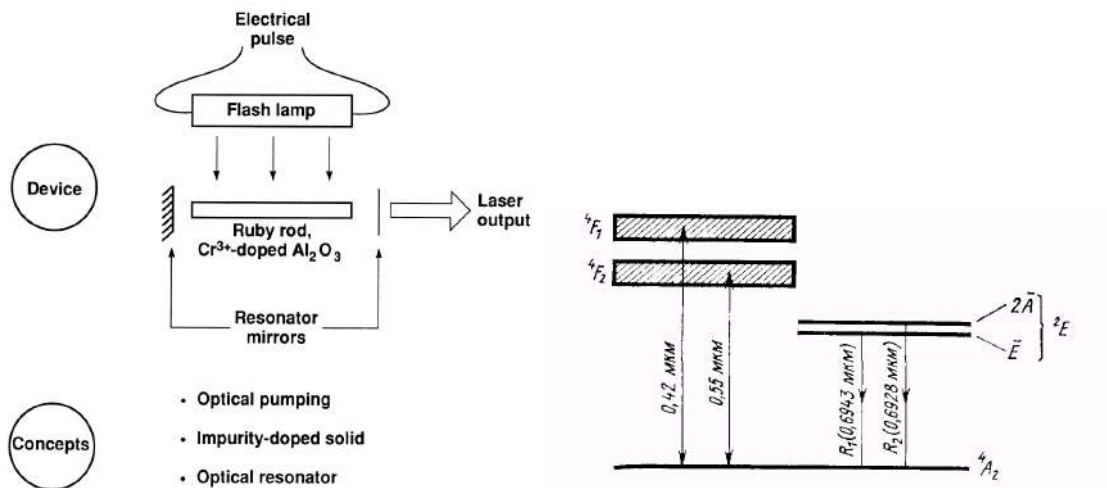


Рис. 1.9. Схема рубинового лазера и энергетических уровней рубина

Энергетические уровни рубина образуются за счет трех электронов во внутренней $3d$ оболочке иона Cr^{3+} , находящихся под действием октаэдрического поля решетки Al_2O_3 . Рубин имеет две основные полосы поглощения 4F_1 и 4F_2 , причем наиболее интенсивное поглощение на эти

полосы из основного состояния 4A_2 происходит на длинах волн соответственно 0,55 мкм (зеленая) и 0,42 мкм (фиолетовая). Эти полосы связаны очень быстрой (за время порядка пикосекунд) безызлучательной релаксацией с состоянием как $2A$, так и E . Поскольку эти два последних состояния также связаны друг с другом очень быстрой безызлучательной релаксацией ($\sim 10^{-9}$ с), то их населенности термализуются, что приводит к более высокой населенности уровня E . Однако время релаксации в основное состояние как уровня $2A$, так и E , довольно большое, поскольку, как уже отмечалось, оба перехода запрещены как электродипольно, так и по спину.

Из проведенного выше рассуждения теперь ясно, что на уровне E накапливается большая доля энергии накачки, и, следовательно, этот уровень хорошо подходит на роль верхнего лазерного уровня. Действительно, лазерная генерация в рубине имеет место на переходе $E \rightarrow {}^4A_2$ (линия R_1) с длиной волны $\lambda = 694,3$ нм (красная). Однако следует заметить, что расстояние между $2A$ и E по частоте (~ 29 см $^{-1}$) мало по сравнению с kT/h (~ 208 см $^{-1}$), и, следовательно, населенность уровня $2A$ сравнима с населенностью уровня E или немного меньше ее. Кроме того, мы видим, что можно также получить генерацию и на переходе $2A \rightarrow {}^4A_2$ (линия R_2 , $\lambda = 692,8$ нм). Усиление на линии R_2 несколько меньше, чем на R_1 . Из предыдущего рассмотрения очевидно, что рубиновый лазер работает по трехуровневой схеме и вместе с лазером на стекле с ионами Er^{3+} он составляет наиболее примечательный пример трехуровневого лазера.

Поскольку рубиновый лазер на самом деле работает по трехуровневой схеме, необходимая пороговая энергия накачки приблизительно на порядок превышает соответствующую величину для Nd:YAG лазера таких же размеров. Однако рубиновые лазеры все еще широко применяются в некоторых научных и технических приложениях, для которых более короткая длина волны генерации рубина дает существенное преимущество перед

Nd:YAG-лазером (например, в импульсной голографии, где Nd:YAG нельзя использовать из-за малой чувствительности фотопленки в более длинноволновом диапазоне генерации Nd:YAG-лазера). Стоит также отметить, что в прошлом рубиновые лазеры активно использовались для военных целей при измерении дальности, где этот лазер теперь полностью заменен Nd:YAG-лазером и лазером на стекле с неодимом.

Неодимовые лазеры

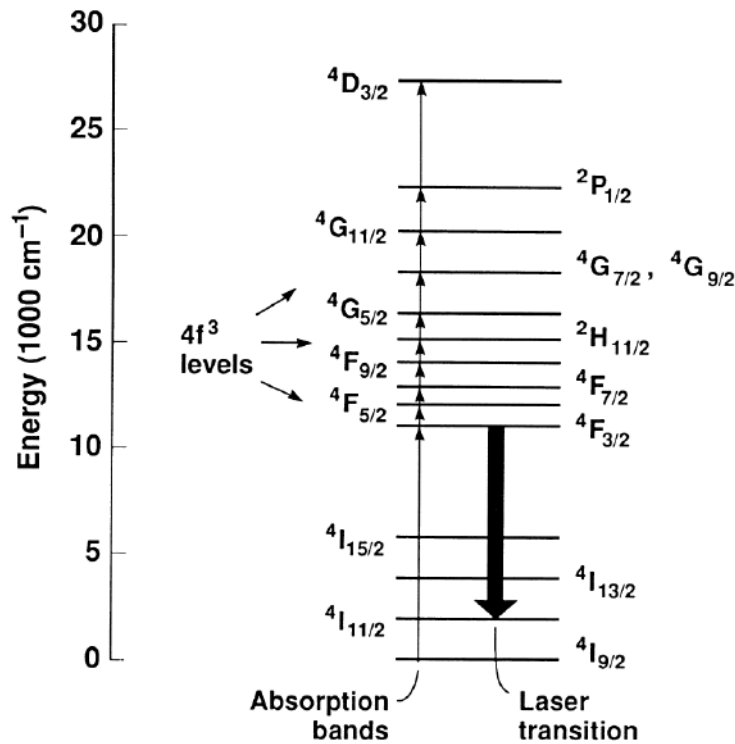


Рис. 1.10. Схема энергетических уровней кристалла Nd:YAG

Неодимовые лазеры являются самыми популярными из твердотельных лазеров. В этих лазерах активной средой обычно является кристалл $Y_3Al_5O_{12}$, сокращенно называемый YAG (yttrium aluminum garnet, иттрий-алюминиевый гранат), в котором часть ионов Y^{3+} замещена ионами Nd^{3+} . Иногда также используется фосфатное или силикатное стекло, легированное ионами Nd^{3+} . Типичные уровни легирования для кристалла Nd:YAG составляют порядка 1 ат. %. Более высокие уровни легирования ведут к

тушению люминесценции, а также к внутренним напряжениям в кристаллах, поскольку радиус иона Nd^{3+} примерно на 14 % превышает радиус иона Y^{3+} . Этот уровень легирования придает прозрачному кристаллу YAG бледно-пурпуровую окраску, поскольку линии поглощения Nd^{3+} лежат в красной области. Уровни легирования стекла с неодимом немного выше этой же величины для Nd:YAG (3 вес. % Nd_2O_3).

На рис. 1.10 представлена упрощенная схема энергетических уровней Nd:YAG. Эти уровни обусловлены переходами трех $4f$ электронов внутренней оболочки иона Nd^{3+} . Поскольку эти электроны экранируются восемью внешними электронами ($5s^2$ и $5p^6$), на упомянутые энергетические уровни кристаллическое поле влияет лишь в незначительной степени. Поэтому спектральные линии, соответствующие рассматриваемым переходам, относительно узки. Две основные полосы накачки расположены на длинах волн 0,73 и 0,8 мкм соответственно, хотя другие более высоко лежащие полосы поглощения также играют важную роль. Эти полосы связаны быстрой (10^{-7} с) безизлучательной релаксацией с уровнем ${}^4F_{3/2}$, откуда идет релаксация на нижние уровни (а именно ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$). Однако скорость релаксации намного меньше ($\tau = 0,23$ мс), поскольку переход запрещен в приближении электродипольного взаимодействия (правило отбора для электродипольно разрешенных переходов имеет вид $\Delta J = 0$ или ± 1) и поскольку безизлучательная релаксация идет медленно вследствие большого энергетического зазора между уровнем ${}^4F_{3/2}$ и ближайшим к нему нижним уровнем. Это означает, что уровень ${}^4F_{3/2}$ запасет большую долю энергии накачки, и поэтому хорошо подходит на роль верхнего лазерного уровня.

Из сказанного выше ясно, что в кристалле Nd:YAG переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ хорошо подходит для получения лазерной генерации в четырехуровневой схеме. Большое время жизни верхнего лазерного уровня

($\tau = 0,23$ мс) позволяет Nd:YAG быть весьма хорошим для работы в режиме модулированной добротности.

Nd:YAG лазеры могут работать как в непрерывном, так и в импульсном режиме. В обоих случаях обычно используются линейные лампы в схемах с одноэллипсным осветителем, с близким расположением лампы и кристалла или с многоэллипсным осветителем. Для работы в импульсном и непрерывном режимах применяются соответственно ксеноновые лампы среднего давления (500 – 1500 мм рт. ст.) и криптоновые лампы высокого давления (4–6 атм). Выходные параметры Nd: YAG-лазера оказываются следующими: 1) в непрерывном многомодовом режиме выходная мощность до 200 Вт; 2) в импульсном лазере с большой скоростью повторения импульсов (50 Гц) средняя выходная мощность порядка 500 Вт; 3) в режиме модулированной добротности максимальная выходная мощность до 50 МВт; 4) в режиме синхронизации мод длительность импульса до 20 пс. Как в импульсном, так и в непрерывном режиме дифференциальный КПД составляет около 1-3%. Nd:YAG-лазеры широко применяются в различных областях: 1) измерение расстояний (в большинстве лазерных дальномеров для военных целей и прицельных устройств используются Nd:YAG-лазеры); 2) применение в науке (лазеры с модулированной добротностью); 3) обработка материалов (резка, сверление, сварка и т. д.); 4) применение в медицине (фотокоагуляция).

1.8.2. Оптоволоконные лазеры

Оптические генераторы, которые как правило называют лазерами, являются оптическими системами обратной связи, в которых два основных условия должны быть выполнены для создания стабильных колебаний: усиление при двукратном проходе активной среды должно быть целым; сдвиг фаз при двукратном проходе должен составлять угол, равный про-

изведению любого целого числа на 2π радиан. Соответственно существуют два основных элемента и в любом оптоволоконном лазере: активная среда оптического усиления; оптическая обратная связь. В дальнейшем волоконные лазеры будем определять как лазеры, в которых оптический элемент усиления и элемент обратной связи совместно размещены в оптоволокне. Дополнительные элементы могут быть добавлены для обеспечения обратной связи или для контроля временных и спектральных характеристик лазера.

Простой пример оптоволоконного лазера схематически показан на рис. 1.11. Лазер накачки обеспечивает поступление энергии для активной среды усилителя. Для того, чтобы преодолеть порог генерации лазера и создать когерентное оптическое излучение, активная среда должна производить достаточное усиление для преодоления потерь, включая потери обратной связи. Поглощенная мощность накачки, необходимая для достижения порога генерации, приблизительно равна

$$P_{th} = \alpha_{cav} \alpha_p h \nu_p / (\sigma_s \tau_1), \quad (1.12)$$

в котором $\alpha_{cav} = \alpha_{int} - \ln(1 - T)$ представляет собой совокупность внутренних потерь и потерь на генерацию излучения в резонаторе на один проход, α_p – постоянная, определяемая режимом накачки, ν_p – частота накачки, σ_s сечение индуцированного излучения, τ_1 – время жизни в возбужденном состоянии.

Широкий спектр длин волн лазерной генерации, как показано на рис. 1.12, доступен при использовании силикатных волокон, легированных редкоземельными металлами. Наибольшее применение нашли лазеры на редких землях: эрбия $\lambda = 1,55$ мкм, неодима $\lambda = 1,06$ мкм и итербия $\lambda = 1,065$ мкм.

В большинстве практических случаев используются импульсные оптоволоконные лазеры, в которых периодическое излучение создается ме-



Рис. 1.11. Простейшая схема волоконного лазера. Два рефлектора на решетках Брэгга образуют стоячую волну в резонаторе, содержащем волокна оптического усилителя. Оптическая накачка поступает с одного из концов волокна через зеркало, пропускающее длину волны накачки и полностью отражающее длину волны лазерной генерации. Кроме этого, лазерное излучение может выходит с другого конца волокна через решетку Брэгга со значением отражения на длине волны генерации $< 100\%$

тодом модуляции добротности. Типичные лазеры с модуляцией добротности имеют энергию импульса в несколько сотен мкДж, продолжительность импульса десятки наносекунд и пиковую мощность несколько киловатт. Новые результаты исследований показывают, что при тщательной разработке иттербиевого лазера можно генерировать импульсы с энергией более 1 мДж, пиковой мощностью до 10 кВт. При такой мощности излучения может возникнуть внутривибрационное излучение за счет многокаскадного комбинационного рассеяния, что ведёт к деградации излучения.

Оптоволоконные лазеры нашли широкое применение во многих областях благодаря своей гибкости (в буквальном смысле!). Гибкое оптоволокно позволяет доставить излучение/сигнал куда угодно, что и определило современное невероятно широкое использование этих лазеров в прецизионной лазерной обработке (например в маркировке изображений), в измерителях температуры и микродеформаций, телекоммуникационных системах, медицине (анализ и хирургия) и многих других.

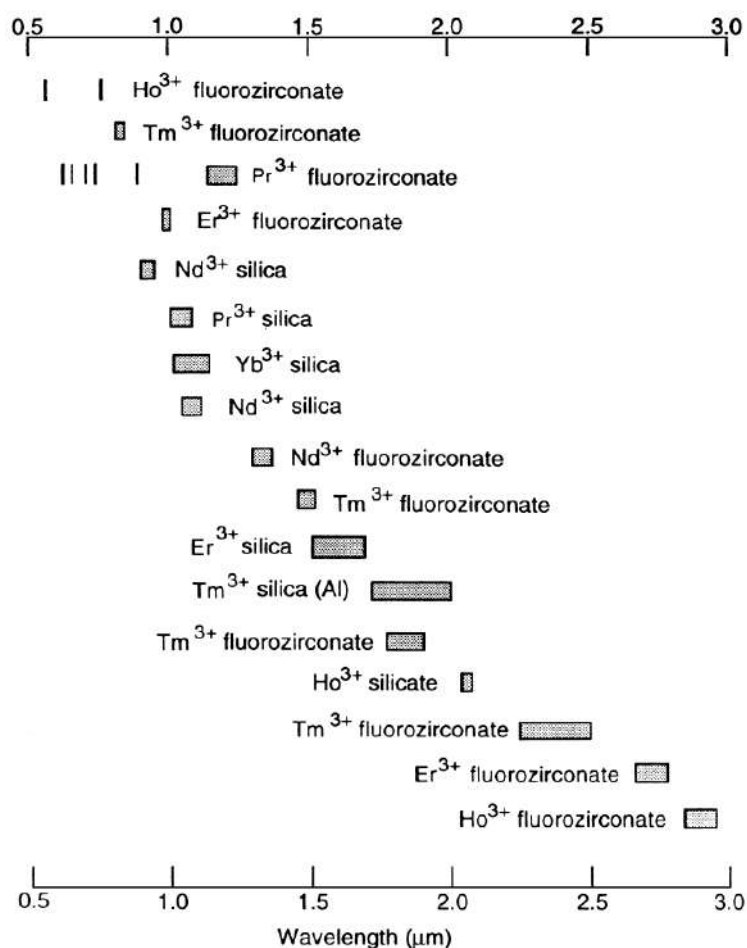


Рис. 1.12. Диапазоны генерации редкоземельных ионов, легированных в стеклянной матрице [6]

1.8.3. Полупроводниковые лазеры

Полупроводниковые лазеры отличаются высокой эффективностью среди оптических квантовых генераторов. Одной из ключевых характеристик является то, что эти устройства весьма малы, с характерными линейными размерами порядка нескольких сотен микрон на сторону. Эти лазеры относятся к классу твердотельных лазеров, которые, в отличие от обычных твердотельных лазеров, изготавливаются из полупроводниковых материалов. Накачка полупроводниковых лазеров осуществляется напрямую из электрического тока, который передается через прибор. Типичные пороговые токи для возбуждения генерации в этих устройствах составляют

порядка нескольких миллиампер, а коэффициент преобразования энергии между инжектированными электронами и порожденными фотонами превышает 90%. Полупроводниковые лазеры, как правило, построены из нескольких слоев полупроводникового материала.

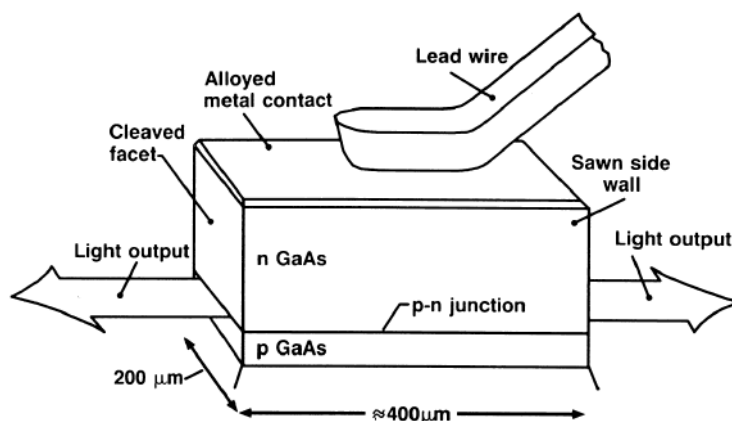


Рис. 1.13. Схема полупроводникового лазера

Первые полупроводниковые лазеры были сделаны из арсенида галлия (см. рис. 1.13). Арсенид галлия был выращен так, что $p-n$ -переход, или диод, был сформирован внутри кристалла. Чип был на металлической основе с контактным проводом для подачи электрического тока. Гладкие торцы на диоде выступали в качестве зеркал, обеспечивающих оптическую обратную связь, необходимую для генерации когерентного излучения, а боковые стороны были шероховатыми для предотвращения лазерной генерации в направлении, перпендикулярном желательному направлению излучения.

Основные принципы генерации лазерного излучения могут быть получены посредством изучения диаграммы энергетических уровней $p-n$ -перехода прямозонных полупроводников. Величина ширины запрещённой зоны имеет важное значение при генерации света в полупроводниковых лазерах, поскольку именно она определяет энергию испускаемых фотонов. Для изготовления лазеров используются прямозонные полупроводники. В прямозонных полупроводниках экстремумы зон находятся при одном и том

же значении волнового вектора, и генерация света происходит с большей вероятностью. В непрямозонных полупроводниках потолок валентной зоны и дно зоны проводимости разнесены в пространстве волновых векторов, для выполнения закона сохранения импульса нужно ещё испустить фотон с большим квазиимпульсом, и поэтому вероятность излучательной рекомбинации существенно ниже.

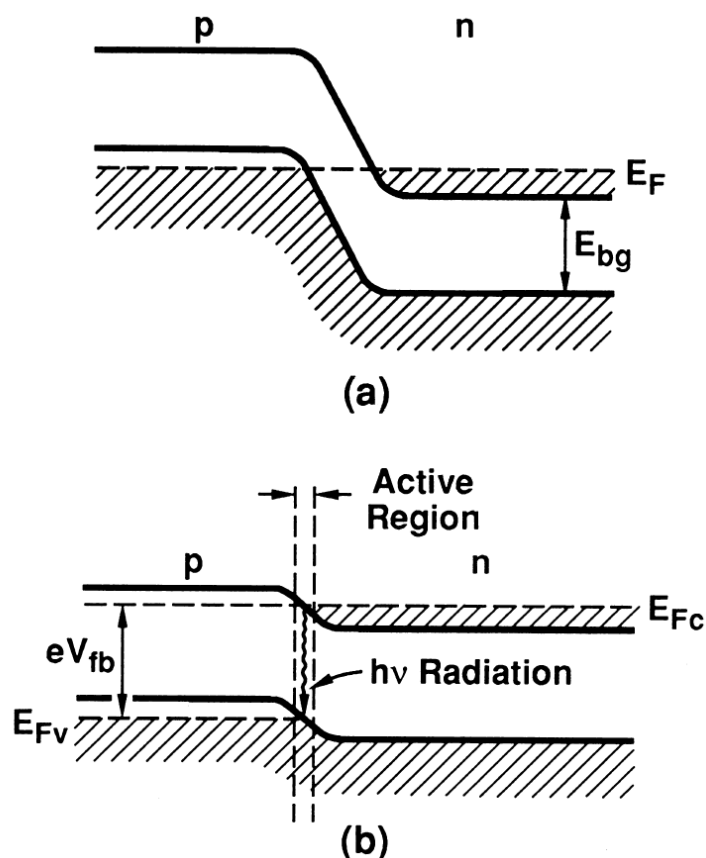


Рис. 1.14. Энергетическая диаграмма: а – вырожденный $p-n$ -переход при нулевом смещении; б – смещение уровня при подаче положительного напряжения сравнимо с шириной запрещенной зоны

Рисунок 1.14 показывает типичную энергетическую диаграмму $p-n$ -перехода прямозонных полупроводников. Два полупроводниковых слоя с противоположным легированием выращиваются до совмещения друг с другом, при этом n -легированная сторона имеет избыточное число электронов, p -легированная сторона имеет избыточное число дырок. Концентрация ле-

гирования, как правило, составляет 10^{18} см^{-3} , которая гарантирует, что уровень Ферми, показанный штриховой линией на рис. 1.14а, находится в пределах как верхнего уровня или в зоне проводимости n -легированной стороны, так и низкого уровня или в валентной зоне p -легированной стороны.

В термодинамическом равновесии электроны и дырки не могут рекомбинировать друг с другом из-за потенциального барьера, который существует между переходом $p - n$. При подаче напряжения на переход в прямом направлении потенциальный барьер снижается. Если подаваемое напряжение увеличивается до уровня, который почти равен ширине запрещенной зоны, как показано на рис. 1.14б:

$$V_{fb} = \frac{E_{bg}}{e}, \quad (1.13)$$

то электроны и дырки вводятся в активную области $p - n$ -перехода. В приведенном выше уравнении V_{fb} – напряжение прямого смещения, E_{bg} – энергия запрещенной зоны. Это смещение создает условия инверсной населенности в активной среде, что является необходимым условием для лазерной генерации. В смещенном состоянии электроны и дырки могут рекомбинировать друг с другом непосредственно, испуская фотоны, с энергией, удовлетворяющей соотношению

$$E_{bg} < h\nu < E_{FC} - E_{FV}, \quad (1.14)$$

где E_{FC} и E_{FV} являются уровнями Ферми в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно. После возникновения и усиления излучения торцы в концах полупроводников обеспечивают оптическую обратную связь. Усиление в полупроводниковых лазерах может достигать 1000 раз за один проход. В связи с этим большой коэффициент усиления и относительно низкие потери достаточны для начала генерации излучения. Типичные ко-

эфициенты отражения от сколов торцевой поверхности полупроводников примерно равны 30%, по сравнению с 60-99% для твердотельных лазеров.

С развитием полупроводниковых лазеров наблюдается быстро растущее их применение во многих устройствах благодаря компактным размерам, эффективности преобразования электрического тока в излучение и очень недорогой стоимости. Невероятно высокая эффективность получена при применении полупроводниковых лазеров для накачки других лазеров, например, оптоволоконных лазеров. Благодаря этому КПД оптоволоконного лазера приближается к 40%. Огромной областью применения диодных лазеров является также сфера оптической телекоммуникации. Большое применение такие лазеры нашли и в бытовых устройствах (лазеры-указки, лазеры в компакт-дисках и т.д.).

1.8.4. Газовые лазеры

Спектральные линии в газах имеют низкую ширину (ширина порядка нескольких гигагерц и меньше), поскольку действующие в газах механизмы уширения слабее, чем в твердых телах. Действительно, в газах, находящихся при обычных для лазеров давлениях (несколько мм рт. ст.), столкновительное уширение очень мало, и ширина линий определяется главным образом доплеровским уширением. В связи с этим в газовых лазерах не используется, как в твердотельных лазерах, оптическая накачка с помощью ламп. В самом деле, такая накачка была бы крайне неэффективна, поскольку спектр излучения этих ламп является более или менее непрерывным, в то время как в активной газовой среде нет широких полос поглощения.

Газовые лазеры накачиваются, как правило, электрически, то есть накачка достигается при пропускании достаточно сильного (постоянного, высокочастотного или импульсного) тока через газовую среду.

Из возбужденного состояния частица может перейти на более низкие энергетические уровни (в том числе и в основной) благодаря четырем различным процессам: 1) столкновениям возбужденной частицы с электроном, при которых частица передает свою энергию электрону (столкновения второго рода); 2) столкновениям между атомами (в газовой смеси, состоящей из более чем одной компоненты); 3) столкновениям частицы со стенками сосуда и 4) спонтанному излучению. В случае последнего процесса следует всегда учитывать возможность захвата излучения (особенно для обычно очень сильных переходов в УФ- и ВУФ-диапазоне). Этот процесс уменьшает эффективную вероятность спонтанного излучения. При постоянном значении тока электрического разряда все эти процессы возбуждения и релаксации приводят в конечном счете к установлению некоторого равновесного распределения населенности по энергетическим уровням. Таким образом можно видеть, что в газовых лазерах из-за большого числа протекающих в газах процессов механизм создания инверсии населенностей является более сложным по сравнению с твердотельными лазерами. Вообще говоря, инверсия населенностей между двумя данными уровнями возникает при выполнении одного (или обоих) следующих условий: 1) скорость возбуждения верхнего лазерного уровня больше, чем нижнего, и 2) скорость релаксации верхнего лазерного уровня меньше, чем нижнего.

В газовых лазерах в качестве активной среды могут использоваться нейтральные атомы в виде газа или пара. Лазеры на нейтральных атомах составляют широкий класс, который включает в себя, в частности, лазеры, использующие почти все инертные газы (He, Ne, Kr, Ar, Xe). Все лазеры на нейтральных атомах инертных газов генерируют в ИК-Диапазоне (1-10 мкм), за замечательным исключением He-Ne-лазера, излучающего в зеленой и красной областях. Большой класс лазеров составляют также лазеры на парах металлов, таких как Rb, Cs, Au, Ca, Sr и Mn. Эти лазеры, как

правило, работают в видимой области. Наибольшее значение среди них приобрел лазер на парах меди, генерирующий на зеленом ($\lambda = 510,5$ нм) и желтом ($\lambda = 578,2$ нм) переходах. Все лазеры на парах металлов являются самоограниченными, и поэтому работают в импульсном режиме.

В CO_2 -лазере используется специальная смесь газов CO_2 , N_2 и He . Генерация происходит на переходе между двумя колебательными уровнями молекулы CO_2 , а азот и гелий значительно повышают КПД лазера. CO_2 -лазер является одним из самых мощных лазеров, работающих в непрерывном режиме генерации излучения (от газодинамического CO_2 -лазера получены выходные мощности порядка 80 кВт), и одним из наиболее эффективных (дифференциальный КПД 15-20 %). Лишь полупроводниковые и CO -лазеры имеют более высокие КПД.

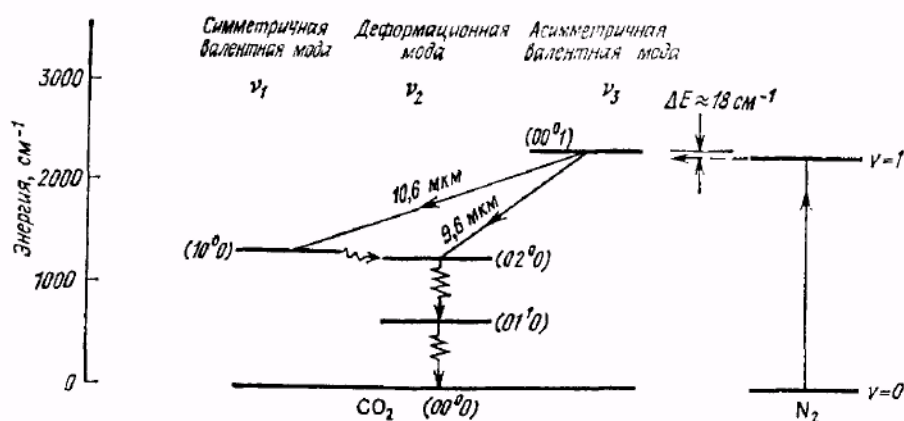


Рис. 1.15. Нижние колебательные уровни основного электронного состояния молекул N_2 и CO_2

На рис. 1.15 приведены схемы энергетических уровней основных электронных состояний молекул CO_2 и N_2 . Поскольку N_2 – двухатомная молекула, она имеет лишь одну колебательную моду; на рисунке показаны два нижних уровня ($n = 0, n = 1$). Структура энергетических уровней молекулы CO_2 более сложная, поскольку эта молекула является трехатомной. Здесь мы имеем три невырожденные колебательные моды, а именно:

1) симметричную валентную моду, 2) деформационную моду и 3) асимметричную валентную моду. Поэтому колебания молекулы описываются тремя квантовыми числами n_1 , n_2 и n_3 , которые определяют число квантов в каждой колебательной моде. Таким образом, соответствующий уровень обозначается этими тремя квантовыми числами, записываемыми в последовательности n_1, n_2, n_3 . Например, уровень 01^0 соответствует колебанию, деформационная мода (мода 2) которого имеет один колебательный квант. Поскольку из трех типов колебаний моде 2 соответствует наименьшая постоянная упругости (колебания являются поперечными), рассматриваемый уровень имеет наименьшую энергию. Генерация происходит на переходе между уровнями 00^01 и 10^00 ($\lambda = 10,6$ мкм), хотя можно получить генерацию также и на переходе между уровнями 00^01 и 02^00 ($\lambda = 9,6$ мкм).

С точки зрения конструкции CO_2 -лазеры можно подразделить на семь типов: 1) лазеры с медленной продольной прокачкой; 2) лазеры с быстрой продольной прокачкой; 3) отпаянные лазеры; 4) волноводные лазеры; 5) лазеры с поперечной прокачкой; 6) лазеры с поперечным возбуждением при атмосферном давлении (ТЕА-лазеры) и 7) газодинамические лазеры. Следует указать на то, что, хотя они и отличаются друг от друга по многим своим рабочим параметрам (например, выходной мощности), все они имеют общую важную особенность, а именно высокий дифференциальный КПД (15-25%). Столь высокий КПД является следствием большого квантового выхода (40%) и очень высокоэффективного процесса накачки, который имеет место в CO_2 -лазере при оптимальной электронной температуре разряда.

К настоящему времени CO_2 -лазеры являются основным инструментальным средством лазерной обработки материалов: лазерная резка, прошивка отверстий, термообработка, спекание порошков и многое другое.

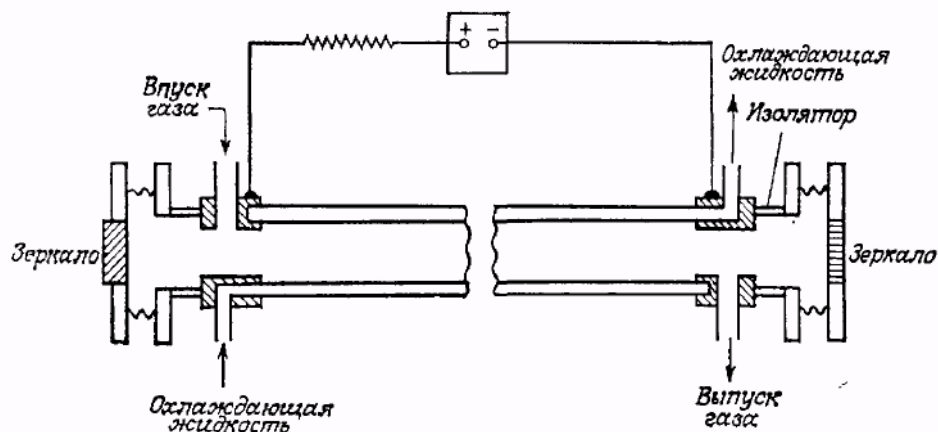
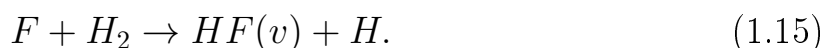


Рис. 1.16. Схематическое представление волноводного CO_2 -лазера с продольной прокачкой газа

1.8.5. Химические лазеры

Д. С. Ролануи первый в 1960 году предложил конструкцию химического лазера благодаря пониманию того, что выделяемая энергия многих химических реакций может переходить в энергию, приходящуюся на колебательные степени свободы. Механизм накачки, используемый в лазере на HF , связан с так называемой холодной реакцией:



Поскольку выделяемая в реакции теплота составляет 31,6 ккал/моль, молекула HF может оказаться в возбужденном состоянии вплоть до колебательного уровня $v = 3$ (рис. 1.17).

Вследствие того, что времена релаксации с различных колебательных уровней отличаются, уровень $v = 2$ обладает самой большой населенностью, и на переходе $v = 2 \rightarrow v = 1$ образуется большая инверсия населенностей. Необходимо отметить, что на колебательные степени свободы приходится более 60% энергии реакции, это приводит к возможности генерации экстремально высокой мощности излучения.

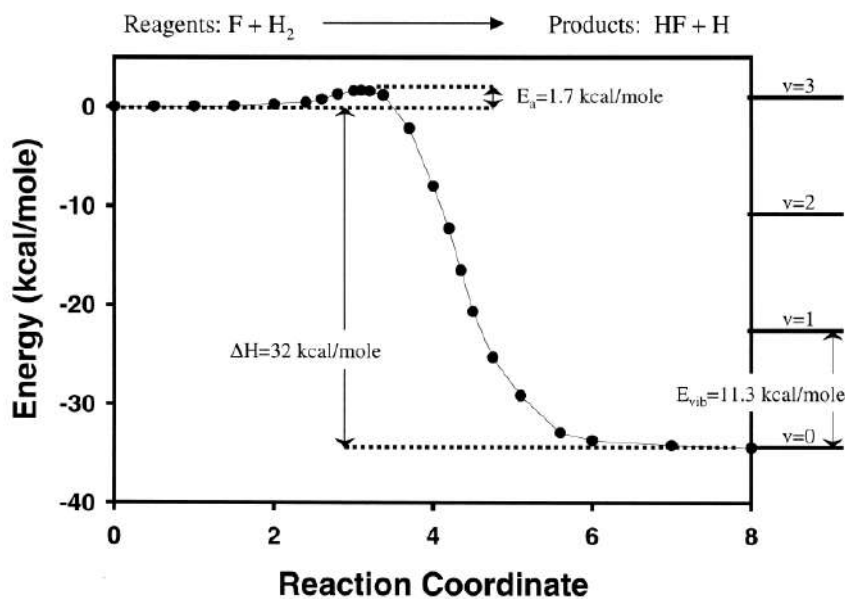


Рис. 1.17. Реакция атомарного фтора с молекулярным водородом производит колебательно возбужденный фтористый водород. Координаты реакции представляют собой нарушение молекулярной водородной связи

Первый химический лазер был продемонстрирован в 1965 г. Каспером и Пиментелом. К 1967 г. были разработаны лазеры на основе реакции атомарного фтора с молекулярным водородом и других молекул. Дальнейшее развитие химических лазеров происходило очень быстро, и 1984 г. был создан HF-лазер мощностью, превышающей 1 МВт. HF-лазер работает в инфракрасном диапазоне электромагнитного спектра с длиной волны около 2,7 мкм. Химический лазер применяется в военной технике и везде, где необходима высокая мощность излучения.

1.8.6. Лазеры на центрах окраски

Центры окраски являются простыми точечными дефектами в кристаллических решетках, состоящими из одного или нескольких электронов, захваченных на ионных вакансиях кристаллической решетки. Эти точечные дефекты часто встречаются во многих кристаллических твердых те-

лах, и были достаточно широко изучены в щелочногалоидных кристаллах (например, NaCl, KCl и т.д., см. рис. 1.18).

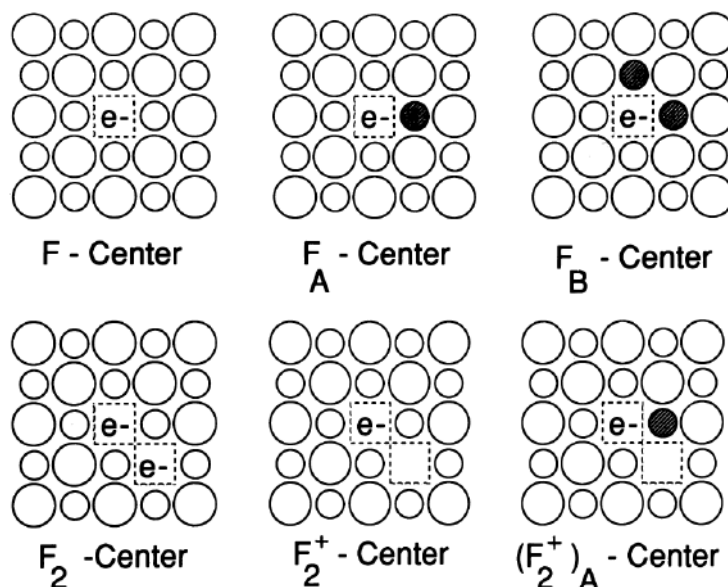


Рис. 1.18. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах

Лазеры на основе центров окраски накачиваются в оптическом диапазоне. Конструкция резонатора с органическими лазерами на красителях может генерировать сверхкороткие импульсы. Уникальная особенность лазеров на цвете заключается в возможности преобразования частоты излучения. Правильно спроектированный лазер обеспечивает настройку в диапазоне, превышающем 25% центральной длины волны. В настоящее время благодаря использованию различных типов центров и принимающих решеток перекрывается весь диапазон излучения от 0,8 до 4,0 мкм. Перестраиваемое когерентное излучение в этой области длин волн имеет важное значение для исследований в оптической связи, сверхбыстрых процессов в полупроводниках, а также в молекулярной спектроскопии с высоким разрешением.

Лазерно-активные центры окраски обладают двумя характеристиками, идеально подходящими для эффективного использования во многих технологических процессах. Во-первых, полосы их поглощения и излучения

однородно уширены: все возбужденные центры могут накачиваться одной линией в спектре поглощения. Однородное уширение позволяет эффективно генерировать излучение в одномодовом режиме по всему диапазону настройки лазера. Во-вторых, большинство переходов, участвующих в лазерной генерации, полностью разрешены. Такие преимущества приводят к большому оптическому усилению и способности генерировать ультракороткие импульсы (продолжительностью $< 10^{-13}$ с). Усиление за один проход на единицу длины активной среды, содержащей типичную плотность центров окраски, может превышать 50%. Такое усиление почти на два порядка больше, чем было получено в твердотельных лазерах. Конкретный пример конструкции лазера на центрах окраски приведён на рис. 1.19.

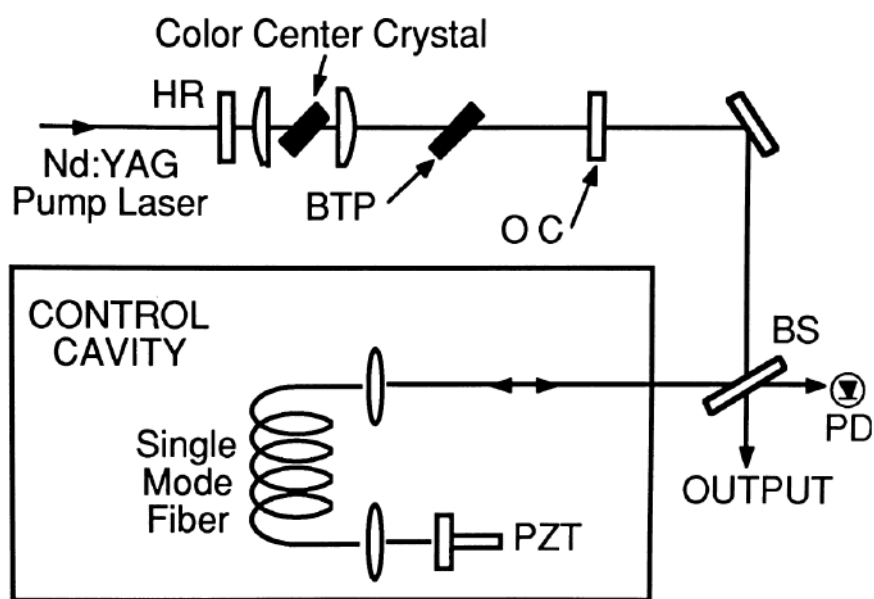


Рис. 1.19. Импульсный лазер на центрах окраски. Выход излучения соединен с оптическим волокном. Синхронно-фазовая модуляция в волокне добавляет полосу пропускания для импульса, который возвращается назад. Такое сочетание позволяет получать фемтосекундные импульсы: OC – выход соединения; BS – светоделитель; BTP – модулятор добротности на двупреломлении; HR – зеркало с $R = 1$, PZT – пьезопреобразователь

Лазеры на центрах окраски могут работать как в импульсном или непрерывном режиме, так и в режиме модуляции добротности. В непрерывном режиме выходная мощность более 5 Вт была достигнута в некоторых кристаллах. В импульсном режиме была достигнута мощность 100 мВт на длине волны около 950 нм. Лазеры на красителях обладают исключительной монохроматичностью. В одномодовом непрерывном режиме достигнута ширина линий ниже 4 кГц. Такие монохроматичные волны в сочетании с широкой возможностью настройки частоты волны сделали лазер на центрах окраски мощным инструментом для спектроскопии и метрологии. Это, пожалуй, самый зрелищный способ синхронизации лазерного излучения. Пользуясь широкой полосой пропускания излучения, излучение лазера может быть преобразовано в импульсы длительностью пико- и фемтосекунды. Такие короткие импульсы очень полезны для исследования сверхбыстрых явлений в полупроводниковых материалах и нелинейных характеристик оптических волокон.

Лазерно-активные центры окраски, как правило, устойчивы только при охлаждении до криогенных температур. Хотя некоторые типы центров позволяют непродолжительное время генерировать в импульсном режиме при комнатной температуре, обычно происходит выцветание мощности. При комнатной температуре центры или термически диссоциируют, или диффундируют и взаимодействуют с другими дефектами. Термическая диссоциация может быть минимизирована или устранена при пониженных температурах, поэтому кристаллы, как правило, работают при температуре жидкого азота (77 К).

1.8.7. Лазеры на красителях (жидкостные лазеры)

В данном разделе мы рассмотрим жидкостные лазеры, в которых активная среда представляет собой растворы определенных соединений ор-

ганических красителей в жидком растворителе, таком, как этиловый спирт, метиловый спирт или вода. Органические красители составляют большой класс многоатомных молекул с сопряженными двойными связями. Лазерные красители обычно принадлежат к одному из следующих классов: 1) полиметиновые красители, обеспечивающие генерацию в красной или ближней ИК-области (0,7-1,5 мкм); 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианиниодида, которые генерирует в ИК-диапазоне ($\lambda = 810$ нм); 2) ксантеновые красители, генерирующие в видимой области (в качестве примера на рис. 1.20 показана химическая структура широко используемого красителя родамина 6G $\lambda = 590$ нм); 3) кумариновые красители, генерирующие в сине-зеленой области (400-500 нм); 4) сцинтилляторные красители, генерирующие в УФ-диапазоне ($\lambda < 400$ нм).

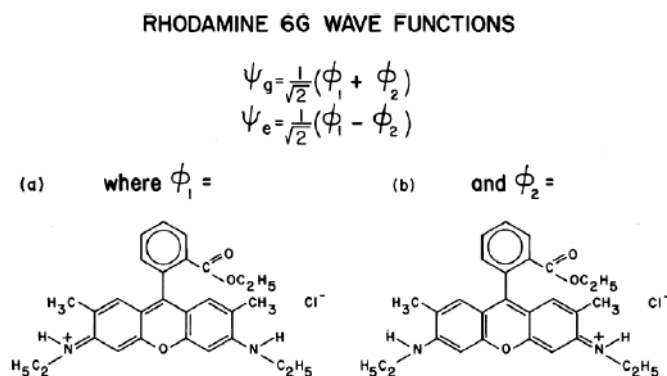


Рис. 1.20. Химические символы 2 “резонансных” форм структуры родамина 6G – молекулы красителя и волновые функции, соответствующих резонансных состояний

Лазеры на красителях работают либо в импульсном, либо в непрерывном режиме. Лазерная генерация в импульсном режиме получена на большом числе различных красителей, причем для накачки применялись как импульсная лампа с коротким импульсом (при длительности переднего фронта < 1 мкс), так и лазер, генерирующий короткие световые импульсы. В обоих случаях короткие импульсы необходимы для того, что-

бы обеспечить генерацию до того, как в триплетном состоянии накопится существенная населенность, и до появления градиентов показателя преломления в жидкости. При накачке импульсной лампой можно применять эллиптический осветитель или осветитель с плотной упаковкой. Чтобы обеспечить лучшую однородность накачки, а отсюда и более симметричные градиенты показателя преломления, применяют также и спиральные лампы. Для лазерной накачки часто применяют азотный лазер, УФ-излучение которого подходит для накачки многих красителей, генерирующих в видимой области спектра. Для получения больших энергий и средних выходных мощностей для накачки УФ-излучением все чаще применяют более эффективные эксимерные лазеры (в частности, KrF и XeF), в то время как для красителей с длиной волны излучения более чем 550 - 600 нм предпочитают использовать вторую гармонику Nd : YAG-лазера в режиме модуляции добротности ($\lambda = 532$ нм), а также зеленое или желтое излучение лазера на парах меди.

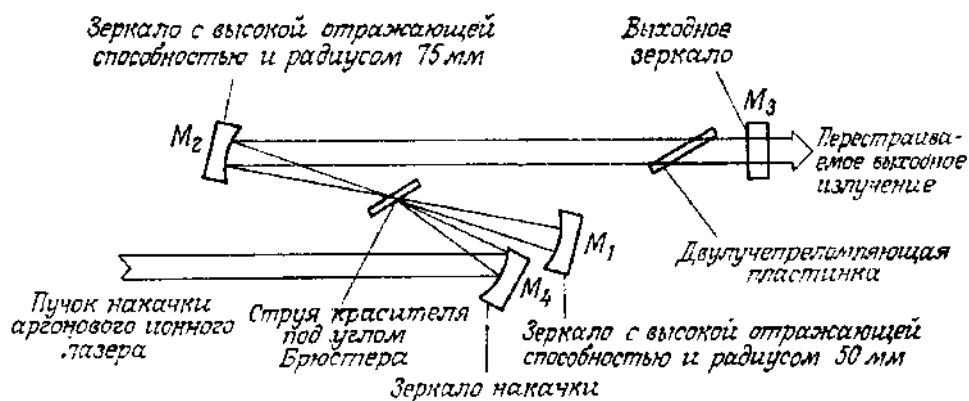


Рис. 1.21. Устройство непрерывного лазера на красителе с накачкой аргоновым лазером

1.8.8. Экимерные лазеры

Экимерные лазеры представляют собой интересный и важный класс молекулярных лазеров на переходах между различными электронными состояниями. Рассмотрим двухатомную молекулу A_2 , кривые потенциальной энергии для основного и возбужденного состояний которой приведены на рис. 1.22. Поскольку основное состояние соответствует взаимному отталкиванию атомов, в этом состоянии молекула не существует (т. е. в основном состоянии частицы существуют лишь в мономерной форме A). Однако, поскольку кривая потенциальной энергии возбужденного состояния имеет минимум, молекула A_2 может существовать в возбужденном состоянии (т. е. в возбужденном состоянии частицы существуют в димерной форме A_2). Такая молекула A_2^* называется экимером (аббревиатура англ. слов excited dimer – возбужденный димер). Предположим теперь, что в некотором объеме каким-либо образом создано большое число экимеров. Тогда генерация может быть получена на переходе между верхним (связанным) и нижним (свободным) состояниями (связанно-свободный переход). Соответствующий лазер называется экимерным. Эти лазеры характеризуются двумя необычными, но важными свойствами благодаря тому, что основное состояние соответствует взаимному отталкиванию атомов. 1) Как только в результате генерации молекула перейдет в основное состояние, она немедленно диссоциирует. Это означает, что нижний лазерный уровень будет всегда пустым. 2) Не существует четко выраженных вращательно-колебательных переходов, и переход является относительно широкополосным ($20-100\text{см}^{-1}$). Однако следует заметить, что в некоторых экимерных лазерах кривая потенциальной энергии основного состояния не соответствует чистому взаимному отталкиванию, а обладает неглубоким минимумом. В этом случае переход происходит между верхним связанным состоянием и нижним (слабо) связанным состоянием (связанно-связанный

переход). Однако, поскольку основное состояние является лишь слабосвязанным, молекула в этом состоянии претерпевает быструю диссоциацию либо сама (преддиссоциация), либо вследствие первого же столкновения с другой молекулой газовой смеси.

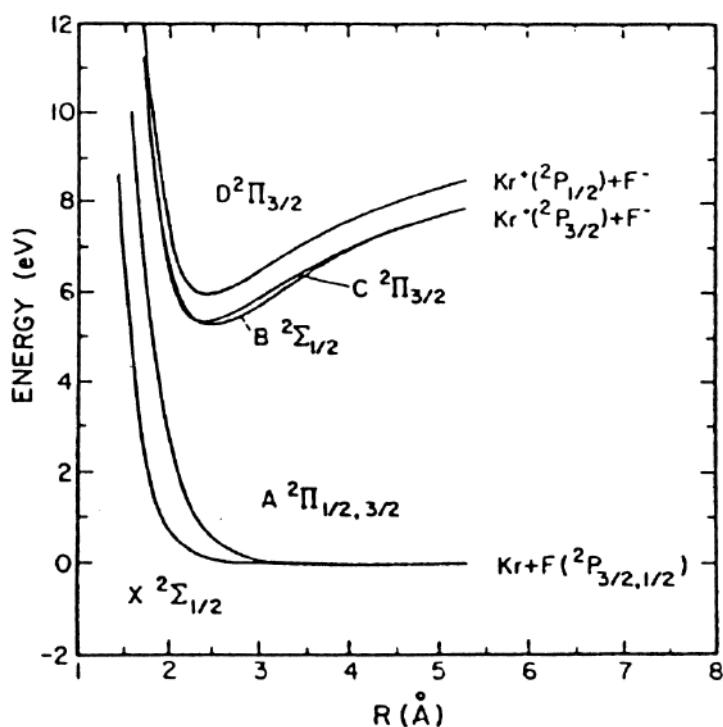


Рис. 1.22. Потенциальные диаграммы инертного газа криптона (внизу) и эксимера (вверху)

Рассмотрим теперь наиболее интересный класс эксимерных лазеров, в которых атом инертного газа (например, Ar, Kr, Xe) в возбужденном состоянии соединяется с атомом галогена (например, F, Cl), что приводит к образованию эксимера галогенидов инертных газов. В качестве конкретных примеров укажем ArF ($\lambda = 193$ нм), KrF ($\lambda = 248$ нм), XeCl ($\lambda = 309$ нм) и XeF ($\lambda = 351$ нм), которые генерируют в УФ-диапазоне. То, почему галогениды инертных газов легко образуются в возбужденном состоянии, становится ясным, если учесть, что в возбужденном состоянии атомы инертных газов становятся химически сходными с атомами щелочных металлов, которые, как известно, легко вступают в реакцию с галогенами. Эта

аналогия указывает также на то, что в возбужденном состоянии связь имеет ионный характер: в процессе образования связи возбужденный электрон переходит от атома инертного газа к атому галогена. Поэтому подобное связанное состояние также называют состоянием с переносом заряда. Рассмотрим теперь подробнее KrF-лазер, так как он представляет собой один из наиболее важных лазеров данной категории. На рис. 1.22 приведена диаграмма потенциальной энергии молекулы KrF. Верхний лазерный уровень является состоянием с переносом заряда и ионной связью, которое при $R \rightarrow \infty$ отвечает состоянию 2P положительного иона Kr и состоянию 1S отрицательного иона F. Поэтому энергия при $R \rightarrow \infty$ равна потенциалу ионизации атома криптона минус сродство атома фтора к электрону. При больших межъядерных расстояниях кривая энергии подчиняется закону Кулона. Таким образом, потенциал взаимодействия между двумя ионами простирается на гораздо большее расстояние (5-10Å), чем в случае, когда преобладает ковалентное взаимодействие. Таким образом, в основном состоянии атомные состояния инертного газа и галогена меняются местами. В результате взаимодействия соответствующих орбиталей верхнее и нижнее состояния при малых межъядерных расстояниях расщепляются на состояния $^2\Sigma$ и $^2\Pi$. Генерация происходит на переходе $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$, поскольку он имеет наибольшее сечение. Заметим, что при переходе излучающий электрон передается от иона F^- иону Kr^+ .

Экимерные лазеры используются для очень точного травления различных материалов в приложениях, связанных с электронными печатными схемами (стереофотолитография), а также для выжигания тканей в биологии и медицине (например, радиальная кератомия радужной оболочки глаза). Экимерные лазеры также широко используются в научных исследованиях и, по-видимому, найдут многочисленные применения там, где требуется источник мощного УФ-излучения с высоким КПД (например,

в фотохимии). Экимерные лазеры обладают наибольшей пиковой мощностью. Достигнуто значение мощности ~ 1 ТВт при длительности импульса в несколько фемтосекунд.

1.8.9. Лазеры на свободных электронах

Лазеры на свободных электронах впервые были разработаны почти 5 десятилетий назад и к настоящему времени позволяют генерировать перенастраиваемое лазерное излучение в диапазоне от микроволн до ультрафиолета. В таких лазерах свободные электроны высокой энергии, полученные в ускорителях элементарных частиц, испускают когерентное излучение. Поскольку электроны представляют поток свободно движущихся частиц, длина волны генерируемого излучения не ограничена, в отличие от связанных электронов в атомах и молекулах при переходе между двумя дискретными энергетическими уровнями. Процесс генерации излучения свободными электронами может быть описан классической электромагнитной теорией.

Излучение создается при взаимодействии между тремя элементами: электронного пучка и электромагнитной волны бегущих в одном направлении и периодического магнитного поля, создаваемого системой магнитов, известных как ондулятор. Схематическое изображение системы из этих трех элементов показано на рис. 1.23 для плоской геометрии ондулятора. Ондулятор магнитного поля действует на электроны таким образом, что они приобретают волнообразное движение. Ускорение, связанное с этой криволинейной траекторией, согласно законам классической электродинамики формирует электромагнитное излучение. В этом процессе электроны теряют энергию на излучение электромагнитной волны, которая усиливается и излучается лазером. Широкий диапазон настройки лазера на свободных электронах возможен потому, что длина волны генерируемо-

го излучения определяется как периодичностью поля в ондуляторе, так и энергией электронного пучка.

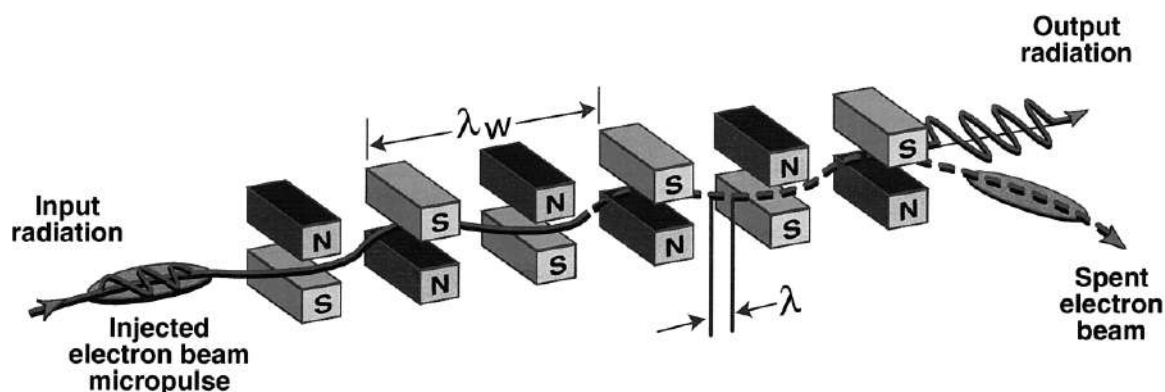


Рис. 1.23. Схематическое изображение взаимодействия между электронным пучком и электромагнитным полем, формируемым плоским ондулятором [5]

1.8.10. Рентгеновские лазеры

Достижение когерентной генерации в рентгеновском диапазоне долгое время было желанной мечтой, которая медленно, но верно воплощается в жизнь. Действительно, потенциальные приложения рентгеновских лазеров крайне важны – они включают такие возможности, как рентгеновская голография клеток или их частей, с помощью которой можно получать трехмерные изображения с разрешением в несколько ангстрем, и рентгеновская литография полупроводниковых приборов, которая позволила бы получать изображения с предельно высоким разрешением.

Прежде чем обсуждать то, что было достигнуто в этом диапазоне длин волн, укажем на те трудности, которые необходимо преодолеть для получения генерации в рентгеновском лазере. Обращаясь к основным принципам, заметим, что пороговая мощность накачки четырехуровневого ла-

зера в единичном объеме дается выражением

$$\frac{dP_{por}}{dV} = \frac{h\nu_p}{\eta_p} \frac{\gamma}{\sigma l \tau} \quad (1.16)$$

В то же время известно, что $1/(\sigma\tau) \sim \nu_0^2 g_t(0) \sim \nu_0^2 \Delta\nu_0$. На частотах УФ- и ВУФ-диапазонов при умеренных давлениях можно считать, что ширина линии $\Delta\nu_0$ определяется доплеровским уширением. Следовательно, $\Delta\nu_0 \propto \nu_0$, поэтому dP_{por}/dV увеличивается как ν_0^4 (если положить $\nu_p \approx \nu_0$). При более высоких частотах, соответствующих рентгеновскому диапазону, ширина линии определяется естественным уширением, так как излучательное время жизни становится очень коротким (порядка фемтосекунд). В этом случае $\Delta\nu_0 \sim \nu_0^3$ и dP_{por}/dV увеличивается как ν_0^6 . Таким образом, если мы, к примеру, перейдем из зеленой области ($\lambda = 500$ нм) всего лишь в мягкий рентген ($\lambda = 10$ нм), то длина волны уменьшится в 50 раз, а dP_{por}/dV увеличится на много порядков! С практической точки зрения заметим, что многослойные диэлектрические зеркала в рентгеновской области обладают большими потерями и трудны в изготовлении. Основная проблема состоит в том, что в этом диапазоне разница в показателях преломления различных материалов оказывается очень малой. Поэтому для получения приемлемых коэффициентов отражения необходимо использовать большое число (сотни) диэлектрических слоев, а рассеяние света на столь большом числе поверхностей раздела приводит к очень большим потерям. Поэтому до сих пор рентгеновские лазеры работают без зеркал в режиме УСИ (усиленное спонтанное излучение).

К настоящему моменту наилучшие результаты получены при использовании мощного пучка второй гармоники ($\lambda = 0,53$ мкм) от лазера Novette, одной из составляющих лазерной установки Nova в Ливерморской лаборатории им. Лоуренса в США. Пучок фокусируется в узкую линию ($d \approx 200$ мкм, $l = 1,2$ см) на тонкую (75 нм) полосу селена, нанесенную путем испарения на фольгу из формвара толщиной 150 нм (рис. 1.24). Фольгу

можно облучать с одной или с обеих сторон. Благодаря высокой интенсивности этого накачивающего пучка ($\sim 5 - 10^{13}$ Вт/см²) фольга взрывается и возникает плазма высокоионизованного Se, имеющая форму почти цилиндра диаметром $d = 200$ мкм. Особенностью этой плазмы является наличие в ней 24-кратно ионизованного Se, обладающего, как и нейтральный Ne, основной электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6$ (неоноподобный селен), которая является особенно устойчивой. Вынужденное излучение наблюдается на двух линиях ($\lambda = 20,63$ и $\lambda = 20,96$ нм) перехода $2p^5 3p \rightarrow 2p^5 3s$. Благодаря значительно большему заряду ядра Se по сравнению с Ne эти линии попадают в область от дальнего УФ диапазона до мягкого рентгена. Возбуждение из основного состояния в состояние $2p^5 3p$ происходит вследствие неупругих столкновений с электронами плазмы. Инверсия населенностей достигается благодаря тому, что время перехода $2p^5 3s$ в основное состояние (этот переход электродипольно разрешен) намного меньше времени жизни $3p$ -состояния.

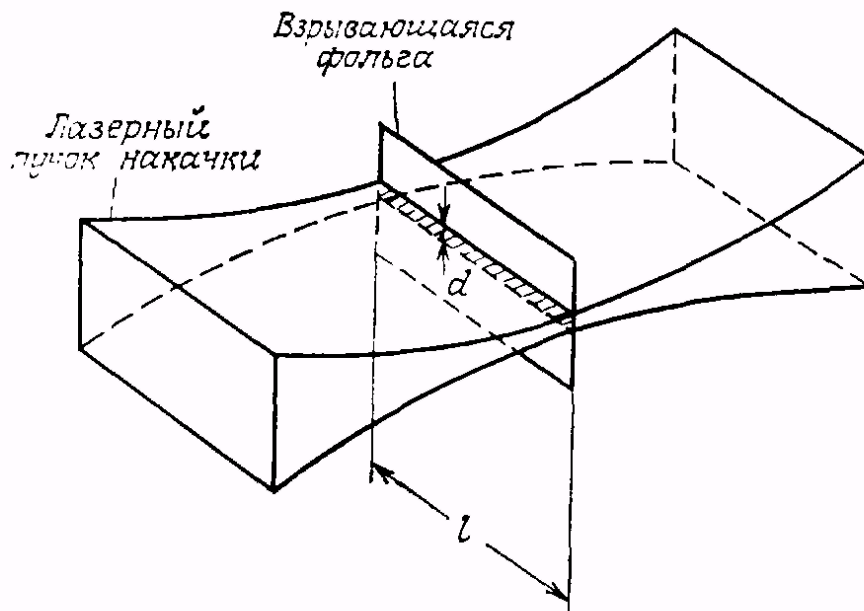


Рис. 1.24. Геометрия мягкого рентгеновского лазера с поперечным освещением, использующего метод взрывающейся фольги

1.9. ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО

Известно несколько монографий, посвященных описанию процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом. Для получения дополнительной подробной информации рекомендуется использовать конспект лекций [7], подготовленный группой авторов Либенсоном М.Н., Яковлевым Е.Б. и Шандыбиной Г.Д. под общей редакцией заслуженного деятеля науки России, Лауреата Государственной Премии СССР, д.т.н., профессора В.П. Вейко. Указанная работа посвящена детальному описанию процессов, возникающих при лазерном воздействии на вещество: поглощение, рассеяние и дисперсия световых волн, нелинейная оптика и изменение оптических свойств материалов. Для целей настоящего курса необходимо понимание явлений, возникающих при поглощении излучения металлами, и их оптических свойств.

1.9.1. Взаимодействие излучения с непрозрачными твердыми телами

При описании процесса воздействия лазерного излучения на твердые непрозрачные тела (металлы, полупроводники, диэлектрики) можно выделить три стадии: нагревание без фазовых переходов; плавление и испарение; ионизация испаряемого вещества и образование плазмы. Простейший способ описания воздействия лазерного излучения – описание отдельных стадий. Полученные результаты могут быть использованы для описания более сложного случая, когда эти стадии нельзя четко разделить.

Рассмотрим нагревание без изменения фазового состояния. Основные явления в этом случае заключаются в отражении и поглощении излучения поверхностью, распространении тепла вглубь среды за счет теплопроводности.

сти. Основные закономерности, характеризующие процесс взаимодействия света с поверхностью твердого непрозрачного тела, хорошо известны из курса оптики. Световая волна, падающая на поверхность, взаимодействует с электронами, возбуждая их колебания. Вынужденные колебания электронов приводят к возникновению отраженной волны. Если электроны в твердом теле полностью свободны, то излучение полностью отражается, поглощение отсутствует. Если электроны частично связаны, то часть энергии падающей волны передается твердому телу, вызывая его нагревание. Весь процесс взаимодействия света с электронами происходит в очень тонком поверхностном слое (скин-слое), так что можно говорить о взаимодействии электромагнитного излучения с поверхностью твердого тела.

Заряженные частицы вырываются из поверхности непосредственно под действием света за счет фотоэффекта. Прежде чем перейти к рассмотрению этих процессов, необходимо сделать несколько общих замечаний о том, что представляет собой поверхность твердого тела. Наиболее важным свойством практически любой поверхности является ее неоднородность. Поверхность идеального кристалла на практике является идеализацией, никогда не реализующейся на достаточно большой площади. На самом деле идеальная поверхность всегда искажена физическими, химическими и индуцированными неоднородностями.

Физические неоднородности поверхности заключаются, во-первых, в нарушении кристаллической решетки (в смещении атомов из узлов, т. е. дефектах Френкеля и Шоттки) и образовании вакансий, что влияет на адсорбционную способность поверхности. Второй тип неоднородности — блочность макроскопического образца, обуславливающая наличие дислокаций. В частности, различным образом могут быть ориентированы различные грани микроскопических монокристаллов, составляющих макро-

скопический поликристалл. Эти факторы влияют на работу выхода из поверхности.

Химическая неоднородность поверхности – это дефекты, обусловленные примесями, всегда имеющимися в сколь угодно чистом веществе по технологическим причинам. Индуцированная неоднородность поверхности обусловлена адсорбцией поверхностью различных нейтральных (атомы, молекулы) и заряженных (ионы) частиц из окружающего газа (воздуха). Наличие посторонних частиц, адсорбированных поверхностью, приводит к изменению работы выхода из поверхности. Наконец, большое значение имеет в ряде случаев качество обработки поверхности (например, для металлов).

Макроскопически шероховатая поверхность представляет собой большое число микроскопических участков, ориентированных под разными углами к направлению падения световой волны, а поэтому характеризуются различным значением коэффициента отражения. Резюмируя, надо иметь в виду, что любой макроскопический участок поверхности твердого тела характеризуется некоторыми средними значениями коэффициента отражения и работы выхода, существенно зависящими от неоднородности поверхности.

В дальнейшем основное внимание будет уделено металлам, как по той причине, что для металлов наиболее хорошо развиты необходимые методы теоретического описания воздействия лазерного излучения, так и потому, что для практики данного учебного курса металлы являются наиболее важным объектом.

1.9.2. Скин-слой и оптические свойства металлов

В инфракрасной и видимой области оптического диапазона металлы сильно отражают падающее излучение. Интенсивное рассеяние света

происходит в результате его взаимодействия со свободными электронами в металлах, концентрация которых достигает $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Колебания электронов создают вторичные волны, которые формируют сильную отраженную волну. Поглощение квантов света непосредственно электронами проводимости возможно только при их одновременных столкновениях с фононами, примесями, друг с другом, поверхностью металла, границами зерен и кристаллитов. Столкновения и формирование из рассеянного света отраженной волны происходит в тонком приповерхностном слое (скин-слой толщиной $\delta_s \ll 1 \text{ мкм}$), в котором затухает проникающее в металл излучение.

Распространение электромагнитных волн в однородной и изотропной среде, обладающей проводимостью, можно исследовать с помощью уравнений Максвелла. При этом необходимо учесть, что внутри однородного проводника электрическое поле отсутствует. Для электрически нейтральных сред ($\text{div} \vec{E} = 0$) уравнения Максвелла можно преобразовать к виду

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0, \quad (1.17)$$

$$\nabla^2 \vec{H} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0. \quad (1.18)$$

Уравнения типа (1.17) называются телеграфными уравнениями. Решение этих уравнений для плоской электромагнитной волны, распространяющихся в положительном направлении оси x , запишем в виде

$$E = E_0 \exp(-k_i x) \exp(i(kx - \omega t)), \quad (1.19)$$

$$H = H_0 \exp(-k_i x) \exp(i(kx - \omega t)), \quad (1.20)$$

Здесь учтено, что для проводящей среды волновое число следует заменить комплексным волновым числом:

$$k^2(\omega) = \omega^2 \epsilon \mu - i\omega \sigma \mu = (k - ik_i). \quad (1.21)$$

Из (1.19) следует, что по мере проникновения вглубь проводника амплитуды векторов убывают по экспоненциальному закону. Поэтому основная часть электрического поля сосредоточена у поверхности проводника (в скин-слое), толщина которого равна $\delta_s = l/k_i$. Электропроводность металлов велика, поэтому для оптического и ИК-диапазона выражение для δ_s примет вид

$$\delta_s = \sqrt{\frac{2}{\sigma\omega\mu}} = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\sigma}} \sqrt[4]{\frac{\varepsilon}{\mu}}. \quad (1.22)$$

Для меди $\sigma = 5,14 \cdot 10^7$ ом/м. Для световых волн ($\lambda = 1$ мкм) глубина проникновения $\delta_s = 4$ нм, т.е. говорить о распространении света в проводнике не имеет смысла.

Коэффициент R отражения электромагнитных волн поверхностью вещества и коэффициент пропускания T можно определить как отношение плотностей потока отраженной и проходящих волн. При учете поглощения энергии в скин-слое можно получить уравнение

$$T + R + A = 1, \quad (1.23)$$

где A – поглощательная способность вещества.

Любое известное соотношение оптики диэлектриков может быть формально перенесено в оптику металлов либо других поглощающих сред простой заменой вещественных величин показателя преломления n и волнового вектора k на комплексные аналоги \tilde{n} и \tilde{k} соответственно, причем

$$\tilde{n} = n - ik_p, \quad (1.24)$$

$$\tilde{k} = k - ik_i. \quad (1.25)$$

Для металлов k_p в видимой области спектра обычно порядка единицы. Например, для золота при нормальном падении электромагнитной волны на поверхность $k_p = 2,82$.

Отраженные и поглощенные электромагнитные волны возникают вследствие процессов, протекающих не на границе раздела, а внутри

металла. При этом для непрозрачных твердых тел доля падающего монохроматического излучения, поглощенного телом, определяется его поглощательной способностью, тогда для случая нормального падения

$$A = 1 - R = \frac{4n}{(n + 1)^2 + k_p^2}. \quad (1.26)$$

Таким образом A можно вычислить по данным измерений оптических постоянных или комплексного показателя преломления.

В таблице 1.9.2 приведены значения величин n , k_p и R при комнатной температуре для некоторых металлов в видимой и ИК-области.

Вследствие того, что излучение поглощается тонким приповерхностным слоем материала, для описания взаимодействия лазерного излучения с металлами можно использовать так называемую “тепловую модель”. Согласно этой модели можно рассматривать независимо друг от друга четыре стадии воздействия: поглощение света и переход поглощенной энергии в тепло; нагрев материалов без разрушения; разрушение и разлёт продуктов разрушения; остывание. Тепловая модель позволила успешно описать распространение тепла, плавление, модификацию структуры вещества.

1.9.3. Плавление и испарение металлов

Обратимся теперь к стадии плавления и испарения металлов¹. Нельзя разделять эти процессы, так как упругость насыщенного пара очень быстро растет при незначительном увеличении температуры над температурой плавления. Рассматривая взаимосвязанный процесс плавление – испарение металлов, мы, в соответствии с принятой моделью последовательных стадий, не будем рассматривать процесс ионизации паров, т. е. процесс образования плазмы.

Если стадия нагревания без изменения фазового состояния может быть четко выделена, в особенности при температурах, значительно мень-

¹По материалам [8]

Таблица 1.1. Оптические постоянные некоторых металлов

	$\lambda = 0,5$ мкм			$\lambda = 5,0$ мкм		
	n	k_p	$R, \%$	n	k_p	$R, \%$
Cu	1,06	2,70	63,2	3,1	32,8	98,9
Ag	0,11	2,94	95,5	2,4	34,2	99,2
Au	0,50	2,04	68,8	3,3	35,2	98,95
Zn	-	-	-	3,8	26,2	97,9
Al	0,50	4,59	91,4	6,7	37,6	98,2
In	-	-	-	9,8	32,2	96,6
Sn	0,78	3,58	80,5	8,5	28,5	96,2
Pb	1,70	3,30	62,6	9,0	24,8	95,0
Ti	2,10	2,82	52,5	3,4	9,4	87,4
Nb	2,13	3,07	56,0	8,0	27,7	96,2
V	2,65	3,33	56,6	6,6	17,5	92,7
Mo	3,15	3,73	59,5	4,25	23,9	97,2
W	3,33	2,96	51,6	3,48	21,2	97,0
Fe	1,46	3,17	63,7	4,2	12,5	90,8
Co	1,56	3,43	65,9	4,3	14,6	92,9
Ni	1,54	3,10	61,6	4,95	18,5	94,8
Pt	1,76	3,59	65,7	7,7	20,2	93,7

ших температуры плавления, то выделить стадию плавления значительно труднее. Дело в том, что в интервале изменения температуры от температуры плавления T_L до температуры кипения T_K очень быстро растет давление равновесного пара. Напомним, что температура кипения – это та температура, при которой давление равновесного пара равно давлению окружающего газа. В качестве типичного количественного примера приведем алюминий, для которого T_L 900 К, T_K 2000 К, а давление насыщенного пара при этом, примерно двукратном, увеличении температуры возрастает на 11 (!) порядков, от $p_l \sim 10^{-8}$ Тор до $p_k \sim 10^3$ Тор. Из этого примера видно, что если плавление является пороговым процессом, для реализации которого необходима температура $T > T_L$, то испарение не является пороговым процессом, равновесное давление паров плавно и очень быстро увеличивается при повышении температуры. Поэтому если нужно выделить стадию плавления и имеется возможность пренебречь испарением, то надо нагревать металл до температур, лежащих в очень узком диапазоне над температурой плавления.

Для того чтобы количественно определить параметры лазерного излучения, необходимые для осуществления процесса плавления металлов, надо учитывать соотношения и различные данные, характеризующие процесс плавления. Первое, что необходимо рассмотреть, – это изменения тепловых свойств металлов в твердой и жидкой фазах. Удельная теплоемкость остается практически неизменной, а теплопроводность уменьшается примерно в 2 раза при плавлении металла. Следовательно, оценки по порядку величины могут быть сделаны без учета этих изменений и с использованием данных для твердой фазы. Второе, что необходимо принять во внимание, – это скрытая теплота плавления металлов. Она изменяется на порядок величины при переходе от легкоплавких металлов (например, для свинца примерно равна 10^3 кал/моль) к тугоплавким металлам (например, для

вольфрама 10^4 кал/моль). Для того чтобы ощутить роль скрытой теплоты плавления, ее надо сопоставить с тем количеством тепла, которое необходимо для нагревания металла до температуры плавления. Молярная теплоемкость для всех металлов примерно одинакова, c_p 10 кал/(моль К). Поэтому основную роль играет температура плавления, которая различается очень сильно примерно от 300 °С для легкоплавких металлов (например, свинец) до 3000 °С для тугоплавких (например, вольфрам). Соответственно количество тепла, необходимое для нагревания металла от комнатной температуры до температуры плавления, также очень сильно различается (примерно от 10^2 кал/моль для свинца до 10^4 кал/моль для вольфрама). Сопоставление этих величин показывает, что роль скрытой теплоты плавления тем больше, чем ниже температура плавления металла.

Наконец, третий фактор, который надо принимать во внимание в наиболее распространенном случае плавления металлов лазерным излучением в воздухе, – это процесс окисления поверхностного слоя и изменение коэффициента отражения излучения, обусловленное окислением.

Строгое описание процесса плавления достаточно сложно, так как оно должно учитывать все упомянутые выше факторы в динамике, с учетом распределения лазерного излучения во времени и продвижения границы между твердой и жидкой фазами вглубь металла при его нагревании. Это так называемая задача Стефана, хорошо известная в математической физике. В общем виде ее решение может быть получено лишь численно, с использованием ЭВМ. Некоторые результаты таких расчетов приведены далее в этом учебном пособии. Плавление металлов лазерным излучением имеет большое значение для практики и современной технологии металлообработки. Однако в условиях практической реализации плавления всегда одновременно реализуется и сильное испарение вещества.

Испарение металлов. Из данных, приведенных выше, следует, что уже при незначительном превышении температуры металла над температурой плавления испарение может быть не пренебрежимо мало, а при достижении температуры кипения давление паров равно давлению окружающего газа. Облако пара, возникающее на пути излучения перед нагреваемой поверхностью, качественно изменяет процесс взаимодействия лазерного излучения с металлом. Во-первых, пары могут эффективно поглощать излучение, экранируя нагреваемую поверхность от источника излучения. Во-вторых, пары могут быть ионизованы под действием излучения, так что поглощать излучение и экранировать металл будут уже не пары, а плазма. Наконец, в-третьих, в плазменном облаке может возникнуть оптический пробой.

Рассмотрим процесс испарения без учета влияния образующегося пара на процесс распространения излучения от лазера к поверхности металла. Из сказанного выше ясно, что при этом мы будем ограничиваться умеренными интенсивностями излучения. При рассмотрении процесса испарения металлов необходимо с самого начала различать стационарный и нестационарный режимы, реализующиеся при использовании непрерывного и импульсного лазерного излучения. Рассмотрим сначала нестационарный процесс. Зададимся такой интенсивностью излучения I , при которой металл будет нагрет в поглощающем слое до температуры $T > T_p$. Характер процесса испарения зависит при этом от энергии Q и длительности τ действия излучения. Пусть фиксирована энергия Q . Если τ велико, то тепло успевает распространиться за счет теплопроводности на большую глубину, температура не будет велика и соответственно невелико будет количество испарившегося металла. Если τ мало, то температура поверхности металла будет велика, но толщина нагретого слоя мала, что опять означает малое количество испаренного металла. Отсюда очевидно, что эффект испарения

будет максимален при некотором среднем значении τ . Между тем, глубина испарения является важной характеристикой для многочисленных практических применений, так как, по сути дела, это глубина, с которой удаляется металл, т. е. глубина отверстия (лунки), которая может быть сделана в металле, или толщина листового металла, в котором может быть сделано сквозное отверстие. Имеются две очевидные возможности увеличения глубины испарения: повышение интенсивности излучения и использование непрерывного излучения. Первая возможность ограничена быстрым испарением и экранировкой металла парами, а вторая – типом используемого лазера, так как достаточно высокую интенсивность I непрерывного излучения можно получить лишь для отдельных лазеров. При использовании лазерного излучения для решения различных технологических задач используются, как правило, непрерывное инфракрасное излучение CO_2 -лазера и специальные приспособления, позволяющие удалять пары металла и расплав по мере их образования. Если же мощность выбранного лазера невелика (твердотельные, оптоволоконные лазеры), то необходимо использовать режим модуляции добротности для получения низких значений времени импульса τ .

Вопросы для самоподготовки

1. Дискретность энергетических уровней атомов.
2. Обозначение термов атомов.
3. Неопределенность Гейзенберга.
4. Квантовые числа, определяющие состояние атома, электрона.
5. Какие правила отбора устанавливаются для *излучательных* переходов?

6. Для чего используются эллиптические отражатели?
7. Спектры излучения и поглощения оптически прозрачных твердых тел.
8. Колебательные спектры излучения молекул.
9. Уширение спектральных линий.
10. Система уравнений Максвелла.
11. Волновое уравнение. Электромагнитные волны.

Вопросы для самопроверки

1. Какие фундаментальные явления взаимодействия фотонов с веществом используются для генерации лазерного излучения?
2. Запишите выражение, определяющее вероятность спонтанного, вынужденного излучения или поглощения фотона.
3. Какое условие должно выполняться в активной среде для усиления света?
4. Расшифруйте аббревиатуру LASER.
5. Какие существуют схемы создания инверсии заселенности энергетических уровней?
6. Свойства лазерного излучения.
7. Для чего используется режим модуляции добротности?
8. Опишите конструкцию резонатора Фабри-Перо.
9. Какие типы лазеров способны вырабатывать высокую мощность в непрерывном режиме излучения?

10. Что такое центры окраски?
11. В каких лазерах существует возможность перестройки частоты излучения?
12. Какой способ накачки используется в газовых лазерах?
13. Какие лазеры способны осуществлять генерацию в УФ-диапазоне?
14. Какие лазеры обладают наибольшей мощностью в импульсном режиме?
15. Опишите принцип работы оптоволоконного лазера.
16. Объясните, почему полупроводниковые лазеры обладают наибольшей эффективностью.
17. Почему для стереолитографии необходимо использовать лазер с наименьшей длиной волны?
18. Назовите Нобелевских лауреатов в области физики лазеров.
19. На каких активных средах изготавливаются твердотельные лазеры ?
20. Какова толщина скин-слоя для металлов?
21. Почему металлы обладают высокой отражательной способностью?
22. Как коэффициент отражения излучения поверхностью металлов зависит от длины волны лазера?
23. Почему неверно отдельно рассматривать процессы плавления и испарения вещества?

2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

Методы лазерного спекания или плавления порошковых материалов относятся к группе методов быстрого прототипирования (БП) или быстрого изготовления изделий (БИ). Данные технологии успешно реализуют идеи изготовления готовых деталей непосредственно по 3D чертежам, подготавливаемых с использованием САПР. Отсутствие необходимости конструкторской и технологической подготовки производства объясняет стремительное развитие сегмента рынка БП и БИ технологий. Общей особенностью всех БП и БИ технологий является аддитивный или послойный метод формирования 3D изделия, который открывает возможность конструировать изделий с предельно сложной геометрией.

К настоящему времени селективное лазерное спекание (СЛС) или плавление (СЛП) порошков на основе металлических или органических систем является вторым в рейтинге среди наиболее часто используемых процессов БП и БИ после лазерной стереолитографии. Однако, в отличие от последней, СЛС/СЛП процессы позволяют получать плотные изделия из металлических порошков.

2.1. Методы быстрого прототипирования и изготовления изделий

Методы БП и БИ включают технологии быстрого создания 3D физических моделей изделий или непосредственно самих изделий по чертежам,

подготовленным в системах САПР. Эти методы относятся к методам послойного производства, так как происходит изготовление трехмерных изделий слой за слоем в аддитивной форме. Основные принципы всех БП и БИ методов одинаковы. Наиболее важные операции в этих процессах показаны на рис 2.1 и включают:

1. *Построение САПР-модели*: в большинстве случаев 3D чертеж изготавливаемой детали может быть подготовлен в среде компьютерного дизайна (КОМПАС, AutoCAD), который далее используется для построения модели. Однако во многих случаях, особенно при изготовлении персонифицированных изделий, таких как имплантаты, изготовление такого чертежа недоступно. В этих случаях используются методы компьютерной томографии или магнитно-резонансные технологии для формирования 3D чертежа по реальному объекту.
2. *Конвертация САПР модели в STL файл*: САПР модели сложных объектов с искривленными поверхностями обычно крайне сложны для подготовки управляющей программы. В связи с этим был разработан формат STL, в котором реализуется преобразование сложных объектов с использованием примитивов планарного типа. Далее STL файл разбивается на слои, из которых и формируется программа, непосредственно управляющая оборудованием по изготовлению изделия.
3. *Изготовление изделия*: подготовленный на предыдущем этапе STL файл подвергается обработке с формированием слоев толщиной обычно от 80 до 700 мкм. Время изготовления изделия зависит от многих параметров процесса, но его можно свести к минимуму выбирая ориентацию изделия так, чтобы вертикальная составляющая была наикратчайшей. Вследствие того, что изделие изготавливается

послойно и нужна поддержка нависающих частей, возникает необходимость предобработки программы для создания дополнительных конструктивных элементов. В СЛС и СЛП процессах такая необходимость отсутствует ввиду того, что поддерживаемыми элементами является массив порошка.

4. *Финишная обработка.* После изготовления деталь извлекается из рабочей платформы, удаляются вспомогательные элементы. Деталь подвергается очистке и, если необходимо, полировке поверхности.



Рис. 2.1. Схема реализации БП и БИ методов [131].

Описанные принципы справедливы для всех процессов БП и БИ, классификация которых приведена в табл. 2.1, в которой приведено агрегатное состояние обрабатываемого материала, способ создания слоев и фазовые трансформации в процессе обработки. Тип фазовых переходов определяет возможности выбора материалов, которые могут быть обработаны в данном процессе.

Первым процессом БИ изделий, имевшим коммерческий успех, является стереолитография (STL), разработанная компанией 3D Systems (www.3dsystems.com). Наиболее полное описание принципов данного про-

Таблица 2.1. Обзор основных БП и БИ процессов.

Состояние	Процесс	Способ нанесения слоя	Фазовые переходы	Материалы
Жидкости	Стереолитография	Отвердевание жидкостей	Фотополимеризация	Акрилаты, эпоксидные смолы
	Нанесение расплава	Экструзия расплава	Затвердевание при охлаждении	Полимеры (АБС, ПА), воск, наполненные полимеры, металлы
	Струйная печать	Поток капель	Затвердевание при охлаждении	Полимеры, воск
Порошки	3D печать	Склеивание адгезивом порошка	Без фазовых переходов	Керамика, металлы, полимеры, связываемые адгезивом
	СЛС/СЛП	Лазерное спекание/плавление порошка	Спекание лазером и затвердевание при охлаждении	Полимеры, металлы, металлокерамика
	Лазерная наплавка	Поток порошка	Лазерный нагрев порошка и затвердевание при охлаждении	Металлы
Ленты	Ламинирование	Резка листов и склеивание	Без фазовых переходов	Бумага, композиты, металлы, керамика
Газ	Лазерное парофазное осаждение	Создание паров лазером	Осаждение паров с протеканием химических реакций	Металлы, керамика

цесса приведено в работе [132]. Детали изготавливаются внутри контейнера, содержащего полимеризуемую мономерную жидкость на поверхности вертикально перемещающейся платформы. Первый слой изделия формируется перемещением платформы под поверхность жидкого полимера. Ультрафиолетовый лазер сканирует поверхность по заданной программе, вызывая фотополимеризацию жидкого полимера. При затвердевании жидкость соединяется с платформой. После завершения обработки первого слоя платформа перемещается вниз на величину одного слоя. Процесс повторяется многократно, связывая последующие слои полимера с предыдущими. Хотя данный процесс ограничен в выборе материала, он позволяет изготавливать визуальные копии изделия для анализа формы и некоторых функциональных тестов.

Другим коммерчески успешным процессом является 3D-печать, которая была разработана в Массачусетском технологическом институте [133]. Перемещающаяся принтерная головка впрыскивает жидкофазный адгезив в порошковый слой полимеров, восков или металлов. Адгезив склеивает частицы порошка, создавая тем самым требуемый слой изделия, после чего формируется новый слой и процесс повторяется. После завершения всего процесса лишний порошок удаляется, а адгезив выжигается термообработкой. Керамические изделия могут быть подвержены спеканию или инфильтрации с применением стекла, тогда как металлы спекаются и инфильтруются бронзой. К настоящему времени широкий диапазон материалов доступен для изготовления изделий данным способом, включая нержавеющие стали. Ведутся исследования по получению таким методом быстрорежущих и высокоуглеродистых сталей [134].

Экструзия расплава была успешно внедрена компанией Stratasys. Этот процесс хорошо подходит как для полимеров, так и для некоторых металлов с низкой температурой плавления [135]. Процесс включает плав-

ление и последующее осаждение экструзией через сопло металлической проволоки или расплава полимера, как показано на рис. 2.2а. Процесс может осуществлять также осаждение композиционных материалов с полимерной матрицей, в котором поток керамических частиц и полимера подается через сопло. Плавление полимерных частиц и их последующее затвердевание связывает керамические частицы. После завершения процесса изделие может отжигаться для выжигания полимера и спекания керамического материала.

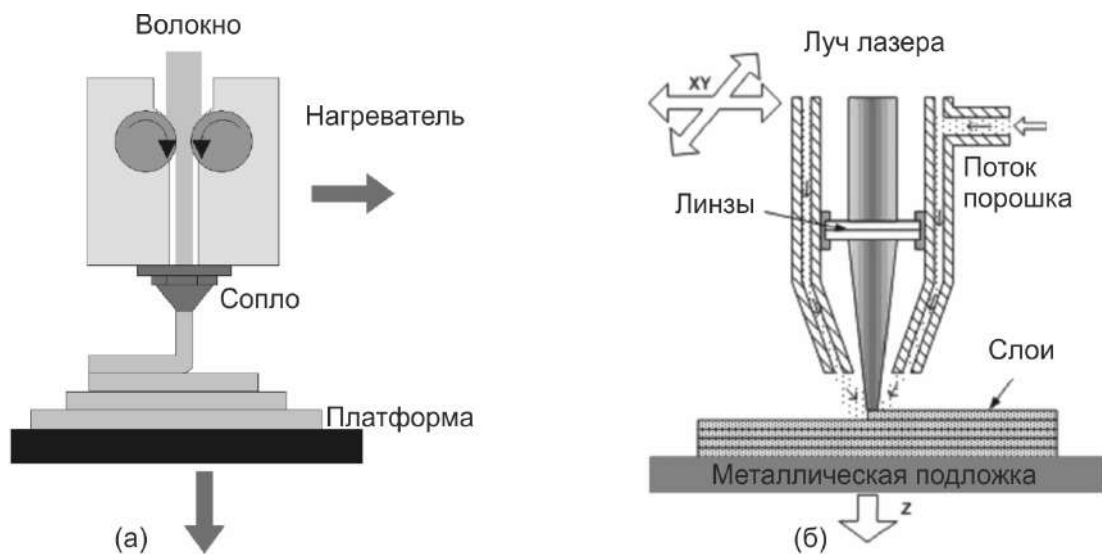


Рис. 2.2. Схема процессов БИ: а – экструзия расплава; б – лазерная наплавка порошка [135].

В процессах лазерной наплавки порошка или прямого лазерного осаждения металлический порошок попадает в зону действия луча лазера с помощью потока инертного газа (см. рис. 2.2б). Лазерный луч движется вместе с форсункой для локального осаждения расплавленного материала и соединения его с предыдущими слоями. Для наплавки используются нержавеющие стали и титановые сплавы [136, 137]. Варьируя состав порошка в процессе наплавки можно получать детали с градиентными свойствами [138].

Процессы селективного лазерного плавления/спекания (СЛС/СЛП) также, как и лазерная наплавка порошка, осуществляют изготовление 3D изделий методом послойного лазерного воздействия на порошки. Следующий параграф будет посвящен подробному рассмотрению данных процессов. Ламинирование и парофазное осаждение (табл. 2.1) относятся к БИ процессам, но не рассматриваются в силу значительного отличия физических принципов работы от СПС/СЛП.

Таким образом, основное достоинство БИ процессов заключается в возможности создания объектов со сложной геометрией, при этом практически не требуется последующая обработка резанием. Это достоинство создает широкие возможности проектирования сложной геометрии объектов. Отсутствие необходимости механической обработки снижает себестоимость изделия, время на изготовление изделия и позволяет быстро изготавливать новые модификации продукции. БИ процессы также хорошо подходят для изготовления продукции по индивидуальному заказу. Положение методов БИ металлических изделий по сравнению с методами традиционного изготовления показано на диаграмме 2.3 [139]. Позиция БИ процессов представлена на данной диаграмме как функция сложности изделия и программы выпуска.

Основным недостатком методов БИ является является послойная аппроксимация действительной геометрии изделия. В результате возникает эффект “ступенек”, который оказывает влияние на геометрию поверхности изделий. Использование меньшей толщины слоя позволяет не только уменьшить проявление этого эффекта, но и улучшить шероховатость поверхности. В методах послойного производства изделий важным фактором является выбор вертикальной оси при изготовлении, что является важным фактором, влияющим на результирующую шероховатость и точность изделия. Достижимые значения точности и шероховатости металлических

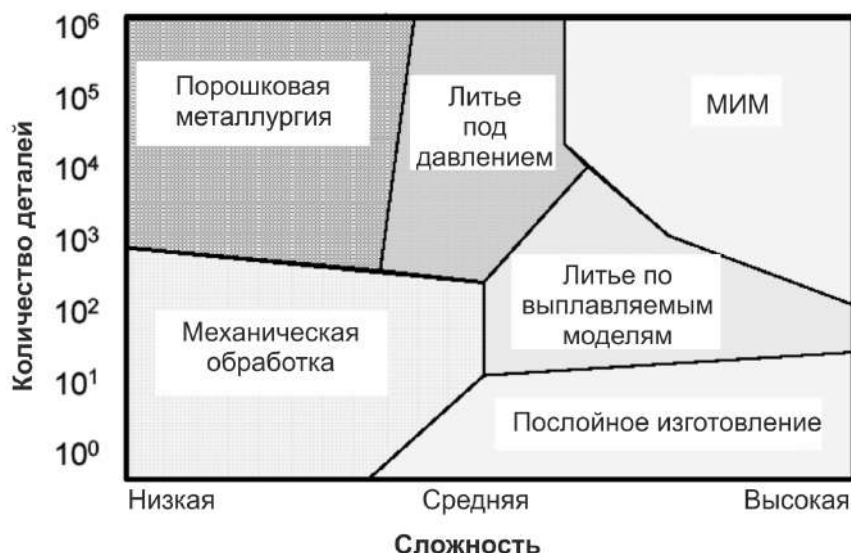


Рис. 2.3. Сравнительная диаграмма методов изготовления металлических изделий [139].

изделий, полученных методами БИ варьируются в следующих диапазонах: точность 50 – 200 мкм на длине 100 мм, $R_a = 5 \dots 20$ мкм [139].

Активное продвижение методов БП создает предпосылки для развития смежных областей, например, в области изучения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП). В работах [140, 141] авторы сообщают о применении двухфотонной полимеризации для получения ППП структур, которые могут быть использованы для локализации, направления и манипуляций ППП на субволновом масштабе.

2.2. Методы селективного лазерного спекания и плавления

В СЛС и СЛП методах используется лазерный луч, управляемый компьютером, для спекания металлических и неметаллических порошков или их смесей с целью создания 3D изделий или их прототипов. Для различных типов материалов требуются различные типы генераторов ла-

зерного излучения, поэтому имеется большое разнообразие установок, изготавливаемых коммерческими компаниями, для реализации этих процессов.

СЛС процесс впервые был разработан в университете Техаса (Декард и Биен, 1987) [142] как процесс изготовления пластиковых изделий. Процесс был запатентован в 1989 году и коммерциализован корпорацией DTM, США. К настоящему времени СЛС и СЛП машины выпускаются также компаниями EOS (Германия) и 3D System (США).

За исключением типа лазерного излучателя, принципиальная схема СЛС/СЛП машин не зависит от типа обрабатываемых материалов. Типичная конструкция СЛС/СЛП машины показана на рис. 2.4. Наибольшее число машин комплектуется твердотельными Nd:YAG лазерами для изготовления металлических изделий или газовыми CO₂-лазерами для полимерных материалов. Все коммерческие машины используют лазеры, работающие в непрерывном режиме генерации энергии, однако некоторые исследовательские институты используют лазеры, работающие в режиме импульсного излучения, обычно с частотой от нескольких герц до 100 кГц и длительностью импульса от микросекунд до единиц миллисекунд. Сканирование лазерного луча осуществляется поворотом системы зеркал, которые контролируют перемещение луча лазера по обрабатываемой поверхности порошкового слоя. Скорость сканирования устанавливается обычно в интервале от единиц до нескольких тысяч миллиметров в секунду. Под действием лазерного излучения частицы порошка нагреваются, соединяясь между собой и с предыдущим слоем. В основе СЛС композиционных порошковых смесей лежит лазерная обработка порошковой смеси с различными температурами плавления. В результате лазерного нагрева осуществляется синтез материала со сложной структурой, в которой тугоплавкие керамические или металлические частицы связываются посредством более легкоплавкой органической или металлической матрицы [143]. Уникаль-

ность данного метода заключается в возможности использования широкого спектра материалов.

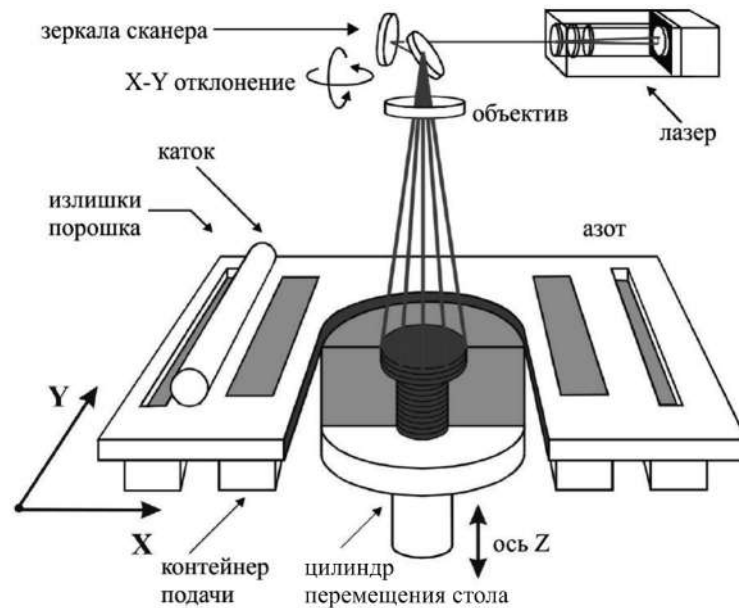


Рис. 2.4. Типичная конструкция СЛС/СЛП машины [144].

СЛС и СЛП методы представляют собой многократно повторяющийся процесс послойной обработки порошка, включающий несколько стадий: (а) нанесение порошкового слоя, выравнивание и уплотнение его роликом; (б) лазерная обработка (сканирование) порошкового слоя; (в) чистка полученного слоя; (г) сдвиг столика с образцом вниз на величину толщины одного слоя; (д) повторение всего процесса, т.е. нанесение следующего порошкового слоя, лазерное сканирование и т.д. Обработка осуществляется в камере с продувкой инертным газом и управляется компьютером для получения заданной 3D-геометрии детали.

В методах СЛП облучаемая порошковая область полностью расплавляется, при этом необходимо обеспечить частичное плавление предыдущего слоя, что соединяет слои между собой и позволяет получать детали практически без остаточной пористости. В СЛС методах плавление частиц порошка либо полностью отсутствует, либо происходит частично. В композиционных порошках СЛС обычно ведут при режимах, обеспечива-

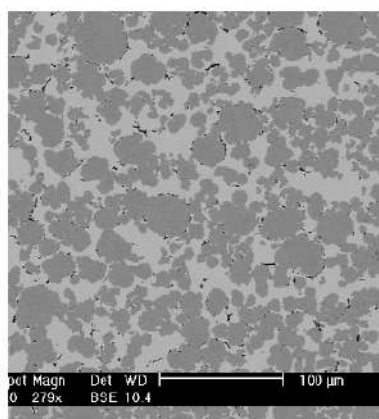
ющих плавление легкоплавкой компоненты смеси. Получаемая при этом плотность изделий обычно невысокая, что вызывает необходимость постобработки, например спекание керамики, или инфильтрация изделий бронзой для улучшения механических свойств. Толщина слоя в СЛС и СЛП процессах обычно составляет величину от 20 до 150 мкм. Вследствие того, что процесс лазерной обработки сопровождается развитием термических напряжений, изделия изготавливаются на толстом металлическом основании для уменьшения термических деформаций деталей. Чтобы уменьшить влияние термических напряжений, в данных процессах часто используется предварительный подогрев рабочей зоны. Изготовление металлических изделий обычно ограничивается габаритными размерами около 300 мм вследствие негативного влияния термических напряжений [144].

2.3. Материалы, используемые для изготовления деталей методами СЛС и СЛП

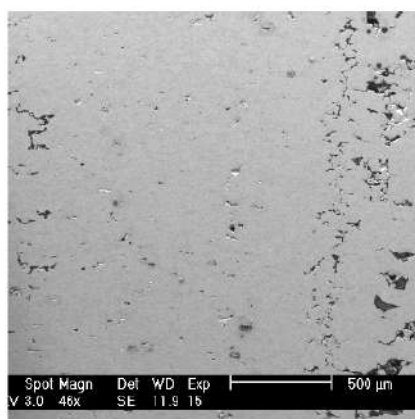
Все существующие порошковые смеси, реализуемые коммерческими компаниями для использования в СЛС/СЛП процессах изготовления металлических деталей, можно разбить на две группы. Первая группа порошков состоит из смеси металлов и полимеров. Под действием лазерного излучения, чаще всего СО₂-лазера, происходит плавление полимерного порошка, который связывает металлические частицы. Для достижения требуемого уровня механических свойств требуется последующая обработка полученного изделия. Чаще всего используется термообработка для удаления полимера с последующей инфильтрацией изделия легкоплавким сплавом. Примерами коммерческих порошков этой группы являются смеси LaserForm и RapidSteel (см. табл. 2.2). На рис. 2.5а показан микрошлиф изделия, изготовленного из порошка LaserForm ST100. Темные области представляют нержавеющую сталь, а светлые – бронзу [144].

Таблица 2.2. Свойства изделий, изготовленных методами СЛС/СЛП из коммерчески доступных порошков [145, 146].

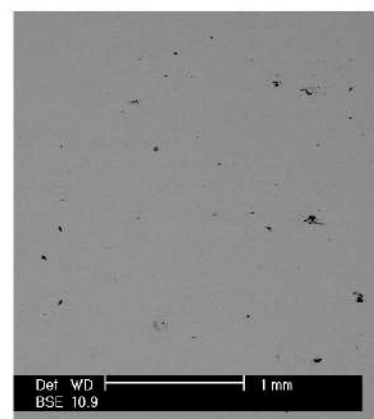
Марка порошка	LaserForm A6	Rapidsteel 2.0	LaserForm ST100	DirectMetal 20	DirectSteel 20	DirectSteel H20
Производ.	3D Systems	DTM	3D Systems	EOS	EOS	EOS
Состав	Полимер + инструментальная сталь	Полимер + нержавеющая сталь 316	Полимер + нержавеющая сталь 316	Бронза, P, Ni	Fe, Cu, P, Ni	Сталь
Инфильтрат	Бронза	Бронза	Бронза	–	–	–
Предел прочности	610 МПа	580 МПа	510 МПа	400 МПа	600 МПа	1100 МПа
Пористость	–	–	–	7%	2%	0%



(a)



(б)



(в)

Рис. 2.5. Микрошлифы изделий, полученных методами СЛС и СЛП: а – порошок LaserForm ST100 с инфильтрацией бронзой (СЛС); б – порошок DirectSteel 50 (СЛП); в – деталь из нержавеющей стали, порошок МСР-НЕК (СЛП) [144].

Вторая группа коммерческих порошков состоит только из металлов. Металлические порошки непосредственно спекаются лазером с полным или частичным плавлением порошка. Для данной группы порошков не

требуется последующая обработка, так как высокая плотность изделия достигается непосредственно лазерной обработкой. К этой группе относятся порошки, изготавливаемые компанией EOS (Германия): DirectSteel 20/50, DirectMetal 20/50/100 и DirectSteel H20. В марке порошка указывается рекомендуемая толщина одного слоя в микрометрах при послойном лазерном спекании. Различие между порошками марок 20/50/100 заключается в среднем размере частиц порошка, так как чем меньше задаваемая толщина одного слоя, тем более дисперсным должен быть порошок для формирования ровного слоя при накатке слоя порошка. Поперечное сечение изделия, изготовленного из порошка DirectSteel 50, показано на рис. 2.5б. Минимальная достижимая пористость изделий из этого порошка 5%, из порошка DirectSteel 20 около 2%, тогда как изделия из нержавеющей стали МСР-НЕК имеют практически полную плотность (см. рис. 2.5в). Для обеспечения высокого качества изготавливаемых изделий, высоких значений механической прочности и износостойкости необходимо достижение высокой плотности деталей. Предварительное измельчение порошков приводит к снижению пористости и шероховатости деталей [147], но достижение высокой плотности возможно только с полным проплавлением порошкового слоя, то есть с помощью СЛП процессов [148].

Лазерное плавление в СЛП процессах приводит к формированию значительных остаточных напряжений вследствие высокого градиента температуры в поверхностных слоях материала. Эти напряжения могут в дальнейшем приводить к разрушению деталей или искажению геометрии, расслоению и трещинообразованию. В добавление к термическим напряжениям термокапиллярные эффекты также создают серьезные препятствия как для формирования заданной геометрии детали, так и для качественного межслоевого соединения. Вследствие этого коммерческое производство плотных изделий методом СЛП до сих пор ограничено узким диапазоном

используемых материалов, среди которых выше была отмечена нержавеющая сталь и высокоуглеродистые инструментальные стали [149].

На качество получаемых изделий существенное влияние оказывают свойства порошков, такие как дисперсионный состав, теплофизические свойства, химический состав, наличие оксидной пленки. Теплофизические свойства металл-полимерных порошковых смесей и их влияние на качество СЛС изучались в работах Шишковского И. В. (см., например, [37, 150]) и др. В серии работ этого автора изучалась возможность использования дисперсных порошков тугоплавких соединений, широко используемых в порошковой металлургии, для СЛС и СЛП процессов. Особенности электронного строения металлических порошков, высокая доля ковалентных связей определяют уникальное сочетание механических, электрофизических, химических и других свойств. Было показано, что при изменении размеров частиц проявляются размерные эффекты, влияющие на их физические свойства [151]. Представляют интерес также теплофизические и механические свойства дисперсных металлических систем. Известно [151], что температура плавления таких порошков понижается с возрастанием степени дисперсности. Поскольку в ультрадисперсных порошках имеется наблюдаемая соизмеримость числа наружных и внутренних атомов у частиц, то вклад поверхностной энергии в свободную энергию частиц оказывается определяющим, особенно это принципиально для наноразмерных порошков. Это объясняет эффект двойникования, уменьшение периода решетки, особенности фононного спектра, а следовательно теплофизических свойств. В таблице 2.3 представлены основные теплофизические свойства используемых в работах [37, 150] материалов. Данные параметры описаны в работах [152–155]. В табл. 2.3 приведены свойства порошков: никелевый порошок марки ПГ-СР3,4 имеющий состав 1,5-3,8 % В ; 0,6-1,0 % С; 2,0-4,5 % Si; 12-18 % Cr; 5,0 % Fe; 0,04 % P; 0,04 % S; остальное Ni, % по мас-

се; бронзовый порошок марки ПГ-19М-01 имеющий состав 9-11 % Al; 4,0 % Fe; остальное Cu, % по массе, а также порошки чистого никеля, титана, алюминия, железа. При лазерном спекании также использовались биметаллические порошковые компоненты: 1) имеющий состав 97-98 % Sn; 1,5-2,0 % Pb; 0,08 % Cu; 0,02 % As; 0,02 % S по массе; 2) имеющий состав 29-31 % Sn; 1,5-2,0 % Sb; 0,08 % Cu; 0,02 % As; остальное Pb.

Таблица 2.3. Теплофизические параметры порошков [152–155].

Порошок	ρ_m , г/см ³	ρ_n , г/см ³	θ	T_m , °С	λ , Вт/мК	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	$\rho \cdot 10^8$, Ом м	C , $\frac{Дж}{(кг К)}$	D , мкм
ПГ-СР3,4	8,9	4,7	0,47	1200- 1400	0,67-0,74	-	-	-	50- 160
ПГ-19М-01	8,5	3,5	0,59	885- 1020	0,8-0,15	-	-	-	50- 100
Al	2,7	1,25	0,54	660	209-221	86,4	2,7	896	10-50
Ni	8,9	-	-	1453	67-90,4	10-14	8,7	448	-
Ti	4,5	-	-	1673	17,7-22,3	7-9	48	530	-
Fe	7,87	-	-	1535	47-74	21-12	10	465	-
Cu	8,9	-	-	1083	384-401	1246	1,72	385	-

ρ_m – плотность; ρ_n – насыпная плотность; θ – пористость; T_m – температура плавления; λ – теплопроводность; α – температуропроводность; ρ – удельное электросопротивление; C – теплоемкость; D – дисперсность.

Порошок, используемый в исследованиях [156], направленных на получение образцов высокой плотности с хорошими механическими свойствами, представляет собой смесь, состоящую из 50% Fe, 20% Ni, 15% Cu, 15% Fe₃P по массовой доле. Размеры зерна составляют от 60 до 5 мкм, все частицы предполагаются сферической формы. При выборе надлежащей порошковой смеси принимался во внимание ряд факторов. Например, добавки снижают температуру плавления, что делает процесс более энер-

гоэффективным. Для чистого железа температура плавления 1538 °С, но после легирования небольшим количеством Р, она может быть снижена до 1048 °С. Растворение фосфора в железе способствует снижению поверхностного натяжения расплава, это в свою очередь снижает склонность к образованию капель после плавления и, как следствие, повышается качество поверхности и плотности материала. Кроме того фосфор понижает скорость окисления частиц железа и меди, что увеличивает твердость. Никель добавляется для заметного усиления всех эффектов, хотя его токсичность делает его непопулярным материалом. Внимание также уделяется совместимости различных элементов порошка, они образуют интерметаллические фазы. Порошок имеет плотность насыпки 3,17 г/см³, а истинная плотность 8,01 г/см³.

2.4. Селективное лазерное спекание/плавление инструментальной стали, твердых сплавов и композитных материалов

СЛС процесс изначально был разработан для изготовления прототипов изделий в единственном экземпляре. Благодаря технологическим и конструктивным улучшениям в осуществлении СЛС и СЛП процессов удалось значительно расширить область их применения [39]. К настоящему времени СЛП успешно применяется для изготовления конструктивно сложных металлических изделий и инструмента [139]. Тем не менее, в отличие от материалов на полимерной основе, СЛС/СЛП производство металлических изделий находится на ранних стадиях развития и разработок, а в будущем следует ожидать стабильный рост числа изготовленных по этим технологиям изделий [39]. Такие прогнозы связаны в первую очередь с возможностью единичного или мелкосерийного изготовления изделий с высокой геометрической сложностью, как показано на рис. 2.6 [144].

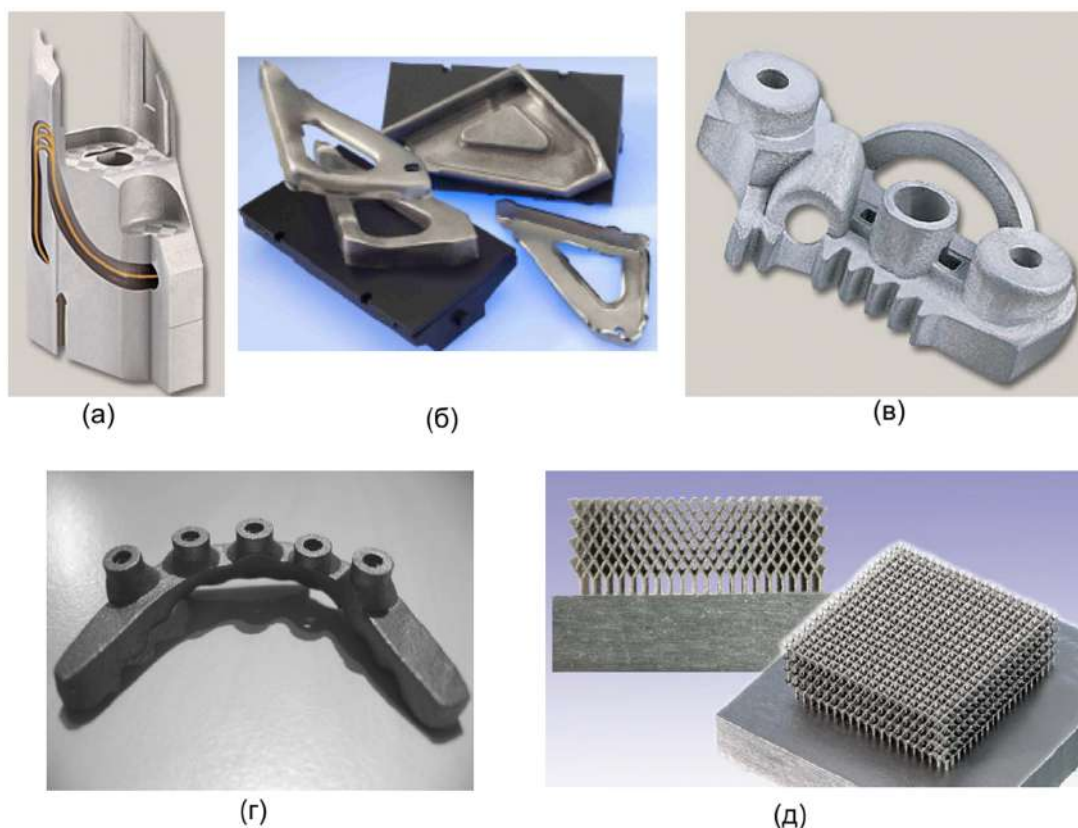


Рис. 2.6. Металлические изделия, изготовленные методами СЛС/СЛП: а – инструментальная вставка литейного штампа из жаропрочной стали с охлаждающими каналами; б – инструмент для гибки листового металла; в – деталь крепежа автомобильного кресла; г – стоматологическая конструкция из сплава Ti-6Al-4V; д – легкая теплообменная структура из нержавеющей стали [157].

Использование СЛС/СЛП особенно выгодно для производства литейных форм со сложной системой охлаждения, что ведет к многократному увеличению производительности литья под давлением (рис. 2.6а). Большинство литейных форм изготавливается для литья деталей из полимеров. СЛС/СЛП также применяется для литья магния и алюминия в формы, изготовленные из порошков DirectSteel 50 [157]. Штамповая оснастка для гибки листового материала также изготавливается из этого порошка (рис. 2.6б). Производительность СЛС/СЛП метода составляет около 300

различных форм за 2 дня [157]. Получаемый материал отличается высокой износостойкостью с износом, зафиксированным при испытаниях, не превышающим 0,08 мм.

Многообещающая область применения СЛС/СЛП лежит в прямом изготовлении изделий из нержавеющей стали для автомобильной промышленности. Как показано на рис. 2.6в могут быть изготовлены разнообразные детали несущих конструкций, что выгодно для мелко- и среднесерийного производства. Наиболее важной областью применения СЛС/СЛП изготовления деталей из порошков на металлической основе является медицина (рис. 2.6г). Вследствие возможности идеальной персонификации изделий методы СЛС/СЛП хорошо подходят для изготовления ортопедических и лицевых биомедицинских имплантатов благодаря использованию данных, полученных с помощью аппаратуры 3D сканирования. Большинство хирургических имплантатов прикрепляется к костям, поэтому поверхность имплантата должна легко обрастать тканью, что достигается формированием системы микро- и макропор на поверхности изделий. Возможность производить пористые структуры методами СЛС/СЛП используется в аэрокосмической отрасли. Рис. 2.6д демонстрирует легковесную структуру из нержавеющей стали. СЛС/СЛП технологии хорошо подходят для изготовления изделий из титановых сплавов [158], суперсплавов на основе NiCr и CoCr [159].

2.5. Физические основы СЛС и СЛП процессов

В основе всех СЛС и СЛП методов лежит лазерная обработка поверхности порошкового слоя, которая вызывает нагрев материала, вязкое течение полностью или частично расплавленного материала, а также структурно-фазовые превращения в результате лазерного нагрева и последующего быстрого охлаждения за счет теплоотвода вглубь обраба-

тываемого изделия. Первые работы по исследованию влияния световых импульсов на структуру и механические свойства металлов появились в нашей стране в 1965–1966 гг. благодаря работам Миркина [160]. В последующие годы по данной тематике в России опубликовано большое количество работ, благодаря чему метод лазерной обработки получил весьма широкое научно–практическое развитие. Описание процесса лазерного воздействия на вещество требует решения проблем фундаментального характера в теориях фазовых переходов, неравновесной кристаллизации, электронной структуры и других. Различным аспектам теории лазерного воздействия на поверхность и ее современному состоянию посвящен ряд монографий и обзоров [10–19].

За исключением лазерной обработки сверхкороткими импульсами (фемто- и пикосекундные лазеры) лазерное воздействие на вещество может быть описано по механизму теплового воздействия, то есть как результат термической обработки, в котором нагрев осуществляется с облучаемой поверхности детали. Любая термическая обработка заключается в нагреве материалов до различных температур и охлаждении их с разными скоростями. При этом изменяются фазовое состояние и структура и, вместе с тем, в широких пределах изменяются их физические и механические свойства. Энергетические параметры лазерного воздействия (плотность мощности E , длительность τ воздействия, коэффициент $A_{эф}$ поглощения лазерного излучения поверхностью) и физические свойства обрабатываемой среды (эффективный коэффициент a_S температуропроводности, коэффициент D_S диффузии компонентов в твердой и жидкой фазах) определяют тепловые и диффузионные процессы, приводящие к тем или иным структурным изменениям и фазовым превращениям. В зависимости от степени теплового влияния на приповерхностные слои лазерное упрочнение подразделяется на отжиг, гомогенизацию, отпуск, лазерную

закалку, перекристаллизацию (в литературе — оплавление поверхности), высокоскоростную перекристаллизацию (*Rapid solidification processes*).

Высокоскоростная перекристаллизация — способ формирования метастабильных фаз в твердых растворах систем сплавов, позволяющий получить структурное состояние, существенно отличающееся от равновесных условий кристаллизации. В частности, было показано, что при быстрой кристаллизации возможно появление ячеистых, полосчатых и химически однородных микроструктур, а также замораживание выделенных новых метастабильных фаз [47, 48]. Также такие процессы применяются для получения микроструктур с более равномерным распределением примеси. Высокоскоростная кристаллизация охватывает скорости роста структур в диапазоне от 10^{-2} до 10^2 м/с (получено глубоким переохлаждением материалов). В процессах лазерной высокоскоростной кристаллизации скорость движения границы раздела фаз достигает 4 м/с [24], что существенно выше определенных пределов, достигнутых при кристаллизации отливок, и сравнима со скоростями кристаллизации, достигнутыми методами электромагнитной левитации [49, 50]. При таких скоростях роста равновесные процессы на границе раздела фаз не имеют места, и следует рассматривать процессы структурообразования с точки зрения формализма локально неравновесной кристаллизации [22]. При скоростях движения границы раздела фаз свыше 1 м/с для сталей [23] описание массообменных процессов вблизи фронта кристаллизации возможно только с учетом характерного эффекта локально-неравновесной кристаллизации — диффузионной релаксации растворенных компонентов примесей в сплавах [22]. Процесс лазерной высокоскоростной кристаллизации подробно изучен западными учеными применительно к алюминиевым сплавам [24–33]. Российские ученые, также, внесли весомый вклад в области теоретического описания процессов кристаллизации металлических материалов [34, 35, 51].

Физические процессы, происходящие при послойном лазерном спекании в СЛС/СЛП процессах, схематично изображены на рис. 2.7. Поглощение лазерного излучения поверхностью материала приводит к нагреву порошка, теплопереносу вглубь обрабатываемого материала, частичному или полному плавлению порошкового слоя. Процессы теплопереноса сопровождаются массопереносом компонентов при плавлении/затвердевании, а также вязким течением в процессе спекания порошка. Количество тепла, переносимого в нижележащие слои, определяется теплопроводностью порошковой среды, которая значительно меняется в процессе спекания вследствие объединения частиц порошка. В случае плавления частиц порошка в СЛП процессах важным является поведение расплава, которое определяется процессами смачивания и термокапиллярными эффектами. Испарение материала с поверхности расплава также оказывает заметное влияние на ход СЛП процессов, особенно при высокой плотности мощности лазерного излучения. Значительное внимание следует также уделять процессам окисления поверхностных слоев вследствие контакта нагретого материала с атмосферой. Далее эти процессы описаны более подробно.

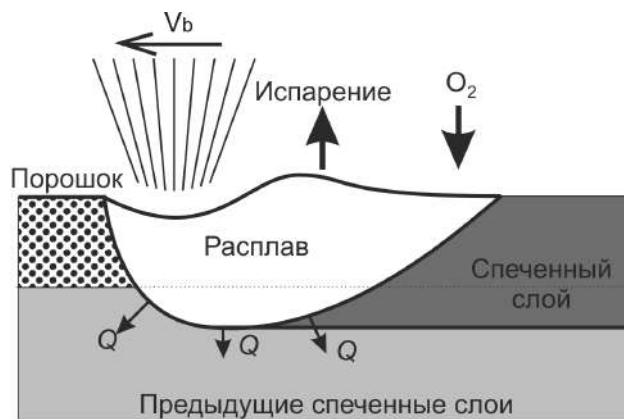


Рис. 2.7. Физические процессы при лазерном спекании порошкового слоя.

2.5.1. Поглощение лазерного излучения

Падение лазерного луча на слой порошка, лежащего на твердой подложке, обычно осуществляется по нормали к поверхности. Лазерное излучение проникает в порошок и доставляет энергию непосредственно в его объем. Радиационный механизм переноса энергии может стать важным благодаря низкой теплопроводности порошка вследствие высокой пористости, и в результате пространственное выделение энергии непосредственно влияет на локальное температурное поле, формируемое диффузионным теплопереносом. Основные вопросы, возникающие при лазерной обработке, касаются распределения интенсивности лазерного излучения, рассеяния и поглощения в порошке, однородности энерговыделения в порошке по глубине и уширения пятна относительно падающего лазерного пучка. Коэффициент отражения порошка непосредственно связан с энергетической эффективностью процесса. Глубина и ширина зоны выделения лазерной энергии непосредственно связаны с пространственным распределением энергии по диаметру лазерного луча.

В плотных поглощающих средах, таких как диэлектрики, закон Бугера-Ламберта-Бера описывает изменение интенсивности излучения при прохождении среды толщиной b как

$$I = I_0(1 - R) \exp[-\gamma b], \quad (2.1)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, γ – коэффициент затухания, R – коэффициент отражения на поверхности.

Согласно формализму Друде поглощение излучения в металлических средах вызвано в основном возрастанием энергии свободных электронов. В инфракрасной (ИК) и видимой области оптического диапазона металлы сильно отражают падающее излучение. Это объясняется преимущественным рассеянием света при его взаимодействии со свободными электронами,

концентрация которых достигает в металлах 10^{22} – 10^{23} см⁻³. Электроны излучают в процессе рассеяния вторичные волны, которые при сложении формируют сильную отраженную волну. Поглощение квантов света непосредственно электронами проводимости возможно только при их одновременных столкновениях с фононами, примесями, друг с другом, поверхностью металла, границами зерен и кристаллитов. Столкновения и формирование из рассеянного света отраженной волны происходит в тонком приповерхностном слое, скин-слой толщиной $\sigma_S \approx 1$ мкм, в котором затухает проникающее в металл излучение. Роль свободных электронов во взаимодействии электромагнитного излучения с металлами является определяющей в широком диапазоне частот от радиодиапазона до ближнего ИК-диапазона. В результате такого влияния оптические и электрические свойства металлов взаимосвязаны: чем больше проводимость металла, тем сильнее он отражает свет. В ультрафиолетовом (УФ) и более коротковолновом диапазонах с излучением взаимодействуют электроны внутренних оболочек атомов, например, в рентгеновской области спектра металлы уже не отличаются от диэлектриков по оптическим свойствам [161]. Другой фактор, ясно следующий из формализма Друде, заключается в зависимости коэффициента отражения от длины λ волны излучения. Согласно этому нагрев металлов гораздо более эффективен с использованием лазера на Nd:YAG с $\lambda = 1,06$ мкм, чем CO₂-лазером с $\lambda = 10,6$ мкм.

Закон Бугера-Ламберта-Бера (2.1) может быть не справедлив для сред, которые не только поглощают излучение, но и рассеивают его, например, для порошковых сред. Экспериментальное изучение отражения лазерного излучения порошковыми слоями показало [162, 163], что эффективный коэффициент поглощения лазерного излучения порошковым слоем значительно выше, чем для сплошной поверхности того же материала. Теоретический анализ уравнения распространения лазерного излучения

выявил [163–165], что лазерное излучение проникает в порошковый слой на некоторую глубину в отличие от сплошной поверхности. Теоретически оцененная глубина проникновения лазерного излучения в порошок подтверждена экспериментально [163]. Распространение лазерного излучения в оптически толстых порошковых слоях подробно проанализировано в теоретических работах. В них применялись одномерные модели [163, 165, 166], которые не в полной мере раскрывают механизмы процесса переноса излучения в порошковой среде, поэтому существует необходимость рассмотрения двумерных и трехмерных моделей.

В работе [167] приведен анализ распространения лазерного излучения в двумерной цилиндрической геометрии. Модель с осесимметричным лазерным лучом, падающим на слой порошка по нормали, анализируется в цилиндрической системе координат с осью луча z , направленной по нормали к верхней поверхности порошкового слоя. Слой порошка с непрозрачными частицами можно заменить эквивалентной однородной поглощающей средой и описывать распространение в ней излучения. В этом случае излучение в некоторой точке порошкового слоя с координатами (z, r) характеризуется усредненной интенсивностью $I(\Omega)$, где Ω – единичный вектор в направлении распространения излучения, который задается полярным θ и азимутальными углами ϕ . Азимутальный угол отсчитывается от плоскости, проходящей через точку и ось z . В таких координатах уравнение распространения лазерного излучения будет выглядеть следующим образом:

$$\cos \theta \frac{\partial I}{\partial z} + \frac{\sin \theta}{r} \left\{ \cos \varphi \frac{\partial(rI)}{\partial r} - \frac{\partial(I \sin \varphi)}{\partial \varphi} \right\} = -\gamma I + \frac{\sigma}{2\pi} \int_0^\pi d\varphi' \int_{-1}^1 P(\theta, \varphi, \theta', \varphi') I(\theta', \varphi') d \cos \theta', \quad (2.2)$$

где коэффициент затухания γ , коэффициент рассеяния σ и фазовая функция рассеяния $P(\Omega, \Omega')$, описывающая интенсивность рассеянного в направлении $\Omega'(\theta', \phi')$ излучения, первоначально распространяющегося в направлении $\Omega(\theta, \phi)$ – эффективные радиационные характеристики порошкового слоя [167].

Граничное условие на поверхности порошкового слоя $z = 0$ задает интенсивность падающего по нормали коллимированного излучения с плотностью потока энергии $Q_0(r)$:

$$I(\theta, \phi) = \frac{Q_0}{2\pi} \delta(\cos \theta - 1), \theta < \frac{\pi}{2}, \quad (2.3)$$

где δ – дельта функция Дирака. На поверхности подложки предполагается зеркальное отражение с коэффициентом ρ :

$$I(\theta, \phi) = \rho I(\pi - \theta, \phi), \theta > \frac{\pi}{2}. \quad (2.4)$$

В соответствие с общей теорией гомогенизации эффективный коэффициент затухания статистически изотропного упакованного слоя непрозрачных частиц

$$\gamma = \frac{S}{4f_0}, \quad S = \sum_{\alpha=1}^n S_\alpha f_\alpha, \quad S_\alpha = \frac{6}{D_\alpha}, \quad \gamma = \frac{3}{2} \frac{1-f_0}{f_0 D_\alpha}, \quad (2.5)$$

где S – удельная поверхность на единицу объема слоя, f_0 – пористость, объемная доля пустоты, n – число типов частиц, непрозрачных фаз, S_α – удельная поверхность непрозрачной фазы, f_α – объемная доля фазы, D_α – диаметр сферической фракции.

Эффективный коэффициент рассеяния и фазовая функция рассеяния для статистически изотропного однокомпонентного порошка из непрозрачных зеркально отражающих частиц оцениваются как:

$$\frac{\sigma}{\gamma} = \rho_1 = \frac{1}{S} \sum_{\alpha=1}^n \rho_\alpha S_\alpha f_\alpha, \quad P = \frac{\rho'_1}{\rho_1}, \quad P \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{1}{S} \sum_{\alpha=1}^n \rho'_\alpha S_\alpha f_\alpha, \quad (2.6)$$

где ρ_1 – полусферический, а ρ'_1 – зеркальный коэффициенты отражения.

Для таких широко используемых металлов как Fe, Al и Cu, а также для многих других хорошо отражающих материалов зеркальный коэффициент отражения зависит от угла падения, но делая допущение при моделировании распространения лазерного излучения в сплошных средах о слабой зависимости зеркального коэффициента отражения от угла падения, принимаем, что фазовые функции рассеяния будут слабо зависеть от угла рассеяния, за исключением малых углов, поэтому изотропная фазовая функция $P = 1$ может быть хорошим приближением.

Уравнение переноса излучения численно решается методом дискретных ординат. Направление распространения излучения задается параметрами $\mu = \cos\theta$ и ϕ , область делится на $N_\mu \times N_\phi$ одинаковых прямоугольных ячеек размером $\Delta\mu \times \Delta\phi$, уравнение переноса интегрируется по ячейке.

Влияние переноса излучения на тепловые процессы описываются плотностью потока радиационной энергии Q с компонентами:

$$Q_z = 2 \int_0^\pi d\varphi \int_{-1}^1 I \cos\theta d \cos\theta, \quad Q_r = 2 \int_0^\pi \cos\varphi d\varphi \int_{-1}^1 I \sin\theta d \cos\theta, \quad (2.7)$$

и объемным тепловым источником

$$U = -\text{div}Q. \quad (2.8)$$

Эти параметры получают обработкой численного решения уравнения распространения лазерного излучения. Коэффициент затухания равен отношению плотности потока излучения через поверхность к плотности падающего потока. В пределе оптически толстого слоя

$$A = \frac{3a}{1 + 2a}, \quad a = \sqrt{1 - \omega}, \quad (2.9)$$

где ω – альбедо.

Численные расчеты уравнения распространения излучения для условий нормального падения и изотропного рассеяния показали высокую точность этого аналитического решения, коэффициент затухания оптически

толстого слоя порошка зависит только от альбедо и не зависит от морфологии и плотности порошкового слоя [167, 168]. Коэффициент затухания может быть непосредственно выражен через полусферический коэффициент отражения ρ_1 :

$$A = \frac{3\sqrt{1 - \rho_1}}{1 + 2\sqrt{1 - \rho_1}}, \quad (2.10)$$

В рамках рассмотренной модели распространения энергии лазерного излучения коэффициент затухания оптически толстого слоя порошка непрозрачного материала является универсальной функцией коэффициента затухания твердой фазы и не зависит от удельной поверхности и пористости. Общий коэффициент затухания системы возрастает с увеличением оптической толщины слоя и коэффициента затухания твердой фазы. Радиальный перенос лучистой энергии, возникающий из-за рассеяния падающего лазерного излучения порошком, может существенно снизить энерговыделение по оси луча. Результаты численного компьютерного моделирования представлены на рис. 2.8 [165]. На рис. 2.8а представлена изменение безразмерной мощности лазерного излучения относительно параметра $\xi = \gamma z$, где z – глубина от поверхности порошкового слоя. Действительную мощность можно вычислить зная коэффициент γ затухания излучения в порошковом слое, оценка которого осуществляется согласно (2.5), то есть из приближений геометрической оптики.

Рассеяние света отдельными частицами в приближении Ми, и решение Ми [169] было получено в результате применения теории электромагнитного поля Максвелла к задаче рассеяния света однородными сферическими частицами, на которые в определенном направлении падает плоская волна. Метод решения состоит в том, что падающее поле выражается через сферические волны с центрами на поверхности идеальной сферы. При наличии соответствующих граничных условий решается дифференциальное уравнение для амплитуды вектора результирующего

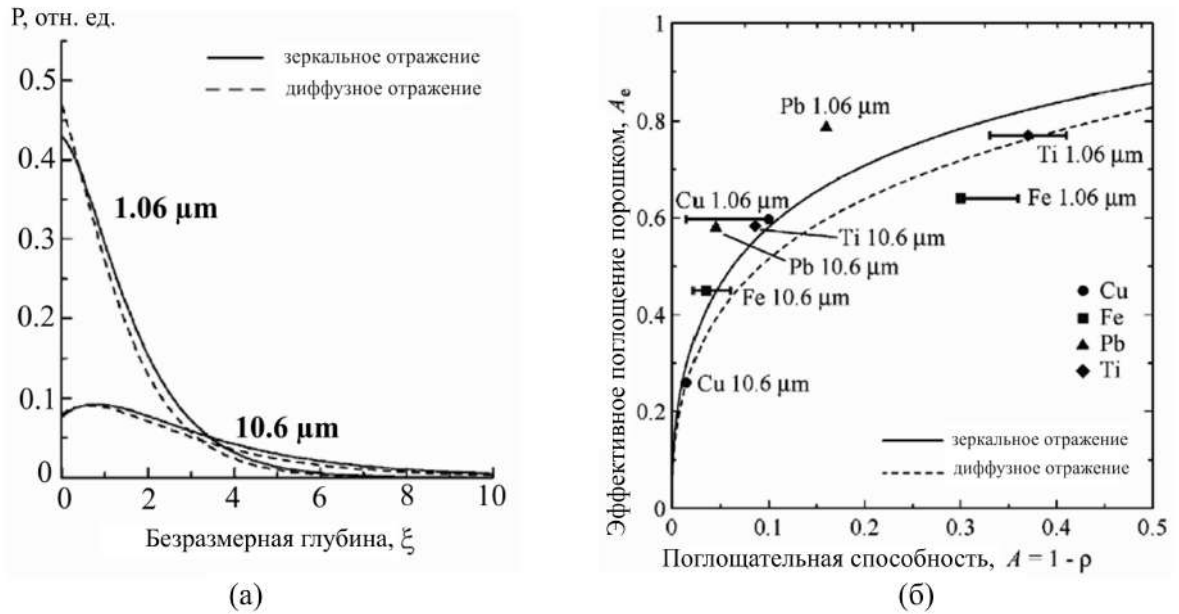


Рис. 2.8. Результаты моделирования: а – распределение безразмерной мощности лазерного излучения в порошковом слое для длин волн 10,6 и 1,06 мкм в соответствии с моделями зеркального и диффузного отражения; б – эффективная поглощательная способность порошкового слоя в целом в зависимости от коэффициента поглощения лазерного излучения сплошной поверхностью [165].

поля на поверхности сферы и на бесконечном расстоянии от нее, в так называемой волновой зоне. Этот метод позволяет получить аналитическое решение данной проблемы самым строгим образом, поскольку использует формальную теорию и классический математический анализ. Решение Ми дает наилучшие результаты, включая наиболее простые приближения как для очень маленьких, так и для больших частиц. Широкое использование электронных вычислительных средств, основанное на разумном применении теории Ми, не уменьшает значения этой теории как аналитического метода исследований.

При формулировке задачи Ми используются следующие основные параметры: $x = kr$ – размер частиц в относительных единицах; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ –

волновое число в свободном пространстве; r – радиус сферической частицы; $m = \nu - i\chi$ – комплексный показатель преломления сферической частицы по отношению к окружающей внешней среде; θ – угол рассеяния определяется направлением падающей волны, точкой рассеяния и направлением наблюдения; λ – длина волны в свободном пространстве, окружающем рассеивающую частицу [169].

Полагая, что падающее излучение представляет собой плоскую неполяризованную волну, величину электрического вектора можно выразить через сумму двух взаимно перпендикулярных и независимых синусоидальных колебаний, каждое из которых обычно изображается в виде:

$$E_{nad} = \exp[-i(kz - \omega t)], \quad (2.11)$$

где $\omega = ck$ – круговая частота. Пусть поле взаимодействует с какой-либо однородной изолированной сферической частицей, тогда в результате взаимодействия появляется поле излучения, рассеянное в других направлениях, чем поле падающего излучения. К полю рассеянного излучения необходимо добавить поле падающего излучения, поток которого ослабляется за счет рассеяния и поглощения излучения сферической частицей. Рассматривая при этих допущениях поле рассеянного излучения, можно выразить его через две скалярные компоненты A_1, A_2 амплитуды вектора электрического поля, A_{pac} – амплитуда рассеянного излучения не имеет составляющей в направлении своего распространения. Решение Ми дает комплексные выражения для амплитуд A_1, A_2 в виде сходящихся рядов, записанных следующим образом

$$kA_1 \equiv S_1(m, x, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n),$$

$$kA_2 \equiv S_2(m, x, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (b_n \pi_n + a_n \tau_n), \quad (2.12)$$

где S_1, S_2 – безразмерные комплексные амплитуды, a_n, b_n – коэффициенты Ми, n – положительное целое число, π_n, τ_n – угловые коэффициенты Ми. Физический смысл амплитуд A_1, A_2 становится ясным при рассмотрении потоков энергии рассеянного излучения. Если рассмотреть вектор Пойнтинга N для потоков падающего и рассеянного излучений, то их отношение определит дифференциальное поперечное сечение рассеяния $d\sigma$ для частицы в единичном телесном угле на расстоянии R :

$$d\sigma(m, x, \theta) = \left| \frac{N_{pac}}{N_{nad}} \right| R^2 d\omega, \quad N = \frac{1}{2} Re\{E \times H\}. \quad (2.13)$$

Используя теорию Максвелла и принимая во внимание зависимость амплитуды рассеянной сферической волны от расстояния, можно показать, что дифференциальное поперечное сечение в случае единичного падающего потока имеет вид:

$$d\sigma(m, x, \theta) = \frac{1}{2} A_{pac} A_{pac}^*(m, x, \theta) d\omega. \quad (2.14)$$

Рассматривая неполяризованное падающее излучение, выраженное в виде суммы двух независимых и линейно поляризованных компонент равной энергии, можно получить окончательное выражение для коэффициента рассеяния

$$\sigma_{pac}(m, x) = \int_{\Omega} d\sigma(m, x, \theta) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} (A_1 A_1^* + A_2 A_2^*) d\omega. \quad (2.15)$$

Коэффициент рассеяния имеет размерность площади, отнесенной к геометрическому поперечному сечению рассеивающей частицы, определяет безразмерный параметр, который называется фактором эффективности рассеяния. Производя интегрирование амплитуд, получаем:

$$K_{pac}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (2.16)$$

Формулы (2.12) – (2.16) определяют основные параметры теории рассеяния Ми. Из них можно вывести все остальные величины, необходимые

для описания интенсивности и поляризации излучения, рассеянного отдельной частицей. Эти параметры обеспечивают также необходимую информацию в случае рассеяния света достаточно малым объемом полидисперсной среды, тем самым они определяют основные параметры задачи распространения энергии лазерного излучения в протяженной среде, состоящей из полидисперсного материала.

Рассмотренные модели распространения лазерного излучения в неоднородной анизотропной среде имеют недостатки. Модель рассеяния излучения на полидисперсных частицах, с точки зрения волновой теории дифракции Ми, применима только в сильно разбавленных средах, когда частицы не контактируют друг с другом. Модель, предложенная в работах Гусарова, хорошо применима для случаев, когда размер частиц превосходит длину волны лазерного излучения, но эта модель использует подходы геометрической оптики для определения некоторых параметров, то есть не учитывает волновые явления. Для проверки адекватности предложенных моделей и их расширения, необходимо численное решение уравнений Максвелла для распространения излучения в средах с частицами, размеры которых сравнимы с длиной волны излучения и сравнение результатов с экспериментом.

2.5.2. Теплоперенос при лазерной обработке порошков

Все математические модели тепловой лазерной обработки основаны на фундаментальном уравнении теплопереноса:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + \alpha I(x, y, z, t), \quad (2.17)$$

где ρ – плотность, C_p – удельная теплоемкость, α – доля энергии излучения, поглощенная единицей объема за время t , $I(x, y, z, t)$ – интенсивность лазерного излучения, λ – теплопроводность, T – температура. Первое аналитическое решение для теплового поверхностного источника,двигающегося

со скоростью V , представлено в работе [170]. Для модели полубесконечного тела

$$T(\xi, y, z) - T_0 = \frac{\alpha P}{4\pi\lambda R} \exp\left(-\frac{V\xi + VR}{2\delta}\right),$$

$$R^2 = \xi^2 + y^2 + z^2,$$

$$\xi = x - Vt, \quad (2.18)$$

где T_0 – температура на большом расстоянии от источника тепла, σ – температуропроводность. Возможные аналитические решения проблемы переноса тепла для разнообразных конфигураций (включая задачу Стефана) приведены в книге [171]. Данные решения дают хорошее предсказание только для температуры на большом расстоянии от источника тепла, так как не учитывают скрытую теплоту фазовых переходов при плавлении/кристаллизации. Влияние скрытой теплоты кристаллизации было подробно изучено в работе [172] в сравнении с решением классической задачи Стефана. В работе [173] рассмотрены процессы плавления и затвердевания для гауссового распределения интенсивности излучения по сечению луча лазера, принимая во внимание скрытую теплоту плавления/затвердевания.

Теплопроводность λ , входящая в уравнение (2.17), является характеристикой материала, которая значительно меняется в процессе СЛС/СЛП. Теплопроводность зависит от состояния материала (жидкая, твердая фазы, порошковая среда). Для пористых сред можно ввести эффективный коэффициент теплопроводности λ_{ef} , который зависит от вида пор в материале. Так для материалов с закрытыми порами используется выражение [174]

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_s} = \frac{1 - \varepsilon}{1 + 11\varepsilon^2}, \quad 0 \leq \varepsilon \leq 0,4, \quad (2.19)$$

где λ_s – теплопроводность сплошного материала, ε – пористость.

Уравнение (2.19) получено для пористых объектов и не подходит для свободно упакованных порошковых сред. К настоящему времени существует множество работ, посвященных вычислению теплопроводности

гетерогенных сред. Еще в 1873 г. Максвелл разработал модель, которая предсказывает эффективную теплопроводность случайно упакованных сферических тел, заключенных внутри сплошной среды [175]

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_g} = \frac{1 - 2\rho \frac{1 - \lambda_s/\lambda_g}{2 + \lambda_s/\lambda_g}}{1 + \rho \frac{1 - \lambda_s/\lambda_g}{2 + \lambda_s/\lambda_g}}, \quad (2.20)$$

где λ_g – теплопроводность сплошной среды, в которой заключены твердые сферы, ρ – объемная доля дискретной фазы (сферических тел) в сплошной среде. Данная модель применима только для малых значений θ ввиду того, что она не учитывает тепловой контакт между частицами дискретной фазы. Большинство порошковых сред, используемых для СЛС/СЛП процессов имеют значение ρ между 0,3 и 0,6, то есть данное уравнение может давать неверные предсказания. В случае металлических порошковых сред отношение теплопроводности дискретной и газовой фазы λ_s/λ_g очень велико. В случае, когда $\lambda_s/\lambda_g \rightarrow \infty$ выражение (2.20) приходит к виду

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_g} = \frac{1 + 2\rho}{1 - \rho}, \quad (2.21)$$

то есть эффективная теплопроводность не зависит от теплопроводности дискретной фазы, что неверно.

Другой важной моделью, учитывающей непосредственный теплоперенос между частицами дискретной фазы является модель Брюггемана:

$$1 - \rho = \frac{\lambda_s - \lambda_e}{\lambda_s - \lambda_g} \sqrt[3]{\frac{\lambda_g}{\lambda_e}}, \quad (2.22)$$

которая дает хорошие предсказания для значений ρ не более 0,2. В связи с этим требуется уточнение коэффициента теплопроводности для порошковых сред.

Моделированию теплопереноса в СЛС/СЛП процессах посвящено множество статей. Так, например, в статье [176] приведены результаты

3D моделирования методом конечных элементов и показано влияние параметров процесса на распределение температуры в продольных сечениях порошкового слоя. Однако все вышеуказанные модели учитывают поток тепла на поверхности порошковой среды, тогда как, лазерное излучение проникает вглубь порошкового слоя через систему открытых пор в пористых телах. В этом плане научный интерес представляет работа [177], где пористость задается сквозными цилиндрическими капиллярами с одинаковым радиусом, превышающим длину волны лазерного излучения. Для случая, когда боковые стенки поверхности капилляров отражают излучение диффузно, а материал стенок со степенью черноты ϵ является непрозрачным, в этой работе получено аналитическое решение уравнения (2.17), которое существенно отличается от решения (2.18). В работе [178] было проведено сравнительное численное моделирование теплопереноса для случаев объемного теплового источника и поверхностного источника тепла. Показаны различия в распределении температуры от двух источников, что указывает на необходимость обоснования выбора вида объемного теплового источника при лазерном воздействии на порошковые среды.

В работе [245] численно исследован теплоперенос в пористой металлической среде с различной насыпной плотностью. Показано, что зависимость λ от ρ является нелинейной.

2.5.3. Механизмы спекания

Спекание – это термически активируемый, самопроизвольный или инициируемый внешним воздействием переход системы контактирующих твердых тел или пористой среды в термодинамически равновесное состояние путем уменьшения площади свободной поверхности. При температуре, превышающей примерно половину от температуры плавления, металлические порошки начинают соединяться между собой по механизму твер-

дофазного спекания. При твердофазном спекании порошки или их смеси нагревают до температуры ниже температуры плавления основного компонента [151]. Внешне спекание проявляется в изменении размеров спекаемых порошковых тел. В результате этого процесса увеличивается плотность и уменьшается объем, тело переходит в более стабильное и равновесное состояние. Одним из распространенных проявлений начала спекания является формирование контактной области (“шейки”) на границе контактирующих твердых тел. Это явление может иметь место как при контактировании макроскопических тел, так и при взаимодействии дисперсных частиц. При этом процесс протекает как спонтанно, так и под действием стимулирующих сил. Его характерными чертами являются: рост во времени площади контакта, уменьшение во времени относительной доли несплошностей в контактах [37].

Движущей силой спекания является уменьшение свободной энергии системы, вследствие уменьшения свободной поверхности и выглаживания неровностей. Эта движущая сила приводит к возникновению потока вещества. Возможными механизмами спекания являются: вязкое или пластичное течение; испарение и конденсация; объемная, поверхностная или зернограничная диффузия. Скорость твердофазного спекания лимитируется различными факторами, такими как плотность упаковки, свойства порошка, размер частиц, окружающая атмосфера, температура, время выдержки и скорость нагрева. Влияние этих параметров было исследовано множеством авторов. В таблице 2.4 обобщены результаты измерения относительного размера шейки x_{neck} в зависимости от времени спекания для различных механизмов спекания [179]. Относительный размер шейки x_{neck} вычисляется как отношение диаметра контактной области к диаметру d контактирующих частиц. Ашби [180] разработал концепцию диаграмм спекания, согласно которым можно установить механизм спекания для за-

Таблица 2.4. Кинетика твердофазного спекания для различных механизмов спекания: t – время спекания [179].

Вязкое течение	Испарение и конденсация	Объемная диффузия	Зернограничная диффузия	Поверхностная диффузия
$x_{neck}^2 \sim t/d$	$x_{neck}^3 \sim t/d$	$x_{neck}^5 \sim t/d^3$	$x_{neck}^6 \sim t/d^4$	$x_{neck}^7 \sim t/d^4$

данного материала в зависимости от отношения температуры спекания к температуре плавления вещества. Так, например, для медных частиц со средним диаметров 40 мкм доминирующим механизмом спекания при низких температурах является зернограничная диффузия.

К настоящему времени остается неясным, является ли теория спекания, разработанная для порошковой металлургии, применимой в области СЛС/СЛП процессов, где время воздействия может составлять миллисекунды. За такое короткое время может произойти только ограниченная диффузия и твердофазное спекание. В связи с этим широкое распространение получили процессы в которых спекание осуществляется либо с частичным (СЛС), либо с полным плавлением (СЛП) порошкового слоя.

Жидкофазное спекание (частичное плавление – СЛС) осуществляется с плавлением легкоплавкой фазы порошка (связующее), тогда как тугоплавкая составляющая (структурная составляющая) остается твердой. Различные стадии протекают в процессе жидкофазного спекания [179]. Первая стадия включает перераспределение твердых частиц под действием капиллярных сил, возникающих на границе с расплавом. Второй стадией является образование агломератов тугоплавких частиц и, наконец, их твердофазное спекание. В СЛС процессах только ограниченное перераспределение частиц возможно вследствие малого времени воздействия. Это приводит к тому, что детали, полученные в таких процессах, имеют высокую пористость (>20%). В связи с этим, требуется последующая обработка для уменьшения пористости и улучшения механических свойств. Чаще

всего, в качестве такой обработки используется инфильтрация изделий сплавами с низкой температурой плавления, например, на основе меди. Подробно о коммерческих материалах, используемых в таких процессах, см. раздел 2.3.

Множество статей в настоящее время посвящено исследованию микроструктуры и свойств новых систем материалов, получаемых с помощью жидкофазного спекания в СЛС процессах. Первая группа таких материалов содержит металлические и полимерные материалы. В работе [181] авторы разработали алюминиевый порошок, покрытый нейлоном. После жидкофазного спекания осуществляется термическая обработка для удаления полимера, формирования жесткого каркаса и последующая инфильтрация эвтектическим алюминиевым сплавом. Ко второй группе относятся порошки, которые состоят из двух металлических фаз с различной температурой плавления. К ним относятся порошки на основе систем Fe-Cu [182], где медь выступает в качестве соединяющей фазы, множество работ проведено также по системам Cu-Sn [183]. К третьей группе относятся порошки, состоящие из керамических материалов (структурная фаза) и металлов (связующая фаза). Подробно исследованы системы Al-SiC, Ti-SiC, Ti-графит [184] и системы на основе карбида вольфрама с добавлением в качестве связующего порошков Co, FeNiCo, FeCuCo или CuFeCo [185].

Полное плавление. Увеличение мощности лазерного излучения приводит к полному плавлению облучаемых частиц порошка. Для таких процессов в литературе установилось название Селективное Лазерное Плавление (СЛП). Детали практически без остаточной пористости могут быть получены в СЛП процессах, но наличие расплава приводит к трудностям управления качеством изделий по сравнению с СЛС процессами. Это вызвано действием термокапиллярных эффектов, что будет детально обсуждаться в следующем параграфе. В дополнение высокие температуры требуют

контроля атмосферы для исключения окисления облучаемого материала. Пристальное внимание следует уделять проблеме, связанной с усадкой материала, что вызывает значительные термические напряжения, появление трещин и отслоение.

Различные виды порошков могут быть обработаны в СЛП процессах с достижением высокой плотности изделий. К первой группе относятся порошки нелегированных низко- и высокоуглеродистых сталей [186]. В институте Фраунгофера разработаны порошки на основе железа с содержанием около 5% легирующих компонентов для изготовления штампов и инструментальной оснастки под коммерческим названием LaserTool [187]. Из этих порошков методом СЛП могут быть получены изделия с плотностью до 97% от теоретической плотности (ТП). Также интенсивно изучаются процессы с использованием высоколегированных порошков железа. Трехмерные детали изготавливались из порошков нержавеющей стали [188], быстрорежущей [189] и инструментальной стали [190]. Как указывается в этих статьях, плотность подводимой энергии лазерного излучения должна быть в пределах от 1 до 3 Дж/мм² для получения изделий с высокой плотностью.

Использование порошков цветных металлов и сплавов в СЛП процессах набирает интерес в связи с высокой перспективностью их использования в медицине и аэрокосмической отрасли. Исследовались свойства изделий, изготовленных методом полного плавления из чистого титана [191] и титановых сплавов Ti-Al-V [192]. Среди других материалов активно исследуются свойства изделий из инконеля [193], суперсплавов на основе никеля [194] и медно-титановых сплавов [195].

2.5.4. Физические явления на границе раздела жидкой и твердой фаз

Понимание физических явлений, протекающих в расплаве, при изготовлении деталей в СЛС/СЛП процессах чрезвычайно важно с точки зрения анализа условий получения высококачественных деталей. Поведение системы расплав/порошок/твердое тело определяет морфологию поверхности и плотность конечных изделий. В идеальном случае, образованная лазерным излучением жидкость должна быть равномерно распределена по нижележащей твердой фазе и сохраняться неизменной при продвижении луча лазера [144]. К явлениям, контролирующим поведение жидкости, относятся смачивание, капиллярная неустойчивость расплавленной области, термокапиллярные эффекты и др.

Поверхностное натяжение.

Металлические жидкости характеризуются значением поверхностного натяжения γ_{LV} от значений порядка 300 мН/м для щелочных металлов до значений 1800 мН/м для D-переходных металлов. Для металлов в твердом состоянии вблизи температуры плавления поверхностное натяжение γ_{SV} выше значения γ_{LV} на 5-33% [196, 197].

Влияние легирующих элементов на поверхностное натяжение γ_{LV} сплавов на основе железа описано в работе [198]. Как видно из рис. 2.9 кислород и сера оказывают значительное влияние на величину γ_{LV} , и только селен и теллур снижают поверхностное натяжение на большую величину.

Поверхностное натяжение γ_{SV} оксидов, таких как Fe_xO_y , Al_2O_3 , Cr_2O_3 меньше на порядок по величине по сравнению со значениями, характерными для металлов [197].

С возрастанием температуры поверхностное натяжение большинства металлов и сплавов уменьшается, то есть наблюдается отрицательные значения производной по температуре ($d\gamma_{LV}/dT < 0$). Однако положительное

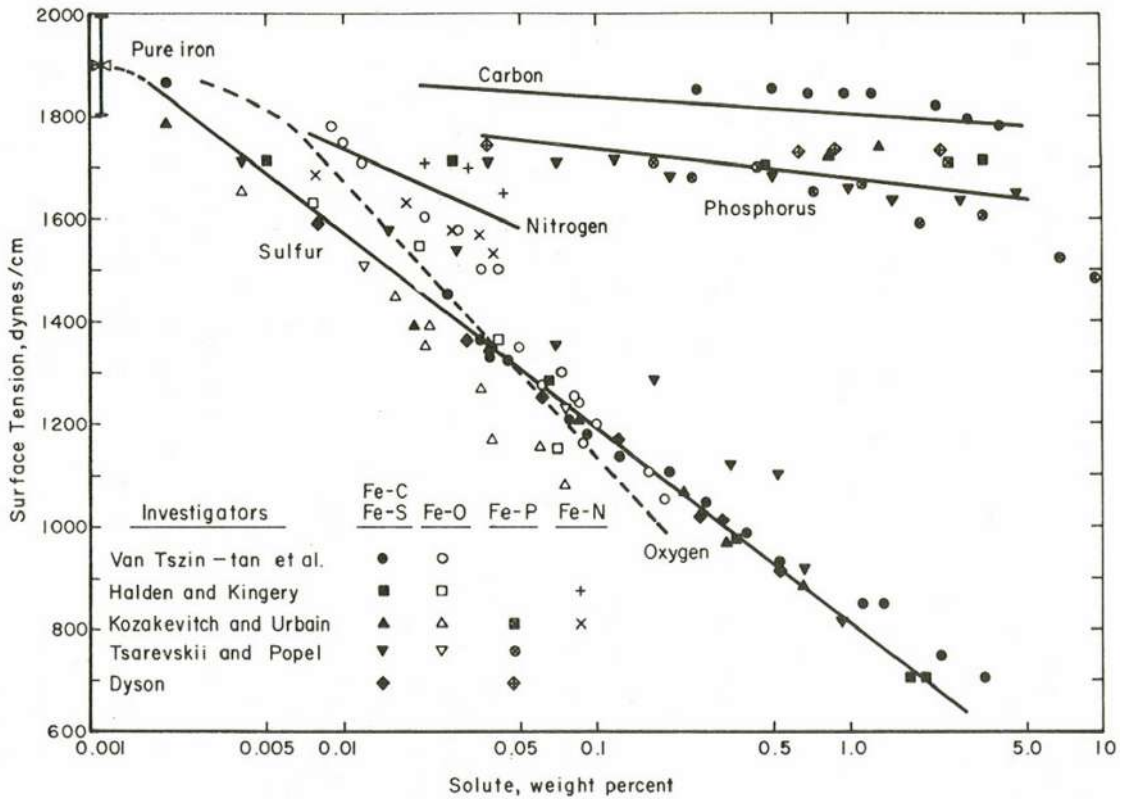


Рис. 2.9. Изменение поверхностного натяжения расплава железа в зависимости от концентрации легирующих элементов [198].

значение производной наблюдается для сплавов, содержащих большее количество поверхностно-активных элементов, таких как теллурий [198]. Теоретическое значение $d\gamma_{SV}/dT$ превышает на 25% значение $d\gamma_{LV}/dT < 0$.

Вязкость.

Динамическая вязкость η расплавленных металлов лежит в диапазоне от 0,2 мПа·с для щелочных металлов до значения 5 мПа·с для D-переходных металлов. Вязкость расплава железа существенно меняется при малых добавках легирующих элементов. Влияние кислорода, серы, кремния, никеля и углерода описано в справочнике [154]. Вязкость жидких металлов обычно уменьшается с увеличением температуры согласно выражению:

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{Q}{RT}, \quad (2.23)$$

где Q – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – термодинамическая температура. Однако вблизи температуры затвердевания вязкость расплава может претерпевать значительные изменения [199], что указывает на наличие структурных изменений в жидких металлах и стеклообразующих расплавах и влияет на формирующуюся структуру при последующем затвердевании.

На границе расплав/твердая фаза находится так называемая двухфазная зона при температуре между линией ликвидус и солидус сплава. В этой зоне часть материала находится в жидком, а часть в твердом состоянии. Можно отметить несколько подходов к определению вязкости в двухфазном состоянии. Первый подход получен в работе [212], где авторы исследовали вязкость η сплава St - 15% Pb при высоких температурах. Авторы наблюдали рост вязкости с увеличением доли твердой фазы, увеличением скорости охлаждения и уменьшении начальной скорости сдвига при испытании. Было получено соотношение для вязкости при непрерывном охлаждении для доли твердой фазы между 0,2 и 0,7 мас. %:

$$\eta = A \exp B\phi, \quad (2.24)$$

где A и B – коэффициенты, зависящие от параметров процесса. Наиболее часто используется соотношение

$$\eta = \frac{\eta_a}{(1 - \phi_{eff}/\phi_{inf})^k}, \quad (2.25)$$

где η_a – вязкость расплава, которая зависит от условий испытаний (интенсивность деформации, температура), ϕ_{eff} – эффективная доля твердой фазы, определяемая по объему, ϕ_{inf} – доля твердой фазы, при которой вязкость обращается в бесконечность, $k \approx 2,5\phi_{inf}$ – для плотных суспензий [213].

Смачивание.

Смачивание жидкостью твердой поверхности определяет распределение расплава в СЛП процессах и влияет на заполнение пор в системе. Рассмотрим плоскую, идеально гладкую недеформируемую и химически однородную поверхность в контакте с химически инертной жидкостью в присутствии газовой фазы паров жидкости. Жидкость пересекает твердую поверхность под краевым углом смачивания θ , как показано на рис. 2.10. Равновесное значение угла θ подчиняется классическому выражению Юн-



Рис. 2.10. Смачивание поверхности жидкостью.

га:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}}, \quad (2.26)$$

где γ_{SV} , γ_{LS} и γ_{LV} – поверхностное натяжение на границе раздела фаз твердое тело – пар, твердое тело – жидкость и жидкость – пар соответственно.

Вследствие того, что поверхностное натяжение γ_{SV} большинства оксидов, таких как Fe_xO_y , Al_2O_3 , Cr_2O_3 значительно меньше по сравнению с величинами, характерными для металлов и сплавов, присутствие оксидной фазы на поверхности приводит к значительному увеличению краевого угла смачивания. Вследствие этого при пайке или сварке металлов используются флюсы для улучшения смачивания за счет удаления оксидов с поверхности металлов путем их восстановления или растворения, а также обеспечения защитной атмосферы.

В случае чистых металлических жидкостей, распределяющихся по поверхности этого же металла, с использованием уравнения (2.26) можно показать, что в изотермических условиях краевой угол смачивания θ близок к 0° [197]. Это хорошо согласуется с экспериментальными результа-

тами, особенно для ГЦК-металлов, которые характеризуются относительно изотропной поверхностной энергией [197].

В случае, если система не выдерживается изотермически, ситуация более сложная. В результате не может быть достигнуто равновесное состояние и значение краевого угла смачивания отличается от предсказаний по формуле (2.26). Это – полностью неравновесное состояние, в котором появляется зависимость от скорости изменения состояния. Как было показано экспериментально в цикле работ [214–216] растекание капли жидкости вследствие совершения работы адгезии прекращается, когда видимый краевой угол смачивания достигает критического значения θ_{kr} , являющегося функцией числа Стефана $\theta_{kr} = f(S_t)$, где

$$S_t = \frac{C_p(T_m - T_s)}{L}, \quad (2.27)$$

в котором C_p – удельная теплоемкость, $T_m - T_s$ – разница между температурой плавления и температурой, при которой находится твердая поверхность, L – скрытая теплота плавления. Вид функции $\theta_{kr} = f(S_t)$ определяется свойствами материала, такими как температуропроводность, поверхностное натяжение в жидкой и твердой фазе и числом Прандтля. Согласно полученным зависимостям более высокое различие между температурой жидкости и твердой поверхности и, следовательно, более высокое значение числа Стефана, ведет к большему значению краевого угла смачивания θ_{kr} , то есть к ухудшению условий смачивания.

Динамика процесса растекания капли за счет совершения работы адгезии является важной для СЛП процессов так как в результате быстрого охлаждения смачивание может не приходиться к равновесному состоянию. Динамика изменения для краевого угла смачивания $\theta_a < 3\pi/4$ может быть описана выражением

$$\frac{\eta U}{\gamma_{LV}} = C_1(\theta_a^3 - \theta_e^3), \quad (2.28)$$

где η – вязкость, U – скорость линии контакта, $C_1 \approx 0,013$, θ_e – равновесное значение краевого угла [217]. Для жидкостей с невысокой вязкостью ($\eta \approx 1$ мПа·с) капля размером около 1 мм будет распространяться по поверхности в течении времени приблизительно $10^{-2} \dots 10^{-1}$ с в случае отсутствия химических реакций на линии раздела фаз.

Капиллярные эффекты.

В СЛП процессах действие луча лазера создает расплавленную ванну, вытянутую вдоль направления движения луча. Под действием капиллярных сил вытянутая ванна может разбиваться на серию индивидуальных капель, что оказывает значительное влияние на весь процесс.

Первые теоретические исследования капиллярной неустойчивости жидкого полуцилиндра, связанного с твердой поверхностью, были приведены в работе Дависа [218]. Позже в работах Шиаффино и Сонины был проведен анализ одномерных гидродинамических возмущений в модели, в которой влиянием гравитации можно пренебречь [219]. Эта модель проверялась экспериментально для расплавленного микрокристаллического воска на плексигласе. Авторы обнаружили, что расплав, расположенный на плоской твердой поверхности может быть неустойчивым в зависимости от условий на движущейся границе линии контакта. Когда краевой угол θ постоянный и свободному движению границы ничего не мешает, всегда возникают волновые возмущения с длиной волны λ_R , для которой жидкая зона неустойчива. Более высокие значения краевого угла приводят к более широкому диапазону длин волн, для которых расплав неустойчив. Данная модель может быть применима и для случая, когда краевой угол зависит от скорости движения контактной линии U .

Капиллярные эффекты и недостаточная смачиваемость поверхности расплавом приводят к возникновению явления образования шаровидных капель, несмачивающих поверхность подложки (balling effect), что явля-

ется распространенным дефектом СЛП процессов. Авторы работы [220] подробно исследовали проявление эффекта образования шаровидных капель в СЛП процессе, используя порошки нержавеющей стали или чистого никеля. Согласно проведенным экспериментам наилучшее выражение данного эффекта проявляется в блокирующем действии образующихся шаров, как показано на рис. 2.11. Блокирующее действие происходит в несколько этапов:

1. Насыпка порошка и выравнивание роликом первого слоя толщиной H .
2. Лазерная обработка первого слоя с возникновением и последующим затвердеванием шаровидных капель, чей диаметр превышает значение $2H$.
3. Насыпка и выравнивание второго слоя порошка. Ролик вынужденно огибает изогнутую поверхность, образовавшуюся после первого слоя.
4. Лазерная обработка второго слоя приводит к нарастанию проявления эффекта с созданием серьезных затруднений последующему движению ролика с его полной блокировкой и остановкой процесса.

Подробное изучение проявлений эффекта образования шаровидных капель позволяет сделать следующие выводы [220, 221]:

1. Проявление эффекта сильно усиливается при увеличении содержания кислорода в защитной атмосфере. Рекомендуется удерживать значение остаточного кислорода в камере не более 0,1%.
2. Увеличение плотности мощности лазерной обработки и уменьшение скорости сканирования луча лазера снижают проявление эффекта, при этом улучшается непрерывность дорожки сканирования вследствие улучшения условий смачивания поверхности.

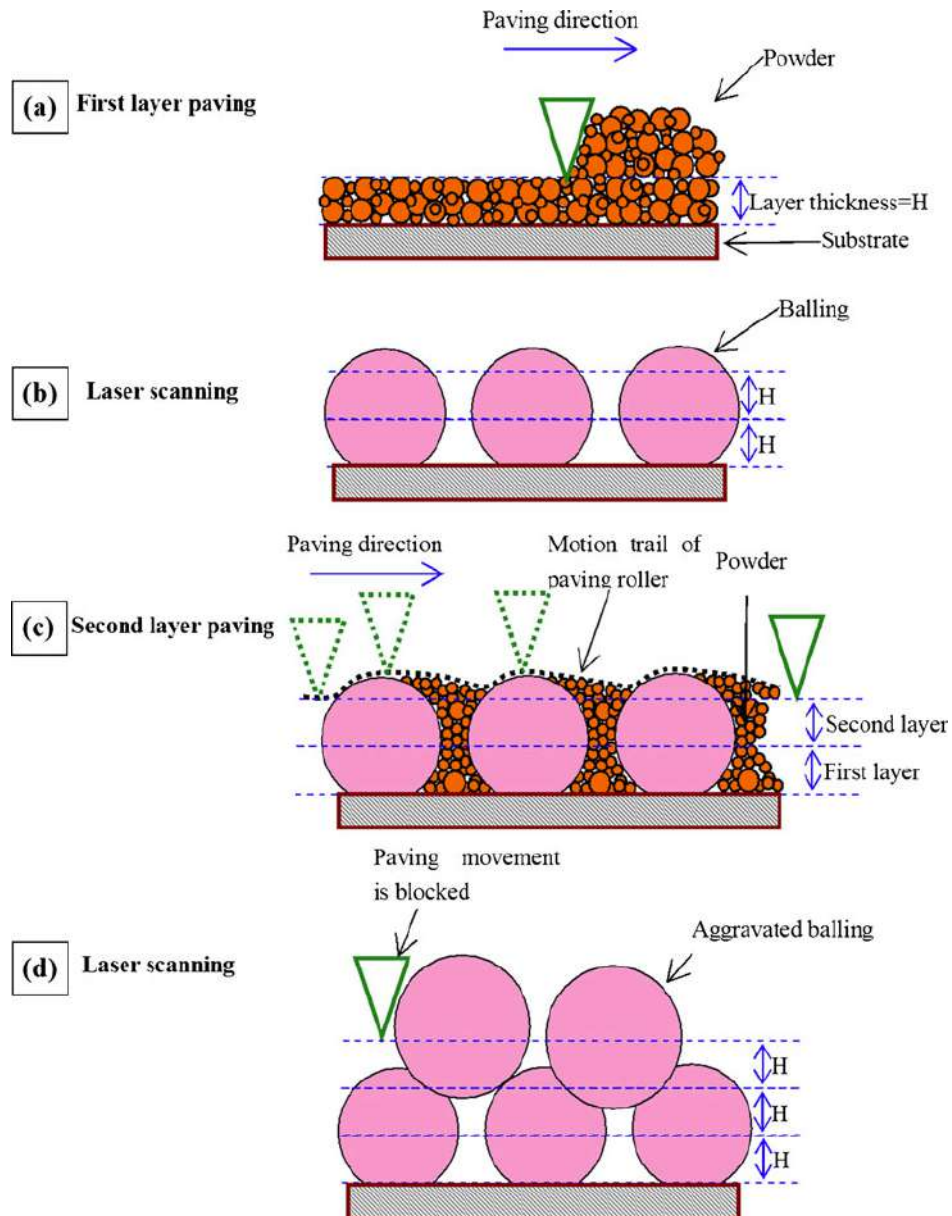


Рис. 2.11. Схематическая диаграмма, представляющая проявление блокирующего действия шаровидных капель: а — выравнивание роликом первого слоя порошка; б — формирование шаровидных капель и их затвердевание; в — нанесение и выравнивание второго слоя порошка; д — еще большее проявление эффекта и полная блокировка выравнивающего ролика [220].

3. Повторный переплав поверхности способен уменьшить проявление эффекта.

4. Увеличение толщины порошкового слоя усиливает проявление эффекта.

Термокапиллярные эффекты.

Под действием луча лазера возникают потоки жидкости в расплаве с неравновесным распределением температуры, возникающим в СЛП процессах. В таких расплавах развивается градиент поверхностного натяжения вследствие температурной зависимости поверхностного натяжения γ . Термокапиллярный поток, называемый термокапиллярной конвекцией Бернара-Марангони, индуцируется из областей с более низким к областям с более высоким поверхностным натяжением. Сила термокапиллярного потока может быть оценена с использованием безразмерного числа Марангони M_a

$$M_a = \frac{d\gamma_{LV}}{dT} \frac{dT}{ds} \frac{L}{2\eta\delta}, \quad (2.29)$$

где $\frac{d\gamma_{LV}}{dT}$ – градиент поверхностного натяжения, $\frac{dT}{ds}$ – градиент температуры, L – характерная длина расплавленной ванны, δ – температуропроводность.

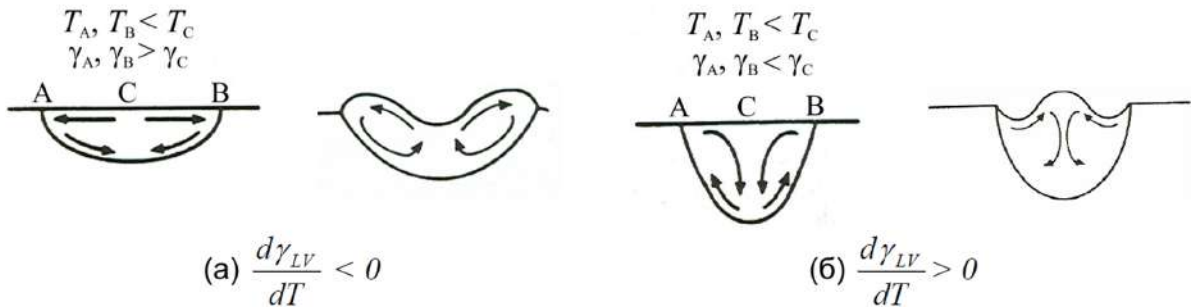


Рис. 2.12. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая термокапиллярную конвекцию вследствие градиента поверхностного натяжения, в расплаве для материалов с негативным (а) и позитивным (б) значением градиента поверхностного натяжения [222].

Термокапиллярная конвекция Бернара-Марангони, образованная в расплаве под действием луча лазера, схематично показана на рис. 2.12 [222]. Такие конвективные потоки могут существенно изменить распределение температуры и, следовательно, геометрию поверхности по сравнению с тем, что предсказывается моделями теплопереноса без учета термокапиллярной конвекции. Роберт и Деллой показали сопоставимость чисел Прандтля, Пекле и Марангони при анализе формы расплава при лазерной сварке материалов с отрицательным градиентом поверхностного натяжения. Для материалов с низким числом Прандтля ($Pr = \frac{\eta}{\rho C_p}$), например для алюминия с $Pr = 0,02$, числа Пекле и Марангони также остаются низкими в большинстве случаев, и расплавленная ванна имеет глубокую и узкую форму, где теплопроводность оказывает наибольший вклад в процесс теплообмена. При высоких значениях числа Прандтля (например для сталей с $Pr = 0,1$) числа Пекле и Марангони также высокие, что приводит к широкой и неглубокой форме расплавленной ванны. Эти исследования проводились в области сварки различными группами авторов (см., например, [223]).

Испарение.

В результате подвода высокой плотности энергии в СЛС/СЛП процессах наблюдается испарение, что может вызвать изменение химического состава спекаемых порошков. В процессе испарения металлов упругость насыщенного пара быстро растет при увеличении температуры над температурой плавления [224]. При незначительном превышении температуры металла над температурой плавления испарение может быть пренебрежимо мало, а при достижении температуры кипения давление паров равно давлению окружающего газа. Облако пара, возникающее на пути излучения перед нагреваемой поверхностью, качественно изменяет процесс взаимодействия лазерного излучения с металлом. Во-первых, пары могут

эффективно поглощать излучение, экранируя нагреваемую поверхность от источника излучения. Во-вторых, пары могут быть ионизованы под действием излучения, так что поглощать излучение и экранировать металл будут уже не пары, а плазма. Наконец, в-третьих, в плазменном облаке может возникнуть оптический пробой. Дополнительным параметром, оказывающим влияние на весь процесс, является локальное действие давления паров на расплав, что может приводить как к искажению формы расплава, так и к дополнительному уплотнению слоя под действием давления паров (recoiling effect).

Для многих жидкостей зависимость равновесного давления насыщенного пара в промежутке от температуры плавления T_{LV} до критической температуры T_{CR} может быть выражено экспоненциальной зависимостью:

$$p_{vap} = p_0 \exp\left(\frac{L_V(T - T_{LV})}{RTT_{LV}}\right), \quad (2.30)$$

где L_V – скрытая теплота испарения (Дж/моль), p_0 – давление насыщенных паров при температуре плавления. Данное выражение основано на допущении, что отношение скрытой теплоты кристаллизации к разнице в сжимаемости паров и жидкости остается постоянным во всем интервале температур. В таблице 2.5 представлено соотношение между давлением паров и температурой жидкости для некоторых металлов [225].

Простейшая модель, позволяющая рассчитать поток паров с поверхности расплава, основана на уравнении Ленгмюра

$$J = \frac{p_{vap}}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad (2.31)$$

где m – молекулярная масса. Для сплавов данное выражение сводится к виду

$$J = \frac{\gamma_a p_a C_a}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad (2.32)$$

Таблица 2.5. Соотношение между равновесным давлением насыщенного пара и температурой [225].

p	Температура, °C				Температура плавления, °C
	0,1 кПа	2,7 кПа	26,6 кПа	101,3 кПа	
Al	1284	1555	1844	2056	660
C	3586	4069	4516	4827	
Fe	1787	2128	2475	2735	1535
Si	1724	1942	2151	2287	1420

где γ_a – коэффициент активности компоненты, p_a – парциальное давление паров, C_a – объемная концентрация компоненты в расплаве. Оба выражения хорошо подходят для расчета потока при низком давлении паров.

Процесс испарения под действием лазерного излучения не является равновесным, так как в процессе быстрого нагрева давление паров не успевает установиться равновесным во всем пространстве. В результате этого поток испаряющихся частиц превышает обратный поток. В этом случае давление пара отличается от значений, рассчитанных по формуле 2.30. В работах Анисимова [226] впервые была рассмотрена проблема испарения металла в вакууме под действием лазерного излучения. Допущение, что плотность мощности лазерного излучения невысока, позволяет не учитывать поглощение излучения парами. В работе были получены выражения для вычисления скорости распространения фронта, температуры расплава и паров, скорости движения молекул пара. Было показано, что поток J_- газа по направлению к расплаву составляет всего 18% от потока J_+ испарения от поверхности расплава.

Другим важным фактором в СЛП процессах является появление дополнительного давления, оказываемого парами в зоне лазерного воздействия, которое называется давление отдачи (recoiling pressure). Влияние этого эффекта было изучено различными авторами в области лазерной об-

работки металлов [226, 227]. В работе [227] было предложено представить действие давления отдачи как действие плунжера на жидкость, вытесняющего жидкость к краям. Данный эффект зависит от поверхностного натяжения и радиального градиента величины давления отдачи. Скорость выброса жидкости была выражена в виде функции в зависимости от радиуса луча, глубины расплавленной ванны и градиента давления в представлении несжимаемой жидкости с низкой вязкостью. Анисимов вычислил, что при температурах выше чем температура кипения, давление отдачи примерно вычисляется как Ap_{var} , где коэффициент A для испарения в вакууме принимается равным 0,55, а для испарения в среде с примерно атмосферным давлением равен 1.

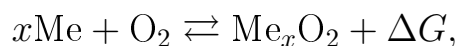
Появление газового факела над поверхностью обрабатываемого материала приводит к изменению условий теплоглощения материала за счет экранировки излучения. Этот эффект значителен при превышении плотности мощности лазерного излучения величины порядка 10^6 Вт/см². Свыше этого значения возникает тенденция к появлению перенасыщенного пара и появлению микрокапель, поглощающих и рассеивающих лазерное излучение. Высокая плотность мощности в диапазоне от 10^7 до 10^9 Вт/см² приводит к частичной ионизации газа, при этом возможно образование плазменного факела из паров металла и газа окружающей среды, что сильно меняет оптические свойства газа. Это приводит к поглощению значительной доли энергии лазерного излучения плазменным факелом. Если энергии лазерного излучения достаточно для оптического пробоя среды, то металл полностью экранируется от лазерного излучения, однако тепловое излучение самого плазменного факела, рассматриваемое как излучение абсолютно черного тела, поглощается металлом более эффективно чем лазерное излучение, которое непосредственно создает этот факел. При более высоких значениях плотности мощности порядка $10^9 - 10^{10}$ Вт/см²

плазма становится прозрачной и излучение передается к поверхности металла [144].

Окисление.

В результате развития высоких температур в СЛС/СЛП процессах металлических порошков возникает окисление вследствие присутствия кислорода в рабочей камере, адсорбированного кислорода на поверхности и в порах порошка. Это влияет на весь процесс по нескольким механизмам. В первую очередь, поглощение излучения оксидами отличается от поглощения неокисленной поверхностью. Во вторых, вследствие экзотермических реакций окисления выделяется тепловая энергия, которая может быть вычислена по изменению свободной энергии ΔG реакции. Далее, окисление снижает поверхностное натяжение γ_{SV} и, в соответствии с выражением (2.26), приводит к ухудшению смачивания поверхности расплавом, что приводит к явлению образования шаровидных капель. Растворение оксидов в расплаве, например в железе, приводит к уменьшению натяжения γ_{LV} . Как отмечалось выше, это приводит к изменению градиента поверхностного натяжения и изменению условия термокапиллярной конвекции Бернара-Марангони.

Изменение свободной энергии окислительной реакции металлов в кислородсодержащей атмосфере может быть оценено уравнением



$$\Delta G = -RT \ln p_{\text{O}_2},$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода. Из уравнения следует, что, если парциальное давление кислорода низкое, то ΔG становится положительной величиной и реакция окисления не протекает. Отрицательное значение ΔG реакции указывает на возможность самопроизвольного протекания реакции и выделения теплоты в ходе окисления. Движущая сила $|\Delta G|$ реакции уменьшается с увеличением температуры для металлов. Кинетика протека-

ния реакции окисления определяется многими факторами, среди которых скорость диффузии кислорода и атомов металла через оксидный слой и кинетика образования зародышей оксидной фазы.

2.6. Основы нанесения покрытий на изделиях при помощи лазерной обработки

Нанесение покрытий лазерным излучением на поверхности изделий из сталей и сплавов отличается превосходной металлургической связью на разделе сред за счет лазерного переплава поверхности подложки и перемешивания составов наносимого вещества и подложки. Данный процесс используется для улучшения коррозионной стойкости, износостойкости и жаростойкости поверхности изделий. Различают одно и двухстадийные процессы лазерной наплавки [228].

Одностадийные методы лазерной наплавки включают подачу порошка потоком газа непосредственно в зону действия лазерного луча, где порошок нагревается, плавится и попадает на поверхность подложки, которая также плавится под действием луча лазера (см. рис. 2.2б). Как было упомянуто выше, данный метод используется в технологиях БП и БИ, но необходимо отметить, что данный метод менее эффективен по сравнению с СЛС/СЛП методами, так как скорость движения наплавочной головки обычно не превышает нескольких миллиметров в секунду.

Двухстадийные методы лазерной наплавки покрытий заключаются в лазерной обработке предварительно нанесенного порошкового слоя на поверхность подложки. Предварительное нанесение порошка осуществляется различными методами, позволяющими наносить как тонкие, так и толстые слои порошка. Среди методов можно выделить методы нанесения распылением, например суспензии, термического напыления, плазменно-

го напыления в атмосфере или в вакууме, газотермического напыления, а также высокоскоростного газопламенного напыления.

По используемым материалам одно- и двухстадийные процессы лазерной наплавки подразделяются на три вида:

1. наплавка материала, химически различного с подложкой;
2. легирование, при котором наплавляемый материал и подложка образуют сплав;
3. диспергирование твердых керамических фаз в материале подложки для образования композиционного материала с металлической матрицей.

Эти три процесса различаются по степени растворения наносимого материала в материале подложки, которая выражается обычно в процентах. Данная величина обычно мала (менее 10%) для процессов наплавки, тогда как для легирования и для диспергирования она достигает 100%. В лазерной наплавке непрерывный поток газа с порошком может подаваться одноосно с лазерным лучом, как показано на рис. 2.2б, а в процессах легирования или диспергирования твердой фазы порошок с газом подается в область расплавленной подложки через боковой инжектор.

Физико-технические основы процессов *лазерной наплавки* были проанализированы в работах [229–231]. Было показано, что существует минимальное значение плотности мощности, при которой процесс осуществим. Это значение плотности мощности связано с началом плавления подложки. Плотность мощности, необходимая для плавления порошка в потоке газа, была вычислена теоретически и составляет значение в диапазоне $q = 5 \dots 7$ кВт/см². При этой плотности мощности оптимальная скорость частиц порошка, измеренная при помощи лазерной доплеровской velocиметрии, составляет значение в диапазоне от 1 до 2,5 м/с [230]. В работе [231]

Таблица 2.6. Типичные параметры процессов наплавки, легирования и диспергирования [228].

Процесс	Состав порошка, мас.%	Лазер, пл. мощ., кВт/см ²	Скорости по- дачи порошка, г/мин ска- нирования, см/с	Перекрытие, %
Наплавка	Co+28Cr+5Mo+3Fe	CO ₂ , 4-17	6-15/0,17-0,5	43-57
Наплавка	Ni+19,5Cr+13,5Co+4Mo+ 3Ti+2Fe	CO ₂ , 4-5	4-15/2,5	25
Легирование	Ti+6Al+4V	CO ₂ , 9-25	-/0,3-1,2	15-32
Легирование	Al+6Zn+3Mg+2Cu	CO ₂ , 110-260	1,8/0,5-4	50
Диспергир.	Al+1Mg+0,7Si	CO ₂ , 14-89	5-10/0,5-2	56
Диспергир.	Ti+6Al+4V	Nd:YAG, 14- 32	1-3/0.8-1.7	55

представлена аналитическая модель, позволяющая вычислять шероховатость наплавленного покрытия исходя из параметров обработки. Показано, что важным параметром является коэффициент перекрытия дорожек при прохождении луча лазера.



Рис. 2.13. Оптическая микроскопия образца после лазерной наплавки сплава инконель 600 [228].

Типичные параметры процессов лазерной наплавки, легирования и диспергирования твердых фаз представлены в таблице 2.6 [228]. В случае лазерной наплавки покрытий, например стеллита, было обнаружено осциллирующее поведение шероховатости поверхности с изменением коэффициента перекрытия. Шероховатость была минимальной при перекрытии 29, 59 и 71% [231]. Типичная структура, формирующаяся при лазерной наплавке, чаще всего представляет дендритную структуру, в которой дендриты вытянуты вдоль направления теплоотвода. Результирующая структура при наплавке сплава инконель показана на рис. 2.13. Обычно получаемые покрытия не содержат пор, глубина зоны термического влияния на подложку обычно составляет сотни микрометров. В часто используемых стальных подложках в зоне лазерного воздействия происходят фазовые превращения с образованием мартенситной структуры с повышенной твердостью. Целью нанесения покрытий чаще всего является защита от коррозии, износа и повышение жаростойкости.

При наплавке керамических покрытий авторы отмечают значительные трудности в получении качественных покрытий в связи с плохой адгезией к металлическим подложкам, формированием трещин, отслоением и расслоением покрытий. В связи с этим используется лазерная наплавка композиционных керамических материалов с металлической матрицей [232]. Данные процессы могут быть реализованы с использованием насадки для лазерной наплавки с двумя независимыми системами подачи порошка как в случае нанесения композиционных материалов на основе NiAl и FeAl [233].

В процессах лазерной наплавки композиционных материалов с металлической матрицей содержание керамической матрицы обычно не превышает 50 мас.%. Авторы работы [234] наносили покрытия на основе карбида вольфрама с никелевой матрицей с содержанием WC 50 об.%. Исследовано

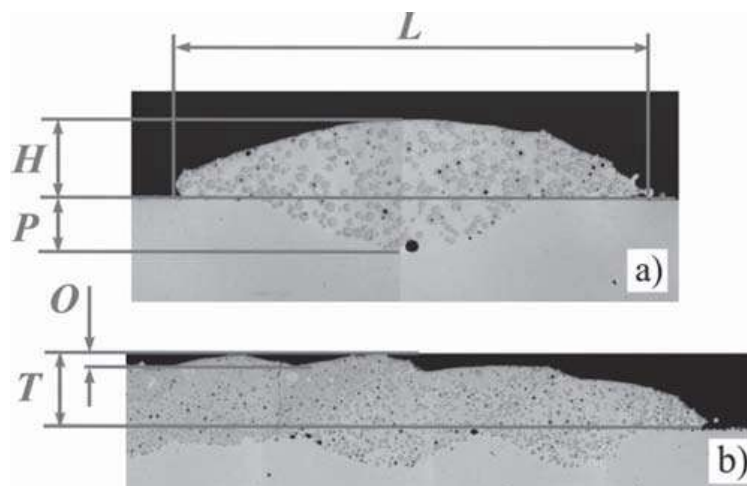


Рис. 2.14. Измеряемые параметры для характеристики качества покрытий: а — покрытия, полученные в один проход; б — многопроходные покрытия с перекрытием [234].

влияние параметров лазерной наплавки в непрерывном режиме генерации на геометрию и состав покрытий. Измерялись геометрические характеристики наплавленной зоны, представленные на рис. 2.14. В работе [235] исследована микроструктура композиционных твердосплавных покрытий с никелевой матрицей, рассмотрено влияние растворения карбида вольфрама на формирование новых фаз, твердость и износостойкость. Показано, что с увеличением плотности энергии возможно формирование хрупких фаз, что является недостатком лазерной наплавки на относительно мягкие подложки [236]. Толстые покрытия, содержащие карбид вольфрама могут быть изготовлены методом двухстадийной лазерной наплавки с предварительным нанесением порошка. В работе [237] авторы провели сравнительное исследование микроструктуры и износостойкости покрытий WC - 10 мас. % Co - 4 мас. % Cr, полученных тремя различными способами: термическим распылением, таким как высокоскоростное газопламенное напыление (ВГН), лазерная наплавка предварительно нанесенного порошка и электроискровое плазменное спекание (ЭПС). Во всех случаях получено хорошее уплотнение порошков с высоким уровнем износостойкости. ЭПС и ВГН

образцы показали примерно одинаковые характеристики износостойчивости, оба вида образцов показали лучшую износостойкость по сравнению с лазерной наплавкой в одинаковых условиях трения скольжения. Увеличение скорости износа образцов, полученных лазерной наплавкой, авторы связывают с недостаточной адгезией частиц карбида вольфрама с металлической матрицей, что приводит к потере индивидуальных частиц карбида при износе.

Лазерная наплавка особенно эффективна для защиты и восстановления валов в бумажной, текстильной промышленности, а также для пуансонов, высечки и штампов для обработки бумаги, стекла и металла.

Лазерное легирование отличается от процесса лазерной наплавки тем, что легирующие элементы инжектируются в расплав, образованный на поверхности образца лазерным излучением. Как правило, легирование требует большей плотности мощности лазерного излучения, чем в случае наплавки [238]. Лазерное легирование позволяет получать металлокерамику, например, нитриды или бориды на поверхности деталей [239]. Процесс легирования начинается с плавления поверхности изделия лазерным излучением. Конвективные потоки расплава помогают перемешиванию легирующих компонент. Также могут иметь место химические реакции с материалом подложки. Формирование нитридов на поверхности титановых сплавов с помощью лазерного легирования сообщалось множеством авторов, при этом чистый TiN формируется вблизи поверхности образца, толщиной до 10 мкм, при этом все покрытие состоит из TiN_x и твердого раствора азота в α или β титане [240]. Другой концепцией исследования множества авторов являлось использование лазерного легирования для формирования интерметаллических фаз на металлической поверхности. Интерметаллические фазы получали инжектированием порошка второго металла в расплав, образованный лазерным излучением на поверхности

изделия. Этим методом формировались интерметаллические фазы алюминия и цинка [241], хрома и алюминия [242], а также легирование магния порошками Al, Cu, Ni, Si для получения интерметаллических фаз $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_2Cu , Mg_2Ni , Mg_2Si [243].

Лазерное легирование успешно применяется для приложений, где требуется износостойкость и высокая коррозионная стойкость. Чаще всего лазерное легирование применяется для газотурбинных генераторов энергии, где лопасти турбин покрывались нитридом титана.

Диспергирование твердых фаз является процессом нанесения покрытий, в котором керамические частицы инжектируются в расплавленную излучением подложку. В отличие от лазерного легирования эти частицы не плавятся в течение процесса. После затвердевания формируется композиционный материал с металлической матрицей (КМММ). Процесс формирования КМММ активно изучается с 1970 года. Вследствие конвекции, порошок твердой фазы распределяется в расплаве, однако необходим выбор оптимальных параметров процесса: диаметра сопла, подающего порошок; скорости и места подачи порошка [244]. Неоптимальный выбор этих параметров приводит к неомогенному распределению частиц твердой фазы в матрице. Плотность мощности лазерного излучения, используемая в процессах лазерной наплавки сопоставима со значениями, используемыми в лазерном легировании. При выбранных режимах подложка должна плавиться, однако частицы твердой фазы должны сохраняться нерасплавленными. Для этого температура на поверхности расплава должна быть ниже температуры плавления частиц твердой фазы. Диспергирование твердых фаз успешно применяется для изготовления сопел машин для литья полимеров под давлением [228].

2.7. Микроструктура металлических изделий, полученных СЛП методом

Лазерная обработка материалов в основном сопровождается высокими скоростями нагрева и охлаждения вследствие короткого времени воздействия и высокого температурного градиента. Высокие скорости охлаждения в СЛС/СЛП процессах приводят к формированию сильно неравновесной структуры с возможностью перехода к стеклованию, квазикристаллическому и метастабильному фазовому состоянию. При высоких скоростях может быть увеличена растворимость компонентов на порядок по величине, особенно для малорастворимых компонент.

Как и в случае лазерной термообработки с оплавлением поверхности, в процессах СЛП происходит охлаждение и закалка из жидкого состояния, а также термическое влияние на внутренние, уже обработанные слои. При этом затвердевание расплава начинается на подложке и осуществляется эпитаксиальный рост. Таким образом, процесс СЛП в целом аналогичен лазерной термообработке сплавов с оплавлением поверхности. В качестве примера рассмотрим изменение структуры в зоне лазерного воздействия (ЗЛВ) предварительно закаленной среднеуглеродистой стали [15]. На рис. 2.15 представлена микроструктура стали 38ХН3МФ после лазерной закалки с оплавлением поверхности. В зоне отпуска (рис. 2.15, низ) видна темнотравящаяся структура отпущенного мартенсита. При повышении температуры нагрева травимость структуры резко ухудшается (появляется светлотравящаяся зона в центре рис. 2.15). Это связано с переходом стали в аустенитное состояние при нагреве и ее повторной закалкой при охлаждении. На микрофотографии отчетливо видны хорошо вытравившиеся границы аустенитных зерен. Видно, что непосредственно в процессе фазового превращения образовались такие же крупные зерна аустенита, какие были в стали в исходном состоянии, что является металлографическим

выражением структурной наследственности [54]. Значительное измельчение зерна аустенита наблюдается при температурах существенно превышающих температуру фазового превращения. Это измельчение связано с рекристаллизацией аустенита вследствие фазового наклепа, что специфично для лазерной обработки предварительно закаленных сталей и связано с необычайно высокой скоростью нагрева [15]. В зоне оплавления (верх рис. 2.15) видна структура ячеисто – дендритного типа т.е. кристаллизационная субструктура [15]. Как отмечено в [15, 55] резко выраженная кристаллизационная субструктура не влияет на развитие мартенситных кристаллов — их величина определяется прежде всего размером зерна аустенита. Таким образом, основная особенность лазерной обработки пред-

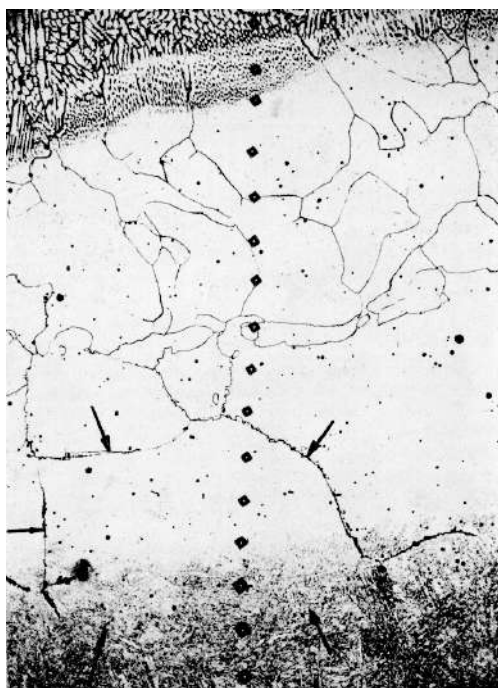


Рис. 2.15. Структура ЗЛВ стали 38ХНЗМФ, предварительно закаленной от 1200 °С [15].

варительно закаленных сталей заключается в обязательном проявлении структурной наследственности при нагреве [58].

Высокая скорость нагрева и охлаждения при лазерной обработке влияет и на процессы кристаллизации расплавленного материала. Толь-

ко учет эффекта структурной наследственности позволяет понять микро-структуры, приведенные на рис. 2.16, *a*, *б* [15]. Предварительная закалка

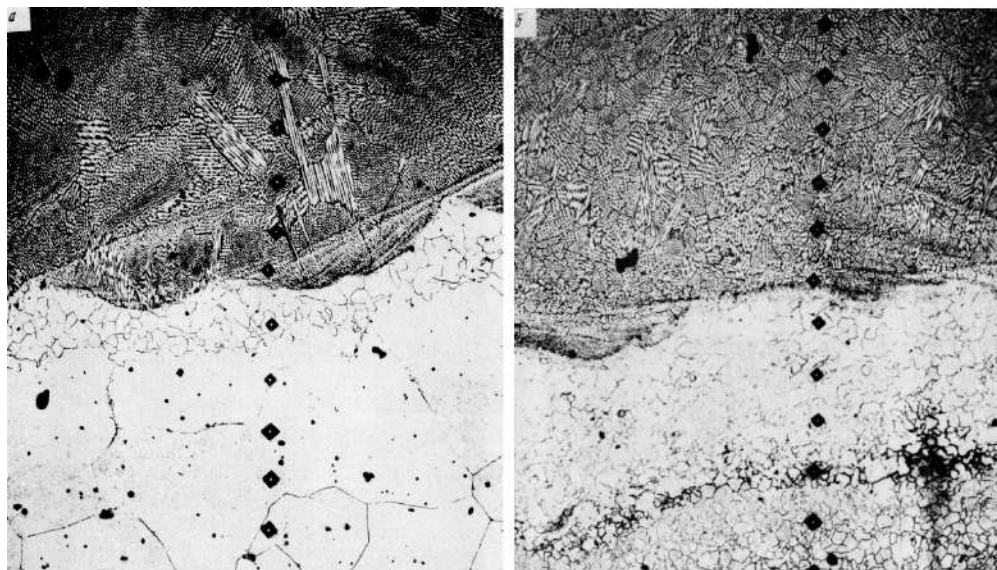


Рис. 2.16. Структура ЗЛВ стали 37ХН3А, предварительно закаленной от 1200 (*a*) и 900 °С (*б*) [15].

стали 37ХН3А производилась от двух температур: 1200 и 900 °С. Соответственно была получена крупно- и мелкозернистая структуры — это результат восстановления аустенитного зерна. В переплавленной зоне обнаруживается крупнозернистая структура после предварительной закалки от 1200 °С (2.16, *a*) и мелкозернистая — после предварительной закалки от 900 °С (2.16, *б*). Как отмечается в [15] такая “память” о структуре — это результат кристаллизации на подложке. Однако на рис. 2.16, *a* видно мелкое зерно вблизи переплавленной зоны. Это можно объяснить тем, что рекристаллизация аустенита произошла при охлаждении, то есть после завершения процесса затвердевания [15]. Некоторые дополнительные сведения, подтверждающие эффект структурной наследственности в зоне лазерной кристаллизации, приведены в работе [15].

Энергетические характеристики лазерного излучения при обработке с оплавлением поверхности оказывают существенное влияние на форми-

руемую кристаллизационную субструктуру. При увеличении плотности E мощности лазерного излучения и скорости V_b движения луча лазера увеличивается скорость V_S движения фронта кристаллизации [44], что приводит к значительным изменениям в условиях кристаллического структурообразования [25–33]. В частности, с увеличением скорости V_S происходит морфологический переход от плоского фронта кристаллизации к дендритной и, далее, к ячеистой субструктуре. При низкой скорости V_S кристаллизации на отбор направления ансамбля дендритов существенное влияние оказывает анизотропия поверхностной энергии [51]. Поэтому, очевидно, что отбор направления роста ансамблей дендритов в начальный момент кристаллизации (на границе зоны оплавления) будет происходить согласно кристаллографической ориентации кристаллов в нерасплавленной области, что и объясняет эффект структурной наследственности при кристаллизации (см. выше). При увеличении скорости V_S кристаллизации анизотропия поверхностной энергии не оказывает влияние на направление роста ансамблей дендритов и рост кристаллов регулируется только процессами тепломассопереноса [51]. В этом случае проявление эффекта структурной наследственности невозможно.

Увеличение скорости кристаллизации, также, приводит к монотонному уменьшению характерного размера элемента кристаллизационной субструктуры (ЭКС). В работе [56] изучалось влияние скорости кристаллизации переплавленного лазером сплава Fe–1,7 мас.%C–4,3 мас.%Si на морфологию субструктуры, радиус R_d вершин дендритов, ячеек и междендритное расстояние λ_d (показано на рис. 2.17).

Основным отличием СЛП процессов от лазерной термообработки поверхности сплошных материалов с оплавлением является наличие газовых пор в пустотах между частицами порошка. В течение направленной кристаллизации газовые пузырьки фиксируются в материале, если скорость

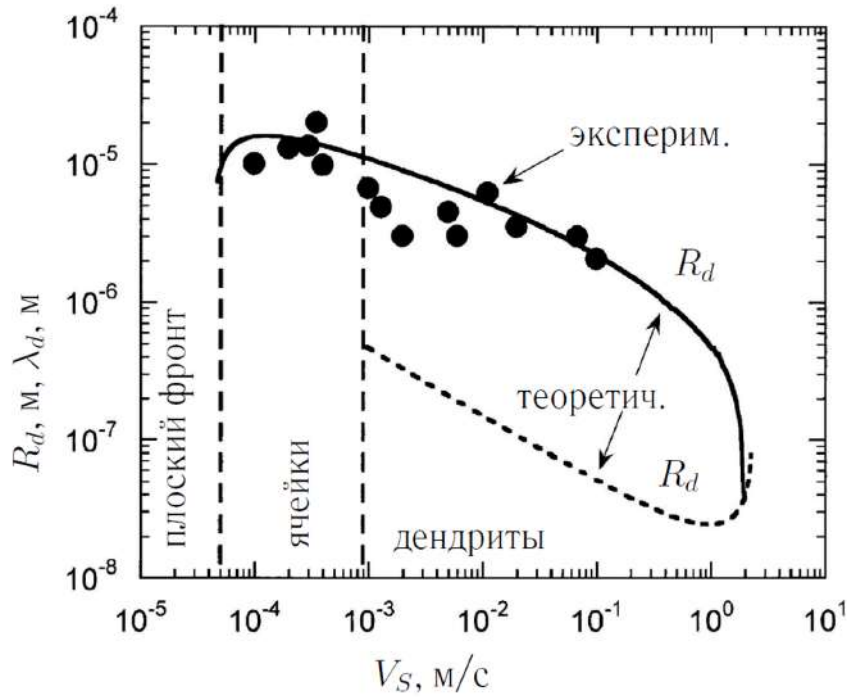


Рис. 2.17. Влияние скорости кристаллизации на радиус R_d вершины дендритов и на междендритное расстояние λ_d . Точками показаны экспериментальные значения. Вертикальные пунктирные линии характеризуют пределы скоростей для каждого типа кристаллизационной субструктуры [56].

кристаллизации превышает скорость их роста [144]. Помимо захвата газовых пузырьков, причинами появления пор являются:

- уменьшение растворимости компонент расплава в течение охлаждения и затвердевания;
- химические реакции;
- испарение элементов с высоким давлением пара.

Первый случай образования пузырьков часто наблюдается для таких элементов как кислород, азот и водород в случае, когда они растворены, например, в железе или алюминии. Согласно закону Сивертса равновесная растворимость пропорциональна квадратному корню парциального давления. Газовые пузыри также могут возникать в результате химических

реакций с элементами атмосферы, например, в углеродистых сталях углерод может реагировать с кислородом, образуя газ CO или CO₂. Конвекция в расплаве, например, конвекция Марангони, может как увеличивать, так и уменьшать число зафиксированных пор в зависимости от направления конвективных потоков.

В связи с критическим влиянием остаточной пористости на уровень механических свойств большое число работ направлено на исследование влияния управляемых параметров СЛС/СЛП процессов на пористость и формируемую структуру изделий [37, 40, 43]. Большое число экспериментальных данных обобщено в работе [247]. В работе [40] изучалась микроструктура изделий и сплава Ti-6Al-4V, полученных в СЛП машине в зависимости от выбранной стратегии сканирования, плотности мощности излучения, скорости сканирования и величины перекрытия дорожек и других параметров процесса. Влияние скорости сканирования на пористость и структуру полученных образцов показано на рис. 2.18. Было показано, что сформированная из расплава дорожка становится менее однородной при уменьшении скорости сканирования. Нестабильность толщины расплавленной дорожки вызвана гидродинамическими течениями в расплаве, что оказывает большее влияние при меньших скоростях. Также уменьшение скорости сканирования приводит к более грубой микроструктуре, при этом размер зерна превышает глубину зоны плавления. Стратегия сканирования оказывает влияние на ориентацию вытянутых зерен, что в свою очередь оказывает влияние на геометрию изделий. Также было показано, что сегрегация Al в результате затвердевания приводит к формированию фазы Ti₃Al. Количество этой фазы увеличивается с уменьшением скорости сканирования, что, очевидно, вызвано уменьшением скорости движения фронта затвердевания.

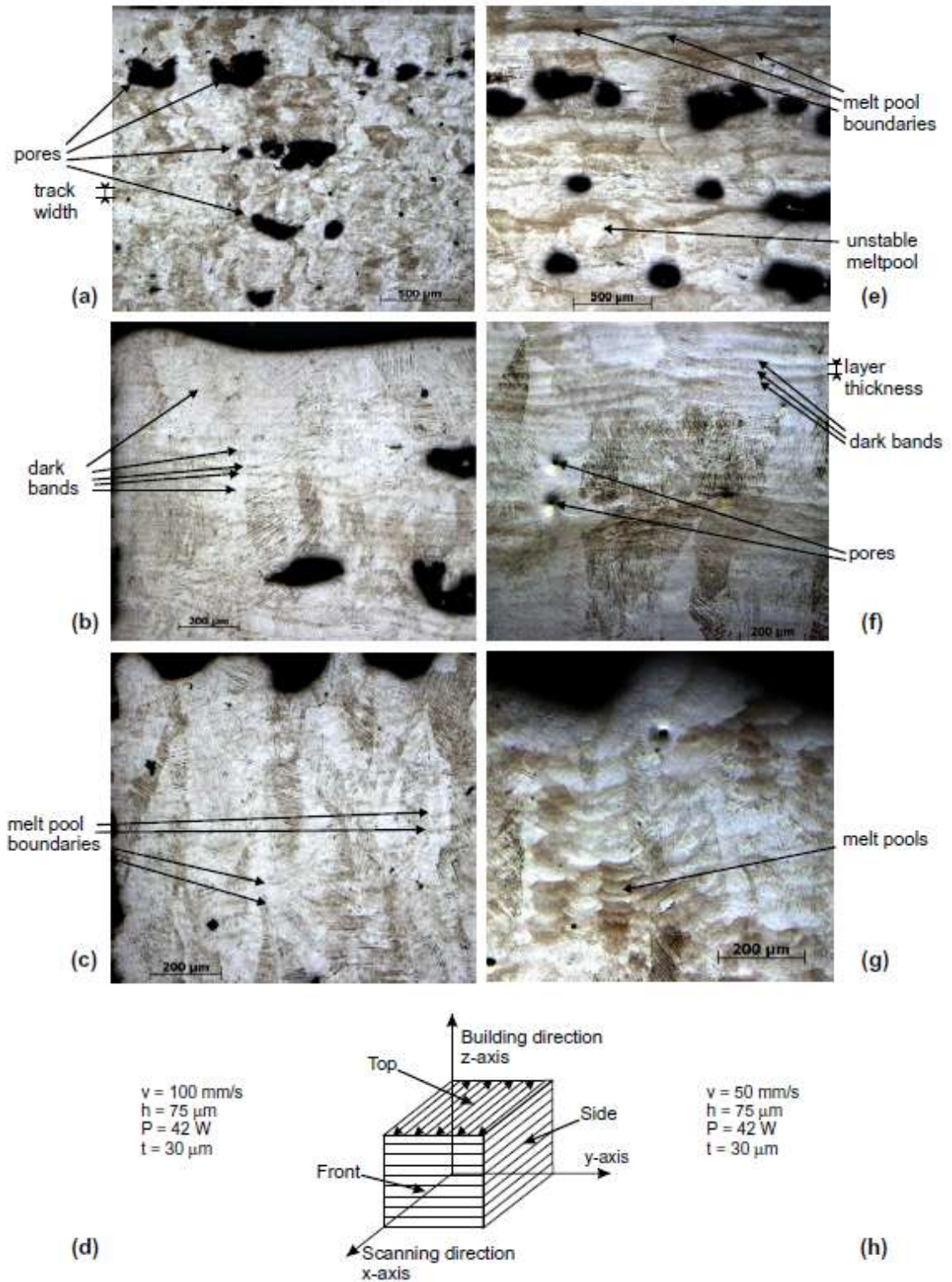


Рис. 2.18. Влияние скорости сканирования: а, б, с – вид сверху, продольный и поперечный микрошлифы для скорости 100 мм/с; е, ф, г – для скорости 50 мм/с [40].

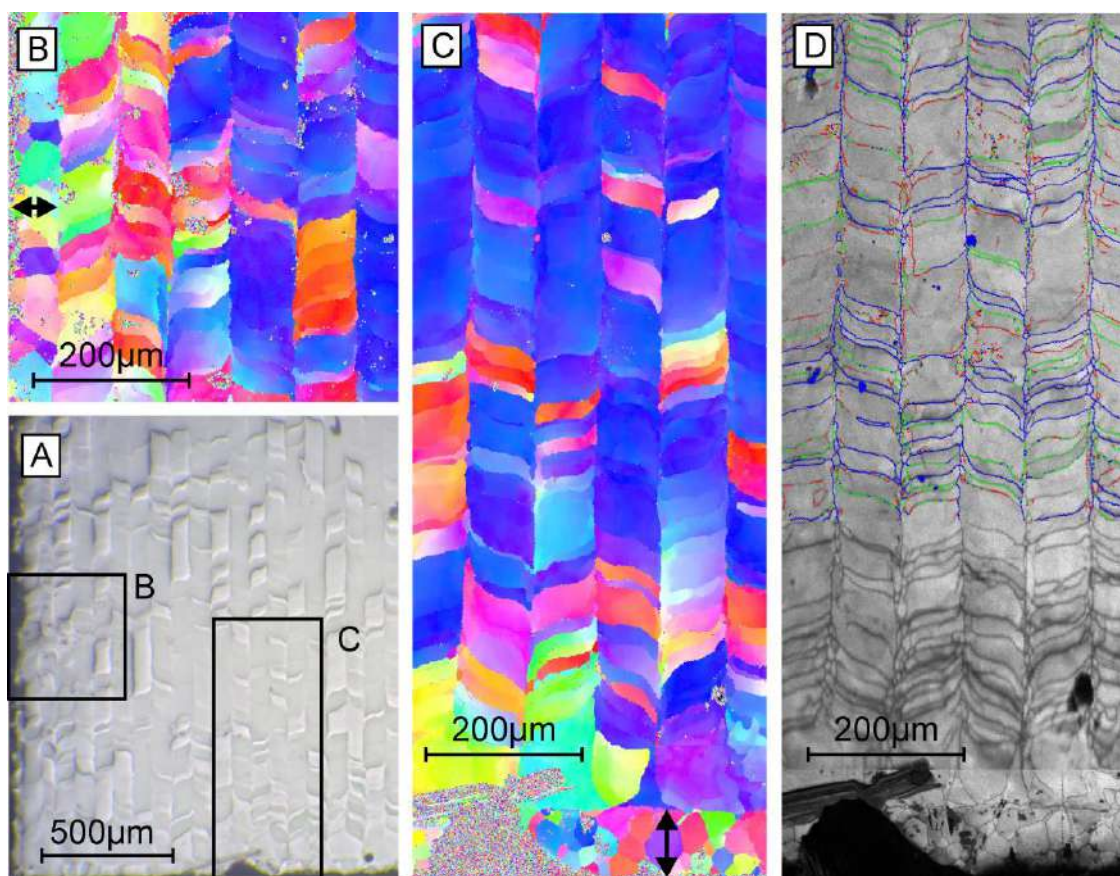


Рис. 2.19. Визуализация структуры зерен в плоскости параллельно обрабатываемой поверхности: а – вид поверхности; б, с – отображение инверсных полюсных фигур; д – демонстрация качества отображения полюсных фигур [40].

В работе [248] показано сильное влияние параметров процесса на текстуру и на условный предел текучести изделий из тантала. На рис. 2.19 показан вид микрошлифа параллельно плоскости поверхности СЛП изделия из тантала. На изображении зерна с ориентацией $\langle 100 \rangle$ вдоль направления роста видны выступающими наружу по сравнению с зернами с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Таким образом, преимущественным направлением роста является направление $\langle 111 \rangle$, которое объясняется преимущественным направлением теплоотвода в СЛП процессе. Текстура приводит к анизотропии условного предела текучести полученных изделий.

В работе [43] изучалось влияние параметров СЛП процесса и последующей термомеханической обработки на комплекс свойств изделий из сплава Ti-6Al-4V для аэрокосмической промышленности, таких как лопатки турбин с системой внутренних охлаждающих каналов. В первую очередь в работе исследовалась возможность значительного сокращения пористости благодаря оптимизации параметров СЛП процесса. 2D и 3D пористость образцов исследовалась методами металлографии и компьютерной томографии. На рис. 2.20 приведены результаты исследования пористости в зависимости от параметров СЛП процесса.

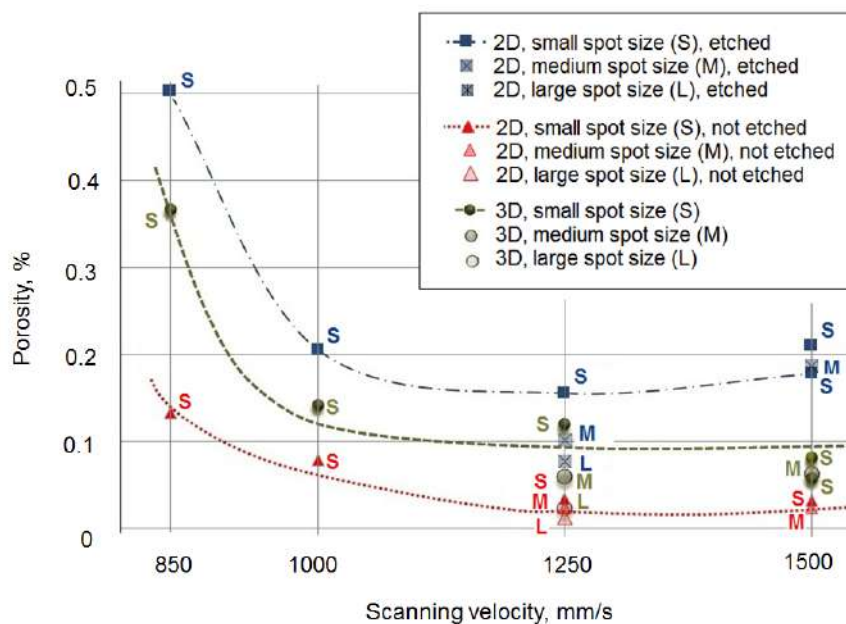


Рис. 2.20. 2D и 3D пористость образцов, измеренная при различных параметрах лазерной обработки [43].

В качестве последующей термомеханической обработки использовались различные виды отжига, а также горячее изостатическое прессование (ГИП). Микроструктура материала, полученного традиционными литьем и ковкой показана, на рис. 2.21 а, где видны шаровидные включения α -фазы в $\alpha + \beta$ матрице. Высокая скорость затвердевания в процессе СЛП приводит к формированию игольчатого мартенсита или гексагональной

α' -фазы (рис. 2.21 б). Вследствие частичного переплавления предыдущего слоя, формируются вытянутые зерна α' -фазы с размером в несколько десятков микрометров. После термообработки при температуре ниже температуры перехода к β -фазе (700°C , 1ч), начальная тонкая мартенситная структура преобразуется к структуре, состоящей из α и β фаз, в которой α' -фаза присутствует в виде иголок, толщина которых увеличивается более чем вдвое по сравнению со структурой до отжига (рис. 2.21 в). ГИП приводит к формированию вытянутых кристаллитов α' -фазы в β -матрице (рис. 2.21 г).

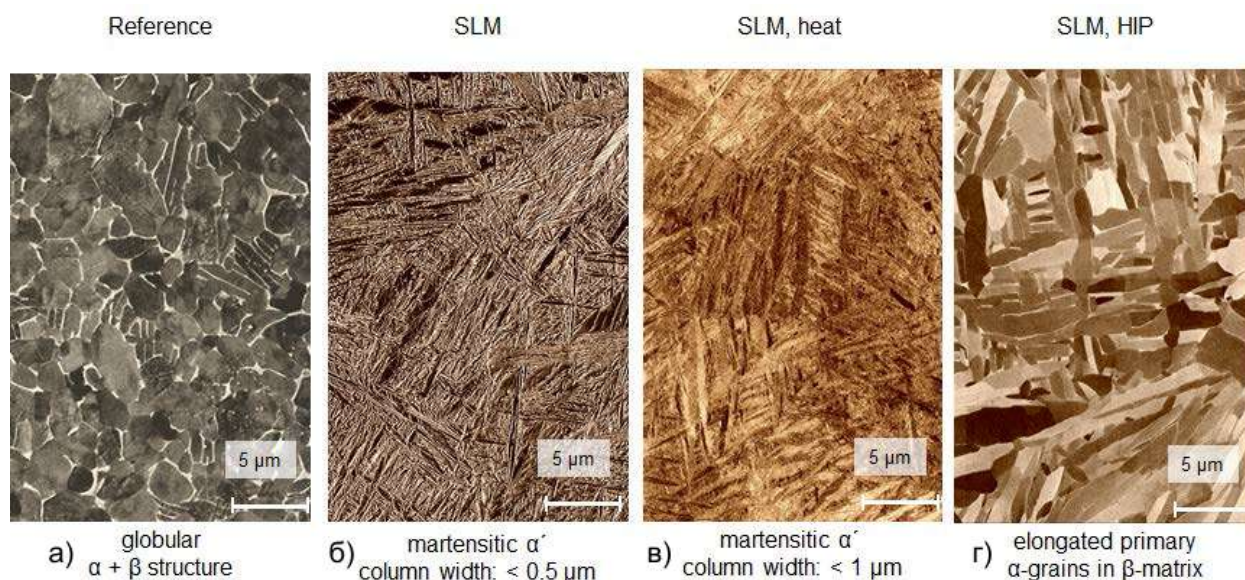


Рис. 2.21. Влияние способа получения образцов на микроструктуру сплава Ti-6Al-4V: а – микроструктура образцов сравнения, полученных литьем и ковкой; б – структура СЛП образцов; в – СЛП с последующим отжигом 700°C ; г – СЛП и ГИП [43].

При испытаниях на усталостную прочность были получены следующие результаты [43]. Термообработка, особенно ГИП, оказывает значительное влияние на усталостные свойства. Грубая, шероховатая поверхность изделия после СЛП процесса обеспечивает наличие множества концентраторов напряжений, инициирующих возникновение микротрещин, поэтому

финишная обработка поверхности после СЛП приводит к увеличению числа циклов до разрушения. ГИП приводит к уменьшению числа дефектов в объеме изделия, поэтому усталостная прочность и пластичность изделий резко возрастает.

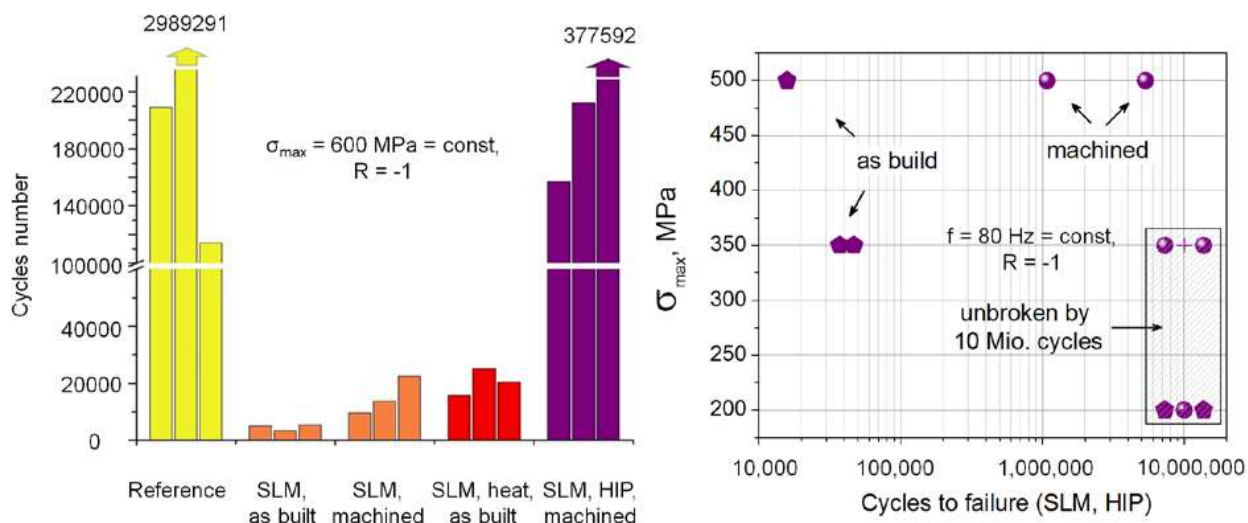


Рис. 2.22. Сравнительный анализ усталостной прочности сплава TiAl6V4, полученного различными методами: (слева-направо) образец сравнения, полученный литьем и ковкой; СЛП-изделие; СЛП с полировкой поверхности; СЛП с термообработкой; СЛП и ГИП [43].

2.8. Управление качеством СЛС и СЛП процессов

Большое число управляющих параметров СЛС и СЛП процессов влияет на качество полученных изделий. В связи с возможными флуктуациями характеристик порошковой среды и энергетических характеристик излучения большое внимание необходимо уделять методам *in situ* контроля процесса, среди которых наиболее известными является пирометрия. Пирометрия процесса лазерного спекания и плавления, бесконтактная оптическая диагностика зоны лазерного спекания и плавления порошковых материалов являются альтернативой термометрическим измерениям и другим ме-

тодов контроля с обратной связью. Можно выделить следующие методические проблемы, возникающие при контроле параметров процесса лазерной обработки [249]: широкий диапазон температуры, большие градиенты температуры в локальной зоне термического влияния, высокие скорости нагрева и охлаждения, сильное отражение лазерного излучения металлическими порошками, отражательная способность оптических систем, широкий спектральный диапазон теплового излучения, плазмохимические явления при лазерном воздействии. Большинство пирометров работают в определенном спектральном интервале. Поэтому процесс интегрирования измеренных данных, а также пересчет с яркостной на истинную температуру, требует экспериментальных знаний по излучательной и поглощательной способности исследуемых сред. Использование многоволновых пирометров облегчает эту задачу. Одновременная съемка процесса на цифровую камеру позволяет не только визуально исследовать процессы СЛС/СЛП, но и синхронизировать процесс измерения, оцифровки данных, температур с наблюдаемыми на поверхности порошка структурно-фазовыми превращениями. Это дает возможность автоматического управления параметрами лазерного облучения, изучать динамику нестационарных тепловых процессов в зоне плавления. На рисунке 2.23 показаны результаты пересчета истинных температур в зоне лазерного облучения [37]. Такие данные позволяют анализировать не только кинетические характеристики процесса лазерного облучения, но и локализовать области зон термического влияния, где возможно образование тех или иных структурных фаз.

Для исследования переходных температур при осуществлении селективного лазерного спекания в работе [250] предложена следующая схема осуществления метода бесконтактной инфракрасной термографии (рис. 2.24).

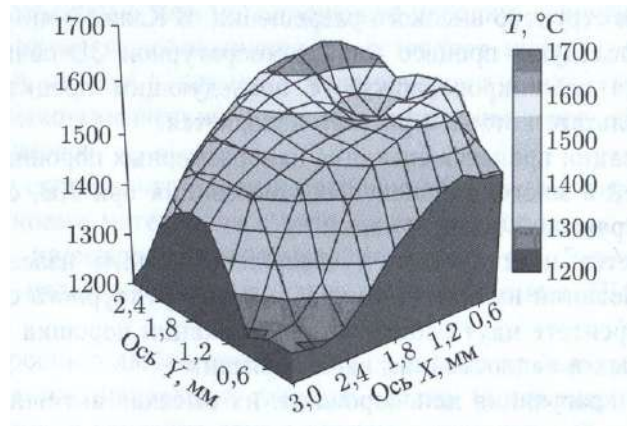


Рис. 2.23. Показания пирометра: распределение температуры по поверхности металла при лазерном плавлении [37].

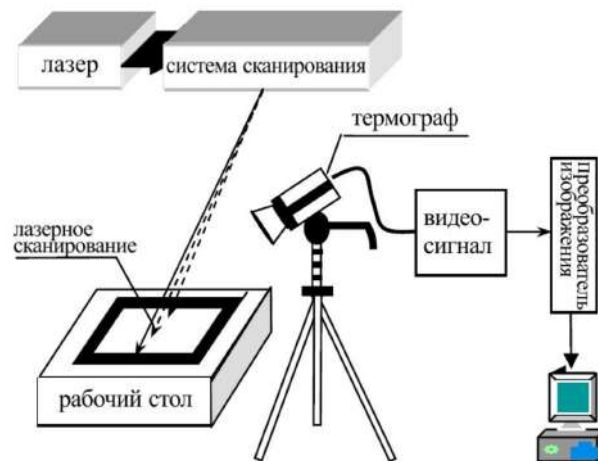
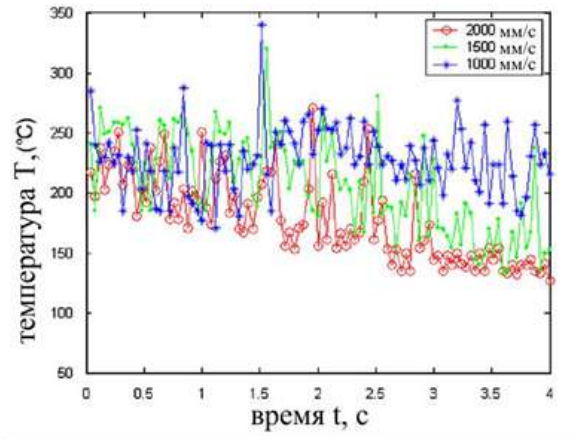
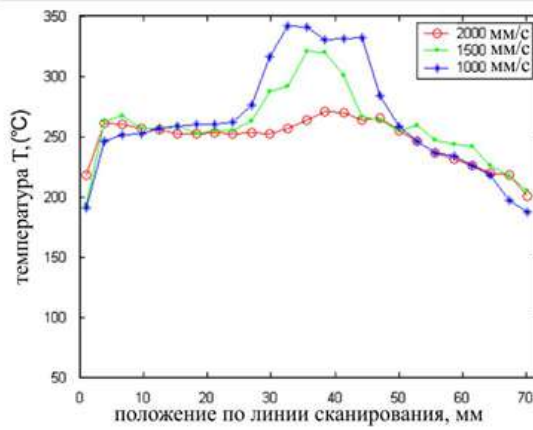


Рис. 2.24. Измерение температуры системы при СЛП [250].



а)



б)

Рис. 2.25. Результаты измерений: а – температура в точке в зависимости от скорости сканирования и времени импульса лазера; б – распределение температуры вдоль линии сканирования [250].

Процессы нагрева и охлаждения в ходе спекания являются наиболее важными процессами, влияющими на качество изделия. Результаты тестирования представлены на рис. 2.25. Графики показывают изменение температуры в выбранной точке, а также вдоль линии сканирования спекаемого материала. СЛС/СЛП процесс как правило включает в себя три этапа: 1) предварительный подогрев всей камеры, 2) лазерное спекание, при котором достигается температура плавления, 3) стадия теплоотвода. Предлагаемый метод и получаемые результаты являются основой для адекватного выбора параметров спекания и расчета теплофизических характеристик. В совокупности с широко развиваемыми программными средствами мониторинга морфологии поверхности по бинарным изображениям [246] открывается возможность автоматизации при выполнении комплексных процедур описания и измерения объектов и фаз при СЛС, включая измерение их геометрических размеров, характеристик пространственного распределения и упорядочения, морфологии, состава, а также процессов самоорганизации ансамблей частиц на микро-, мезо- и наноуровне.

2.9. Выводы к главе

Проведенный анализ литературных данных по физико-техническим основам методов селективного лазерного спекания/плавления, изучению структуры и свойств полученных материалов, исследованию влияния параметров процесса на пористость материалов позволяет сделать следующие выводы:

1. Из всех известных методов быстрого прототипирования метод селективного лазерного плавления является наиболее эффективным способом получения высококачественных 3D изделий из металлических материалов.

2. Малость времени воздействия лазерного излучения при послойном спекании/плавлении приводит к формированию остаточной пористости в изделиях.
3. Уровень механических свойств изделий, полученных методами СЛС/СЛП может быть улучшен проведением последующей термообработки или термомеханической обработки изделий, например с применением горячего изостатического прессования.
4. Большое число литературных источников направлено на изучение влияния параметров СЛП/СЛС процессов на величину остаточной пористости, на формируемую микроструктуру и твердость. При этом абсолютно отсутствует анализ возможности получения компактов, сохраняющих свойства сильно неравновесных порошковых систем, достигнутых, например, в результате механохимического синтеза в высокоэнергетических планетарных мельницах. Из литературных данных по лазерной обработке сплошных поверхностей известно, что при определенных параметрах лазерного воздействия возможно формирование сильно неравновесного структурного состояния, включая стеклование систем, получение метастабильных фаз и других неравновесных эффектов. Такая возможность не исследовалась применительно к СЛС/СЛП процессам.
5. Физические явления, происходящие в зоне лазерного воздействия в СЛС/СЛП процессах в целом аналогичны другим методам лазерной обработки, включая термообработку с оплавлением поверхности, нанесение покрытий лазерным излучением и т.д. Это позволяет использовать результаты исследований в области лазерного аддитивного спекания 3D изделий для получения функциональных покрытий на поверхности деталей.

6. Существующие методы лазерной наплавки керамических покрытий на стальные подложки приводят к формированию неудовлетворительных по качеству покрытий, имеющих плохую адгезию к подложке, трещины и расслоения, в связи с этим актуальными являются задачи, связанные с разработкой методик качественного нанесения керамических покрытий.
7. Исследование физических основ процессов структурообразования при лазерной обработке, позволяет сформулировать идею модернизации семейства СЛС и СЛП технологий, а также лазерной наплавки, путём изменения энергетических режимов лазерной обработки материалов в сторону значительного увеличения скорости затвердевания. Высокая локальность лазерной обработки ультрадисперсных материалов позволяет уменьшить недостатки, присущие СЛС/СЛП технологиям (термические напряжения, крупные поры, неровность поверхности и большой припуск на механическую обработку), формировать и фиксировать неравновесное структурное состояние с уникальными функциональными свойствами.
8. Существующая практика проведения оптимизации СЛС/СЛП процессов применительно к новым порошковым материалам или изделиям заключается в экспериментальном подборе управляющих параметров лазерной обработки, при которых достигается наименьшая пористость полученных изделий.
9. Трудоемкость подбора оптимальных параметров СЛС/СЛП процессов обосновывает высокую актуальность задач, связанных с развитием компьютерных моделей для расчетов процессов взаимодействия лазерного излучения с пористыми порошковыми средами, реологии и спекания при нагреве под действием лазерного излучения, процессов

затвердевания и формирования микроструктуры и функциональных свойств.

3. ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛАЗЕРНЫХ АДДИТИВНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

3.1. Особенности метода высокоскоростного лазерного спекания/плавления и нанесения покрытий

Быстрая кристаллизация из расплава, образованного высокоэнергетическими потоками энергии (лазерный луч, электронный пучок), открывает новые, по сравнению с традиционными СЛС/СЛП процессами, возможности для получения качественно иного структурного состояния в сплавах [120]. В таких условиях возможно появление широкого спектра неравновесных микроструктур, а также замораживание выделенных новых метастабильных фаз [47, 48]. Существенное изменение условий кристаллического структурообразования при увеличении скорости кристаллизации не может не оказывать влияния на механические, физико-химические и эксплуатационные свойства слоев в зоне перекристаллизации после оплавления. Известно, что способность сплавов сохранять свои механические свойства при высоких температурах определяется как дисперсностью структуры, так и скоростью собирательной рекристаллизации. Совместное исследование структуры и механических свойств сплавов после высокоскоростной лазерной обработки является актуальной проблемой материаловедения, физики кристаллизации и технологии машиностроения.

Экстремальное высокоэнергетическое действие лазерного излучения, характеризующееся малыми временами воздействия и высокоскоростными фазовыми превращениями, открывает новые возможности по созданию технологий получения материалов в сильнонеравновесном структурно-

фазовом состоянии. В связи с этим, основой джанной работы являлась разработка физико-технических и технологических основ метода высокоскоростного лазерного спекания/плавления (ВЛС) дисперсных порошковых сред с целью получения 3D изделий или покрытий на поверхности изделий с формированием метастабильных фаз в сильнонеравновесном состоянии. Разработаны

1. Физические основы метода ВЛС/ВЛП, описанные в данной главе.
2. Установка и технические средства для его реализации.
3. Микропроцессорная система управления оборудованием.
4. Технология получения трехмерных изделий методом ВЛП.
5. Технология формирования покрытий на плоских деталях и деталях со сложной геометрией поверхности, включая цилиндрические поверхности.
6. Технология диспергирования твердых и керамических фаз в металлической матрице.

Метод ВЛС основан на достижении высоких скоростей фазовых превращений в целях неравновесного захвата примеси, фиксации беспорядка и формирования метастабильных фаз. Количественным критерием перехода от традиционных методов СЛП и СЛС к ВЛС/ВЛП является достижение скорости V_A абсолютной стабильности фронта затвердевания или скорости V_D бездиффузионного затвердевания. На этих масштабах скоростей затвердевания существенным является проявление неравновесных эффектов, приводящих к формированию новых функциональных свойств. Достижение заданной скорости в условиях лазерной обработки возможно с использованием непрерывных лазеров, тогда выбор скорости сканирования V_b луча лазера должен осуществляться с учетом выражения (3.1), для

достижения заданной скорости V_S затвердевания. Другим способом получения заданной скорости затвердевания является использование короткоимпульсных лазеров с длительностью импульса от нескольких десятков наносекунд до нескольких десятков и сотен микросекунд в зависимости от выбранного материала. При этом высокая скорость нагрева приводит к увеличению градиента температуры, что объясняет ускоренный теплоотвод после завершения действия импульса лазера и затвердевание с высокими скоростями. Использование лазеров с более короткими импульсами чем в указанном диапазоне может приводить к преобладанию процессов испарения и незначительной доли расплавленной ванны, тогда как более длительные импульсы могут не обеспечивать достаточно высокой скорости затвердевания. Зависимость структуры от скорости движения фронта затвердевания и градиента температуры на фронте представлена в разделе 3.2. Методика установления конкретных параметров теплопереноса и затвердевания в зависимости от условий лазерной обработки и свойств дисперсных порошковых систем приведена в разделе 3.3 .

3.2. Высокоскоростная кристаллизация при лазерной обработке материалов и сплавов

3.2.1. Влияние скорости движения фронта затвердевания на кристаллическую микроструктуру

Как установлено за последние два десятилетия, на структуру, образующуюся при высокоскоростной кристаллизации, определяющее влияние оказывает скорость движения поверхности раздела фаз и температурный градиент на фронте [44, 74–76]. Поскольку при лазерной перекристаллизации формируется высокий температурный градиент, то зарождение центров кристаллизации происходит не в объеме жидкой ванны, а на по-

верхности раздела жидкой и твердой фазы. Поэтому все морфологические переходы при кристаллизации системы происходят на поверхности раздела, что позволяет рассматривать и моделировать процессы тепломассопереноса только в локальной области вблизи фронта кристаллизации.

Как показал анализ, наиболее существенное влияние на морфологию образующихся структур в процессах быстрой кристаллизации оказывает скорость V_S движения фронта кристаллизации. Температурный градиент на фронте при лазерной перекристаллизации оказывает заметное влияние на формирование микроструктуры [24] только после достижения некоторого критического значения (для сплава Fe–0,5 мас. %C около 10^5 К/м). Отметим, что для процессов лазерной перекристаллизации характерна величина градиента температуры $G = 10^6 \dots 10^8$ К/м при скорости кристаллизации до 4 м/с [24].

Рассмотрим форму оплавленной ванны при лазерной обработке. В процессе лазерной обработки сканированием со скоростью V_b , плотностью мощности E , при отсутствии влияния границ образца на распределение температурных полей, форма ванны достигает квазиравновесного состояния, схематично показанного на рис. 3.1 [25]. Стрелками показаны направления движений луча лазера, фронта плавления и фронта кристаллизации. Локальная скорость V_S кристаллизации определяется измерением угла ориентации микроструктуры в продольном сечении относительно вектора скорости движения луча лазера и вычисляется из выражения [25]

$$V_S = V_b \cos \theta, \quad (3.1)$$

где θ — угол между направлениями роста структуры и скорости V_b сканирования. Согласно рис. 3.1 скорость V_S движения фронта кристаллизации по оси oz резко возрастает от нуля на дне зоны оплавления, затем плавно увеличивается и переходит в состояние, когда $V_S \approx \text{const}$. Значения градиентов G температуры на фронте кристаллизации в жидкую и твердую

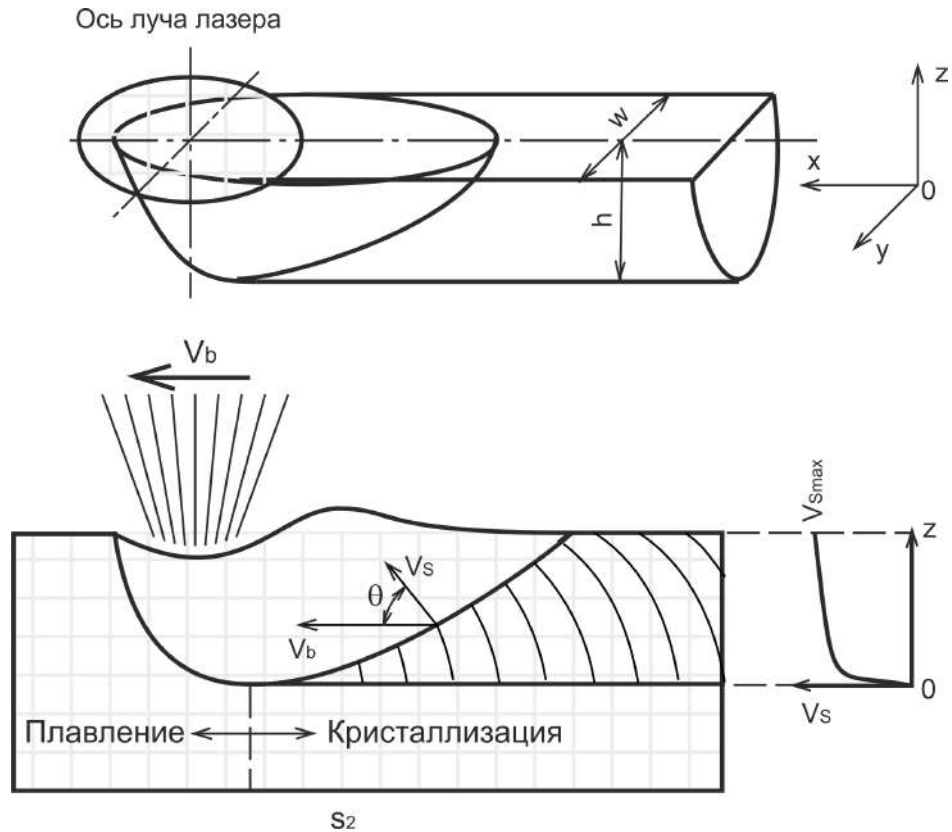


Рис. 3.1. Схематическое представление формы оплавленной ванны при лазерном нагреве. В центральной плоскости xz переплавленной трассы скорость V_S затвердевания определяется скоростью V_b движения луча лазера и углом θ ; w — ширина ванны, h — толщина ванны, T_f — температура на фронте, G — градиент температуры на фронте затвердевания.

фазы приблизительно равны и уменьшаются с увеличением координаты z . Величина полного переохлаждения ΔT на фронте кристаллизации увеличивается по оси z .

В зависимости от энергетических характеристик лазерной обработки, размеров образца и теплофизических свойств сплава устанавливается величина скорости охлаждения в заданном объеме. Увеличение скорости \dot{T} охлаждения повышает величину переохлаждения ΔT на фронте кристаллизации. Большое переохлаждение на фронте совместно с высокими значениями градиентов, характерных для лазерной обработки, приводит к отклонению кристаллизующейся системы от локального равновесия. Ло-

кальное равновесие характеризуется равенством химических потенциалов жидкой и твердой фаз, при этом концентрация и температура вблизи поверхности раздела фаз определяются равновесной фазовой диаграммой. С увеличением скорости кристаллизации, т.е. с увеличением переохлаждения, локальное равновесие нарушается на фронте, при этом химические потенциалы на поверхности раздела неравны, что влечет за собой отклонение тангенса m_v угла наклона линии ликвидус и коэффициента k_v распределения примеси от равновесных значений m_e и k_e . В результате образуются неравновесные микроструктуры. При лазерной перекристаллизации возможен рост поверхности раздела в виде плоского фронта (*plane front*), ячеек (*cells*), дендритов (*dendrites*) и полосчатой структуры (*banded structure*) [24, 44, 77]. Все перечисленные морфологии могут возникать как при однофазном, так и при многофазном затвердевании (эвтектика, интерметаллиды, фазы, образующиеся при монотектической реакции, перитектической реакции и т. д.). В дальнейшем будет рассматриваться только однофазное затвердевание применительно к процессам лазерной обработки бинарных сплавов на основе железа с примесным компонентом — углеродом. На рис. 3.2 схематично показаны типы микроструктур в зависимости от скорости V_S кристаллизации. В случае бинарного сплава, имеющего отрицательный наклон линии ликвидус, наблюдается формирование описанных выше микроструктур при увеличении скорости кристаллизации в следующей последовательности [24, 200]:

- Рост плоского фронта вплоть до достижения критической скорости, определяемой концентрационным переохлаждением $V_C = G_L D_L / \Delta T_0$, где D_L — коэффициент диффузии в жидкой фазе, ΔT_0 — равновесный интервал температуры между ликвидусом и солидусом для сплава состава C_0 , $\Delta T_0 = \frac{1 - k_e}{k_e} C_0 m_e$, где k_e — рав-

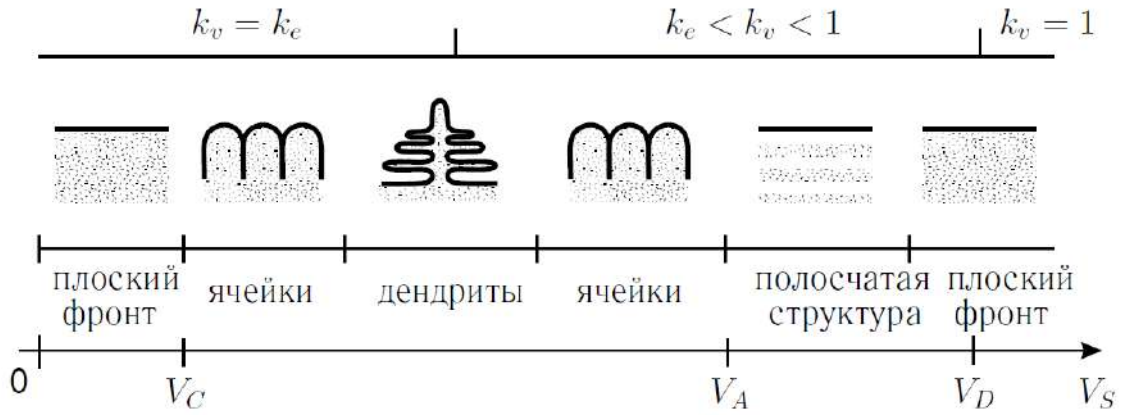


Рис. 3.2. Типы структур, формируемые при затвердевании сплавов в зависимости от скорости V_S кристаллизации [44, 77]. Данная последовательность структур наблюдается или при изотермической кристаллизации, или при кристаллизации в положительном градиенте температуры.

новесный коэффициент распределения примеси, m_e — равновесный наклон линии ликвидуса.

- Рост ячеек в левой части рис. 3.2.
- Последовательный рост дендритов (для случая положительного градиента температуры).
- Рост ячеек до достижения предела абсолютной устойчивости $V_A = \Delta T_0^v D_L / k_v \Gamma$, где k_v — неравновесный коэффициент распределения примеси, Γ — коэффициент Гиббса–Томсона, ΔT_0^v — интервал температур между солидусом и ликвидусом на неравновесной фазовой диаграмме (см., например, [44]).
- Выше скорости абсолютной устойчивости морфологически стабильной структурой является плоский фронт, однако в некоторых случаях возможно нарушение морфологической стабильности плоского фронта, возникающее вследствие его динамической неустойчивости. В этом случае формируется полосчатая микроструктура, которая пред-

ставляет собой чередование светлых полос (плоский фронт) и темных полос (ячеистая/дендритная структура). Переход от плоского фронта к ячеистой/дендритной структуре и обратно сопровождается резким изменением скорости кристаллизации и температуры на фронте.

- Затвердевание с плоским фронтом, когда образуется однородная по химическому составу матрица и микроструктура как таковая отсутствует.

Во всех описанных случаях роста поверхности раздела в твердой фазе наблюдается неравномерность концентрации примеси вследствие ее перераспределения на фронте кристаллизации, характеризуемого коэффициентом k_v неравновесного распределения. Рис. 3.2 показывает также зависимость k_v от скорости V_S . С уменьшением переохлаждения скорость кристаллизации падает и $k_v \rightarrow k_e$, и наоборот, с увеличением переохлаждения на фронте возрастает скорость кристаллизации, при этом $k_v \rightarrow 1$. При достижении скорости кристаллизации, близкой к скорости V_A , когда происходит переход от ячеистой структуры к плоскому фронту, начинает проявляться эффект захвата примеси, характеризуемый значением $k_v \approx 1$ [44]. Необходимо отметить, что предел $k_v = 1$ достигается только при скоростях выше скорости диффузионной релаксации ($V_S \geq V_D$) [68].

На рис. 3.3 представлена диаграмма микроструктуры (ДМ, *Microstructure Selection Map* — MSM) [24] в $G-V_S$ координатах. Диаграмму микроструктуры для заданного сплава можно построить экспериментально, определив критические скорости перехода от одного типа микроструктуры к другому. Из рисунка видно, что с увеличением температурного градиента область роста дендритов уменьшается за счет увеличения области ячеистого роста, и с дальнейшим увеличением G превалирует кристаллизация с плоским фронтом. Для бинарного сплава Fe-0,5 мас. % С переход к морфологически устойчивому плоскому фронту

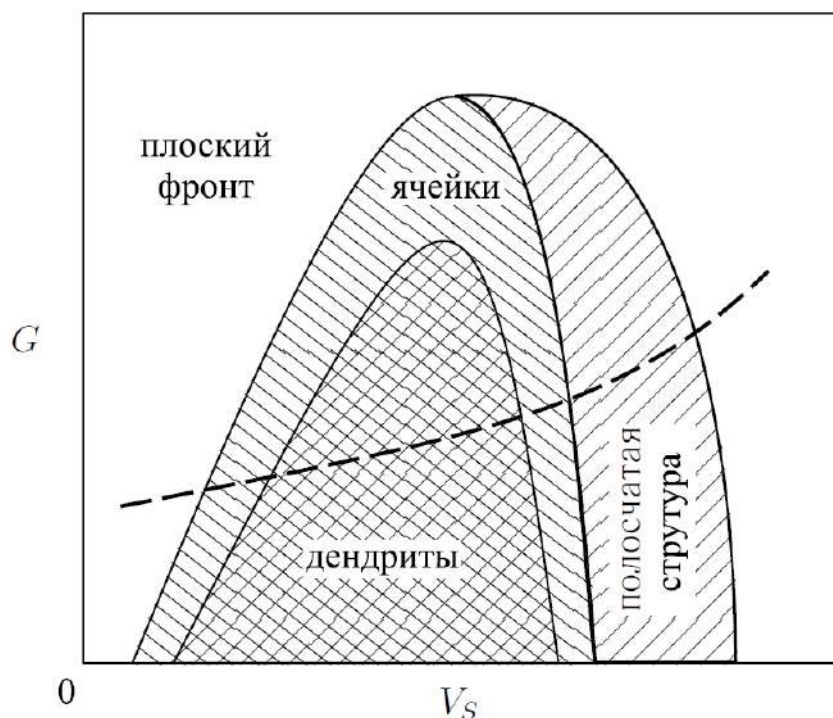


Рис. 3.3. Экспериментально фиксируемое влияние градиента G температуры и скорости V_S кристаллизации на морфологический спектр структур [24, 25, 27, 32, 33, 56, 76]. Пунктирная кривая на графике представляет диапазон лазерной обработки.

происходит при $G > 0,5 \cdot 10^{10}$ К/м. В процессах лазерной обработки градиент и скорость кристаллизации взаимосвязаны (пунктирная кривая на графике), поэтому морфология субструктур и характерный размер ЭКС часто рассматриваются как функция от V_S [24, 25, 27, 32, 33, 56, 76].

3.2.2. Анализ морфологической устойчивости фронта кристаллизации

Оценить характерный размер кристаллов (ЭКС), формирующихся при лазерной перекристаллизации, можно, используя гипотезу маргинальной устойчивости [84], согласно которой отбираемый размер элемента структуры равен наименьшей длине волны малого возмущения плоской границы раздела фаз, соответствующей маргинальной (пограничной)

длине волны между морфологически устойчивым и неустойчивым состоянием границы раздела. Анализ морфологической устойчивости Маллинза–Секерки базируется на решении проблемы теплопереноса при кристаллизации [44, 75, 82, 83], которое было обобщено для высокоскоростного роста кристаллов при значительных отклонениях от локального равновесия в диффузионном поле переноса примеси [72, 73].

Уравнения модели

В теории морфологической устойчивости плоского фронта в условиях высокоскоростной кристаллизации [75] рассматривается эволюция малого возмущения плоской границы раздела фаз,двигающейся с постоянной скоростью V_S вдоль оси z согласно рис. 3.4. Поверхность раздела фаз с

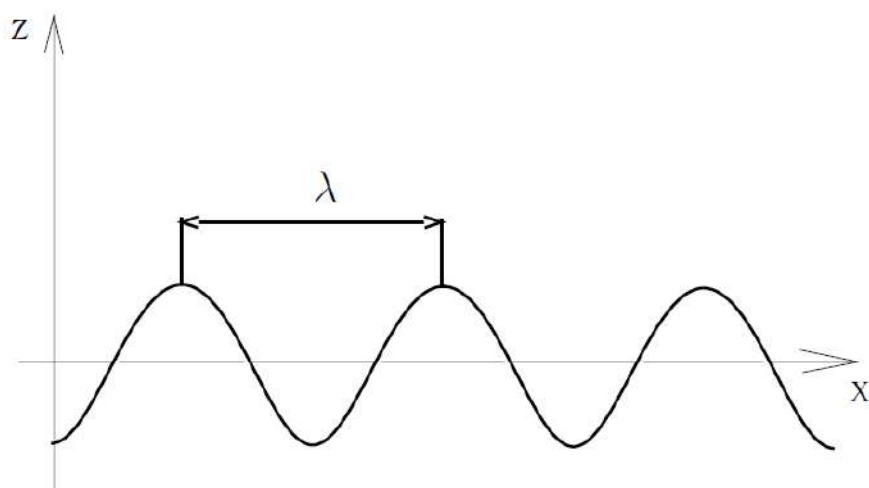


Рис. 3.4. Возмущенная поверхность раздела фаз длиной волны λ .

наложенным возмущением длиной волны λ описывается уравнением [75]

$$z = \delta(t) \sin \omega x, \quad (3.2)$$

где δ — амплитуда, ω — частота возмущения ($\omega = 2\pi/\lambda$). Согласно уравнению (3.2), при $\frac{d\delta}{dt} > 0$ возмущение плоского фронта нарастает, что приводит к морфологической неустойчивости плоского фронта кристал-

лизации. В случае $\frac{d\delta}{dt} < 0$ происходит затухание возмущений на фронте кристаллизации. Из решений [75] уравнений тепломассопереноса в квазиравновесных условиях маргинальной устойчивости возмущенного плоского фронта кристаллизации при $\frac{d\delta}{dt} = 0$ соответствует условие баланса стабилизирующих и дестабилизирующих факторов на границе раздела:

$$-\Gamma\omega^2 - \bar{K}_L G_L \xi_L - \bar{K}_S G_S \xi_S + m_v G_C \xi_C = 0, \quad (3.3)$$

где G_C , G_L , G_S — градиент концентрации, температурные градиенты на фронте со стороны жидкой и твердой фазы соответственно, $\bar{K}_L = K_L/(K_S + K_L)$, $\bar{K}_S = K_S/(K_S + K_L)$, K_L , K_S — коэффициенты теплопроводности в жидкой и твердой фазе соответственно, ξ_L , ξ_S , ξ_C — функции устойчивости

$$\xi_L = (\omega_L - (V_S/a_L))/(\bar{K}_S \omega_S + \bar{K}_L \omega_L), \quad (3.4)$$

$$\xi_S = (\omega_S + (V_S/a_S))/(\bar{K}_S \omega_S + \bar{K}_L \omega_L), \quad (3.5)$$

$$\xi_C = (\omega_C - (V_S/D_L))/(\omega_C - (V_S/D)(1 - k_v)), \quad (3.6)$$

где a_L , a_S — коэффициенты температуропроводности в жидкой и твердой фазе соответственно, а функции ω заданы как

$$\omega_C = (V_S/2D_L) + ((V_S/2D_L)^2 + \omega^2)^{1/2} \quad (3.7)$$

$$\omega_L = (V_S/2a_L) + ((V_S/2a_L)^2 + \omega^2)^{1/2} \quad (3.8)$$

$$\omega_S = - (V_S/2a_S) + ((V_S/2a_S)^2 + \omega^2)^{1/2}. \quad (3.9)$$

Уравнение (3.3) связывает скорость V_S с длиной волны $\lambda = 2\pi/\omega$ возмущенного фронта и представляет баланс стабилизирующих и дестабилизирующих сил, вызывающих нарастание или затухание возмущений плоского фронта. В условиях лазерной перекристаллизации поверхности сплава Fe–C единственной дестабилизирующей силой в уравнении 3.3 является слагаемое $m_v G_C \xi_C$ (тангенс угла m_v наклона линии кинетического

ликвидуса, градиент G_C концентрации отрицательны, градиенты G_L , G_S температуры положительные). Таким образом, причиной возмущения первоначально плоского фронта является концентрационная неоднородность, возникшая вследствие перераспределения примеси на фронте кристаллизации. При достижении фронтом диффузионной скорости, $V_S \geq V_D$, отсутствуют силы, вызывающие морфологическую неустойчивость плоской поверхности раздела фаз из-за перехода к химически однородному (безразделительному) затвердеванию, при котором концентрационный градиент равен нулю.

Согласно гипотезе маргинальной устойчивости [84], радиус R_d вершины дендрита связан с длиной волны λ маргинальной устойчивости фронта, определенной по критерию морфологической стабильности, т. е.

$$R_d = \lambda = 2\pi/\omega. \quad (3.10)$$

Далее предполагается, что поперечная толщина d дендрита/ячейки коррелирует с радиусом R ее вершины, что подтверждается рядом экспериментальных работ (см., например, [56, 76]), т. е.

$$d \approx R_d = \lambda \quad (3.11)$$

Таким образом, подставляя выражение (3.11) в формулу (3.5) для вычисления функций устойчивости, входящих в уравнение (3.3) критерия морфологической стабильности, можно получить соотношение между значениями поперечной толщины d дендрита/ячейки и скоростью V_S кристаллизации, справедливом как при высокоскоростном затвердевании, так и при затвердевании с малыми скоростями [75].

Дальнейшее развитие анализа связано с учетом влияния на морфологическую устойчивость фронта кристаллизации эффекта релаксации диффузионного потока примеси [72], играющего для сплава Fe–C существенную роль при скоростях затвердевания выше 1 м/с. Учет эффекта

диффузионной релаксации приводит к гиперболическому уравнению массопереноса примеси в расплаве

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau_D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = D_L \nabla^2 C, \quad (3.12)$$

где C — концентрация примеси, τ_D — время диффузионной релаксации, D — коэффициент диффузии примеси. Уравнение (3.12) учитывает диффузионную скорость $V_D = (D_L/\tau_D)^{1/2}$, которая является максимальной скоростью распространения концентрационных возмущений.

Анализ морфологической устойчивости плоской поверхности раздела фаз (3.7) в концентрационном поле, описываемом уравнением (3.12) совместно с гипотезой маргинальной устойчивости (3.11), приведен в работе [72, 107]. Для этого случая получено соотношение, позволяющее определять характерный размер d элемента кристаллизационной субструктуры (поперечная толщина дендритов/ячеек):

$$d = \left(\frac{\Gamma/v}{m_v G_C \xi_C - \frac{1}{2} (G_L \xi_L + G_S \xi_S)} \right)^{1/2}, \quad (3.13)$$

где $v = (4\pi^2)^{-1}$ — параметр устойчивости,

$$G_C = -\frac{(1 - k_v) V_S C_0}{k_v D_L (1 - V_S^2/V_D^2)} \quad (3.14)$$

— градиент концентрации примеси [68], C_0 — концентрация примеси вдали от фронта кристаллизации (равная исходной концентрации), G_L и G_S — градиенты температуры на фронте кристаллизации со стороны расплава и

твердой фазы. Функции устойчивости ξ имеют вид

$$\xi_L = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{vP_T^2}}}, \quad (3.15)$$

$$\xi_S = 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{vP_T^2}}}, \quad (3.16)$$

$$\xi_C = 1 + \frac{2k_v}{1 - 2k_v - \sqrt{1 + \frac{1 - V_S^2/V_D^2}{vP_C^2}}} \quad (3.17)$$

и зависят от теплового $P_T = V_S d / 2a_L$ и концентрационного $P_C = V_S d / 2D_L$ числа Пекле.

Неравновесный коэффициент распределения примеси с учетом эффекта релаксации диффузионного потока определяется соотношением [85]

$$k_v = \begin{cases} \frac{k_e(1 - V_S^2/V_D^2) + V_S/V_D}{(1 - V_S^2/V_D^2) + V_S/V_D}, & V_S < V_D, \\ 1, & V_S \geq V_D, \end{cases} \quad (3.18)$$

где k_e — равновесный коэффициент распределения примеси. Тангенс угла наклона линии ликвидус на кинетической фазовой диаграмме с учетом эффекта релаксации диффузионного потока определяется соотношением [108]

$$m_v = \begin{cases} \frac{m_e}{1 - k_e} (1 - k_v + \ln(k_v/k_e) + (1 - k_v)^2 V_S/V_D), & V_S < V_D, \\ \frac{m_e \ln(1/k_e)}{1 - k_e}, & V_S \geq V_D, \end{cases} \quad (3.19)$$

где m_e — наклон линии ликвидус на равновесной диаграмме фазового состояния бинарного сплава.

Отметим, что уравнение (3.13) справедливо при скорости кристаллизации, меньшей скорости диффузии, т.е. при $V_S < V_D$. При скорости движения фронта кристаллизации, превышающей диффузионную скорость, происходит вырождение концентрационного профиля перед фронтом, и

Таблица 3.1. Физические параметры системы Fe–C.

Обозначение	Размерность	Значение	Источник
C_0	ат. %	2,29	настоящие исследования
m_e	К/ат. %	-14	[44]
T_m	К	1811	[44]
ΔH	Дж/м ³	$1,93 \cdot 10^9$	[44]
K	Вт/(К·м)	35	[44]
c_p	Дж/(К·м ³)	$5,74 \cdot 10^6$	[44]
D_L	м ² /с	$2 \cdot 10^{-8}$	[44]
μ	м/(с·К)	0,1	настоящие исследования
V_D	м/с	17	[71]

исчезает дестабилизирующая сила, связанная с градиентом концентрации примеси. Так как кристаллизация при лазерной обработке происходит в положительном градиенте температуры, то при скорости $V_S \geq V_D$ отсутствуют силы, вызывающие морфологическую неустойчивость плоской поверхности раздела фаз.

Результаты вычислений

На основе приведенной системы уравнений (3.13) – (3.19) производились вычисления характерного размера ЭКС в зависимости от скорости кристаллизации для используемого в настоящей работе сплава Fe – 0,5 мас. % C. Константы данного сплава представлены в таблице 3.1.

На рис. 3.5 приведены результаты вычислений поперечной толщины d дендритов в зависимости от скорости V_S кристаллизации для нескольких значений градиентов G температуры. Градиенты температуры со стороны жидкой и твердой фаз принимались равными ($G_L = G_S$). Теплопроводность принималась одинаковой в жидкой и твердой фазах ($K_L = K_S$). Из

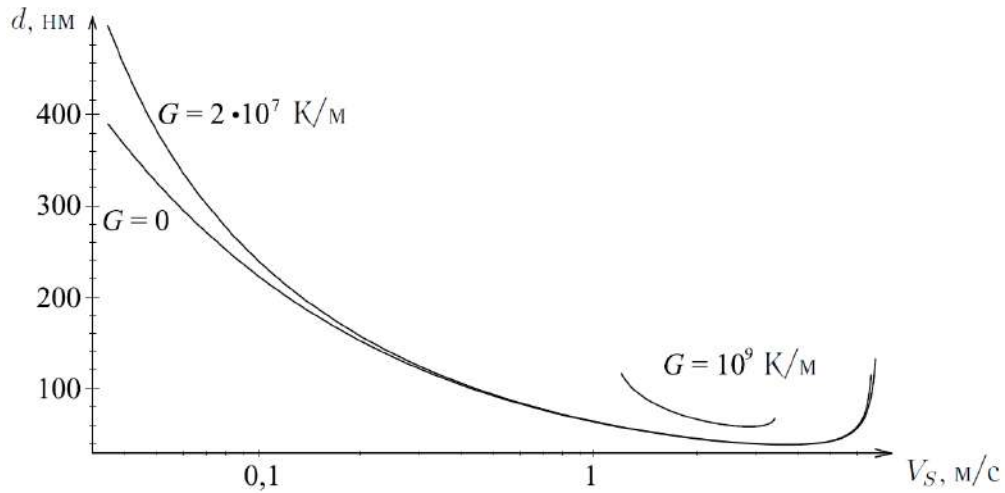


Рис. 3.5. Поперечная толщина дендритов d как функция от скорости затвердевания V_S и температурного градиента G для сплава Fe–C (константы сплава представлены в таблице 3.1).

рис. 3.5 видно, что увеличение G приводит к смещению значения критической скорости V_C и увеличению размера элемента кристаллизационной субструктуры (ЭКС). Смещение значения скорости V_A абсолютной устойчивости для данного сплава происходит только при температурном градиенте больше $1 \cdot 10^8$ К/м, т.к. в этом случае не выполняется условие $G \ll k_v \Gamma V_S^2 / D_L$ [44]. Увеличение температурного градиента более значения $0,5 \cdot 10^{10}$ К/м для сплава, используемого в настоящей работе, приводит к вырождению структуры и преобладанию плоского фронта затвердевания во всем диапазоне скоростей кристаллизации (уравнение (3.13) не имеет решений).

На рис. 3.6 показана зависимость температуры T_f на фронте от скорости кристаллизации для сплава Fe–0,5 мас. % С, полученная на основе решения уравнений (3.13) – (3.19). Концентрация примеси C_f на фронте определяется на основе решения, полученного Иванцовым для параболического дендрита в стационарном режиме движения и обобщенного для локально-неравновесного затвердевания. В этом случае концентрация на

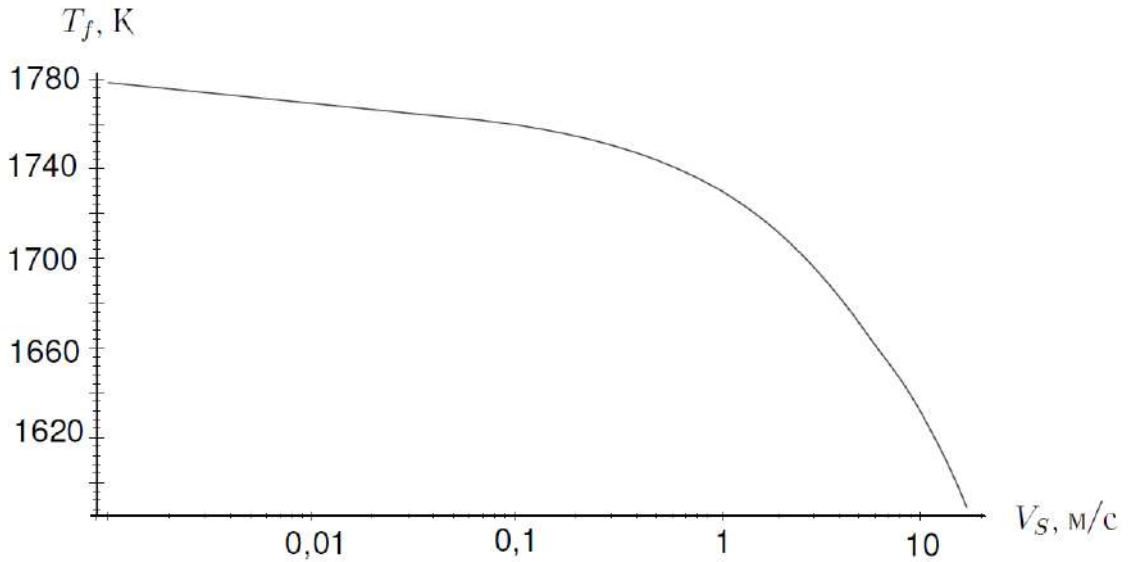


Рис. 3.6. Зависимость температуры T_f на фронте от скорости кристаллизации.

Таблица 3.2. Расчет характерного размера ЭКС

V_b , м/с	V_S , м/с	G , К/м	$d_{\text{модел}}$, мкм	$d_{\text{эксн}}$, мкм
0,010	0,01	$3,0 \cdot 10^6$	0,87	1,0
0,042	0,0144	$1,2 \cdot 10^7$	0,99	0,75
0,067	0,023	$1,5 \cdot 10^7$	0,66	0,67
0,092	0,0315	$1,7 \cdot 10^7$	0,53	0,43
0,092	0,092	$1,7 \cdot 10^7$	0,23	0,16
0,142	0,06	$2,0 \cdot 10^7$	0,34	0,33
0,167	0,084	$2,0 \cdot 10^7$	0,25	0,18

вершине дендрита определяется из уравнения

$$C_f = \frac{C_0}{1 - (1 - k_v) \text{Iv}(P_C)}, \quad (3.20)$$

где $\text{Iv}(P_C)$ — функция Иванцова, P_C — концентрационное число Пекле, $\text{Iv}(P_C) = P_C \exp(P_C) E_1(P_C)$, где E_1 — экспоненциальный интеграл. Константы сплава, используемые в расчете, приведены в таблице 3.1; значение температурного градиента принималось $G = 2 \cdot 10^7$ К/м, характерное для

случая лазерной обработки поверхности со скоростью $V_b = 0,167$ м/с. Поведение функции, представленной на рис. 3.6, определяется вкладом различных составляющих в значение температуры T_f . Данная функция имеет важное прикладное значение и позволяет определять величину переохлаждения на фронте для данного сплава в зависимости от скорости кристаллизации.

Используя систему уравнений (3.13) – (3.19), был выполнен вычислительный эксперимент по сравнению экспериментально определенных значений характерного размера d ЭКС с вычисленными размерами для нескольких значений скорости V_S кристаллизации [201]. При расчете градиент концентрации определялся по скорости кристаллизации из уравнения (3.14), а градиент температуры $G = G_L = G_S$ определялся численным моделированием теплового поля. В таблице приведены результаты расчетов характерного размера $d_{\text{модел}}$ ЭКС в сравнении с экспериментальными $d_{\text{эксп}}$. Представленные в таблице результаты показывают хорошее соответствие данным эксперимента и подтверждают возможность использования модели локально-неравновесного затвердевания совместно с гипотезой маргинальной устойчивости для оценки характерного размера ЭКС, возникающей в процессе лазерной перекристаллизации.

3.3. Методика определения энергетических параметров лазерной обработки и характеристик взаимодействия лазерного излучения с высокодисперсными порошковыми средами

Детальное изучение и описание сильнонеравновесных процессов, протекающих при высокоскоростной лазерной обработке, невозможно без применения современных методов компьютерного моделирования вследствие невозможности экспериментального определения параметров быстропротекающих процессов тепло и массопереноса. В данном исследовании раз-

вивался подход для анализа нестационарных тепловых полей в пористых средах при воздействии короткоимпульсного лазерного излучения. Использовался метод многомасштабного моделирования, развиваемый в работах М. Д. Кривилева [202], основанный на анализе процессов, протекающих на различных пространственных масштабах с использованием уравнений модели двухфазной зоны. Уравнения модели, применительно к лазерной обработке, развивались в работах В. А. Журавлева и П. К. Галенко [120,121]. Основа используемой в данной работе модели заключается в описании выделения/поглощения тепла фазовых переходов на движущихся фазовых границах с помощью метода осреднения уравнений локального теплового баланса, учитывающего объемный характер поглощения энергии лазерного излучения порошковыми дисперсными средами. Взаимодействие лазерного излучения с дисперсной композиционной средой исследовано экспериментально и описано с помощью уравнений электродинамики для гетерогенных сред.

Развитие теоретических методов анализа нестационарных тепловых процессов при лазерном спекании порошков необходимо для понимания механизмов структурообразования и оптимизации параметров лазерного спекания. Усадка пористых сред в процессах лазерного сплавления порошков может достигать 70%. В связи с этим процессы теплопереноса существенно зависят от локальных теплофизических характеристик, являющихся функциями пористости.

3.3.1. Взаимодействие лазерного излучения с высокодисперсными порошковыми средами

В данном разделе описывается распространение потока лучистой энергии лазерного излучения в дисперсных порошковых средах, где частицы твердых фаз находятся в точечном контакте между собой. В результате

действия лазерного излучения и спекания точечные контакты превращаются в поверхностные.

На поверхность порошкового слоя падает лазерное излучение с распределенной плотностью потока энергии. Будем считать, что слой с толщиной h имеет неотражающие границы и освещается только с одной стороны с интенсивностью, изотропной в полусфере направлений падения. В пространстве, заполненном частицами, будет изменяться пространственное распределение объемной плотности энергии излучения. В целом при распространении лазерного излучения в средах наблюдается снижение полной мощности распространяющегося излучения. Можно указать на несколько факторов, влияющих на распределение и проникновение лазерного излучения в порошковую среду. Во-первых, лазерное излучение проникает в порошок по системе открытых пор и пустот, доставляя энергию непосредственно в его объем, рис. 3.7а [203].

Вторым фактором является дифракция электромагнитных волн на частицах порошковой среды, рис. 3.7б. На распределение интенсивности лазерного излучения в порошковых средах оказывает большое влияние не только морфологические параметры, такие как размеры, форма и поверхность частиц, но и материал частиц. Частицы порошковой среды могут быть непрозрачными либо прозрачными диэлектриками или проводящими металлическими средами. Для порошков, состоящих из металлических частиц, как следует из теории оптики металлов, имеет место сильное отражение падающего излучения и слабое поглощение, а также быстрое затухание в тонком поверхностном слое проводника, называемом скин-слоем, рис. 3.7в. При рассмотрении пространственного распределения излучения необходимо учитывать эффекты дальнего поля, обусловленные интерференцией когерентных волн, рассеянных различными частицами и падающим излучением, рис. 3.7г. Таким образом, для описания процесса рас-

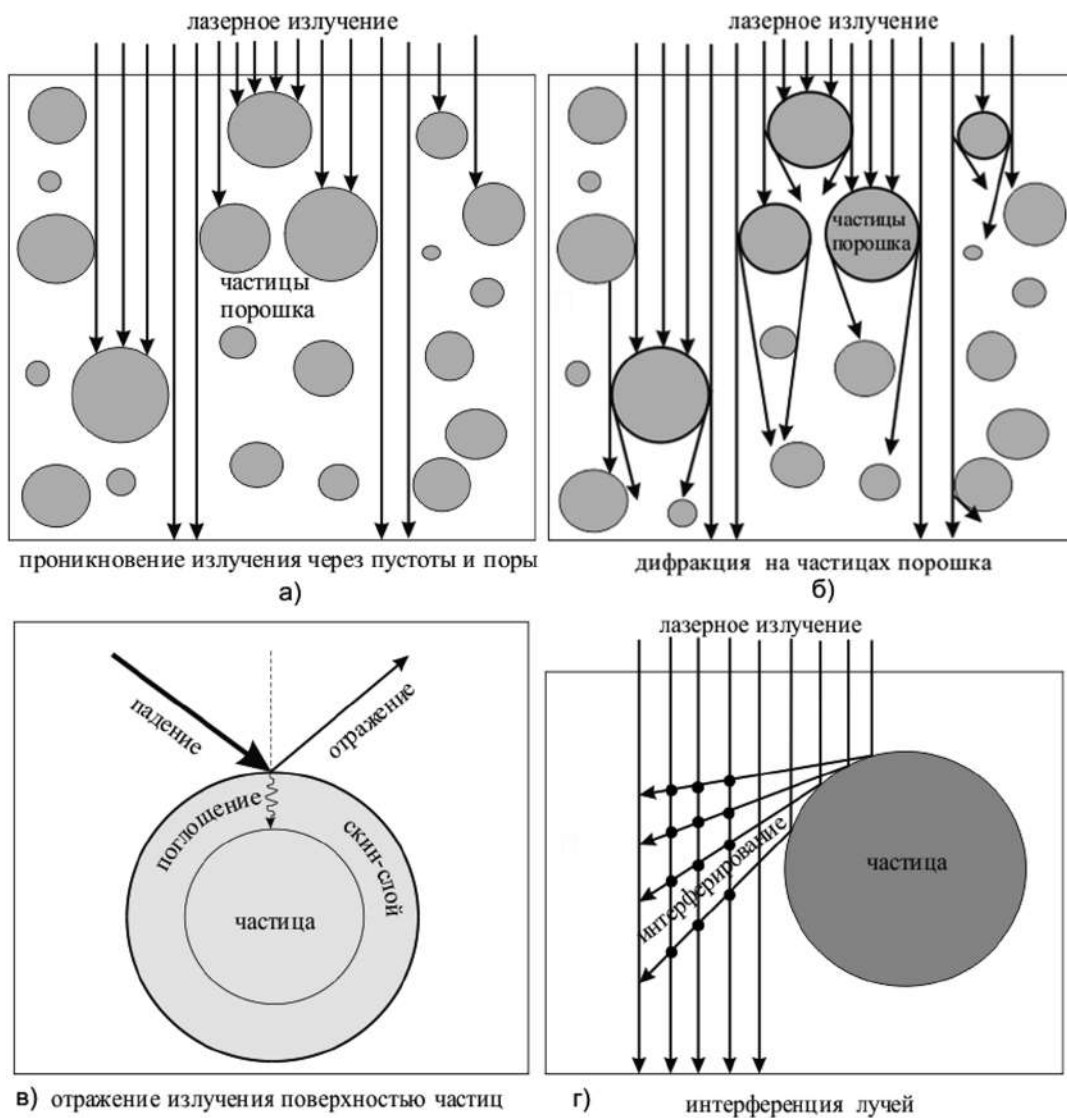


Рис. 3.7. Распространение излучения в дисперсных средах: а — проникновение излучения через поры; б — дифракция излучения на частицах; в — взаимодействие излучения с проводящей частицей; г — интерференция лазерного излучения [203].

пространения энергии в гетерогенной среде, состоящей из полидисперсных частиц, распределенных в пространстве, можно использовать рассеивающие свойства отдельных частиц, рис. 3.8 [203].

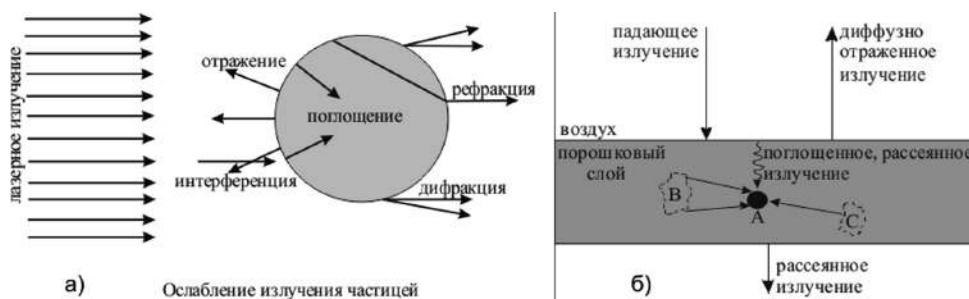


Рис. 3.8. Обобщенная схема распространения излучения в дисперсной среде: а — ослабление излучения частицей; б — потоки лучистой энергии в порошковой среде [203].

3.3.2. Экспериментальное исследование распределения интенсивности лазерного излучения по глубине порошкового слоя

В нашей работе [204] были экспериментально получены количественные оценки параметров проникновения лазерного излучения иттербиевого оптоволоконного лазера ($\lambda = 1,065$ мкм) в высокодисперсные металлические порошковые среды. С этой целью был разработан метод экспериментального определения рассеянной и поглощенной мощности лазерного излучения в высокодисперсном порошковом слое по его глубине. Суть метода заключается в точной регистрации интенсивности рассеянного в нижней полусфере, в пределах телесного угла 4π , лазерного излучения порошковым слоем заданной толщины. Зная фактическую мощность лазерного излучения и мощность рассеянной лучистой энергии, принимая во внимание баланс энергетических потоков, можно определить поглощенную

объемом металлического порошка энергию, как разность энергий, поступившей от источника и рассеянной порошковым слоем.

Схема измерения приведена на рис. 3.9. Для определения параметров взаимодействия лазерного излучения с пористыми порошковыми слоями, использовался иттербиевый оптоволоконный лазер, работающий в импульсном режиме генерации излучения, управляемый персональным компьютером. Параметры лазера: длина волны 1,065 мкм; частота генерации 40 кГц; длительность импульса порядка 100 нс.

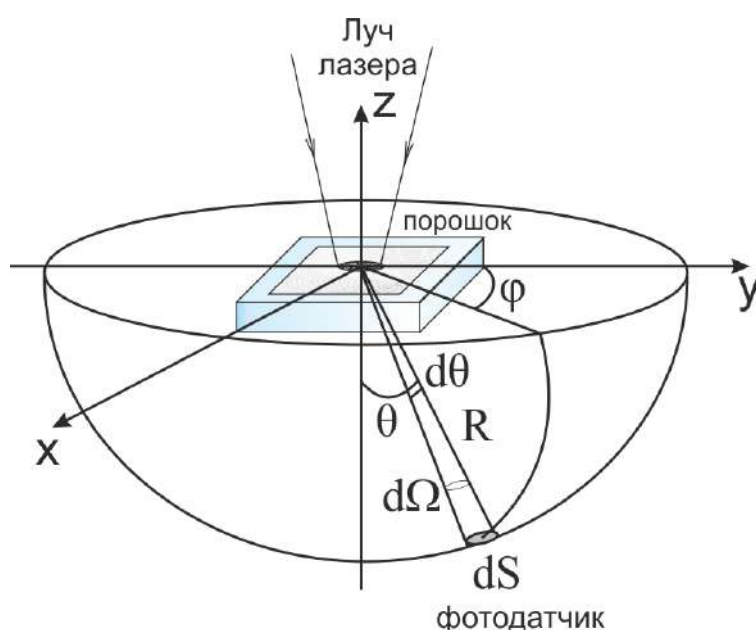


Рис. 3.9. Схема измерения интенсивности рассеянного излучения [203].

Слой высокодисперсного металлического порошка формировался на кварцевой плоскопараллельной пластинке с помощью масок из алюминиевой фольги с разной толщиной h . На спектрофотометре СФ – 26 методом эталона было установлено, что излучение данной лазерной установки не поглощается кварцевой пластиной. Проводились измерения рассеянного лазерного излучения для десяти слоев разной толщины от 10 до 90 мкм. Толщина порошкового слоя контролировалась на оптическом микроскопе с высоким разрешением. Кварцевую пластинку с порошковым слоем можно перемещать в горизонтальной плоскости по сечению лазерного луча мик-

рометрическим винтом с ценой деления 1 мкм. Интенсивность рассеянного лазерного излучения, при прохождении через порошок слой, регистрировалась фотодатчиком типа Si-Photo со спектральным диапазоном до 1150 нм, соединенным через универсальный измерительный усилитель с цифровым мультиметром с точностью 1 мкА. Фотодатчик закреплялся с помощью Г-образной штанги в шаговом двигателе и перемещался по окружности в пределах угла наклона от $-\pi/2$ до $+\pi/2$, что соответствовало телесному углу 4π . При этом измерения в пределах угла от $-\pi/2$ до 0 дают интенсивность прошедшего через порошок слой лазерного излучения. Тогда как измерения от 0 до $+\pi/2$ дают диффузно отраженное излучение порошковым слоем заданной толщины. Для решения поставленных задач основное внимание уделялось измерениям рассеянного излучения в пределах от $-\pi/2$ до 0 [203, 204] так как именно эта часть позволяет вычислить затухание интенсивности лазерного излучения при его прохождении по глубине порошкового слоя.

При перемещении фотодатчика с шагом 0,5 градуса по сфере радиусом $R = 6$ см, в центре которой находился порошок слой, определялась интенсивность рассеянного слоем потока лазерного излучения. Экспериментальная зависимость силы тока $J(\theta)$ от угла рассеяния приведена на рис. 3.10 Экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с теоретической функцией вида [169]:

$$J(\theta) = \sum_{i=1}^n J_{0i} \frac{\sin^2 \alpha_i}{\alpha_i^2}, \quad \alpha_i = \pi \frac{b_i}{\lambda} \sin \theta, \quad (3.21)$$

где J_{0i}, b_i – коэффициенты, подбираемые при аппроксимации. На рис. 3.10 точками представлены результаты эксперимента, сплошной линией теоретическая аппроксимация.

Так как в рассеянии участвует большое число частиц, и лазерное излучение полностью деполяризовано (степень поляризации устанавливалась на лабораторном стенде-поляриметре PhyWE OpTech), то можно принять,

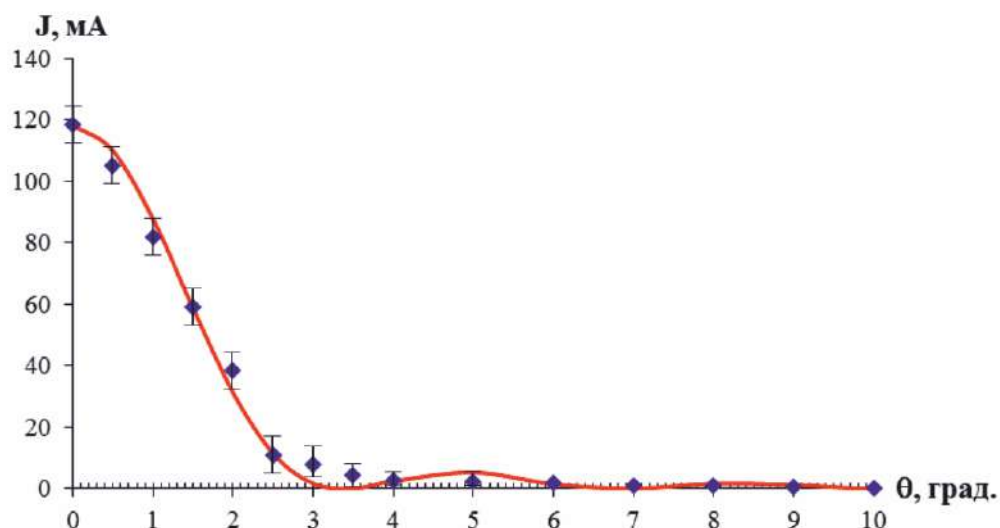


Рис. 3.10. Зависимость силы тока фотодатчика от угла рассеяния для порошкового слоя Fe-10%Ni толщиной 10 мкм [203].

что рассеяние зависит от угла θ и не зависит от угла φ . Учитывая это предположение, можно получить выражение для расчета рассеянной мощности лазерного излучения слоем порошка:

$$P = \int I(\theta) dS, \quad (3.22)$$

где $dS = R^2 d\Omega$, R – радиус полусферы, численно равен расстоянию от порошкового слоя до датчика, $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ – телесный угол, в пределах которого заключена часть рассеянного лазерного излучения, падающего на поверхность датчика dS , а $I(\theta)$ – интенсивность лазерного излучения. При малости геометрических размеров датчика $\Delta S = b\Delta x \sim 0.6 \text{ мм}^2$, можно перейти от бесконечно малых к конечным величинам:

$$I(\theta) = \frac{J(\theta)}{k \cdot \chi \cdot \Delta S}, \quad (3.23)$$

где k – коэффициент перевода из мощности лазера, приходящейся на площадь датчика, в силу тока фотодатчика $J(\theta)$, χ – коэффициент пропускания светофильтра, применяемого при проведении эксперимента для ослабления интенсивности лазерного излучения. Тогда уравнение для опре-

деления рассеянной мощности слоем запишем:

$$P = \frac{2\pi R^2}{k \cdot \chi \cdot \Delta S} \int_0^\pi J(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (3.24)$$

Проводя измерения для различных порошков установлено, что проходящее лазерное излучение достаточно хорошо соответствует закономерности, функционально близкой к экспоненциальной зависимости:

$$P = P_L \exp(-\gamma h), \quad (3.25)$$

где γ – коэффициент затухания лазерного излучения в порошковом слое. В частности для порошка Fe-10%Ni $\gamma = 0,11 \text{ мкм}^{-1}$, зависимость представлена на рис. 3.11, где точками показаны результаты эксперимента, сплошной линией – аппроксимационная линия.

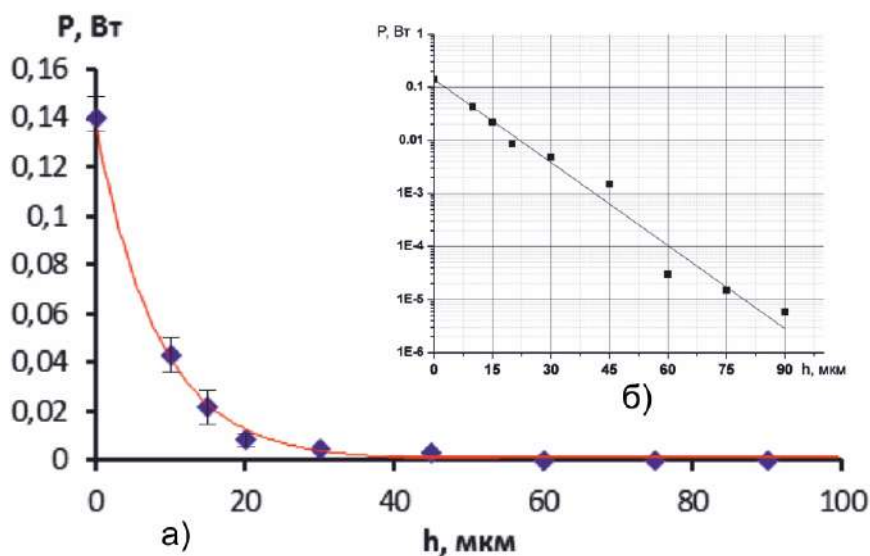


Рис. 3.11. Зависимость мощности рассеянного излучения от толщины порошкового слоя Fe-10%Ni: а — в линейной; б — полулогарифмической шкале [203].

Результаты измерений для нескольких порошковых материалов сведены в таблице 3.3 [203]. Во всех случаях было выявлено, что проходящее лазерное излучение соответствует закономерности, функционально близкой к экспоненциальной зависимости, лазерное излучение рассеивается

Таблица 3.3. Характеристики некоторых порошковых сред, используемых в данном исследовании

Порошок	Размер частиц d , мкм	Насыпная плотность ρ , кг м ³	Толщина слоев h , мкм	Эксперим. γ , мкм ⁻¹	Моделирование γ , мкм ⁻¹	
					3D	2D
Fe	3	2996	10-30	0,157	0,2	0,36
Al	10	1400	30-150	0.036	–	0.047
Fe-Ni	3,2	2100	10-90	0,110	0,155	0,187

порошковым слоем на малый угол, коэффициент затухания лазерного излучения порошковыми слоями зависит от размеров частиц, от материала частиц, от насыпной плотности порошкового слоя.

3.3.3. Численное моделирование распространения лазерного излучения в порошковых средах

Для сплошной металлической поверхности воздействие лазерного излучения можно учесть в виде потока тепла на границе вакуум-металл. Такой подход может быть неприменим к описанию действия лазерного излучения на дисперсные пористые порошковые среды. В предыдущем разделе экспериментально показано, что лазерное излучение вследствие дифракционных эффектов проникает в область геометрической тени, а распределение мощности прошедшего излучения по глубине порошкового слоя подчиняется закономерности функционально близкой к экспоненциальной зависимости [204]. На распределение энергии лазерного излучения при прохождении порошковой среды оказывают влияние такие факторы, как наличие пустот и пор, дифракция, интерференция, взаимодействие с материалом частицы.

В работе [203] проведен анализ применимости уравнений классической электродинамики сплошных сред для моделирования распространения лазерного излучения в порошковых средах. Результаты аналитических расчетов показали, что напряженность E электрического поля в потоке лазерного излучения не превышает напряженности E_{at} электрического поля внутри атома. Величина E меньше на несколько порядков по сравнению с величиной E_{at} . Этот результат позволяет сделать вывод о возможности применения уравнений классической электродинамики сплошных сред для моделирования транспорта энергии лазерного излучения.

Уравнения модели

Распространение электромагнитных волн в среде, поглощение излучения металлами, процессы рассеяния, дисперсии и интерференции световых волн описываются в рамках положений классической электродинамики. Подробное внимание вопросам взаимодействия лазерного излучения с веществом уделено в работах Либенсона [161]. Решение системы уравнений Максвелла для однородной и изотропной среды, обладающей проводимостью σ и объемной плотностью свободных носителей заряда ρ_e , приводит к выражению:

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \text{grad} \rho_e, \quad (3.26)$$

где \vec{E} – вектор напряженности электрического поля в электромагнитной волне, μ , ϵ – магнитная и электрическая проницаемости среды. Для среды, в которой отсутствуют токи проводимости и объемная плотность заряда, выражение (3.26) приходит к виду:

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.27)$$

Для проводящих металлических сред коэффициенты μ , ϵ можно представить в комплексном виде, что, соответственно, приводит к комплексному показателю преломления среды. В однородных металлических

средах объемная плотность заряда равна нулю, поэтому уравнение (3.26) можно записать в виде:

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0. \quad (3.28)$$

Решением является волновая функция, при этом затухание электромагнитной волны в металле определяется членом с первой производной по времени в уравнении (3.28). Запишем его решение в виде:

$$\vec{E}(r, t) = \vec{E}_0 \exp[-\beta r] \cdot \exp[-i(\omega t - kr)], \quad (3.29)$$

где β – коэффициент затухания волны в сплошной среде (при распространении волны в вакууме $\beta = 0$), r – пространственная координата в направлении распространения волны. Учитывая малые размеры области, заполненной порошком, и высокую скорость распространения лазерного излучения, транспорт энергии после включения импульса лазера быстро приходит к состоянию, характеризующемуся стационарным распределением объемной плотности лучистой энергии. Тогда решение (3.29) уравнения (3.28) можно представить в виде произведения временной и координатной частей, независимых друг от друга:

$$\vec{E} = \vec{U} \cdot \exp[-i\omega t], \quad (3.30)$$

где \vec{U} – координатная часть уравнения (3.29), не зависящая от времени. Подставляя решение (3.30) в уравнение (3.28), получим уравнение для сплошных сред вида:

$$\nabla^2 \vec{U} + k^2 \vec{U} = 0, \quad (3.31)$$

которое является уравнением Гельмгольца и описывает распространение волн в упругих средах. Здесь k – волновое число, являющееся действительной величиной при распространении волн в вакууме ($k=2\pi/\lambda$) и комплексной величиной при распространении волн в проводящих средах (например, в металлах). Таким образом, вместо решения временного уравнения (3.28)

можно перейти к решению уравнения (3.31) для стационарных состояний, что значительно сокращает требуемые вычислительные ресурсы при проведении численных расчетов [205].

Теоретическое описание явления взаимодействия лазерного излучения с металлами подробно изложено в работе [161]. При прохождении электромагнитной волны вглубь металла наблюдается быстрое затухание амплитуды колебаний. Это явление называется скин-эффектом. Глубина δ_S скин-слоя, в котором излучение затухает практически полностью, составляет для металлов величину несколько нанометров при длине волны в микрометровом диапазоне. Такое значение глубины скин-слоя объясняет высокие отражательные способности металлических поверхностей. Решение уравнения (3.26), позволяет получить выражение для глубины скин-слоя и вычислить коэффициент отражения от металлической поверхности при заданной длине волны излучения и проводимости металла. Однако непосредственная численная реализация уравнения (3.26) требует создания вычислительной сетки вблизи границы раздела вакуум/металл с шагом около 0.1 нм, что создаёт значительные вычислительные трудности [205] при реализации модели и ведет к необходимости использования супервычислительных машин.

Упрощение вычислительной процедуры может быть достигнуто, если принять допущение, что коэффициент отражения не зависит от угла падения излучения на поверхность металла. В этом случае значение направленного коэффициента отражения R_1 совпадает со значением полусферического коэффициента отражения R . Тогда физические явления при взаимодействии электромагнитного излучения с поверхностью металла связаны только с зеркальным отражением лазерного излучения поверхностью металла с коэффициентом отражения R . При этом для диэлектриков наблюдается сдвиг фазы отраженной волны на угол π , что соответствует

оптической разности хода $\lambda/2$ вследствие отражения волны от более плотной оптической среды [205].

Граничные условия

Выбор граничных условий обоснован в работе [206]. Для отражения излучения на границе вакуум – диэлектрик можно записать:

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}U + ikU = \frac{2ik\sqrt{R}Ue^{-i\pi}}{1 + \sqrt{R}e^{-i\pi}}, \quad (3.32)$$

на границе вакуум-металл

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}U + ikU = \frac{ik2\sqrt{R}Ue^{-i\frac{\pi}{2}}}{1 + \sqrt{R}e^{-i\frac{\pi}{2}}}. \quad (3.33)$$

Выражение для источника излучения с единичной амплитудой на облучаемой лазером границе порошковой области

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}U + ikU = 2ik, \quad (3.34)$$

для абсолютного поглощения излучения ($R = 0$):

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}U + ikU = 0 \quad (3.35)$$

и для зеркального отражения излучения с коэффициентом $R = 1$ (абсолютное отражение)

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}U = 0. \quad (3.36)$$

Таким образом, математическая модель для компьютерного моделирования транспорта энергии излучения в порошковой среде с непрозрачными диэлектрическими частицами, основана на решении уравнения (3.31) с граничными условиями (3.32)–(3.36), позволяющая исключить из рассмотрения процессы, протекающие в глубине частицы, что значительно снижает требования по шагу вычислительной сетки. Адекватность модели проверялась численным моделированием классических физических опытов по дифракции и интерференции света, для которых известны аналитические решения, такие как дифракция Фраунгофера на щели, опыт Юнга

и зеркало Ллойда с различными коэффициентами отражения. Отклонение результатов численного моделирования от аналитических решений не превышало 0,4% .

Результаты 3D компьютерного моделирования

В работе проведено 3D численное моделирование транспорта энергии лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм для модельной порошковой среды из частиц карбонильного железа, параметры которой соответствуют физическому эксперименту. Компьютерное 3D моделирование для порошковой среды проводилось с целью проверки адекватности компьютерной модели и сравнения результатов эксперимента и моделирования (см. таблицу 3.3). Геометрия расчетной области для порошковой среды с частицами карбонильного железа показана на рис 3.12 [203].

Размер расчетной области принимался равным $12 \times 2 \times 12$ мкм, расчетная сетка составлена из элементов треугольной формы. На границах расчетной области задавались условия (3.33)–(3.36). Модельный порошок представляет собой частицы карбонильного железа одинаковой сферической формы с диаметром 3 мкм, плотность насыпки порошка составляла 38% ТП. Моделирование осуществлялось в пакете Comsol Multiphysics методом конечных элементов. На рис. 3.12 представлены результаты моделирования распространения лазерного излучения по объему расчетной области. Приведено распределение амплитуды колебаний электромагнитного поля лазерного излучения в объеме. Для определения коэффициента затухания лазерного излучения в порошковой среде проводилось усреднение интенсивности лазерного излучения. Результатом усреднения является зависимость интенсивности прошедшего лазерного излучения от глубины проникновения в порошковой среде, приведенная на рис. 3.13

Вследствие того, что в расчетной моделируемой области генерировалось малое число частиц ($N \sim 10^3$ шт.), а также в виду малости

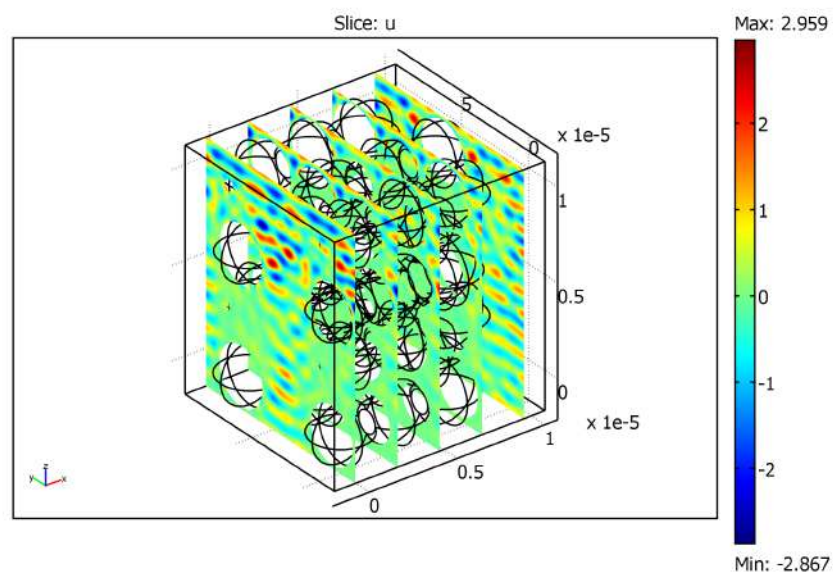


Рис. 3.12. Расчетная область и результаты 3D моделирования распространения лазерного излучения в порошковой среде с частицами карбонильного железа [203].

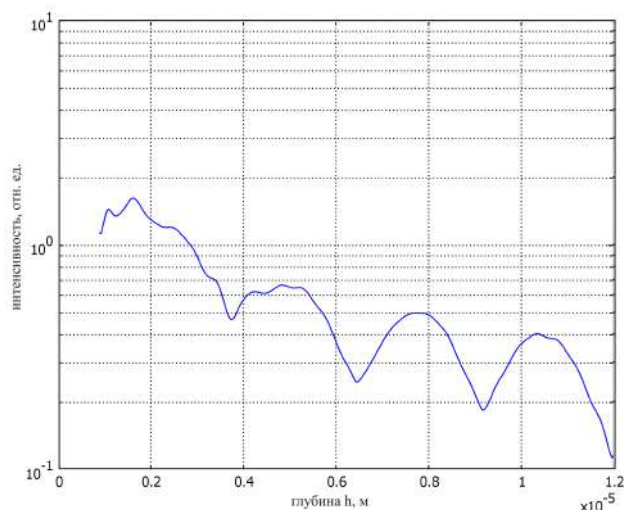


Рис. 3.13. Зависимость интенсивности электромагнитной волны от глубины проникновения в порошок, полученная в результате 3D расчетов [203].

самой расчетной области, наблюдаются флуктуации интенсивности лазерного излучения при проникновении в порошковую среду. Но можно считать, что характер распределения интенсивности соответствует закономерности, функционально близкой экспоненциальной зависимости. Данное утверждение подтверждается при проведении 2D моделирования, которое рассмотрено далее. Результаты 2D и 3D компьютерного моделирования представлены в таблице 3.3 в сравнении с экспериментом. Компьютерное 2D моделирование реальных объектов исследования активно применяется в научной практике, с целью выявления влияния параметров лазерного излучения на порошковые среды и определения характерных зависимостей процесса распространения лазерного излучения от параметров среды, хотя и не дает точного количественного соответствия.

Результаты 2D компьютерного моделирования

Численная модель была реализована в коммерческом вычислительном пакете Comsol MultiPhysics 3.5a, предназначенном для решения физических и инженерных задач. Стационарное уравнение (3.31) для постав-

ленной задачи с граничными условиями (3.32)–(3.36) было реализовано методом конечных элементов средствами Comsol. Геометрия расчетной области для дисперсного порошка и расчетная сетка вблизи поверхности металлической частицы показаны на рис. 3.14 [206].

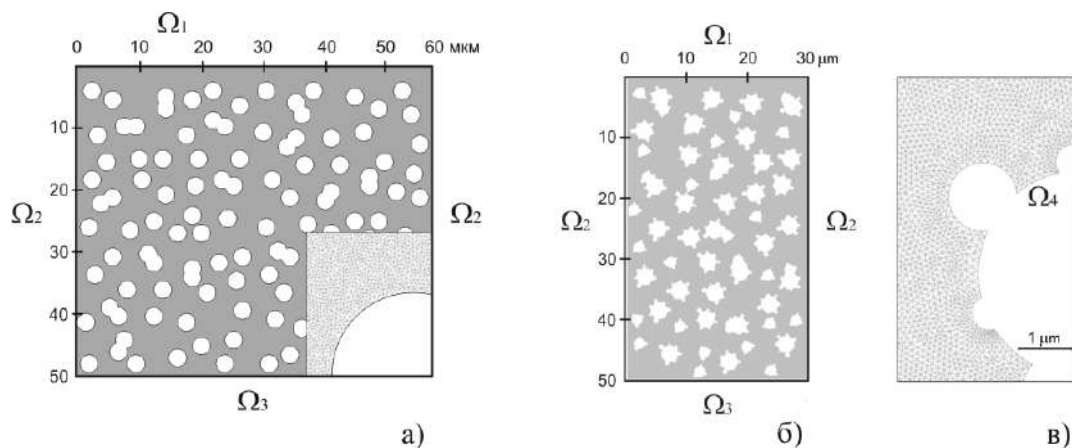


Рис. 3.14. Расчетная область, геометрия и граничные условия: а) монодисперсного порошка на основе карбонильного железа, б) композитного порошка Fe-10%Ni, в) вид расчетной сетки [203].

Вследствие того, что в двумерном случае плотность ρ насыпки является отношением площади, занятой частицами, к площади расчетной области, частицы при случайном распределении расположены в некотором удалении не касаясь друг друга. Размер расчетной области принимался 60x50 мкм или 30x50 мкм. Расчетная сетка составлена из элементов треугольной формы. Максимальное значение шага вычислительной сетки составляло 0,1 мкм. В расчетной области содержалось до 10^6 элементов сетки.

2D численное моделирование транспорта энергии лазерного излучения было проведено как для модельных порошковых сред, так и для порошковых сред, параметры которых соответствуют физическому эксперименту. Модельные монодисперсные порошковые среды состояли из одинаковых сферических частиц, задаваемых в 2D пространстве бесконечными парал-

лельными цилиндрами. Полидисперсные композитные порошковые среды представляли набор гибридных элементов из сферических частиц разного диаметра. Моделирование в этих средах выполнялось с целью определения коэффициента γ затухания излучения в зависимости от длины волны λ излучения, коэффициента R отражения и диаметра d частиц, случайно расположенных в расчетной области с различной плотностью ρ насыпки.

В общем случае коэффициент затухания является функцией диаметра d частиц порошка, плотности ρ насыпки порошка (в единицах от плотности сплошного материала), коэффициента R отражения на границе частиц, и длины λ волны электромагнитного излучения: $\gamma = f(d, \rho, R, \lambda)$. Установление вида этой зависимости является одной из целей данного исследования. На рис. 3.15 показано распределение амплитуды колебаний при проникновении излучения с $\lambda = 1$ мкм вглубь порошковой зоны с диаметром частиц 3 мкм при плотности $\rho = 0,28$ [206].

Видно, что излучение проникает в область геометрической тени. Зависимость интенсивности электромагнитных волн от глубины проникновения в порошковую область изображена на границе области на рис. 3.15, а также на рис. 3.16 в полулогарифмической шкале. Усредненная по ширине области интенсивность в относительных единицах вычислялась на основе функции U согласно выражения $I = Re(U)^2 + Im(U)^2$. В работе использовалось известное соотношение между интенсивностью электромагнитной волны и амплитудой вектора напряженности $I \sim E^2$. Рис. 3.16 демонстрирует экспоненциальный характер затухания интенсивности излучения в порошковом слое из композитного материала с постоянной затухания γ .

Численные расчеты с модельными композитными порошковыми средами позволили установить, что зависимость коэффициента затухания от диаметра диэлектрических частиц имеет гиперболический вид и соответствует выражению $\gamma_{\rho,R,\lambda}(d) = \frac{0.5}{d}$ (см. рис. 3.17а). Этот результат под-

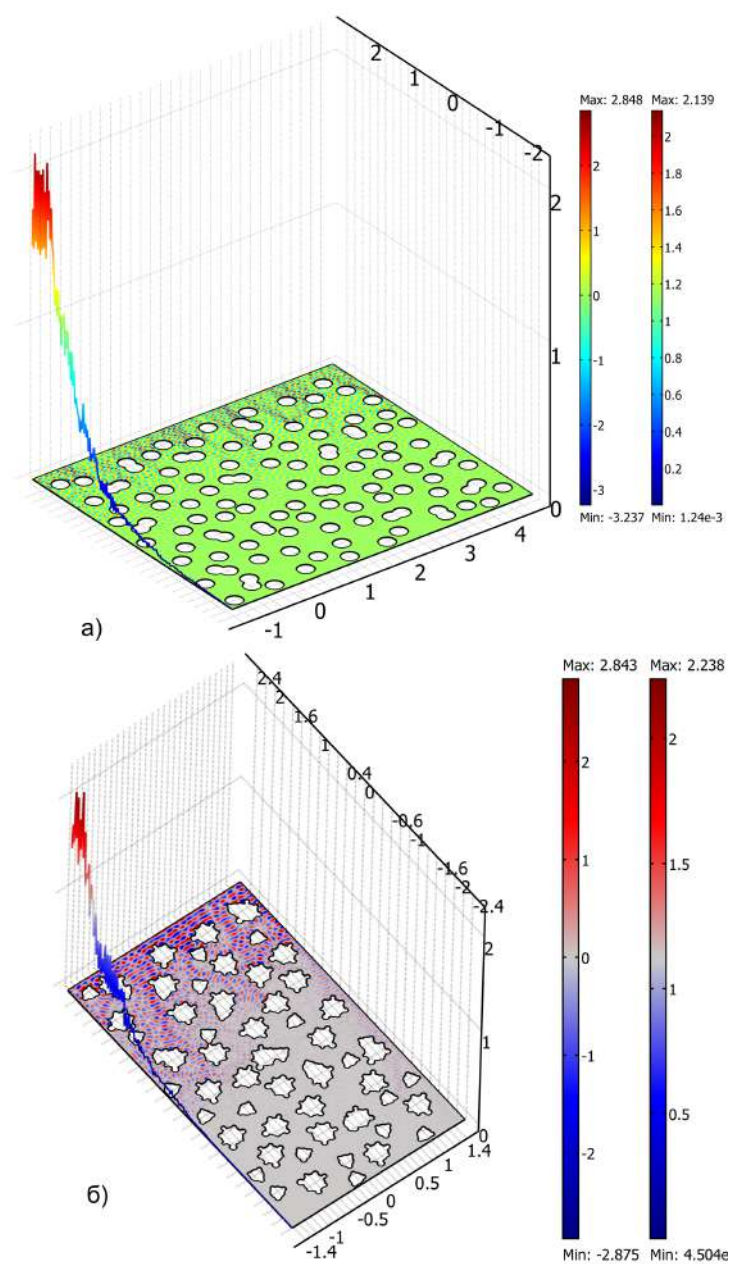


Рис. 3.15. Результаты 2D моделирования распространения лазерного излучения в порошковой среде. На плоскости приведено распределение амплитуды волны (левая шкала), по вертикали приведено усредненное по ширине расчетной области значение интенсивности электромагнитной волны (правая шкала): а) монодисперсного порошка, б) композитного порошка [203].

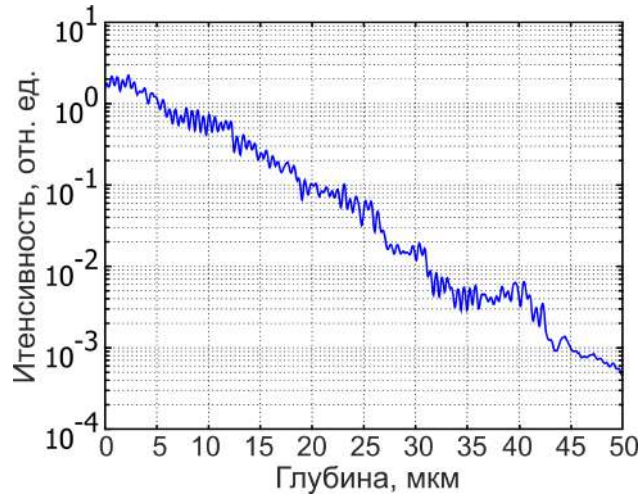


Рис. 3.16. Зависимость интенсивности электромагнитной волны от глубины проникновения в порошок из композитного материала. Интенсивность усреднялась по ширине расчетной области [203].

тверждает справедливость приближений геометрической оптики. Согласно этому приближению для плотности порошковой среды 28% коэффициент γ определяется как $0,58/d$. Используя граничное условие (3.33) со сдвигом фазы $\pi/2$ для расчетной среды с металлическими частицами, получили зависимость коэффициента затухания от диаметра частиц в виде функции $\gamma_{\rho,R,\lambda}(d) = \frac{1.4}{d^{3/2}}$ (рис. 3.17б), т.е. в среде с металлическими частицами коэффициент затухания излучения больше чем в среде с диэлектриками.

Важным результатом численного моделирования является получение зависимости коэффициента затухания γ от плотности ρ модельной порошковой среды при различных d . Как видно на рис. 3.18, коэффициент затухания растет с повышением плотности насыпки и уменьшается при увеличении диаметра d частиц.

Точками на графиках показаны результаты численного моделирования. Плавные линии на рис. 3.18а. соответствуют аппроксимации функцией $\gamma_{R,\lambda}(d, \rho) = \frac{3\rho}{2d(1-\rho)}$ для порошковых сред с диэлектрическими частицами. Для сред с металлическими частицами (рис. 3.18б) функция имеет вид:

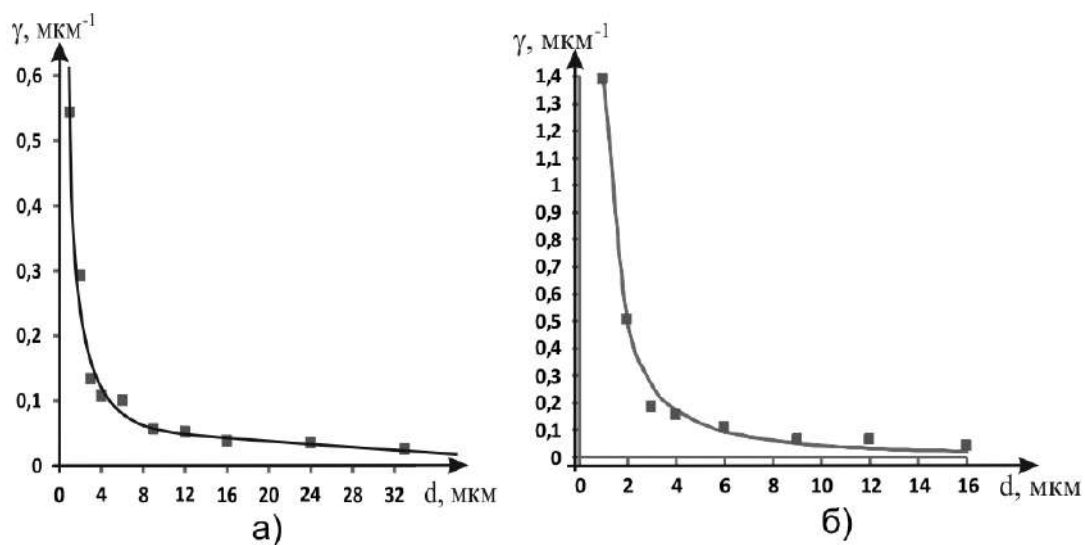


Рис. 3.17. Зависимость коэффициента затухания лазерного излучения от диаметра частиц порошковой среды: а) непрозрачные диэлектрики; б) металлические частицы [203].

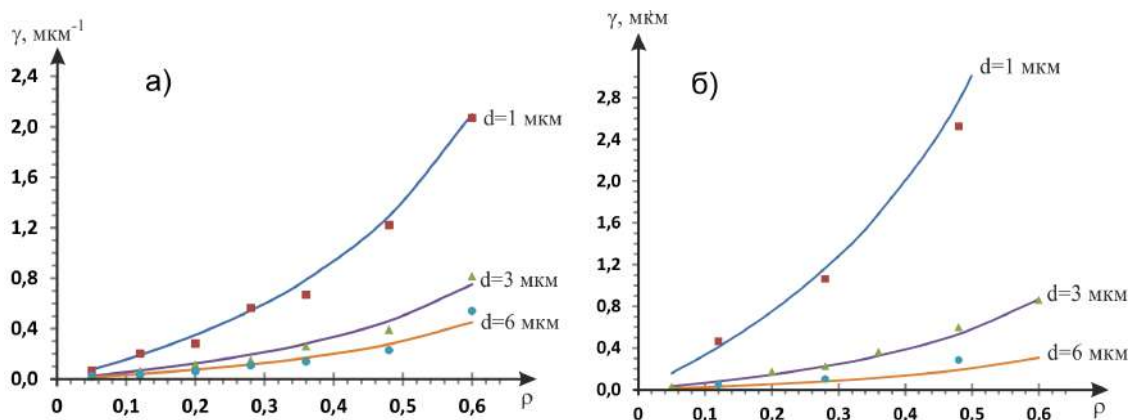


Рис. 3.18. Зависимость коэффициента затухания лазерного излучения от плотности моделируемой порошковой среды для различных диаметров d сферических частиц: а) непрозрачные диэлектрики, б) металлы [203].

$$\gamma_{R,\lambda}(d, \rho) = \frac{3}{d^{3/2}} \frac{\rho}{1 - \rho}. \quad (3.37)$$

Результаты были получены при постоянном значении длины волны лазерного излучения $\lambda=1$ мкм и коэффициента отражения $R=0,7$.

Одним из важных параметров, определяющим эффективность поглощения лазерного излучения гетерогенной средой, является коэффициент R отражения излучения поверхностью каждой из частиц. С использованием приближения о независимости коэффициента отражения от угла падения получены результаты зависимости коэффициента γ затухания от R при различных значениях параметров ρ и d . На рис. 3.19 приведены результаты, характеризующие данную зависимость.

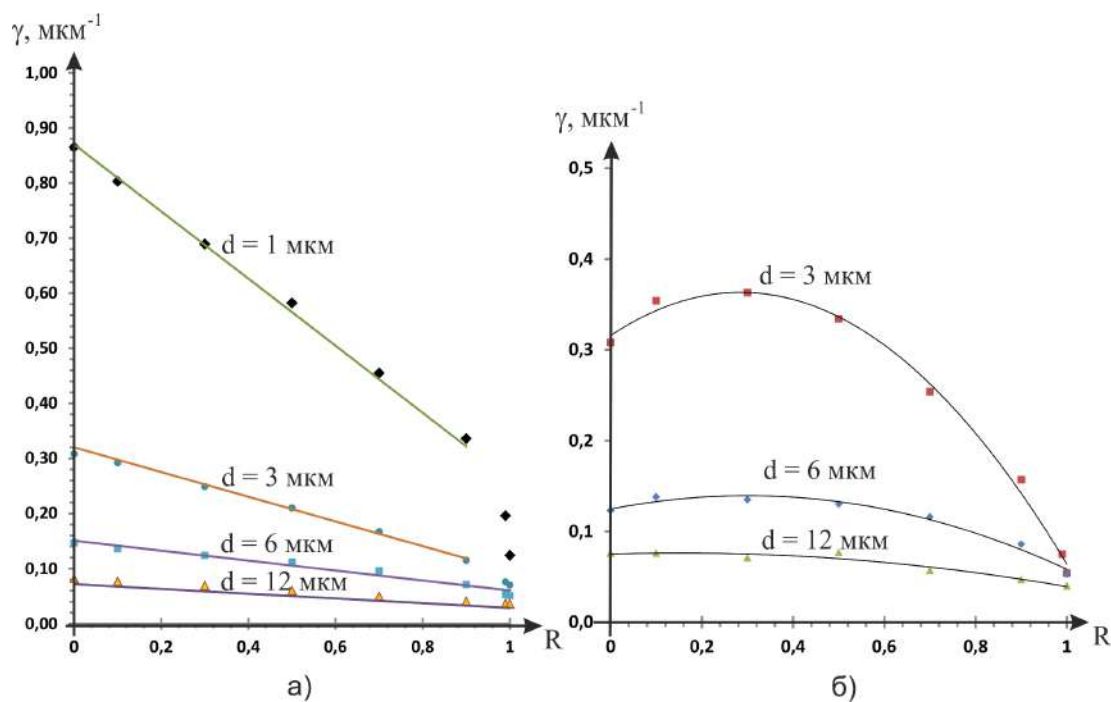


Рис. 3.19. Зависимость коэффициента затухания излучения для частиц порошковой среды с различным диаметром d при постоянной длине волны от коэффициента отражения R : а) для непрозрачных диэлектриков; б) для металлов [203].

Точками на графиках показаны результаты расчетов, плавные линии соответствуют аппроксимирующим функциям. Как видно из рис. 3.19а, в случае непрозрачных диэлектрических частиц с увеличением коэффициента отражения вначале наблюдается линейное уменьшение коэффициента затухания, но при некотором пороговом значении R происходит переход к нелинейной кривой. В диапазоне R от 0 до 0,8 результаты вычислений могут быть аппроксимированы функцией $\gamma_{d,\rho,\lambda}(R) = \frac{0,9}{d}(1 - 0,7R)$. Следует отметить, что коэффициент затухания не обращается в ноль при значении коэффициента отражения $R = 1$. Таким образом, экспоненциальное затухание энергии лазерного излучения связано не только с её поглощением поверхностью частиц, но и с потоком диффузно отраженного излучения порошковой средой в целом. Полученный вид зависимости позволил установить, что вид этой функции определяется только параметром R . Это означает, что искомую функцию $\gamma_\lambda(d, \rho, R)$ можно представить в виде произведения независимых функций: $\gamma_\lambda(d, \rho, R) = \gamma_{\rho,R,\lambda}(d)\gamma_{d,R,\lambda}(\rho)\gamma_{d,\rho,\lambda}(R)$. Итоговая зависимость коэффициента затухания от параметров порошковой среды с непрозрачными диэлектрическими частицами при постоянной длине волны $\lambda = 1$ мкм имеет вид:

$$\gamma_\lambda(d, \rho, R) = 2,6 \frac{(1 - 0,7R)}{d} \frac{\rho}{1 - \rho} \quad (3.38)$$

Для металлических частиц функция $\gamma_{d,\rho,\lambda}(R)$ является нелинейной во всем интервале значений коэффициента отражения, что показано на рис. 3.19б. Результаты вычислений аппроксимируются следующей функцией:

$$\gamma_{d,\rho,\lambda}(R) = \begin{cases} 0.32 (1 + R - 2R^2), & \text{при } d = 3 \text{ мкм} \\ 0.12 (1 + 0.8R - 1.3R^2), & \text{при } d = 6 \text{ мкм} \\ 0.08 (1 + 0.2R - 0.7R^2), & \text{при } d = 12 \text{ мкм} \end{cases} \quad (3.39)$$

Как видно из выражения (3.39), вид функции сильно изменяется при различных значениях диаметра частиц в порошке, что позволяют сде-

лать вывод, что, в отличие от диэлектрических частиц, искомую функцию $\gamma_\lambda(d, \rho, R)$ нельзя представить в виде произведения независимых функций: $\gamma_\lambda(d, \rho, R) \neq \gamma_{\rho, R, \lambda}(d)\gamma_{d, R, \lambda}(\rho)\gamma_{d, \rho, \lambda}(R)$. Также видно, что для крупных частиц коэффициент затухания практически не зависит от R и график зависимости $\gamma_{d, \rho, \lambda}(R)$ может быть представлен горизонтальной прямой, что соответствует предельному переходу к геометрической оптике.

Одним из важнейших параметров, устанавливающим характеристики взаимодействия лазерного излучения с высокодисперсными порошковыми средами, является длина волны λ . На рис. 3.20 показана зависимость коэффициента затухания γ от длины волны λ излучения для сред с плотностью $\rho=0,28$ с различными диаметрами d частиц. Если для непрозрачных диэлектриков с увеличением длины волны наблюдается непрерывный экспоненциальный рост коэффициента затухания (рис. 3.20а), то для металлов вид функции сильно изменяется (рис. 3.20б) и для случая, когда диаметр частиц много больше длины волны, можно отметить, что γ практически не зависит от λ , что является предельным переходом к геометрической оптике.

На графике (см. рис. 3.20а) точками приведены результаты численного моделирования в средах с диэлектрическими частицами, а сплошные линии соответствуют аппроксимирующим функциям вида:

$$\gamma_{d, \rho, R}(\lambda) = \frac{0.34}{d} \exp\left(0.6 \frac{\lambda}{d}\right). \quad (3.40)$$

С граничными условиями для металлических частиц (рис. 3.20б) аппроксимирующие функции имеют выраженный максимум, положение которого определяется диаметром частиц как $\lambda_{max} = d$. Результирующая зависимость имеет вид:

$$\gamma_{d, \rho, R}(\lambda) = \frac{6.4}{\lambda\sqrt{d}} \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right). \quad (3.41)$$

В реальных порошках сферическая форма частиц встречается часто, однако, сами частицы имеют распределение по диаметру. Согласно тео-

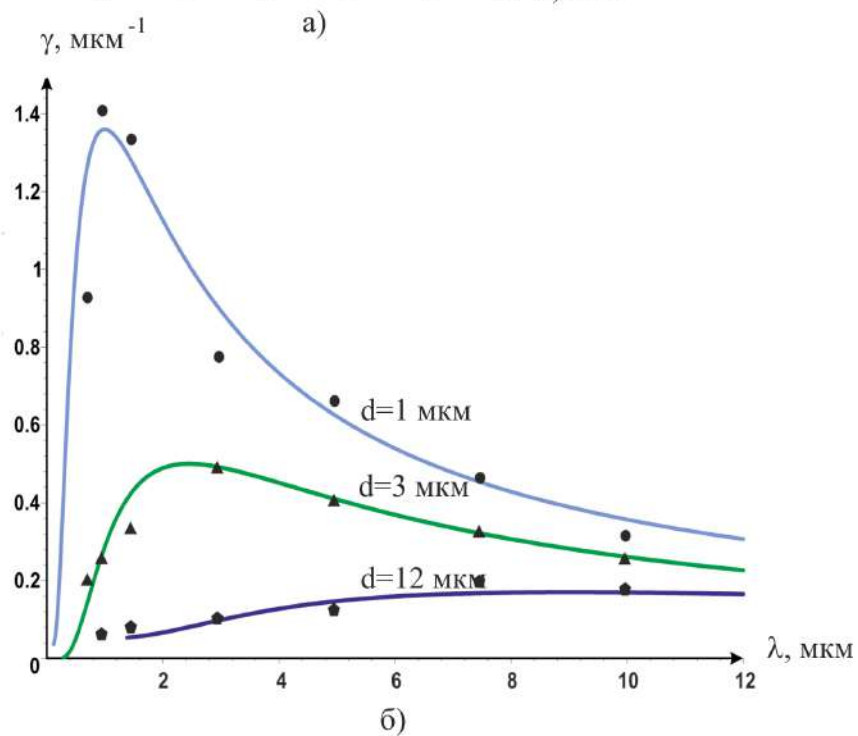
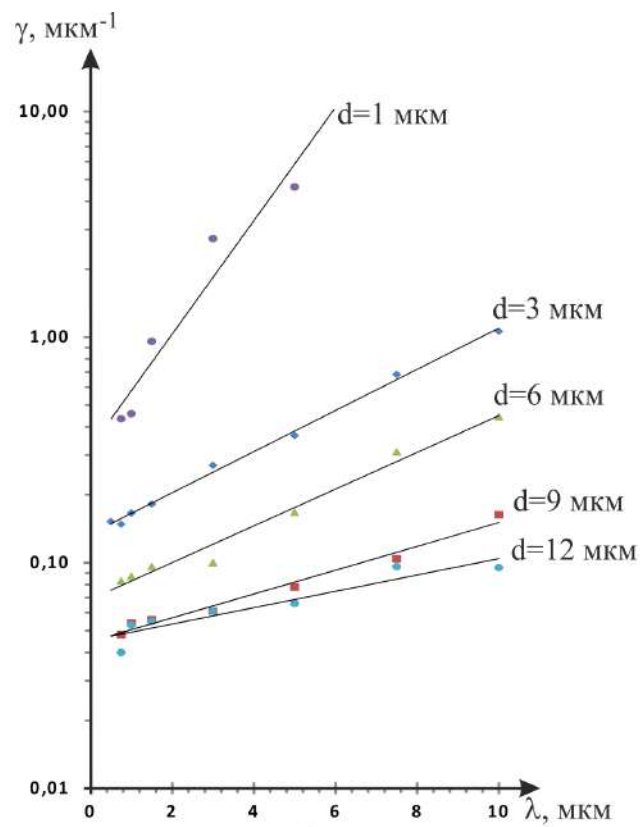


Рис. 3.20. Зависимость коэффициента затухания лазерного излучения для частиц порошковой среды с различным диаметром d от длины волны излучения: а) непрозрачные диэлектрики, б) металлы [203].

рии эквивалентной гомогенной поглощающей-рассеивающей среды [168] распространение излучения в среде с полидисперсными частицами соответствует уравнению:

$$P = P_L \exp(-\Omega h), \quad (3.42)$$

при этом эффективный показатель затухания энергии излучения в среде определяется выражением:

$$\Omega = \sum_{i=1}^n f_i \gamma_i, \quad (3.43)$$

где f_i – доля фазы с i -м набором параметров; γ_i – коэффициент затухания, рассчитанный для каждой фазы в отдельности по значениям d_i , ρ_i , R_i . Прямой численный расчет полидисперсных сред с количеством фаз $n = 3$ подтвердил данное положение. Затухание интенсивности лазерного излучения в полидисперсных диэлектрических средах различной плотности (см. рис. 3.21) соответствует уравнению (3.43), в котором значение γ_i для каждой из фаз задавалось выражением (3.38). На рис. 3.21 зависимость N соответствует моделируемой области содержащей одинаковое количество частиц с разными диаметрами d_i , а зависимость S – моделируемой области в случае, когда содержится разное число частиц с d_i , задаваемое так, чтобы частицы составляли одинаковый вклад в удельную поверхность порошка. Точки на графиках соответствуют результатам численного моделирования, сплошные линии – расчет по формуле (3.43).

Таким образом, при моделировании теплопереноса в ходе лазерной обработки порошковых сред можно рассматривать порошковую среду как квазисплошную с объемным источником энергии лазерного излучения. Вследствие того, что излучение проникает в порошковую среду через поры и пустоты, то в целом порошковый слой будет поглощать большую долю энергии падающего лазерного излучения, чем в случае сплошной поверхности. Поэтому актуальной задачей данной работы являлось численное

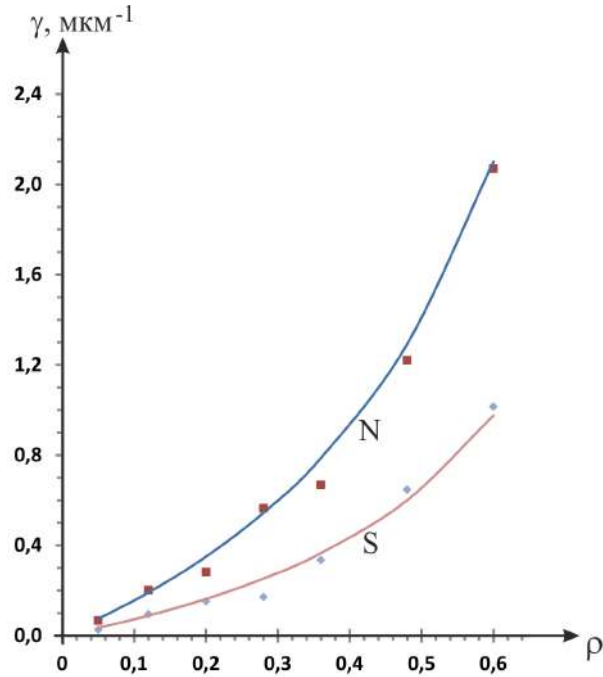


Рис. 3.21. Зависимость эффективного коэффициента Ω затухания лазерного излучения от плотности моделируемой полидисперсной порошковой среды с непрозрачными диэлектрическими частицами [203].

исследование зависимости поглощательной способности порошковой средой в целом от параметров порошковой среды. Результаты компьютерного моделирования подтверждают, что в отличие от сплошной среды, где поглощение средой A определяется выражением $A = 1 - R$ (прямая линия на рис. 3.22), эффективность поглощения порошковой средой тем выше, чем меньше отношение d/λ , что для примера показано вертикальной линией на рис. 3.22 вблизи значения $R=0,8$. Это позволяет сделать вывод, что более дисперсные среды поглощают свет эффективнее.

Рассмотренные выше результаты численного моделирования были получены при прямоугольном распределении интенсивности излучения по сечению лазерного луча. Если задавать распределение интенсивности в виде гауссовой функции, как показано на рис. 3.23, то зависимость интенсивности электромагнитных волн от глубины проникновения в порошковую область будет также соответствовать экспоненциальной зависимости,

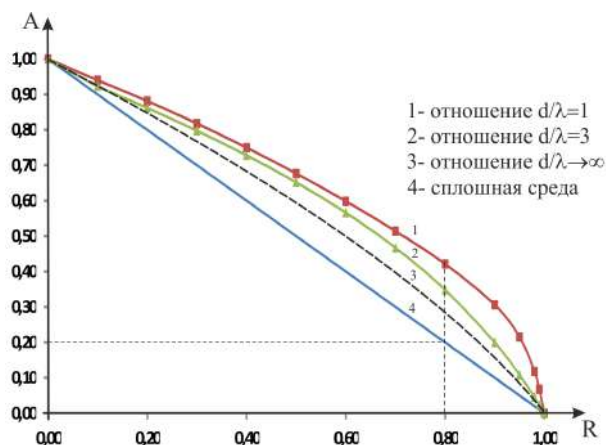


Рис. 3.22. Зависимость доли A поглощенной энергии порошковым слоем в целом от коэффициента отражения материала R частиц для различных соотношений d/λ [203].

и характер затухания интенсивности излучения в порошковой среде имеет экспоненциальный вид, как показано на рис. 3.24 В результате моделирования показано, что внутри расчетной области шириной ΔX , равной шагу вычислительной сетки, мощность проникающего лазерного излучения в глубину порошка будет определена выражением

$$P = P_L(x) \exp[-\gamma h], \quad (3.44)$$

где $P_L(x)$ – задается гауссовой функцией $P_L(x) = P_{\max} \exp\left[-\frac{4x^2}{d}\right]$, здесь d – диаметр луча лазера. Таким образом, можно утверждать, что основным фактором, влияющим на распределение энергии лазерного излучения в порошковой области, является затухание с коэффициентом γ , тогда как влияние лучистой энергии, переизлучаемой с других областей пространства порошковой среды невелико и ей можно пренебречь. Фактически данный результат численного моделирования подтверждает полученный экспериментально результат о том, что наибольшая часть рассеянной мощности заключена внутри области, ограниченной малыми углами.

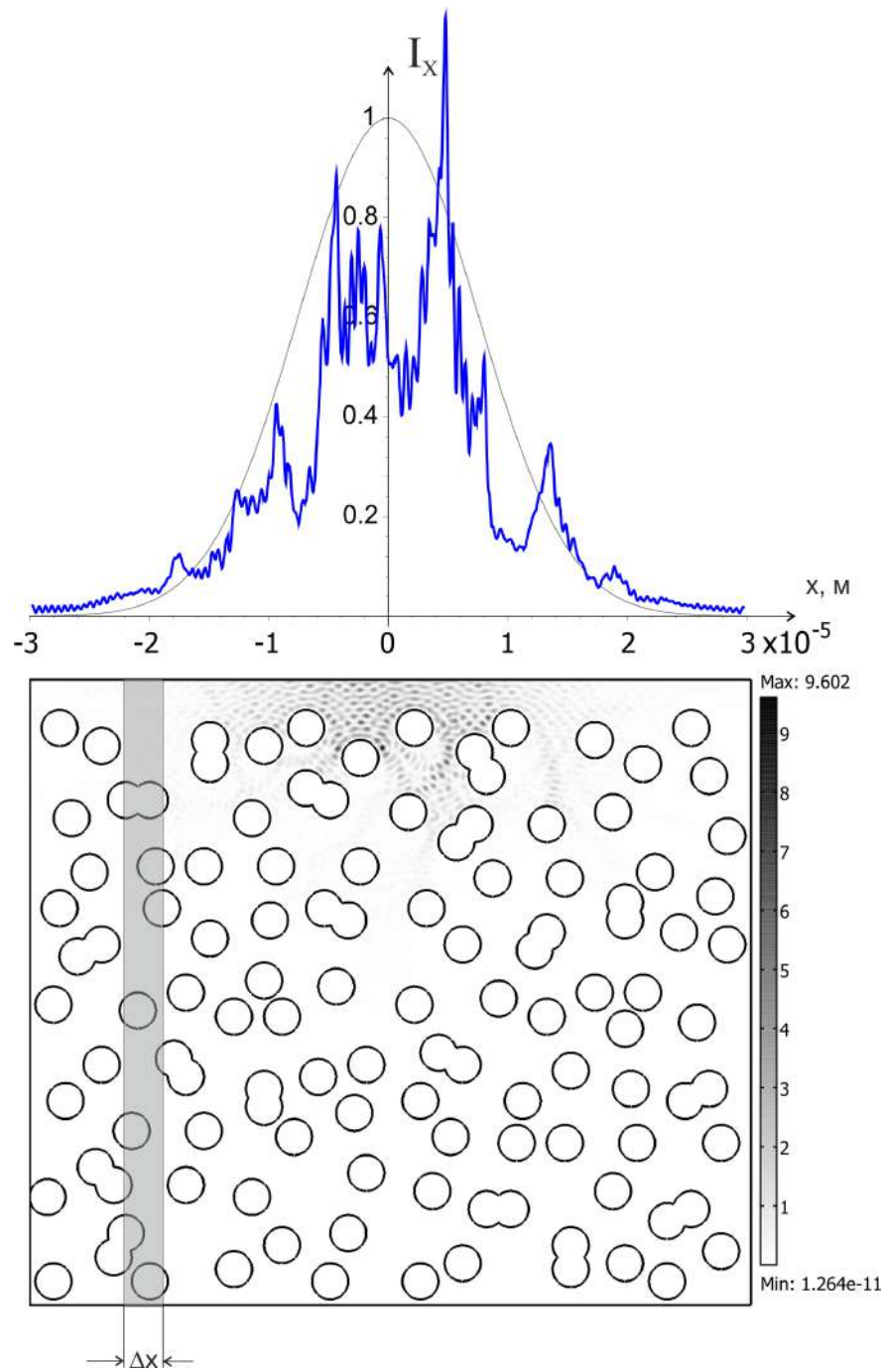


Рис. 3.23. Результаты моделирования распространения лазерного излучения в монодисперсной порошковой среде. На плоскости приведено распределение амплитуды волны. На графиках: 1) распределение интенсивности лазерного излучения на верхней границе порошкового слоя; 2) распределение плотности энергии внутри расчетной области по координате X [203].

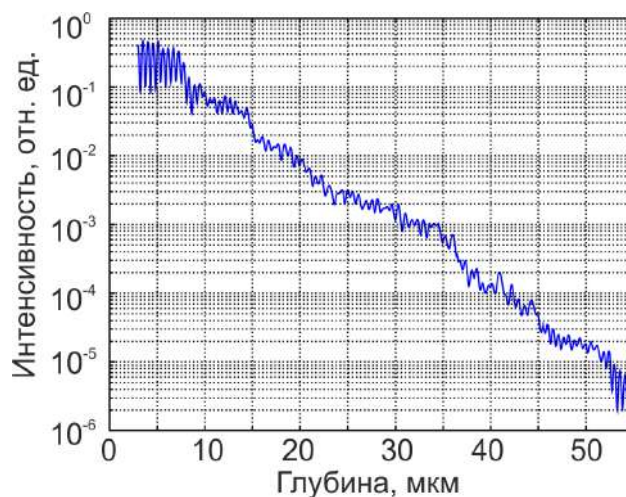


Рис. 3.24. Зависимость интенсивности электромагнитной волны от глубины проникновения в порошок [203].

3.3.4. Анализ теплового поля

Обоснование выбора объемного источника (совместно с Костенковым С.Н. [203])

Согласно проведенным исследованиям показано, что мощность проникающего лазерного излучения определяется уравнением:

$$P = P_L(x) \exp(-\gamma y). \quad (3.45)$$

Выделим малый слой порошковой среды толщиной dy на глубине y , как показано на рис. 3.25, определим приращение мощности проникающего лазерного излучения на верхней и нижней границах этого слоя уравнением

$$dP = P_L(x)(-\gamma) \exp[-\gamma y] dy. \quad (3.46)$$

Учитывая, что моделирование ведется методом конечных элементов с малым шагом по сетке можно в уравнении (3.46) перейти от бесконечно малого приращения к конечному приращению [203]

$$\Delta P = P_L(x)(-\gamma) \exp[-\gamma y] \Delta y. \quad (3.47)$$

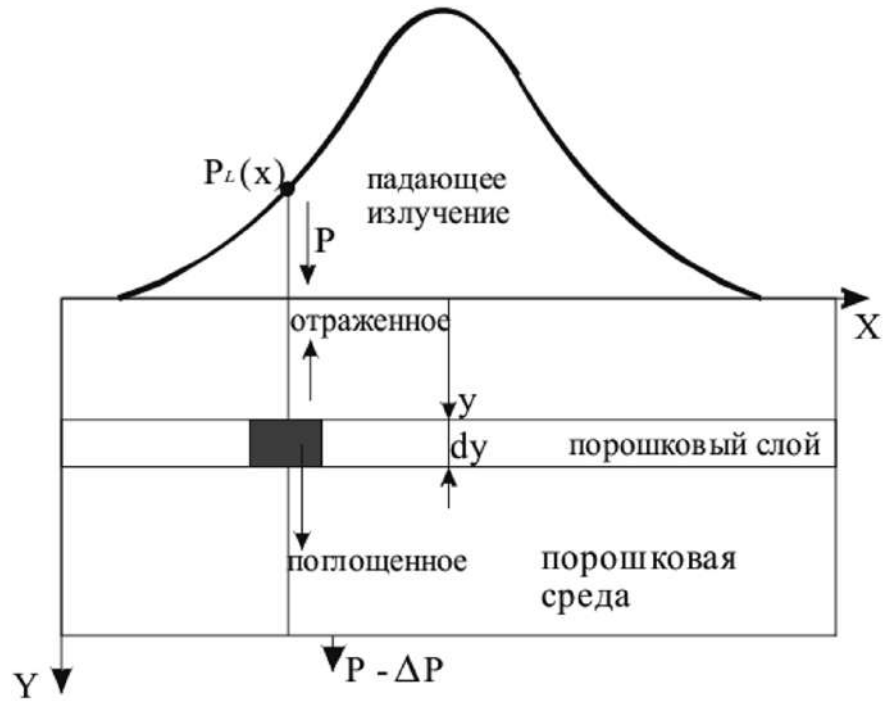


Рис. 3.25. К обоснованию объемного источника [203].

Приращение мощности лазерного излучения в объеме малого слоя на глубине порошковой среды связано с двумя физическими процессами: это диффузное отражение излучения в обратном направлении и поглощение лазерного излучения непосредственно частицами порошкового слоя. Тогда полное изменение мощности можно представить как сумму $\Delta P = \Delta P_{отр} + \Delta P_{ног}$. Так как полная плотность потока энергии падающего лазерного излучения связана с отраженной и поглощенной частью через коэффициент отражения R частицами порошковой среды, то для отраженной и поглощенной мощности можно записать равенство $\Delta P_{отр} = R/(1 - R)\Delta P_{ног}$. Проведя математические преобразования, получаем для поглощенной мощности лазерного излучения слоем порошковой среды равенство

$$\Delta P_{ног} = P_L(x)(\gamma)(1 - R) \exp[-\gamma y] \Delta y. \quad (3.48)$$

Таким образом, интенсивность F объемного источника от лазерного излучения может быть принята в виде $F = \Delta P_{ног}$. Коэффициент γ в (3.48)

зависит как от температуры, так и фазового состава локального объема, определяя в модели изменение глубины проникновения лазерного излучения при оплавлении частиц. В работе значение коэффициента γ определяется на основании серии экспериментов. Аналитическое выражение для коэффициента затухания получено численным моделированием.

Изменение параметров объемного источника энергии в процессе взаимодействия лазерного излучения с порошковыми средами

В основе процессов селективного лазерного спекания/плавления лежит тепловое действие лазерного излучения на слой порошка, при этом происходит рост температуры и термически активированное спекание области порошкового слоя, облучаемой лазером. Основным результатом процесса спекания является образование плотного слоя материала, соединенного с предыдущими слоями. Как было показано численным моделированием, на коэффициент затухания лазерного излучения, а следовательно на характер объемного источника энергии, влияют коэффициент отражения от поверхности материала, плотность слоя и характерный размер элементов слоя (частиц порошка). В результате одновременно происходит взаимосвязанное изменение как параметров спекаемого слоя, так и характеристики объемного источника тепловой энергии от лазерного излучения.

На рис. 3.26 представлена характерная зависимость температуры порошковой среды от времени при непрерывном действии лазерного излучения в СЛС процессах [207]. Характерная зависимость состоит из следующих областей: *I* – нагрев твердой фазы; *II* – начало плавления, образование расплава, охлаждение при прекращении действия лазера, затвердевание; *III* – остывание твердой фазы [203].

В процессе нагрева и охлаждения твердой фазы (стадии *I* и *III*) не происходит существенного изменения характеристик порошковой сре-

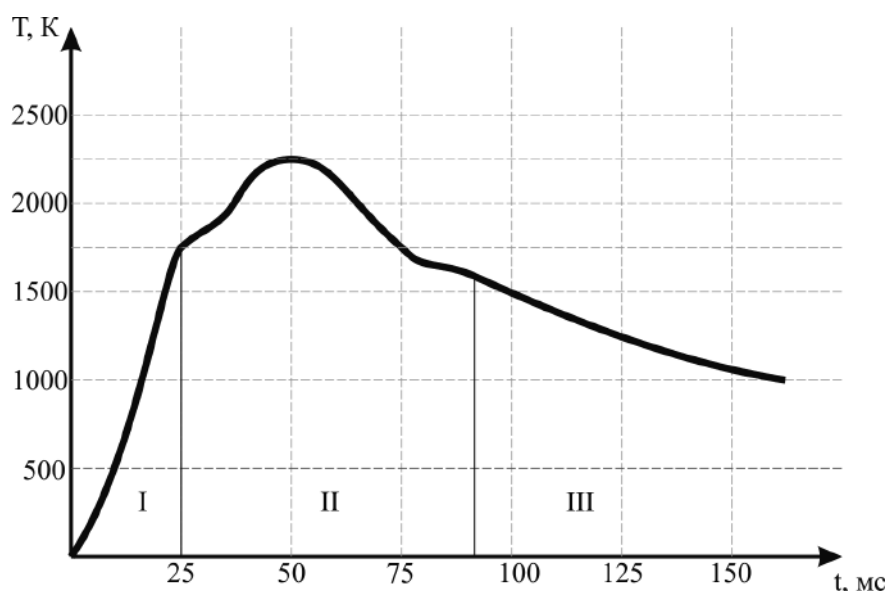


Рис. 3.26. Зависимость температуры порошка от времени действия лазера [203].

ды: плотности ρ и диаметра частиц d . Поэтому единственным параметром, изменяющим коэффициент поглощения лазерного излучения порошковым слоем, является рост температуры. Это изменение вызвано температурной зависимостью коэффициента отражения лазерного излучения сплошной поверхностью частиц порошка. Зависимость коэффициента отражения от температуры поверхности железа для лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм представлена на рис. 3.27 [208]. Видно, что с повышением температуры коэффициент отражения монотонно убывает по выражению

$$R(T) = 2 \cdot 10^{-7}T^2 - 7 \cdot 10^{-4}T + 0,65, \quad (3.49)$$

здесь T – температура в градусах Цельсия.

Согласно результатам численного моделирования коэффициент затухания γ возрастает с уменьшением коэффициента отражения в диапазоне R от 1 до 0,2. При помощи выражений (3.41) и (3.49) получим зависимость коэффициента затухания от времени $\gamma(t)$ для этапа I на рис. 3.26, считая, что на этом этапе рост температуры происходит линейно. График полу-

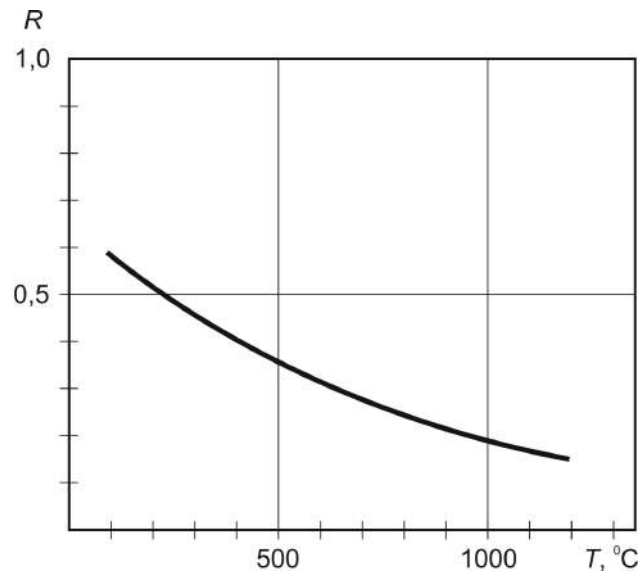


Рис. 3.27. Зависимость коэффициента отражения от температуры [208].

ченной зависимости для порошковой среды, состоящей из частиц железа со средним размером 3 мкм, представлен на рис. 3.28 (этап *I*) [203].

В области *II* на рис. 3.26 рост температуры приводит к плавлению частиц порошка, происходит каплеобразование и увеличение плотности спекаемой среды вследствие соединения капель. По аналогии с твердофазным спеканием можно предположить, что плотность спекаемой среды увеличивается линейно по времени существования жидкой фазы. Тогда, на этапе *II* изменение коэффициента затухания γ в наибольшей степени определяется ростом плотности среды и может быть описано выражением (3.40). График полученной зависимости $\gamma(t)$ для этапа *II* представлен на рис. 3.28 (область *II*). В этой области видно гиперболическое увеличение коэффициента затухания в связи с ростом плотности.

Увеличение коэффициента затухания интенсивности лазерного γ приводит к уменьшению характерной глубины проникновения лазерного излучения в порошковый слой. Характерный масштаб проникновения излучения может быть оценен параметром $\alpha = 1/\gamma$. Если величина параметра α меньше, чем шаг сетки при численном моделировании теплопереноса,

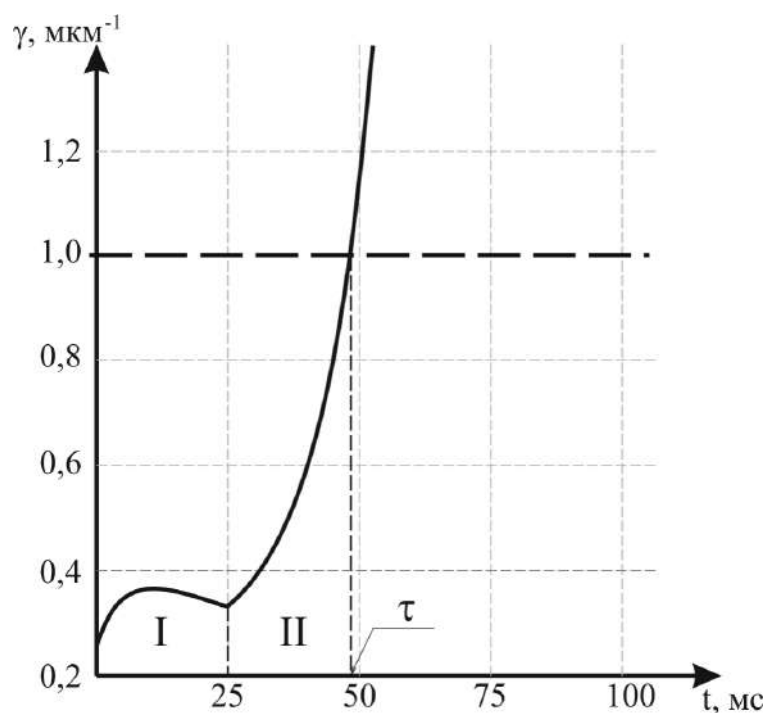


Рис. 3.28. Зависимость коэффициента затухания лазерного излучения от времени для СЛП процесса, приведенного на рис. 3.26 [203].

то можно пренебречь объемным источником тепловой энергии, а считать его поверхностным, учитывая поток энергии только на верхней границе расчетной области при лазерной обработке. Фактически для процессов лазерного спекания/плавления порошков существует некоторый масштаб времени τ , после которого источник энергии можно считать поверхностным. В большинстве случаев при численном моделировании теплопереноса при лазерной обработке используется шаг сетки свыше 1 мкм, а соответствующий этому значению коэффициент γ показан горизонтальной штриховой линией на рис. 3.28. Для этого значения коэффициента τ составляет около 50 мс (в случае действия непрерывного лазера). В течение этого времени с момента начала действия лазерного излучения на порошковый слой необходимо учитывать объемный характер теплового источника энергии от лазерного излучения при моделировании теплопереноса.

3.4. Выводы к главе

Для успешного решения поставленных в работе задач исключительно важным является обоснование физико-технических основ метода ВЛС/ВЛП, базовым принципом которого является достижение высоких скоростей затвердевания локальных микрообъемов. Количественным критерием процесса является скорость затвердевания, при приближении которой к скорости абсолютной устойчивости или к скорости диффузионной релаксации происходит проявление эффектов сильно неравновесного затвердевания.

Исследование пространственного распределения энергии лазерного излучения в дисперсной порошковой среде в процессе спекания позволило установить, что в случае, когда длина волны лазерного излучения сопоставима со средним размером полидисперсных частиц необходимо учитывать волновую природу распространяющегося излучения.

Благодаря пониманию механизмов проникновения лазерного излучения в порошковый слой в работе развита модель теплопереноса, учитывающая объемный источник энергии от лазерного излучения. Данная модель позволяет устанавливать теплофизические характеристики процесса, которые необходимы для оценки формирующейся структуры, а также необходимы в качестве исходных данных локально-неравновесной модели структурно-фазовых превращений.

На основе проведенных исследований сделаны следующие основные выводы:

1. Измерение интенсивности рассеянного лазерного излучения по толщине порошкового слоя и углу рассеяния позволило достоверно установить, что прохождение лазерного излучения через высокодисперсный порошковый слой, в котором длина волны излучения сопостави-

ма с диаметром частиц порошка, может быть описано экспоненциальной зависимостью $P = P_L \exp(-\gamma h)$, где γ – коэффициент затухания лазерного излучения, h – толщина порошкового слоя. Наибольшая часть рассеянного потока энергии лазерного заключена внутри области, ограниченной малыми углами до 8° . Вследствие этого, лазерное излучение поглощается не скин-слоем, как в случае обработки сплошных металлических поверхностей, а объемом порошка. Показано, что выражение объемного теплового источника энергии, учитывающего тепловыделение в порошковой области толщиной Δy , расположенной на глубине y от обрабатываемой поверхности, должно учитывать коэффициент затухания γ как $F = (1 - R)(\gamma)\Delta y P_L(x) \exp[-\gamma y]$, где R – коэффициент отражения от поверхности частиц порошка, $P_L(x)$ – распределение мощности лазера по x координате.

2. Компьютерное моделирование распространения лазерного излучения в высокодисперсных порошковых средах показало, что в случае, когда длина волны лазерного излучения сопоставима со средним размером полидисперсных частиц, при описании распространения лазерного излучения в среде необходимо учитывать волновую природу распространяющегося излучения, а приближения геометрической оптики являются неприменимыми вследствие значительных отклонений от экспериментальных результатов. Коэффициент затухания γ лазерного излучения в порошковых средах в целом является функцией длины волны, коэффициента отражения, диаметра частиц и плотности насыпки порошка.
3. На основе компьютерного моделирования тепловых полей в ходе лазерной обработки дисперсных порошков на основе железа с применением короткоимпульсного лазера (длительность импульса 100 нс, средняя мощность 50 Вт, частота импульсов 20-100 кГц) устанавли-

вается высокая скорость нагрева и охлаждения (10^7 К/с), высокий градиент температуры (10^8 К/м), в результате чего скорость движения фронта затвердевания может достигать 20 м/с. Таким образом данный излучатель может быть использован для осуществления метода высокоскоростного лазерного спекания/плавления.

4. На основе компьютерного моделирования структурно-фазовых превращений в различных системах и материалах при указанных выше условиях теплопереноса в ходе лазерной обработки протекают процессы, характеризующиеся проявлением эффектов полного захвата примеси, с формированием однородного по химическому составу слоя и других неравновесных эффектов.

4. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ АДДИТИВНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

4.1. Системы Fe-Cu, Fe-Cu-C

4.1.1. Обоснование выбора систем на основе Fe-Cu и подготовки порошка для ВЛП

На рис. 4.1 представлена равновесная фазовая диаграмма системы Fe-Cu, полученная на основе наиболее достоверных экспериментальных результатов [251] и результатов термодинамического моделирования [252]. Добавление меди в качестве легирующего элемента расширяет γ -область железа [253]. Растворимость меди в γ -фазе до 11,3% при 1420 °С, 9% при 1094 °С, что значительно выше растворимости меди в α -фазе железа, максимальное значение которой составляет 1,4% при 850 °С. При охлаждении растворимость меди быстро снижается и при комнатной температуре составляет меньше 0,2%. То есть данная система является системой с ограниченной растворимостью.

Основное применение сплава железо-медь связано с возможностью термической обработки на дисперсионное твердение [253]. Существует две различные возможности такой термообработки:

1. Быстрое охлаждение из α -области, т.е. от температуры 850 °С, при содержании Cu в сплаве до 1.5% и отпуск, при котором происходит дисперсионное упрочнение. В результате отпуска предел прочности и предел текучести значительно увеличиваются, причем особенно

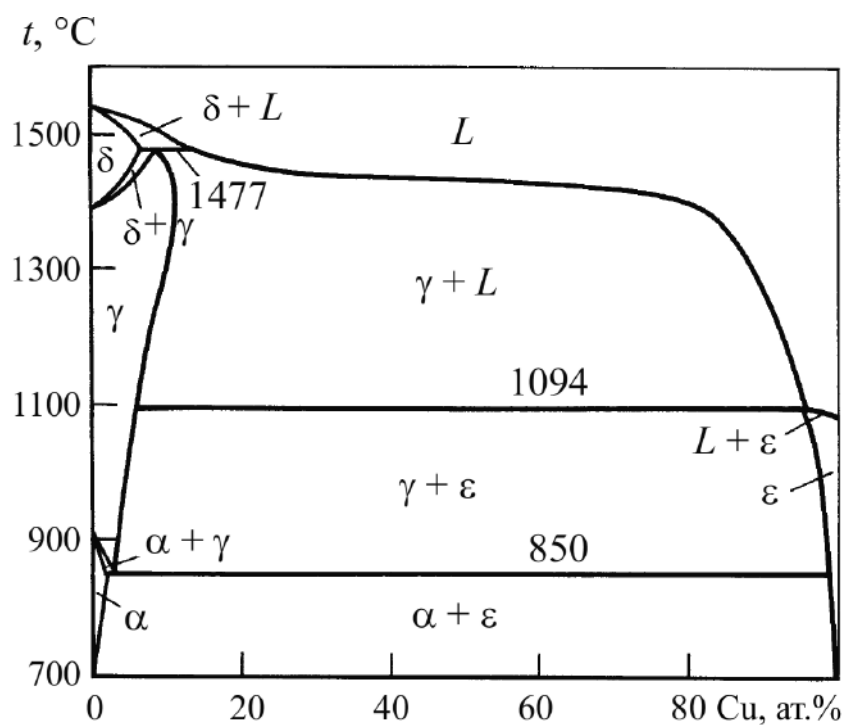


Рис. 4.1. Диаграмма состояния двойной системы железо-медь [252].

существенно увеличение предела текучести. Также характерным является снижение ударной вязкости.

2. Быстрое охлаждение из γ -области для сплавов с более высоким содержанием меди. Начальной стадией при охлаждении является формирование пересыщенного α -твердого раствора из γ -раствора, из которого в процессе отпуска выделяется избыточно растворенная медь. В связи с различной растворимостью меди в γ - и α - твердых растворах твердость меняется скачкообразно.

Мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение при быстром охлаждении от температуры 1000 °С приводит к формированию структуры пластинчатого мартенсита. В процессе отпуска при температуре 500 °С медь выделяется в виде включений как показано на рис. 4.2 [254].

Несмотря на благоприятное действие дисперсионного твердения медь в сталях применяется ограниченно вследствие склонности медистых сталей

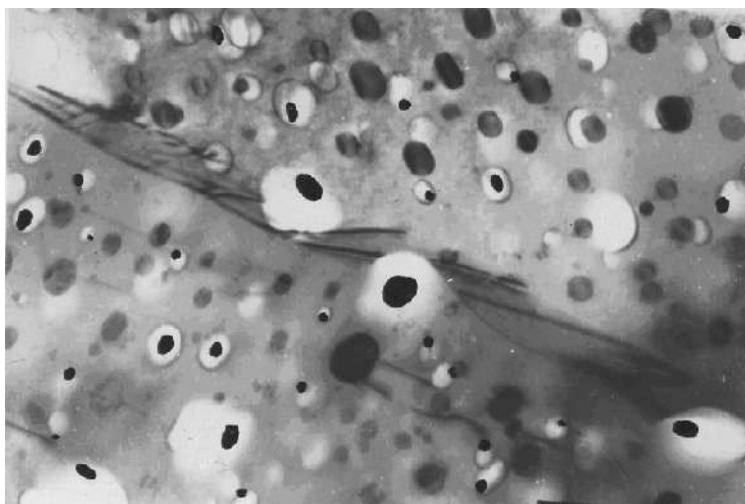


Рис. 4.2. Микроструктура сплава Fe-5,5% Cu после эвтектоидной реакции (увеличение $\times 10000$) [254].

к образованию поверхностных трещин при горячей обработке давлением [253].

Изготовление деталей из сплавов Fe-Cu методом порошковой металлургии хорошо изучено [255], но при этом получению компактов из порошков Fe-Cu с использованием лазерного излучения посвящено немного статей. В работе [256] авторы исследовали структуру и плотность полученных компактов с содержанием меди от 0 до 20%. Исследовалось влияние содержания меди, параметров СЛП процесса на структуру, плотность и твердость компактов. Показано, что с увеличением содержания меди в сплаве увеличивается плотность полученных компактов. Этот эффект вызван заполнением пор расплавленной медью. Во всех случаях зафиксировано формирование выделений меди на границах зерен железа и в порах. В случае содержания меди выше значения предельной растворимости меди в γ -железе результирующая структура представляла собой отдельные области α -железа, соединенные между собой прослойками меди (см. рис. 4.3).

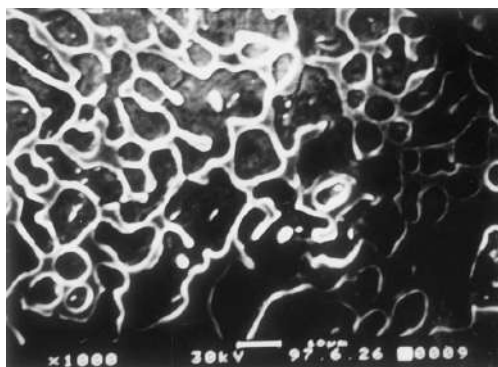


Рис. 4.3. Микроструктура сплава Fe-20%Cu [256].

К аналогичному результату приводит и получение компактов из сплавов с высоким содержанием меди методом СЛС, при котором достигаются температуры ниже температуры плавления железа [257]. Аналогично процессам с полным плавлением всех компонент результирующую структуру можно рассматривать как металломатричный композит, в котором в качестве металлической матрицы выступает медь, а железо выделяется в виде крупных, несвязанных между собой включений.

Получение компактов спиннингованием расплава Fe-Cu с получением тонких лент также приводит к расслоению в системе с образованием ОЦК-фазы железа и ГЦК-фазы меди. В работе [258] было показано, что быстрое затвердевание при спиннинговании лент в системе Fe-80 ат.%Cu не снижает количество выделившейся α -фазы. На рис. 4.4 приведены дифрактограммы двух образцов из сплава Fe-80 ат.%Cu, первый из которых получен электродуговым переплавом (МА), а второй спиннингованием лент (АQ). Количественный рентгеноструктурный анализ дает одинаковое количество ОЦК фазы в обоих образцах.

В практических случаях сплавы на основе железа содержат углерод с целью повышения предела прочности, твердости и износостойкости, а также для улучшения условий механической и термической обработки сталей. Термодинамический анализ влияния углерода на фазовое равновесие си-

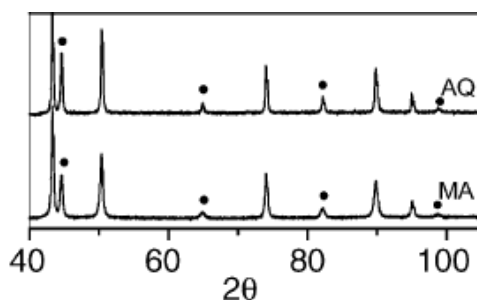


Рис. 4.4. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов, полученных методом спиннингования и литья из сплава Fe-80%Cu [258].

стемы Fe-Cu проведен в работе [259]. Из экспериментальных результатов следует, что даже низкое содержание углерода (0,02 – 0,03 мас.%) в сплавах Fe-Cu вызывает хорошо наблюдаемое расслоение расплава. Это означает, что жидкие растворы Fe-C и Fe-Cu несмешиваемые. Также известно, что определенное количество меди может быть растворено в расплаве Fe-C, тогда как содержание углерода в расплаве Fe-Cu ограничено [259]. На рис. 4.5 представлено несколько различных сечений на тройной фазовой диаграмме Fe-Cu-C.

На рис. 4.5а,б представлены два изотермических сечения диаграммы Fe-Cu-C при температурах 1450 и 1400 °С, на которых выделены границы доменов γ -фазы в равновесии с расплавом L_2 (где γ – аустенит, L_1 – жидкий раствор Cu в Fe-C, L_2 – расплав Fe-Cu). Из рис. 4.5в видно, что добавление углерода приводит к увеличению максимальной растворимости меди в аустените примерно на 1,4% при температуре 1450 °С и уменьшению на 1,6% при температуре 1400 °С [259]. В целом, вследствие возможности растворения меди в расплаве Fe-C до 10 ат.%, поведение системы Fe-Cu-C с таким содержанием меди схоже с системой, не содержащей углерод. С другой стороны, при увеличении содержания меди свыше 10% происходит расслоение расплава на две жидких фазы, что влияет на равновесную фазовую диаграмму (см. рис. 4.5г).

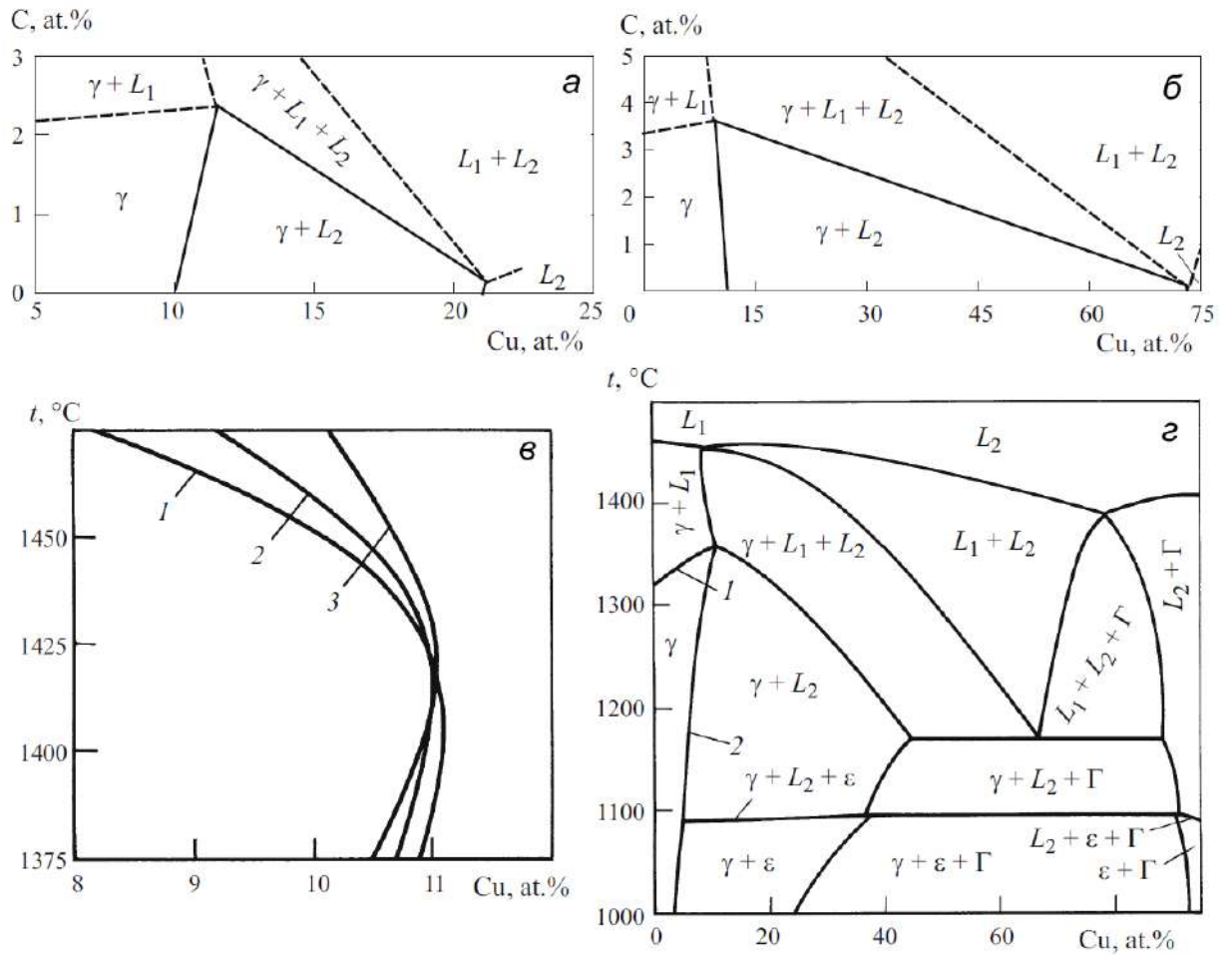


Рис. 4.5. Тройная система Fe-Cu-C [259]: а, б — фрагменты изотермических сечений при 1450 и 1400 °С соответственно; в — влияние температуры и содержания углерода на растворимость меди в γ -фазе (1 — 0, 2 — 0,25, 3 — 0,8 ат. %С); г — сечение фазовой диаграммы при 5 ат. %С [259].

В связи с вышеописанным представляло особый интерес изучение микроструктуры и свойств компактов из сплавов Fe-Cu, Fe-Cu-C, полученных методом ВЛП, и принципиальное сравнение результатов с традиционными СЛС/СЛП методами, описанными в работах [256, 257]. Основное внимание при исследовании структурно-фазового состава уделялось системе Fe-Cu с содержанием меди 1, 4, 10, 50 мас.%, тогда как изучение влияния параметров ВЛП процесса на механические и триботехнические свойства проводилось в системах Fe-Cu-C с содержанием 1, 4, 10 мас.% Cu и 0,5 мас.%C.

Состав порошковых смесей для формирования образцов готовили на основе карбонильного железа марки Р-20 с добавлением порошков меди и кристаллического графита. Технология изготовления карбонильного железа обеспечивает получение химически чистого железа за исключением двух элементов: растворенного азота, кислорода (абсорбированного). С целью дегазации порошок карбонильного железа подвергался отжигу в восстанавливающей атмосфере водорода при температуре 350°C в течении одного часа с последующим охлаждением в печи. Далее в порошок карбонильного железа добавляли порошок медный электролитический и графит марки ГК-1 (если необходимо). Ввиду того, что медь представляла собой ультрадисперсный порошок, при подготовке порошков с содержанием меди до 10 мас.% не использовалась стадия совместного механосинтеза железа с медью в планетарной мельнице, при этом смешивание порошков осуществляли в вибромельнице в течение одного часа. Исследования не выявили разницы в системах с механосинтезом и без него. Напротив, при подготовке порошковой системы Fe - 50 мас.%Cu использовали стадию механосинтеза двух порошков с целью получения состава с максимальным перемешиванием компонентов. Комбинация материалов “пластичный-пластичный” наиболее подходит для процесса механосинтеза, так как позволяет смещи-

вать материалы до атомарного уровня [209]. В связи с этим проводился механосинтез порошковой смеси в мельнице длительностью 4 часа с целью максимального приближения к гомогенному составу.

4.1.2. Неравновесная структура в системе Fe-50 мас.%Cu

Спекание подготовленных порошков осуществлялось методом ВЛП при скорости сканирования луча лазера 100 мм/с, с частотой 40 кГц, средней мощности 15 Вт.

На рис. 4.6а представлены результаты рентгеноструктурного анализа порошка Fe-50 мас.%Cu после механосинтеза в планетарной мельнице в течение 4 часов. Дифрактограммы порошка после механосинтеза содержат дифракционные пики двух фаз: ОЦК фаза α -Fe и ГЦК-Cu. Количественный анализ методом Ритвельда регистрирует одинаковое соотношение массовых долей этих фаз, соответствующее исходному химическому составу. Таким образом, механосинтез длительностью 4 часа не приводит к атомному перемешиванию и образованию пересыщенных твердых растворов в системе Fe-Cu. Согласно данным, полученным в работах [260, 261], начало образования твердых растворов (Fe;Cu) регистрируется после 10 часов механосинтеза. После 4 часов наблюдается значительное перемешивание компонентов с образованием химического состава, максимально приближенного к гомогенному на микроскопическом уровне. В результате механосинтеза произошло уширение линий обеих фаз, что свидетельствует об образовании наноструктурного состояния с размером ОКР 20 нм.

Результаты рентгеноструктурного анализа компактов из данного порошка, полученных методом ВЛП, представлены на рис. 4.6б, на котором также регистрируется присутствие двух фаз: ОЦК и ГЦК. ОЦК фаза принадлежит α -Fe, а линии ГЦК фазы немного смещены вправо, в сторону больших углов по сравнению с фазой ГЦК Cu. Смещение для линии (111)

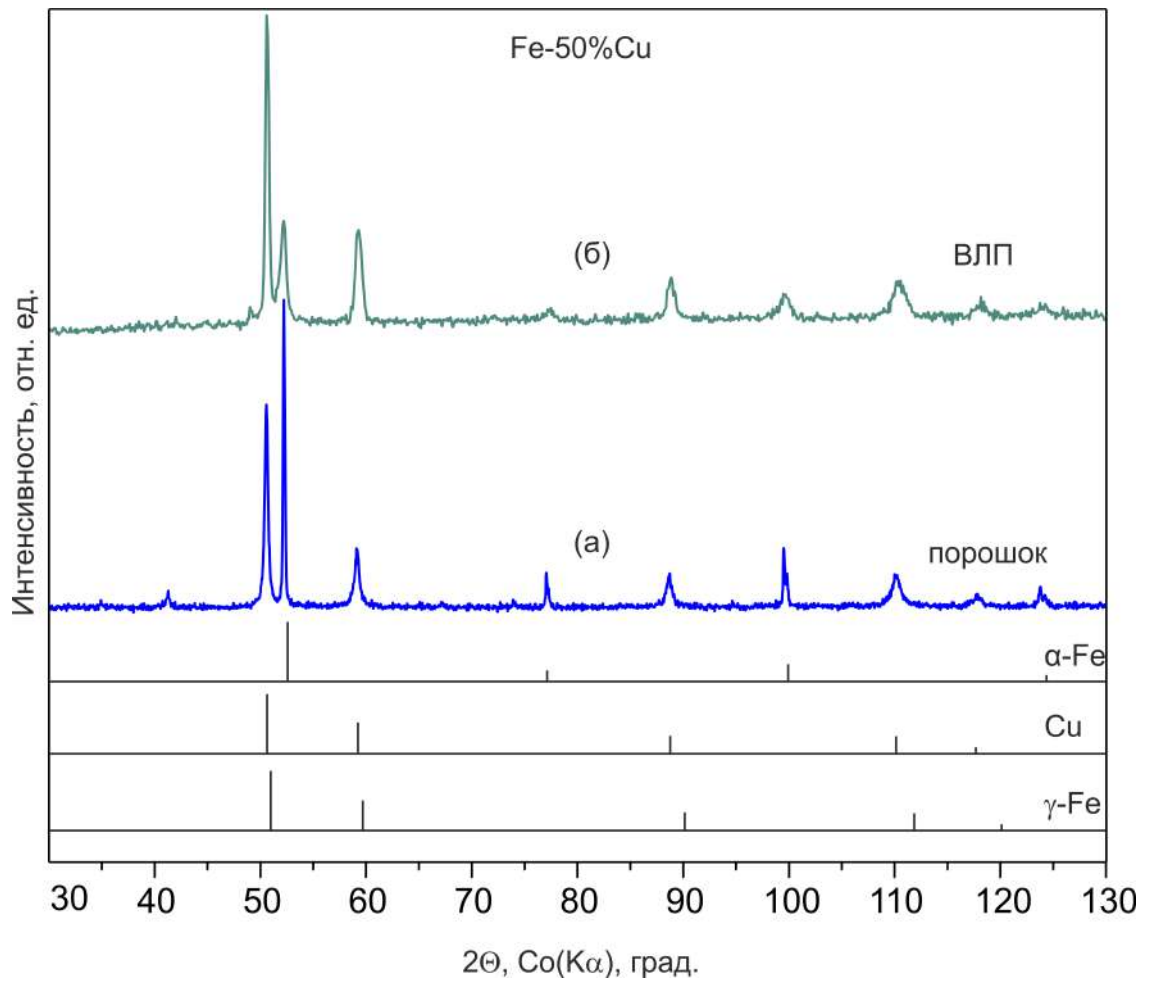


Рис. 4.6. Рентгеноструктурный анализ механоактивированного порошка системы Fe-50 мас.%Cu (а) и образца, полученного методом ВЛП (б).

составляет $0,1^\circ$. Однако линии данной ГЦК фазы находятся значительно левее позиций, характерных для γ -Fe. Количественный фазовый анализ приводит к соотношению фаз 80% для ГЦК фазы и 20% α -Fe. Суждение о том, что вся ГЦК фаза может принадлежать ГЦК Cu является неверным вследствие невозможности избирательного испарения железа в ВЛП процессе. Положение, а также уширение пиков ГЦК фазы на дифрактограммах ВЛП компактов позволяет сделать предположение о возможном образовании пересыщенного твердого раствора железа в меди с возможным слиянием вкладов от двух фаз: фазы, с бóльшим содержанием меди и фазы с бóльшим содержанием железа. Смещение всех линий зарегистрированной ОЦК фазы вправо свидетельствует об уменьшении постоянной решетки по сравнению с ОЦК-Cu, однако это может свидетельствовать о формировании твердых растворов (Fe;Cu) с высоким содержанием растворенной компоненты. Такое поведение характерно, например, для системы Fe-Ni, где с ростом концентрации никеля параметр решетки ферритных и мартенситных сплавов Fe-Ni сперва возрастает и превосходит параметр решетки феррита, а затем, при достижении концентрации никеля 14 мас.%, начинает уменьшаться и снижается до значений, существенно меньших чем параметр решетки феррита (смотри табл. 4.3 [262]). Такое же поведение возможно и в твердых растворах системы Fe-Cu. Отметим, что результаты рентгеноструктурного анализа образцов, полученных ВЛП, принципиально отличаются от результатов исследования образцов, полученных методом спиннингования тонких лент, где не наблюдалось количественных изменений в составе фаз [258].

Для подтверждения выводов по результатам рентгеноструктурного анализа проводили сканирующую электронную микроскопию микрошлифов ВЛП компактов в режиме фазового контраста (в обратно-рассеянных электронах) и энергодисперсионный микроанализ, результаты которых

представлены на рис. 4.7 и в табл. 4.1. Общий вид поверхности в обратно рассеянных электронах показан на рис. 4.7а. Пористость при данных условиях обработки составляет 30%. При малых увеличениях структура может показаться однородной без явных выделений меди по границам зерен в отличие от низкоскоростной лазерной обработки и спиннингования тонких лент. Но с ростом увеличения хорошо видны структуры, характерные для распадающихся систем, как показано на рис. 4.7б.

Спинодальный распад переохлажденных жидкостей хорошо изучен в системах Co-Cu, в которых быстрая закалка после выдержки расплава в сильно переохлажденном состоянии позволяет зафиксировать характерное расслоение расплава на две обогащенные кобальтом и обогащенные медью жидкости [263–265]. Характерный размер областей двух жидкостей зависит от времени выдержки в переохлажденном состоянии. При достаточно длительной выдержке происходит полное разделение всего расплава на две части (обогащенную медью и обогащенную кобальтом области). Часто демонстрируют разделение фаз по механизму спинодального распада в переохлажденных жидкостях эвтектических систем. Для прозрачных систем жидкостей такое поведение было изучено на Земле [266] и в условиях микрогравитации [267]. Так, в последнем случае, была исследована динамика фазового разделения, приводящая к спинодальному распаду, при котором зарегистрировано загрубение структуры и объединение её элементов в жидкости в течение короткого временного интервала. Тем не менее, как только скорость охлаждения при переходе от однофазной жидкости к двухфазной увеличивается, закаленные жидкости демонстрируют неожиданно медленный спинодальный распад, характеризующийся длинным периодом установления как локального, так и общего равновесия в объеме жидкости [267]. Соответственно, микрогравитация и быстрое охлаждение с достижением заданных переохлаждений жидкости в усло-

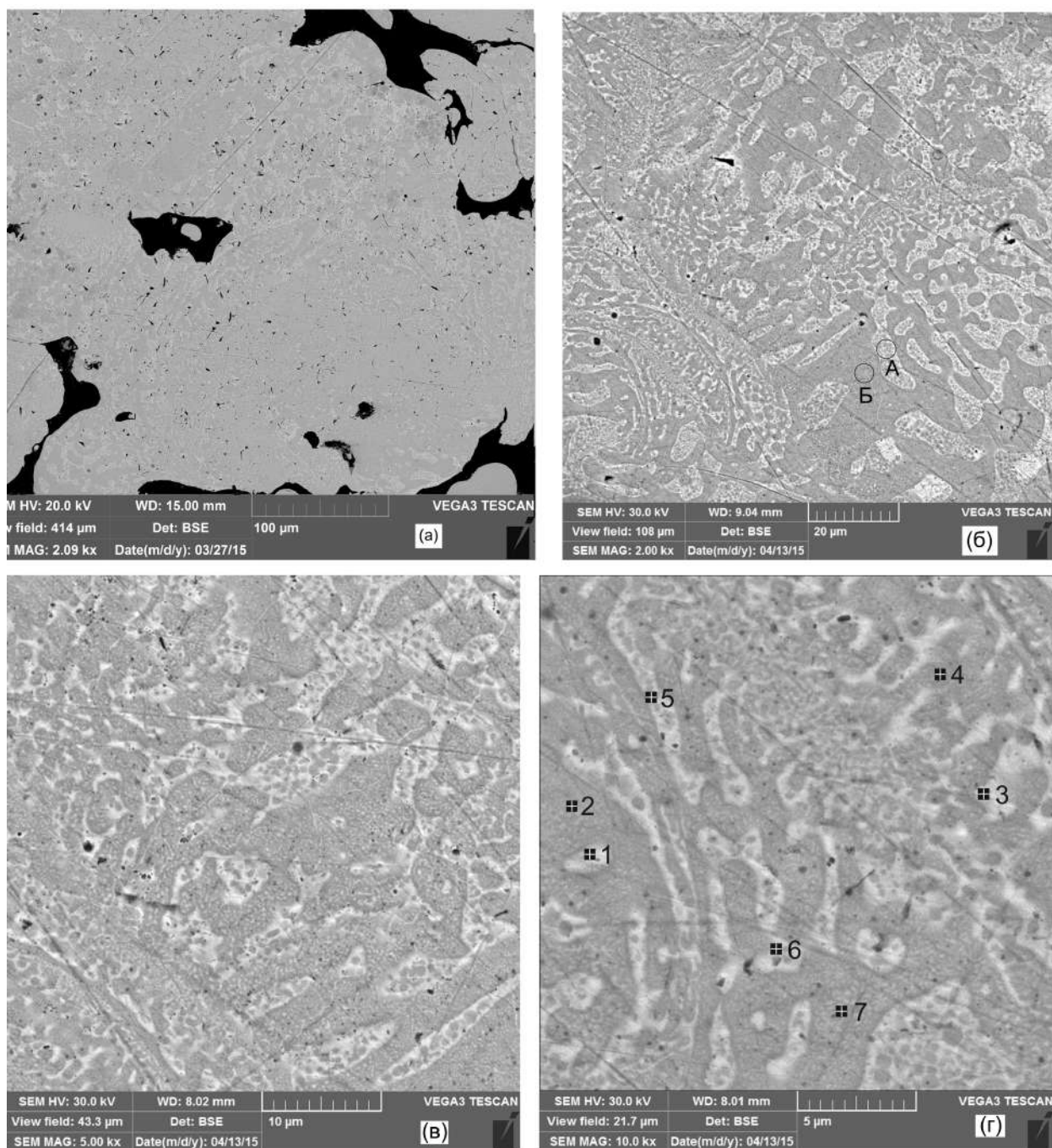


Рис. 4.7. Сканирующая электронная микроскопия компакта системы Fe-50 мас.%Cu, полученного методом ВЛП, на различных масштабах от 100 мкм (а) до 5 мкм (г).

виях спиnodального распада играют существенную роль в формировании структуры жидкости и последующем затвердевании. Как было показано с использованием численного моделирования [268], быстро закаленные смеси жидкостей демонстрируют необычную неравновесную структуру, также существует критическая скорость закалки, выше которой выражения, основанные на классических подходах Кана-Хилларда [269], могут оказаться несправедливыми с физической точки зрения. Общее термодинамическое описание таких сильнонеравновесных распадов в жидкости было предложено и обобщено в монографии [270].

Расслоение расплава Fe-Cu в сильнопереохлажденном состоянии (переохлаждение $\Delta T \approx 100$ К) наблюдалось при высокотемпературных измерениях магнитной восприимчивости [265], однако при последующей закалке из жидкой фазы наблюдалось разделение на две практически чистые компоненты (железо и медь) [265]. То есть фронт затвердевания вытесняет примеси (медь из железа и железо из меди) согласно равновесной фазовой диаграмме с полным реформированием микроструктуры. Фактически еще не было зафиксировано в твердом состоянии признаков спиnodального распада в системах Fe-Cu с образованием двух жидкостей (обогащенных по меди и по железу). Однако спиnodальный распад в целом хорошо изучен термодинамическим методом [259].

На рис. 4.76 представлена в режиме фазового контраста структура, характерная для спиnodального распада. Видно, что структура состоит из светлых областей (А), обогащенных медью, и серых областей (Б), обогащенных железом с характерным масштабом областей около 4 мкм. Фактически данный рисунок свидетельствует о разделении жидкости на две составляющие перед началом кристаллизации. Масштаб времени на котором начинаются процессы спиnodального распада составляет порядка 1 мкс [269]. Количественный состав областей А и Б, усредненный по

Таблица 4.1. Содержание компонентов (мас.%) после затвердевания системы Fe-50 мас. %Cu методом ВЛП в областях, обозначенных на рис. 4.7.

Область	Рис.	Fe	Cu	O
A ¹	4.7б	35±4	64±4	1
B ¹	4.7б	59±4	40±4	1
1	4.7г	12	86	2
2	4.7г	49	50	1
3	4.7г	14	85	1
4	4.7г	54	45	1
5	4.7г	32	67	1
6	4.7г	19	80	1
7	4.7г	52	47	1

¹В областях А и Б проводилось усреднение значений концентраций элементов по пяти аналогичным участкам.

пяти разным участкам представлен в табл. 4.1. На рис. 4.7в, г показаны участки с большим увеличением. Видно, что при последующем затвердевании областей А и Б происходит начало вытеснения примесной компоненты фронтом затвердевания, однако движение фронта затвердевания с высокой скоростью приводит к неравновесному захвату примеси, в результате этого структура не успевает релаксировать к равновесному состоянию и происходит фиксация структур с пересыщенным твердым раствором компонентов.

На рис. 4.8а показано светлопольное ПЭМ изображение образца, системы Fe-50 мас.%Cu, полученного методом ВЛП. Регистрируется нанокристаллическое состояние с большим числом элементов сферической формы диаметром от 3 до 20 нм, которые вероятнее всего вызваны вызваны протеканием спинодального распада жидкости. Структура формировалась в результате высокоскоростного затвердевания, характеризующегося нерав-

новесным захватом меди фронтом затвердевания. В результате сильно неравновесного затвердевания расслоенной жидкости формируются области с различным содержанием меди. В связи с этим на электронограмме регистрируется большое число рефлексов, как показано на рис. 4.8б. Все рефлексы на электронограмме принадлежат фазам ГЦК фазе (Fe;Cu) и α -Fe, но при этом для ГЦК фазы формируется большое число рефлексов, близко расположенных друг к другу, но с несколько различным расстоянием от центра, что показывает различие межплоскостных расстояний сформированных кристаллитов. Так например, для плоскости (111) ГЦК-фазы (кольцо рефлексов, указанное стрелкой на рис. 4.8б) хорошо заметно различие в расположении рефлексов (111) по диаметру. Данным рефлексам соответствуют значения межплоскостного расстояния $d^{(111)}$ от 2,07 до 2,12 Å. Табличные значения межплоскостных расстояний составляют $d_{\gamma-Fe}^{(111)} = 2,070$ Å для железа и $d_{Cu}^{(111)} = 2,080$ Å для меди. На рис. 4.8б регистрируются рефлексы со значениями межплоскостных расстояний до $d_{\gamma-Fe;Cu}^{(111)} = 2,12 \pm 0,01$ Å, что сильно превышает значения, характерные для железа и меди, служат показателем образования твердого раствора замещения. Поведение, при котором межплоскостное расстояние твердого раствора выше, чем значения для чистых компонент, регистрируется во многих системах, например для системы Fe-Ni [262]. На рис. 4.8в приведено темнопольное изображение (позитив) зерен твердого раствора (Fe;Cu) в рефлексе, указанном стрелкой на 4.8б.

Таким образом, впервые установлено, что в процессе ВЛП благодаря высокоскоростной закалке расплава Fe - 50 мас. %Cu из сильно прерохлажденного состояния фиксируются в твердом состоянии структуры, характерные для спинодально-распадающихся систем с образованием пересыщенных растворов меди в железе и железа в меди. Затвердевание данного расплава состоит из двух стадий: 1 – спинодальный распад силь-

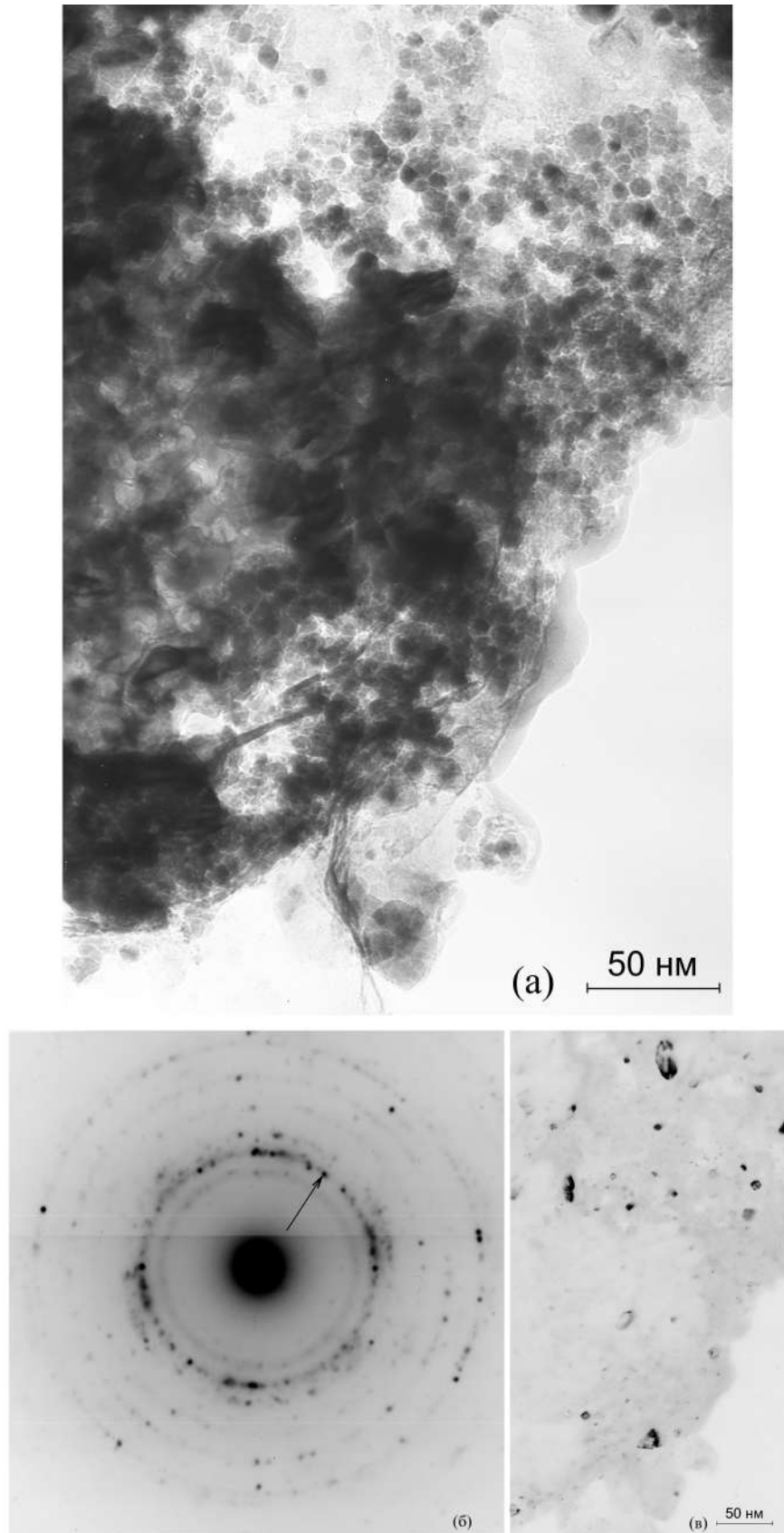


Рис. 4.8. ПЭМ компакта системы Fe-50 мас.%Cu, полученного методом ВЛП: (а) – светлопольное изображение, позитив; (б) – электронограмма данного участка; (в) – темнопольное изображение в рефлексе, указанном стрелкой на электронограмме.

но переохлажденной жидкости на две (обогащенную медью и обогащенную железом) жидкости; 2 – высокоскоростное затвердевание двух жидкостей с неравновесным захватом примеси (меди или железа) фронтом затвердевания. В результате неравновесного захвата меди результирующая структура содержит только 20 мас.% α -Fe, остальное - пересыщенные твердые растворы меди в γ -Fe.

4.1.3. Микроструктура и свойства в системах Fe-Cu-C

В данном разделе описывается структура и свойства компактов, полученных методом ВЛП из порошковых систем составом Fe(1-x) – Cu (x) – C(0,5) (мас.%), где $x = 1, 4, 10\%$.

Перед добавлением меди в порошковую смесь проводили предварительный размол смеси порошка карбонильного железа и графита 0,5%С в планетарной мельнице в течение 0,5 ч с целью разрушения агломератов и равномерного распределения графита в массе порошка. После добавления меди порошок тщательно перемешивали в вибромельнице в течение 1 ч. Фракционный состав порошковой смеси Fe - 1%Cu 0,5%С представлен на рис. 4.9.

Процесс формирования структуры в условиях лазерной обработки ультрадисперсного порошка носит сильно неравновесный характер. На основе моделирования тепловых и концентрационных полей по методике, изложенной в главе, сделаны следующие выводы. Вследствие высокого градиента температуры и расхождения размеров частиц порошка некоторые частицы под действием лазера целиком испаряются, другие полностью переходят в жидкую фазу, а часть порошинок проплавляется частично (особенно на нижней границе порошкового слоя). При остывании происходят соответственно процессы конденсации из газообразной фазы (давление в зоне воздействия до 50 атм.), кристаллизация расплавленных частиц и

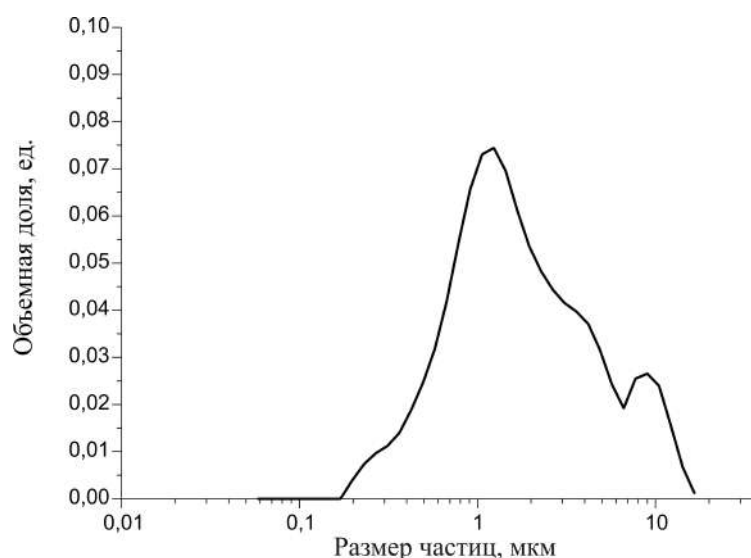
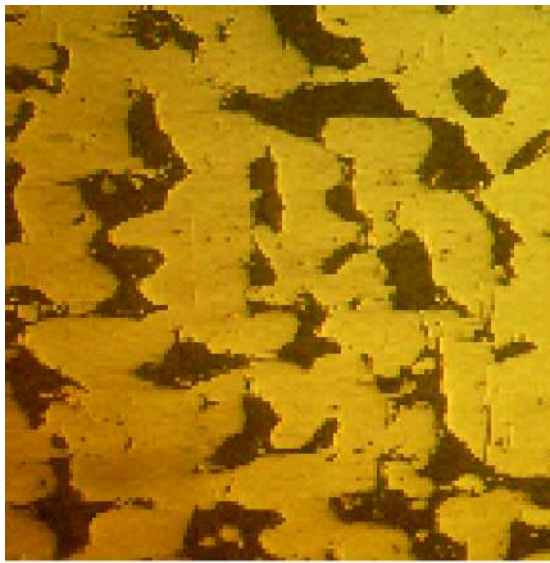


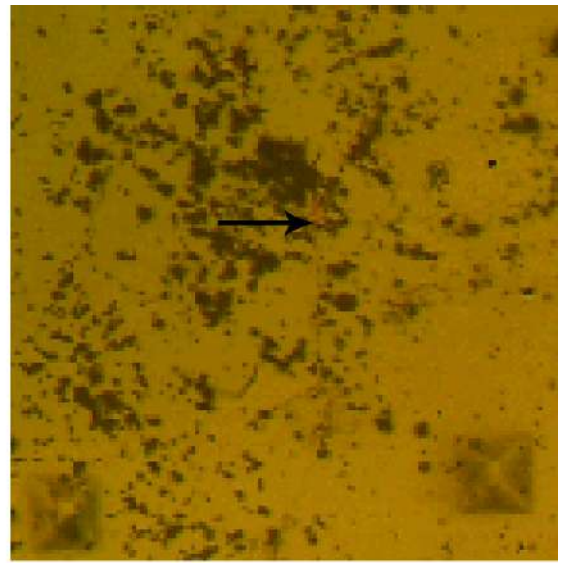
Рис. 4.9. Распределение частиц порошковой смеси Fe - 1%Cu 0,5%C по диаметру.

спекание нерасплавленных частиц. Масштаб времени, в котором протекают вышеуказанные процессы, составляет величину 10^{-5} с; в результате эффективного теплоотвода развивается высокая скорость кристаллизации (> 8 м/с), что вызывает скоростные фазовые превращения и образование метастабильной фазы – пересыщенного твердого раствора меди в железе.

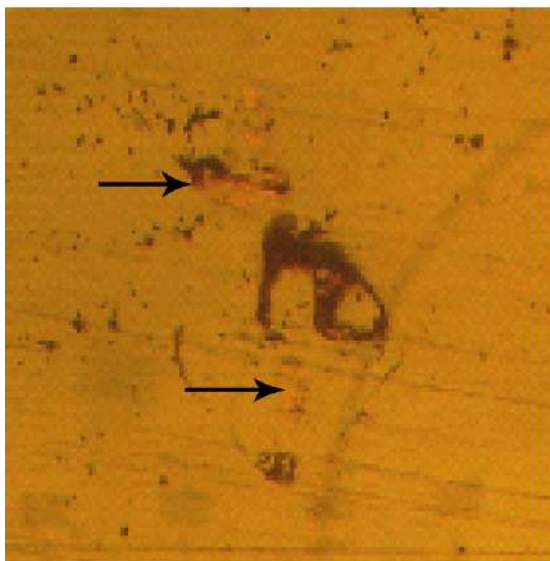
Травление образцов не привело к выявлению микроструктуры, при всех условиях травления формировался так называемый “белый слой”, характерный для лазерной закалки углеродистой стали с оплавлением [54], поэтому металлография выполнялась с целью определения пористости слоев. На рис. 4.10 приведены характерные снимки микрошлифов компактов с содержанием 0, 1, 4, 10 мас.% меди. В отличие от системы Fe-50%Cu на микрошлифах можно обнаружить незначительные участки с выделениями меди на границах пор, что связано с исходной неомогенностью. Таким образом механоактивация в системе Fe-Cu позволяет получить такую механическую смесь меди и железа, которая фиксируется в результате ВЛП в виде состава из пересыщенных твердых растворов без выделения чистой меди.



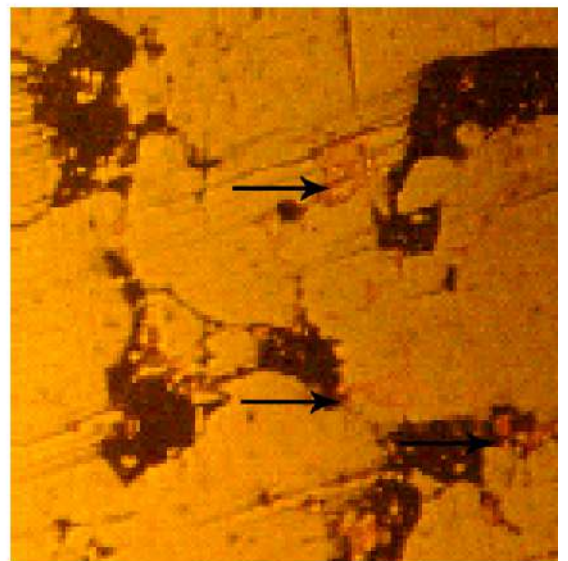
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.10. Микроструктура спеченных слоев из порошковой смеси Fe-C-Cu (стрелками указаны области выделения меди в порах): а – без содержания меди; б – 1% Cu; в – с 4% Cu; г – 10% Cu.

Таблица 4.2. Пористость, Θ , количественный состав фаз, среднеквадратичная микродеформация кристаллической решетки $\gamma-Fe$ ξ , микротвердость компактов.

X, мас. % Cu	Θ , %	$\alpha-Fe$, %	$\gamma-Fe$, %	ξ , %	H_V , МПа
0	45	31	69	0,37	325
1	15	38	62	0,39	517
4	18	18	82	0,16	395
10	25	55	45	0,35	354

Результаты рентгеноструктурного анализа представлены на рис. 4.11 и в табл. 4.2. На дифрактограммах компактов можно выделить только линии двух фаз: $\alpha-Fe$ и $\gamma-Fe$, что в целом схоже с системами Fe-C при лазерной обработке, где в качестве стабилизатора метастабильной ГЦК фазы выступает углерод. На рис. 4.12 приведены для сравнения дифрактограммы порошка карбонильного железа, эталона из химически чистого железа и компакта, полученного ВЛП порошковой смеси Fe-0.5%С без добавления меди.

На всех дифрактограммах образцов с содержанием меди (рис. 4.11), линии $\gamma-Fe$ значительно уширены вследствие макро и микродеформаций кристаллической решетки. Положение пиков ГЦК фазы для компактов с содержанием меди совпадает с положением линий $\gamma-Fe$ в сплаве Fe-0,5 мас.%С (см. рис. 4.12). Количественный состав фаз, среднеквадратичная микродеформация кристаллической решетки слоев в зависимости от содержания меди приведены в табл. 4.2. Следует обратить внимание на существенное снижение количества ГЦК-фазы в образцах с содержанием меди 4 мас.% по сравнению с остальными образцами, при этом формируется структура с меньшими значениями микронапряжений кристаллической решетки. Такое снижение может быть связано с особенностями равновесной фазовой диаграммы Fe-Cu-C. В этой области концентрации меди резко

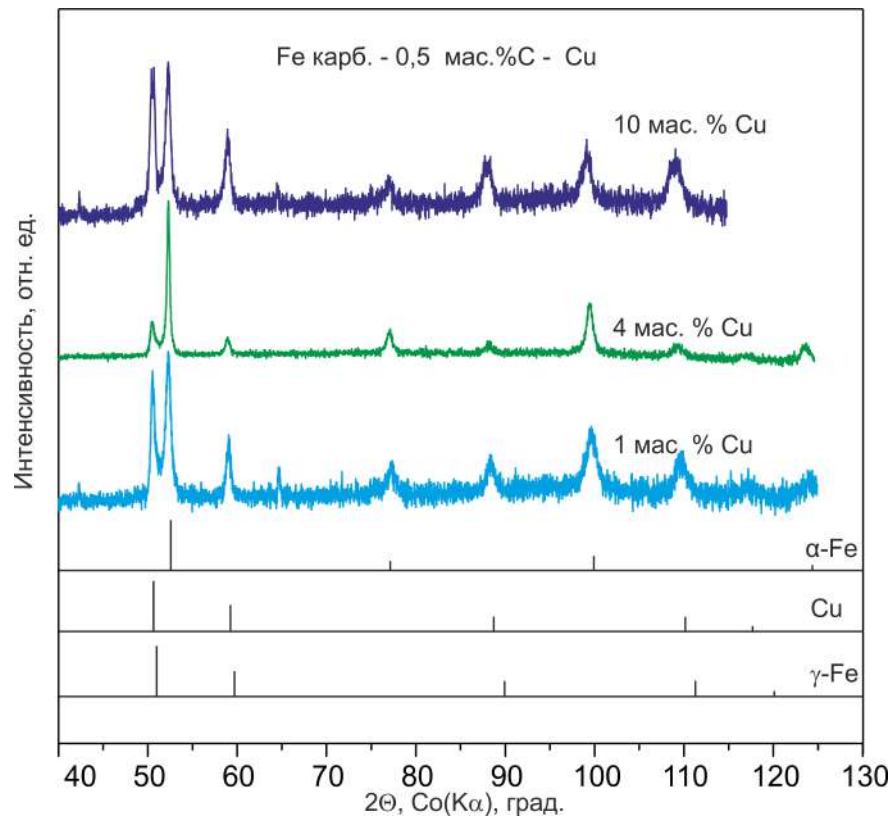


Рис. 4.11. Рентгеноструктурный анализ компактов с различным содержанием меди.

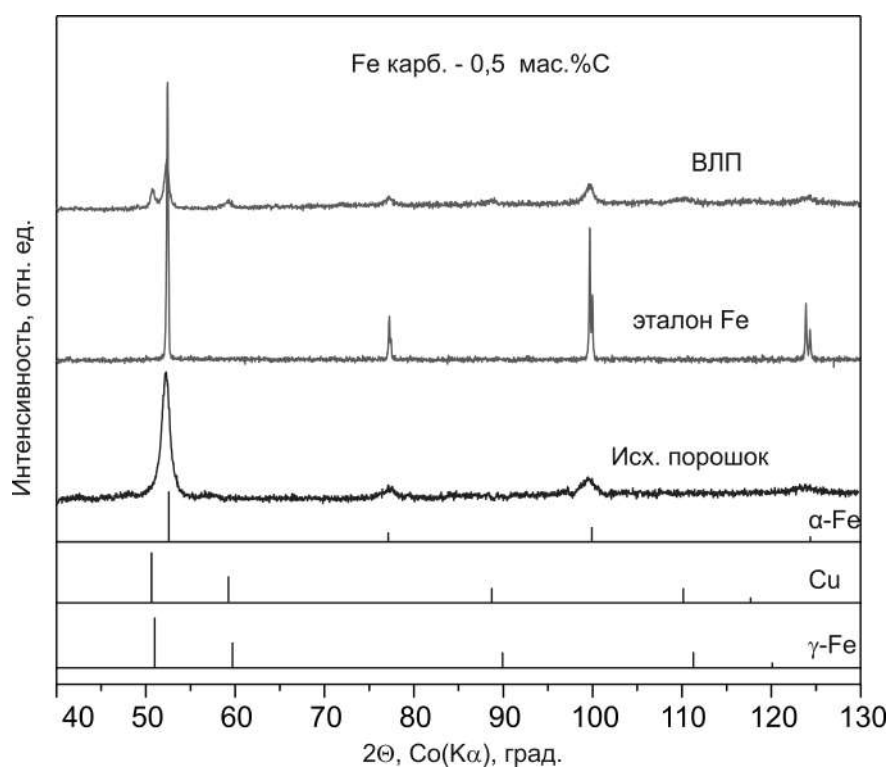


Рис. 4.12. Рентгеноструктурный анализ образцов: порошок карбонильного железа; эталон чистого железа; образец, полученный ВЛП системы системы Fe-0,5 мас.%С.

снижается температура $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения (температурная кривая здесь имеет клиновидный характер). Поэтому фазовый переход происходит при более низких скоростях охлаждения, что оказывает влияние на формирование структуры.

На рис. 4.13 приведены профили концентраций элементов по глубине компактов системы Fe-1%Cu-0,5%C. Анализ РЭ-спектров показал, что поверхностные слои обеднены медью как менее химически активным элементом, в том числе меньшим сродством к кислороду, по сравнению с железом. Появление меди соответствует переходу к слоям с неокисленным железом. Из рис. 4.14 следует, что уже на глубине около 30 нм преобладающая часть железа не взаимодействует с кислородом. Соотношение их концентраций составляет много меньше 1:1, т.е. ниже области гомогенности вюстита. На всех образцах спектр кислорода как минимум двухкомпонентный. Компонента с $E_{ce} = 530$ эВ соответствует кислороду в связи с Fe (максимум до 0,6 доли от его общего содержания). Для оксидов меди это значение для связи Cu-O составляет 529,6 эВ, т.е. окислы меди отсутствуют. Вторая компонента (остальные компоненты) – кислород в абсорбированном состоянии и/или в составе гидроксильных групп и в связях с углеродом (C-O).

Спектр углерода как минимум трехкомпонентный. На рис. 4.15 приведен пример разложения спектра C1s на составляющие компоненты. Наибольшая часть углерода находится в виде углеводородов, графита (на поверхности образцов) или находится в связи с кислородом. Присутствие этих компонентов вызвано действием атмосферы после изготовления компакта. Остальной углерод (до 3 ат.%) находится в связи C-Fe, что соответствует его твердому раствору в железе. Спектров химического соединения Fe-C (цементита) не обнаружено.

Вышеуказанные особенности спектров для компактов состава Fe-1%Cu-0,5%C характерны и для всех составов (за исключением количества

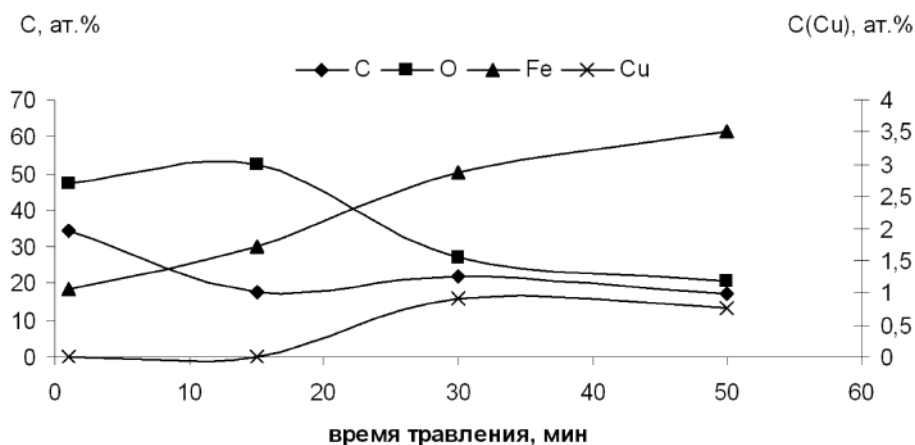


Рис. 4.13. Концентрация элементов в поверхностных слоях компакта Fe-1%Cu-0,5%Si. Послойное травление ионами аргона 0,9 кэВ со скоростью 1 нм/с.

меди, естественно). Однако для компактов с содержанием меди 10% обнаруживается некоторая аномалия. Положение максимума спектра $Fe_{2p_{3/2}}$ для образцов с меньшим содержанием меди не отличается существенно от значения $E_{св}$ для чистого железа (706,8 – 706,9 эВ). В то же время наблюдается незначительное (от 0,2 до 0,4 эВ) уширение пика в сторону больших энергий связи (708 эВ) и наличие более высокого фона справа. Возможно, это объясняется только присутствием в образце углерода (для связей Fe-C химический сдвиг может достигать до +1 эВ). На спектре C_{1s} есть компонента с $E_{св}=283-283,3$ эВ, которая так же может быть отнесена, согласно справочным данным, к образованию связи с железом. На компактах состава Fe-10%Cu-0,5%Si обнаруживается сдвиг спектра влево, который может быть связан с наличием в значительном количестве атомов меди, примерно на такую же величину влево смещается и спектр меди. В случае образования интерметаллидов сдвиги должны быть противоположно-

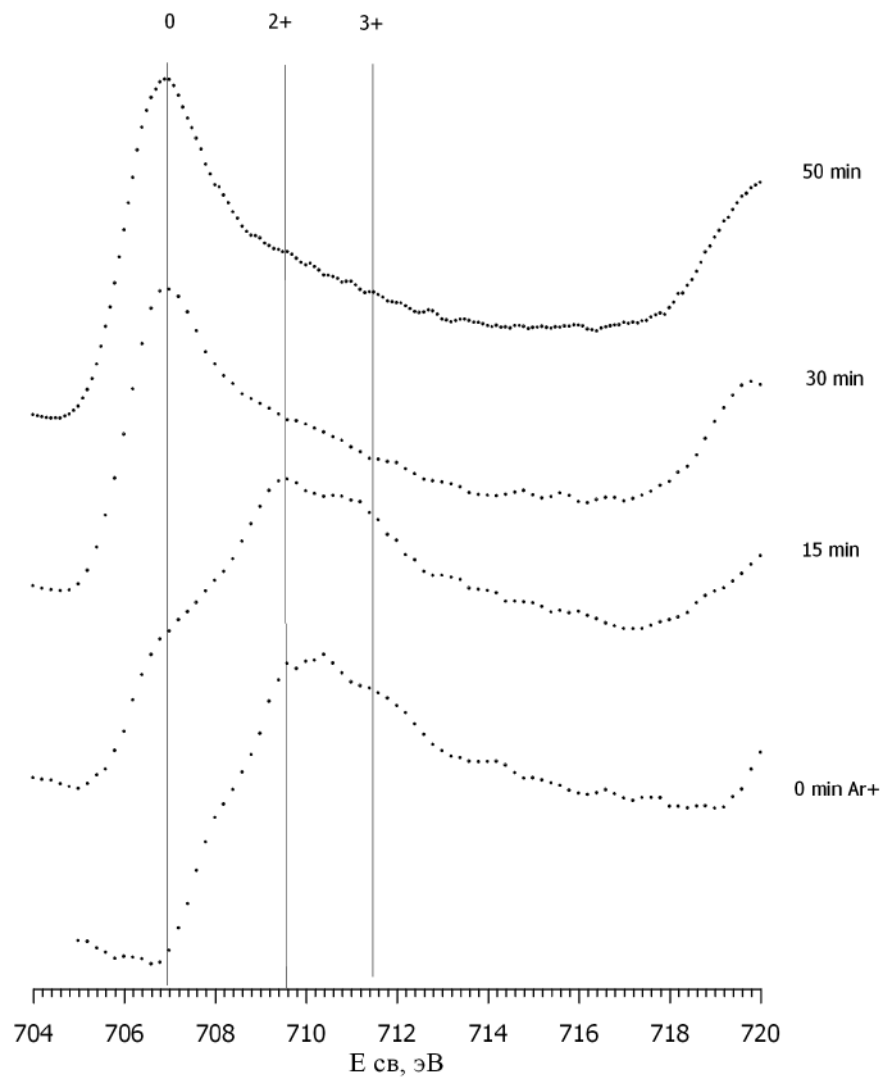


Рис. 4.14. РЭ-спектры $Fe_{2p_{3/2}}$ компакта Fe-1%Cu-0,5%Cu.

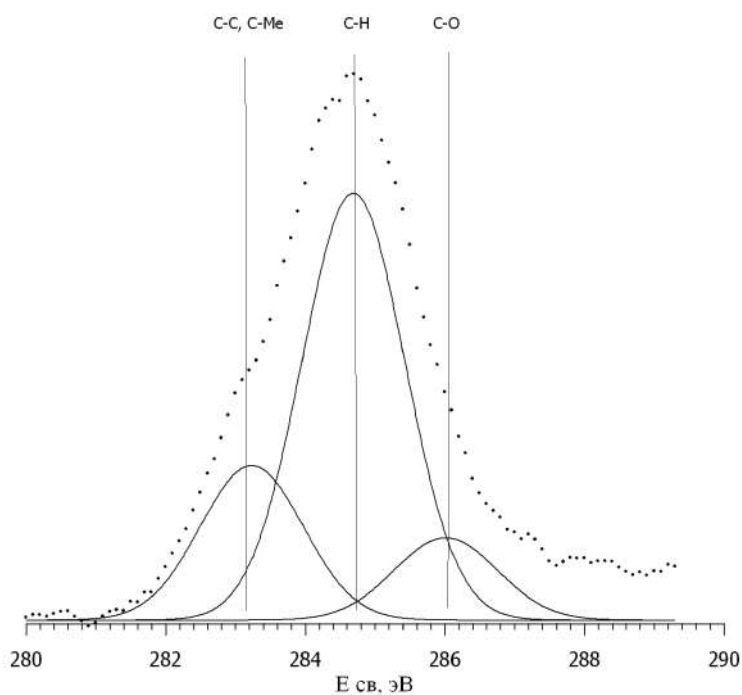


Рис. 4.15. Разложение РЭ-спектра $C1s$ компакта Fe-1%Cu-0,5%Cu на составляющие компоненты.

лены. Это связано с образованием метастабильной фазы – пересыщенного твердого раствора меди в железе.

Микротвердость спеченных слоев неоднородна и сильно зависит от состава порошковых смесей (см. табл. 4.2). Увеличение микротвердости при содержании меди 1% свидетельствует об образовании твердых структурных составляющих, что связано с влиянием меди на механизм фазовых превращений, протекающих в ходе лазерного спекания. При увеличении содержания меди до 4% микротвердость значительно снижается, что, скорее всего, связано с меньшей степенью микродеформации кристаллической структуры. Для подтверждения существования максимума микротвердости были изготовлены компакты с содержанием меди 0,5 и 1,5 мас.%. Зависимость микротвердости от содержания меди представлена на рис. 4.16.

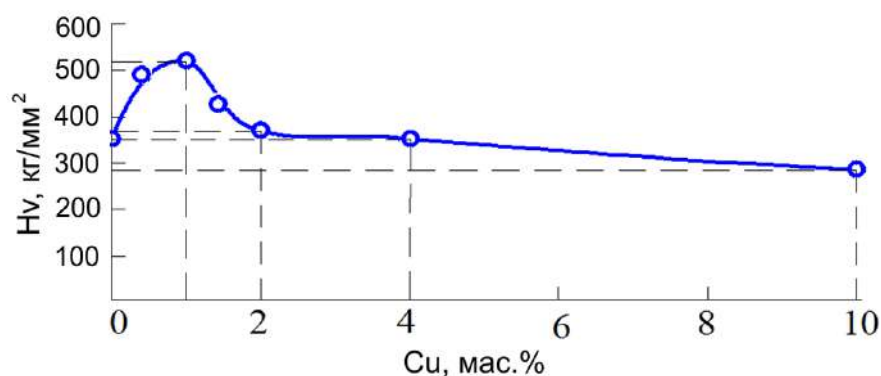


Рис. 4.16. Зависимость микротвердости от содержания меди при одинаковых параметрах ВЛП.

Для сплава Fe-Cu в данной работе не ставилась задача оптимизации параметров ВЛП процесса по параметру пористости. Проводилась только оптимизация режимов по триботехническим свойствам (см. раздел 4.1.4). Это связано с тем, что пористость компактов может положительно влиять на износостойкость слоя за счет образования “микрокарманов”, заполняемых маслом в процессе износа. Однако благоприятные условия износостойкости возникают при пористости слоя не более 15...20%. Повышение пористости выше 25% приводит к значительному снижению прочности слоя и быстрому его разрушению в процессе эксплуатации [271]. Из табл. 4.2 видно, что добавление меди в состав порошков при тех же параметрах ВЛП существенно изменяет пористость, причем минимум соответствует однопроцентному содержанию меди. Снижение пористости спеченных слоев связано с изменением кинетики термодиффузионных процессов под влиянием меди. Температура плавления меди ниже температуры плавления железоуглеродистых сплавов, что обеспечивает более раннее развитие межчастичных связей и рост шеек и тем самым более активный перенос вещества, приводящий к уменьшению суммарного объема пор в спеченном слое. При повышении содержания меди до 10% пористость полученных образцов увеличивается.

4.1.4. Влияние параметров ВЛП процесса сплава Fe-Cu на износостойкость и твердость компактов

На рис. 4.17 представлен график схватывания полученного компакта с содержанием меди 1% при испытаниях на сухое трение в условиях отсутствия смазки. Перед началом испытания на сухое трение образцы пропитывались в масле при температуре 80°C. Данный вид испытаний имитирует работоспособность сопряжения в аварийных ситуациях при потере функциональности системы смазки в механизмах. Как можно видеть из результатов испытаний, процесс схватывания начинается с момента небольших микросхватываний, которые начинают проявляться после 85 минут работы сопряжения. На это указывает и значительное повышение температуры в зоне трения сопряжения (рис. 4.17). Однако схватывание всей поверхности трения возникает спустя 60 мин после появления первых признаков микросхватывания.

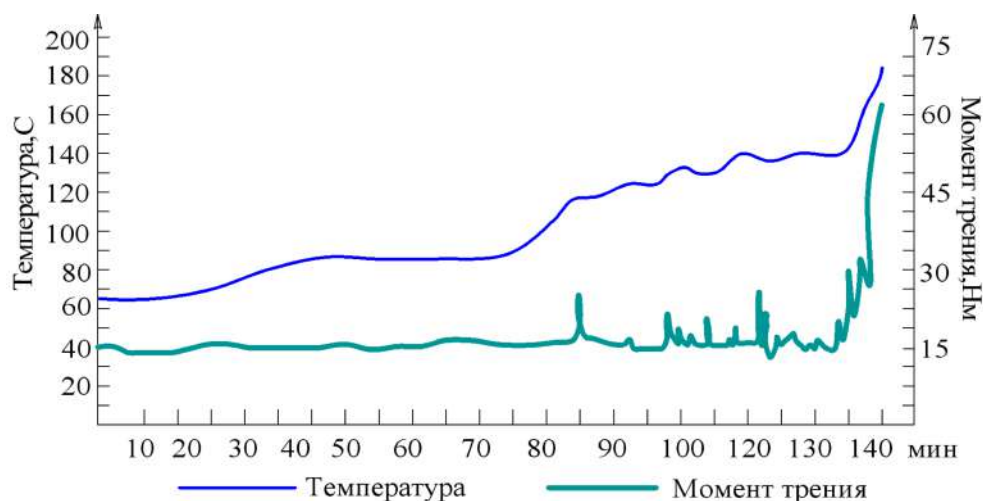


Рис. 4.17. Графики изменения температур и момента трения при испытании на схватывание.

В течение 85 минут до схватывания, появление микросхватываний приводит к мгновенному, незначительному увеличению момента трения.

После этого момент трения быстро стабилизируется и идет на снижение. На это и указывает состояние температуры в зоне трения – при возникновении серии микросхватываний температура возрастает, после чего постепенно снижается до появления следующей серии микросхватываний (рис. 4.17). Объяснением такому поведению пористых коспаков может служить наличие масла в порах слоя. В процессе нагрева пор масло, расположенное в порах расширяется и тем самым вытесняется из пор, расклинивая трущиеся детали. Вытесненное масло из пор стабилизирует момент трения и обеспечивает работу трущихся поверхностей, снижая момент трения. Время приработки сопряжения при нагрузке в 10 МПа в условиях гидродинамического трения зависит от пористости слоя (рис. 4.1.4). Длительность процесса приработки сопряжения определяли по стабилизации момента трения на диаграмме. С увеличением пористости компактов свыше 20% время приработки значительно увеличивается, что указывает на постепенное разрушение компактов.

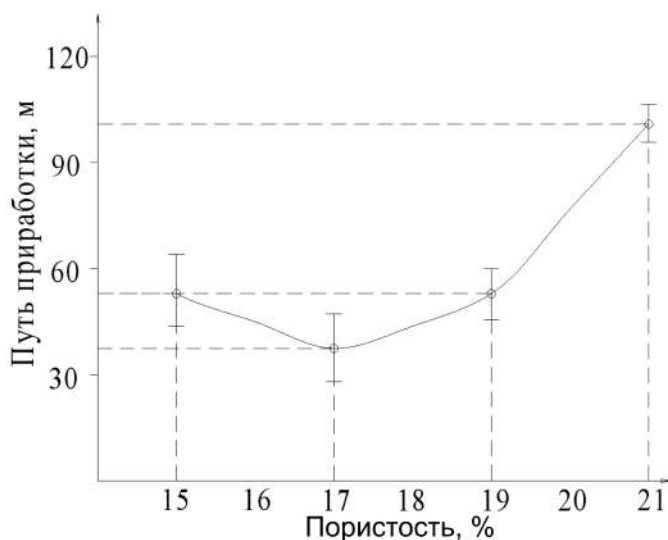


Рис. 4.18. Зависимость времени приработки от пористости слоя.

При снижении пористости ниже 15 % также происходит увеличение времени приработки сопряжения, связанное с уменьшением объемов масла заключенных в порах. Определяющее влияние на время приработки имеет микротвердость: увеличение микротвердости снижает время приработки, а снижение – увеличению времени приработки. С увеличением пористости слоя происходит увеличение момента трения (рис. 4.19), что сигнализирует о разрушении пористого слоя под нагрузкой. По окончании приработки изменения момента трения незначительны.

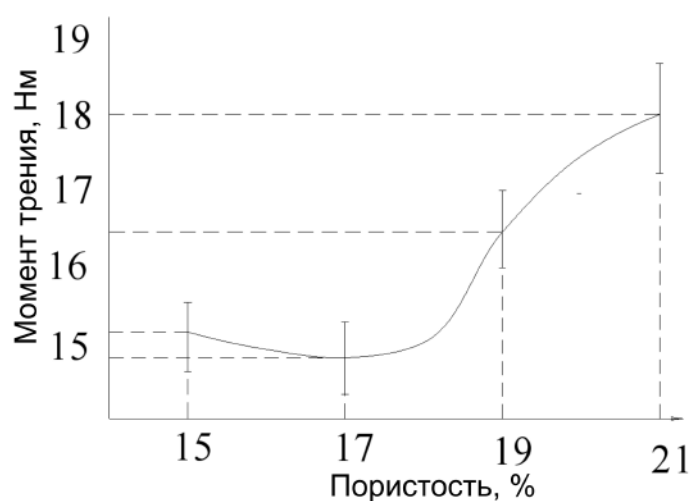


Рис. 4.19. Зависимость момента трения от пористости слоя.

Для сопряжений работающих в условиях гидродинамического трения основным параметром работоспособности является время работы до заедания (рис. 4.20). Со снижением пористости слоя время работы до заедания уменьшается. Это можно объяснить снижением объемов масла заключенных в микропорах. При этом увеличение пористости слоя свыше 20% также приводит к уменьшению времени работы до схватывания. Уменьшение времени в этом случае можно объяснить увеличением нагрузки приходящейся на единицу площади контакта. Вследствие этого происходит сильный перегрев и микросхватывание трущихся поверхностей.

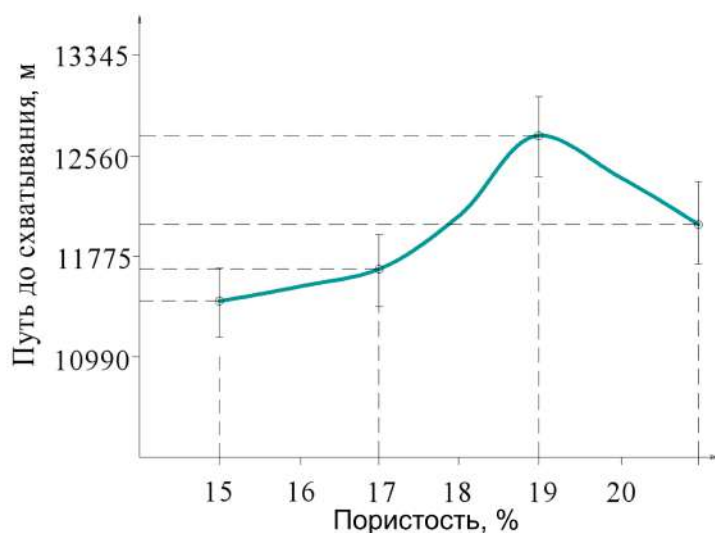


Рис. 4.20. Зависимость времени схватывания от пористости слоя.

Максимальный путь до схватывания соответствует пористости 19% и составляет около 12850 м. Путь до схватывания сопряжения “сталь 45-сталь45” при тех же условиях испытания составил 3140 м.

Интенсивность износа изменяется аналогично моменту трения и коэффициенту трения (рис. 4.21). Минимальная интенсивность износа достигается при 19 % и составляет $9,34 \cdot 10^{-10}$ (м/м). При этом интенсивность износа контрольной поверхности “сталь 45” составляет порядка $6,8 \cdot 10^{-8}$, время приработки в 2–2,5 раза меньше соответствующих значений при работе поверхности “сталь45”.

Таким образом, эксперименты показали, что в условиях гидродинамического трения износостойкость полученных компактов в большей степени зависит от пористости слоя. Оптимальным значением пористости слоя в условиях гидродинамического трения является пористость в промежутке от 18–20%.

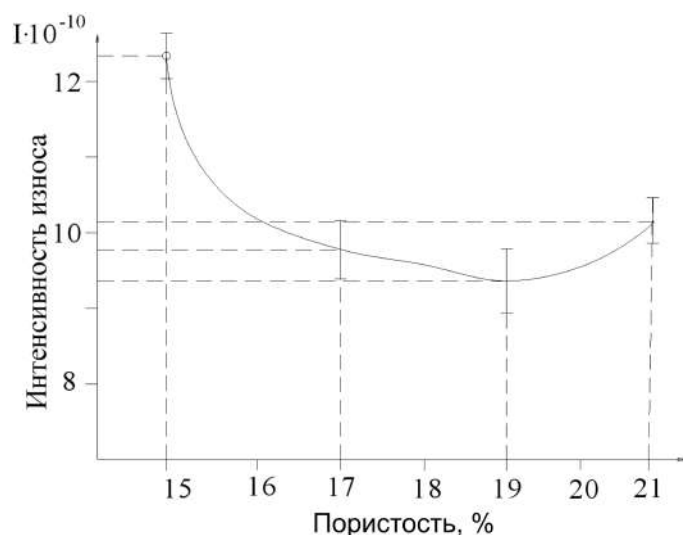


Рис. 4.21. Зависимость интенсивности износа от пористости.

Микротвердость является одним из основных показателей компактов. Для определения зависимости микротвердости полученного слоя от основных контролируемых параметров использовали вышеуказанную методику проведения экспериментов и обработки результатов. Анализ влияния основных контролируемых, регулируемых параметров на пористость и микротвердость формируемых слоев позволило определить оптимальные области процесса формирования компактов лазерной обработкой ультрадисперсных порошковых материалов. Из рис. 4.22 следует, что контролируемые параметры пористость и микротвердость в большой степени зависят от частоты следования импульсов. При этом пиковые значения параметров существуют в довольно узком диапазоне частот. Максимальное значение микротвердости и минимальное значение пористости соответствует частоте следования импульсов порядка 33,5 кГц. Снижение частоты импульсов ниже 33 кГц приводит к скачкообразному понижению микротвердости от 520 до 460 кг/мм². Увеличение пористости приводит к снижению когезионной прочности слоя и тем самым снижению микротвердости. Увеличение частоты следования импульсов свыше 34 кГц также приводит к скачкообразному снижению микротвердости слоя.

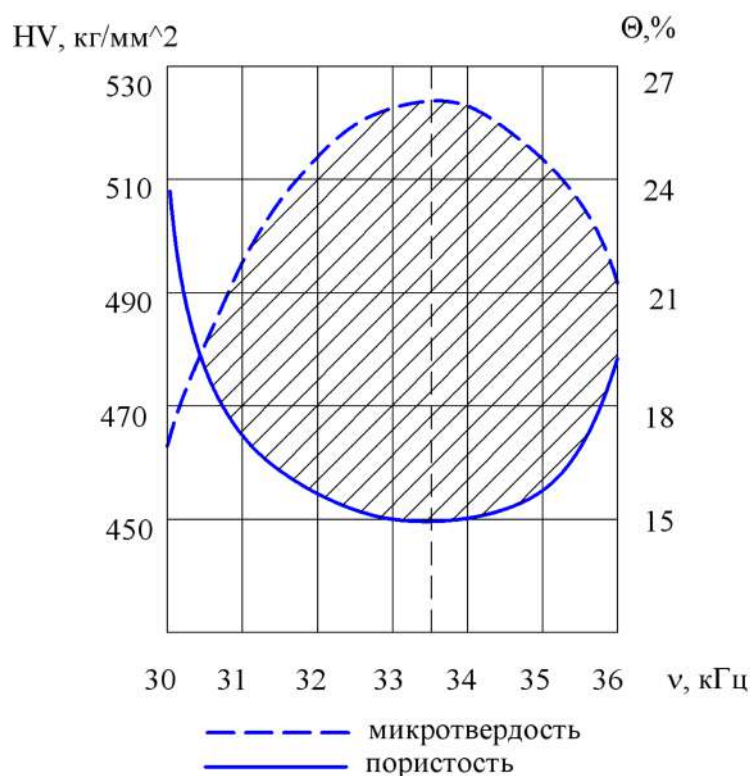


Рис. 4.22. Зависимость пористости и микротвердости от частоты следования импульсов.

Зависимость пористости и микротвердости от энергии импульса также носит сильно выраженный скачкообразный характер (рис. 4.23). Максимальное значение микротвердости и минимальное значение пористости существует в узком диапазоне мощностей импульса с максимумом при 12 мДж. Увеличение мощности свыше 12 мДж приводит к снижению микротвердости и увеличению пористости слоя. Уменьшение энергии импульса ниже 11 мДж приводит к снижению микротвердости и увеличению пористости в силу недостаточных температур для проплавления поверхности порошковых частиц и, тем самым, снижению количества межчастичных связей между порошковыми частицами.

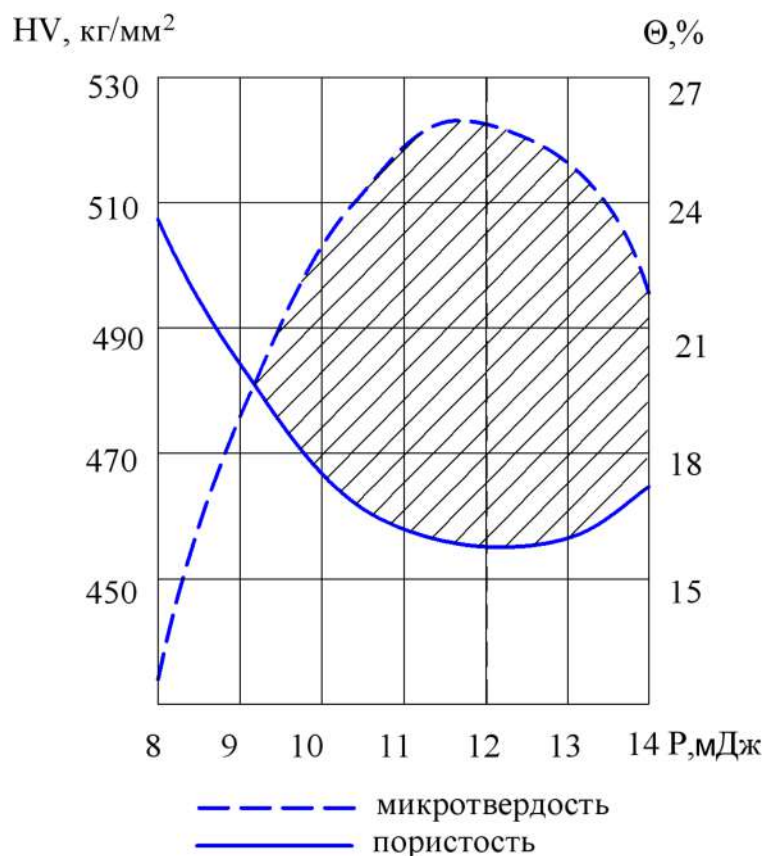


Рис. 4.23. Зависимость пористости и микротвердости от энергии импульса.

Скорость сканирования оказывает менее выраженное влияние на пористость и микротвердость сформированного компакта. Оптимальным промежутком являются скорости от 80 до 90 мм/с. Повышение скорости свыше 90 мм/с приводит к снижению микротвердости в силу снижения времени на диффузионные процессы. Таким образом, из анализа влияния основных регулируемых факторов на пористость и микротвердость следует, что наиболее оптимальными параметрами процесса формирования компактов являются следующие параметры: мощность импульса W – 12 мДж, скорость сканирования V – 80 мм/с, частота следования импульсов ν – 33500 Гц.

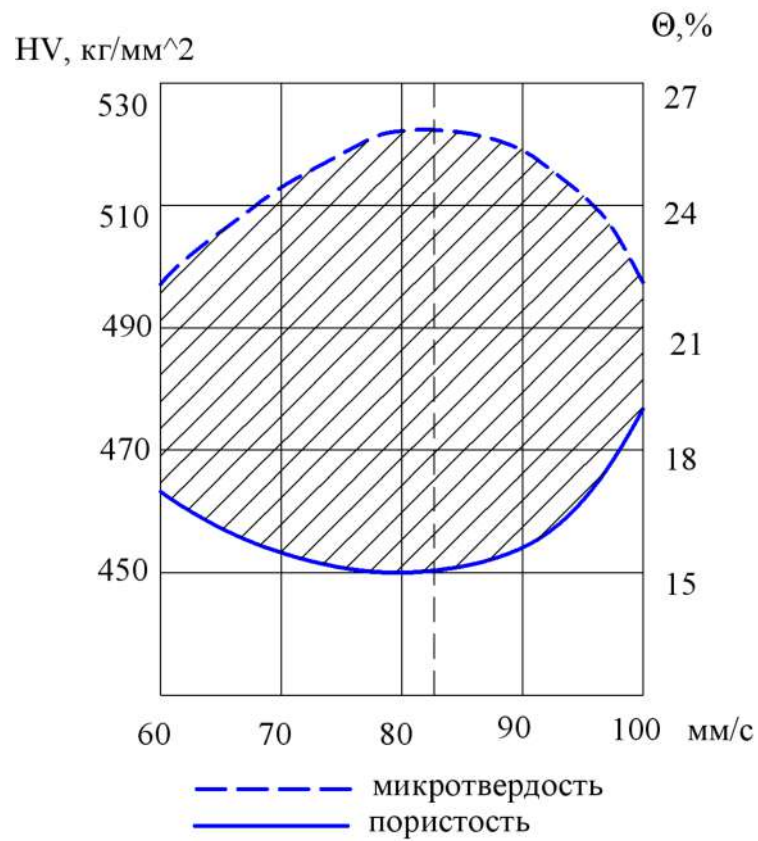


Рис. 4.24. Зависимость пористости и микротвердости от скорости сканирования.

4.2. Система Fe-Ni

4.2.1. Обоснование выбора системы Fe-Ni

Никель является ключевым легирующим элементом для разработки множества сплавов технологического назначения [253]. В сплавах Fe-Ni большое техническое значение имеет сплав инвар (Fe-35%Ni с добавлениями Cr, Cu, Mo). Благодаря низкому значению теплового расширения эти сплавы используются в биметаллических изделиях, герметизациях стеклом, в качестве катодов и мембран. Более высокое содержание никеля (типично 38-50%) в сплавах с железом позволяет получать магнитомягкие материалы с очень высоким значением насыщения магнитной индукции, это используется в магнитных головках, экранах и в сердечниках высокопроизводительных трансформаторов.

Сплавы систем железо-никель были исследованы во множестве работ, особенно в области низких температур, где возникают сложности с изучением фазовых соотношений. Равновесная фазовая диаграмма в области высоких температур представлена на рис. 4.25. Данная диаграмма основана на результатах многочисленных исследований авторов [272, 273] и многих других. Равновесие в твердом состоянии обсуждалось в работе [274]. Наличие области смешиваемости в γ -фазе было обнаружено термодинамическими вычислениями CALPHAD [275, 276], которое затем было подтверждено экспериментально [277].

Согласно работе [277], ферромагнитная фаза γ -(Fe,Ni) испытывает эвтектоидный распад на α -Fe и FeNi₃ при температуре 345°C. Также в этой работе фаза FeNi рассматривается как метастабильная, а фазовый состав при температурах ниже 200°C не может быть исследован вследствие невозможности достичь термодинамического равновесия даже в геологических масштабах времени.

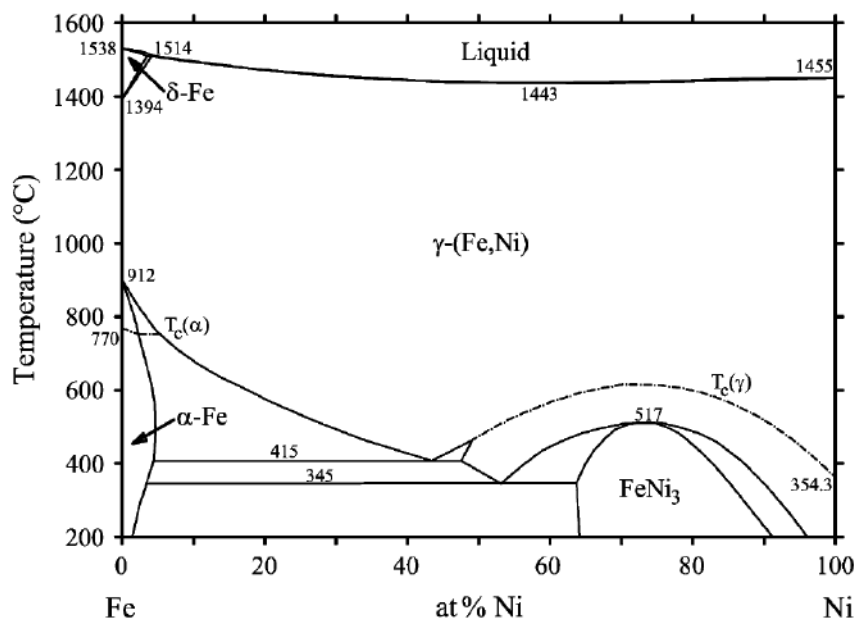


Рис. 4.25. Диаграмма состояния двойной системы железо-никель [272, 273].

Мартенситное превращение M_s происходит при закалке сплавов в области высокого содержания железа (от 5 до 30%Ni), как показано штриховой линией на рис. 4.26 [277, 278]. При этом температура начала мартенситного превращения значительно уменьшается при увеличении концентрации никеля. При содержании никеля от 20 до 31% для протекания мартенситного превращения необходима закалка с использованием жидкого азота. Получить мартенситное превращение в результате закалки сплава с концентрацией никеля свыше 31% не удастся даже в условиях закалки при низких температурах, а результирующая структура состоит на 100% из аустенита [262, 279].

Исследования параметра решетки ферритных сплавов (от 0 до 5 ат.% Ni) и мартенситных сплавов (от 5 до 30 ат.%Ni) железо-никелевых сплавов было проведено методом РСА в работе [262]. Как показано в табл. 4.3, с увеличением концентрации никеля параметр решетки сперва увеличивается, достигая максимума при значении около 14 мас.%, а затем уменьшается. В работе также было показано, что невозможно представить простейшую

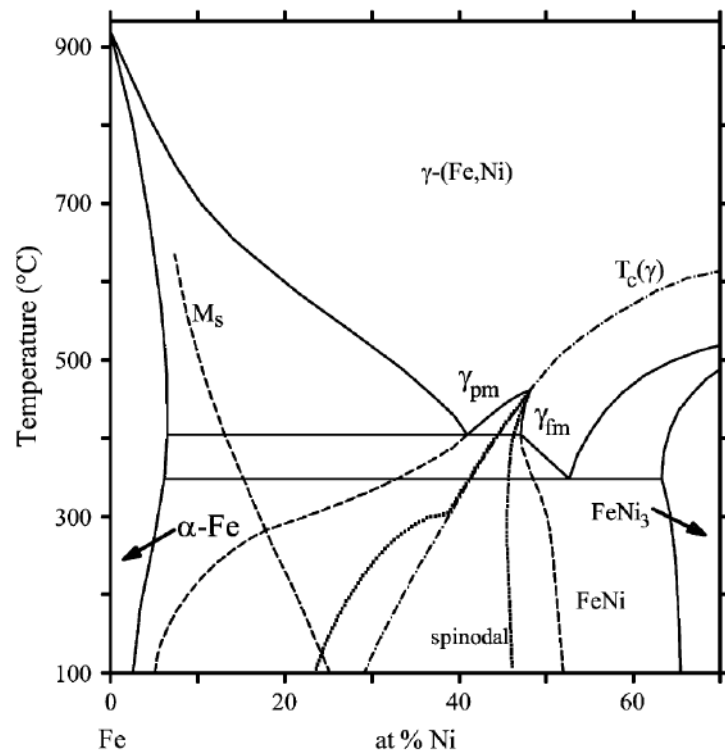


Рис. 4.26. Метастабильное равновесие фаз в системе Fe-Ni: M_s – температура начала мартенситного превращения; γ_{pm} , γ_{fm} – парамагнитная и ферромагнитная гамма фазы [277, 278].

концепцию на основе размеров атомов для объяснения данного поведения. Однако было показано, что параметр решетки хорошо коррелирует с изменением магнитных свойств при различной концентрации никеля, устанавливая факт, что магнитные эффекты могут являться наиболее важными факторами, определяющими поведение параметра решетки. Другими факторами, влияющими на аномальное поведение параметра решетки могут быть переход от пластинчатого мартенсита к двойниковому при 20% Ni, а также формирование тетрагонального Fe-Ni мартенсита.

Мартенситное превращение в сплаве Fe-Ni может быть инициировано обработкой холодом после интенсивной пластической деформации. В работе [280] методами ПЭМ и СЭМ изучена мартенситная микроструктура ультрамелкозернистого Fe-32 мас. %Ni сплава, полученного закалкой в жидком азоте после высоко интенсивной пластической деформации. Результирующая микроструктура характеризуется мелким зерном, около 300 нм, с равноосными кристаллами, отличающимися неравновесными высоко-угловыми межкристаллитными границами. Мартенситные пластины, сформированные закалкой на месте ультратонких зерен являются фрагментарными, что является результатом фазового наклепа, интенсивных пластических деформаций и значительного вклада неравновесных границ зерен.

В области высокого содержания никеля формируются γ -(Fe,Ni) сплавы. Обнаружено, что ГЦК сплавы характеризуются аномальными термомеханическими свойствами [281, 282]. Сплавы, содержащие 20-50 ат. % Ni даже при высоких температурах склонны к расслоению на две ГЦК фазы, что является причиной аномальной зависимости физических свойств. В работах [283, 284] были тщательно исследованы сверхструктуры в фазовых областях, близких к составам FeNi₃, FeNi, Fe₃Ni.

Таблица 4.3. Параметры кристаллической решетки ферритных и мартенситных сплавов Fe-Ni [262].

Состав, мас.% Ni	Термообработка ¹	a , Å
Ферритные		
<0,02	3,5 ч 500°C, ОП	2,8665
0,47	20 ч 500°C, ЗВ	2,8668
1,02	20 ч 500°C, ЗВ	2,8672
2,14	20 ч 500°C, ЗВ	2,8679
3,11	20 ч 500°C, ЗВ	2,8683
4,15	20 ч 500°C, ЗВ	2,8686
5,10	20 ч 500°C, ЗВ	2,8689
Мартенситные		
6,0	1 ч 1000°C, ЗВ	2,8704
9,1	1 ч 1000°C, ЗВ	2,8702
12,0	1 ч 1000°C, ЗВ	2,8711
15,1	2,5 ч 950°C, ЗВ	2,8702
20,0	1 ч 1000°C, ЗВ	2,8705
21,8	0,5 ч 950°C, ЗВ, ЖА	2,8692
25,0	0,5 ч 950°C, ЗВ, ЖА	2,8684
26,0	0,5 ч 950°C, ЗВ, ЖА	2,8668
27,8	0,5 ч 950°C, ЗВ, ЖА	2,8663
29,8	0,5 ч 950°C, ЗВ, ЖА	2,8631
31,7	0,5 ч 950°C, ЗВ, ЖА	2,8628

¹ОП – охлаждение в печи; ЗВ – закалка в воде; ЖА – закалка в жидком азоте.

В области малых концентраций никеля (до 3,8 ат.%) затвердевание Fe-Ni сплава начинается с образования δ -фазы. Однако в условиях высокоскоростного затвердевания достигаются высокие переохлаждения в условиях положительного градиента температуры. Это приводит к подавлению роста δ -фазы, при этом затвердевание начинается сразу с ГЦК-фазы. Так, например, для сплава Fe-3,2 мас. % Ni данный переход происходит при достижении ΔT свыше 140 К. В работе [285] изучались процессы затвердевания и твердофазного $\delta \rightarrow \gamma$ превращения в зависимости от переохлаждения для сплава Fe-3,2 мас. % Ni. Показано, что в зависимости от условий затвердевания морфология границы раздела жидкой и твердой фаз меняется от плоского до ячеистого типа. В твердом состоянии γ -фаза образуется из δ -фазы в виде ячеистых пластин с малым радиусом у вершины ячеек. На рис. 4.27 представлена зависимость величины переохлаждения и морфологического типа формирующихся субструктур в зависимости от скорости затвердевания. Как видно, переход к абсолютной стабильности фронта затвердевания происходит уже при скорости около 0,1 м/с.

Согласно проведенным оценкам скорость затвердевания в ВЛП процессе значительно превосходит скорости абсолютной устойчивости фронта и релаксации диффузионного потока. Таким образом, в условиях ВЛП, сплавы Fe-Ni являются сплавами с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. При малых значениях концентрации никеля (до 20 мас.%) может протекать мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение. Вышеуказанные свойства сплава принципиально отличаются от системы Fe-Cu, где в равновесном состоянии отсутствует растворимость компонентов. В данном практическом случае выбор системы Fe-Ni для проведения исследований особенностей структурообразования в условиях ВЛП обосновывается возможностью изучения неравновесного захвата примеси (никеля) фронтом затвердевания в условиях высокоскоростного затвердевания

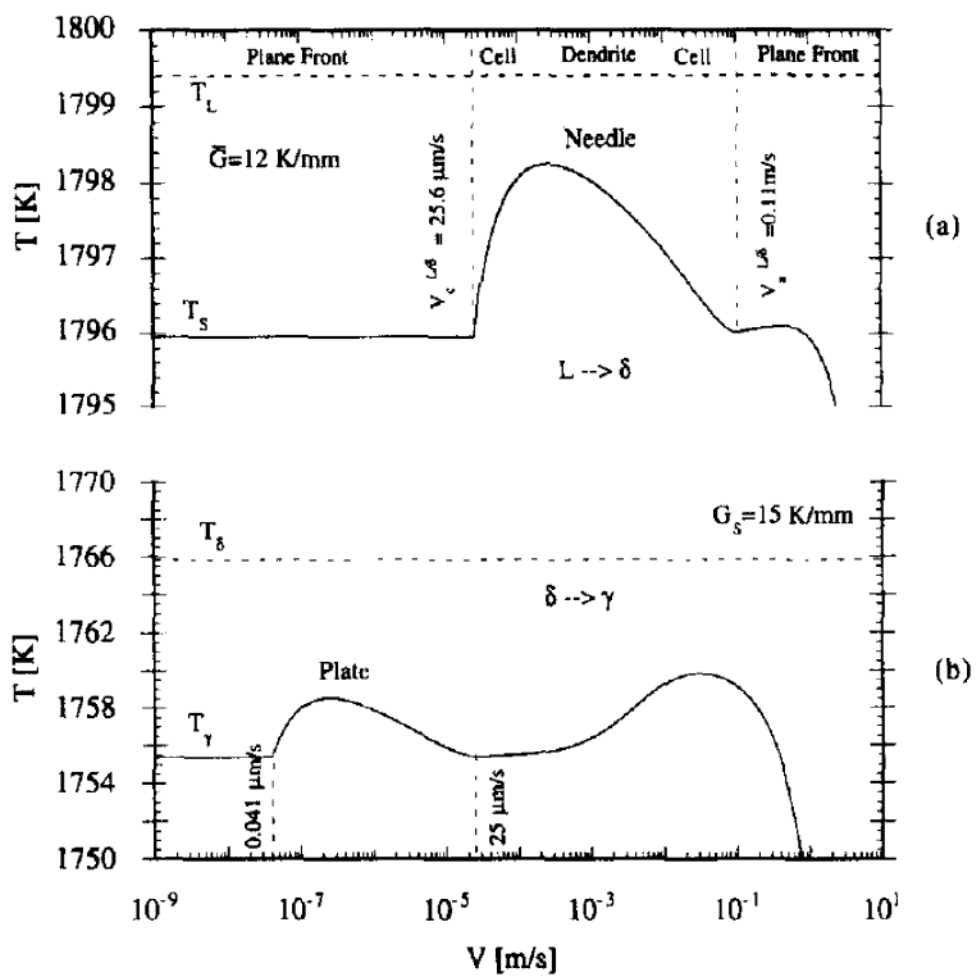


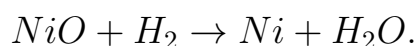
Рис. 4.27. Зависимость температуры затвердевания и типа субструктуры от скорости затвердевания для сплава Fe-3,2 мас.% Ni [285].

порошков, в которых исходное состояние является гетерогенным по содержанию никеля.

4.2.2. Подготовка порошка систем Fe-Ni для ВЛП

Для создания гетерогенной структуры исходного порошка Fe-Ni был использован метод химического осаждения порошка на сферической поверхности частиц карбонильного железа. Были подготовлены нанокпозиционные высокодисперсные порошки системы Fe-Ni. Исходными материалами для его получения являлись карбонильное железо марки Р-20 и шестиводный углекислый никель ($NiCO_3 \cdot 6H_2O$) марки ХЧ. Подготовка порошка включала следующие стадии: (а) механическое измельчение карбонильного железа в мельнице-активаторе планетарного типа в течение 10 минут; (б) добавление в порошок углекислого никеля в необходимом количестве для достижения состава Fe-Ni (3,2; 10; 40 мас.% Ni) и совместный размол в течение 10 минут; (в) отжиг в среде водорода при температуре 450°C; (г) пассивация порошка гептаном.

Подробное описание процессов, происходящих при подготовке наноккомпозитного порошка, представлено в работе [210]. Химическое осаждение кристаллического никеля осуществлялось на стадии (в) при отжиге порошка в печи с температурой 450°C в атмосфере водорода. На этой стадии происходит дегидратация углекислого никеля, его диссоциация и последующее восстановление водородом по реакциям:



Атомарный никель, полученный в ходе химической реакции, осаждается на поверхности частиц железа в виде металлического никеля. Никель при данной температуре отжига крайне слабо диффундирует вглубь частицы железа и распределяется по поверхности, образуя наноккомпозит Fe-Ni.

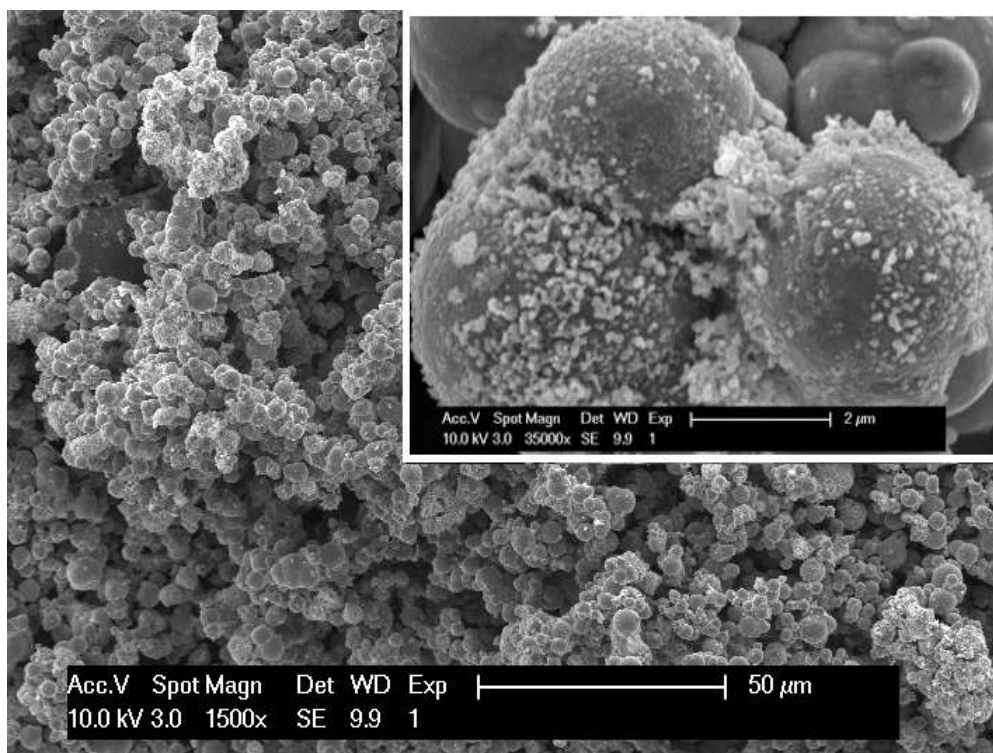


Рис. 4.28. Изображение поверхности частиц подготовленного композитного порошка Fe-3,2 мас.%Ni перед обработкой ВЛП.

Общее изображение порошка Fe-3.2 мас.%Ni, полученное во вторичных электронах, показано на рис. 4.28. Металлический никель распределяется по поверхности, поэтому его количество, регистрируемое рентгеновским микроанализатором, составляет значение 26 мас.%.

Электронно-микроскопическое изображение структуры и электронограмма подготовленного порошка, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), после механоактивации и химического осаждения никеля приведены на рис. 4.29. Темные области на изображении являются металлическим никелем, расположенным на поверхности частицы железа. Большое число рефлексов на электронограмме, принадлежащих Ni, образовалось вследствие его распределения по искривленной поверхности частицы железа, что приводит к угловому расхождению кристаллографических направлений соседних кристаллитов.

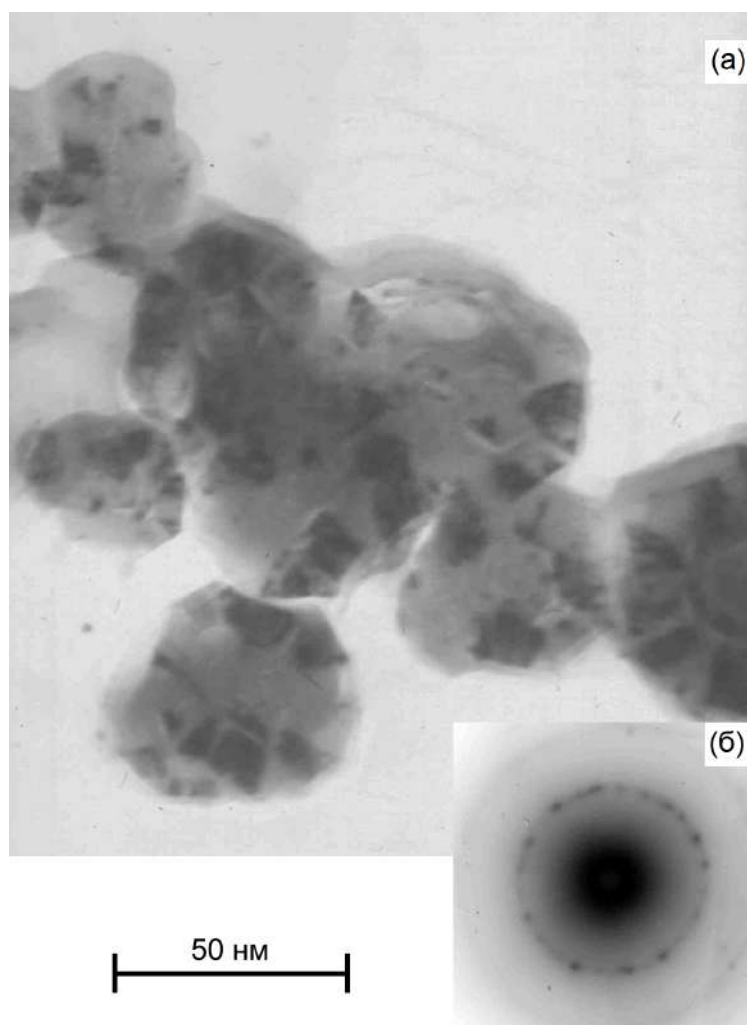


Рис. 4.29. Электронно-микроскопическое изображение структуры нанокompозита Fe–Ni: (а) общий вид структуры частиц порошка; (б) электронограмма, полученная с участка (а).

Результаты рентгенографических исследований порошков всех составов показали, что порошки содержат фазы α -Fe и металлического никеля в составе, практически равном планируемому при подготовке порошка. Для примера на рис. 4.30 представлена дифрактограмма порошка Fe-10%Ni. Расшифровка рентгеновских дифрактограмм порошков позволила оценить среднее значение размера областей когерентного рассеяния. *Оценка по фазе никеля показывает среднее значение размера кристаллитов 30 нм.* Обработка электронно-микроскопических изображений порошка даёт сопоставимый с этой величиной результат. Таким образом, можно утверждать,

что подготовленный порошок состоит из частиц железа, на поверхности которых расположены наноразмерные монокристаллы никеля, то есть частицы порошка являются наноккомпозитом Fe-Ni. *Учитывая равномерное распределение кристаллитов никеля, наноккомпозит можно описать как частицу железа в сплошной никелевой наноболочке.*

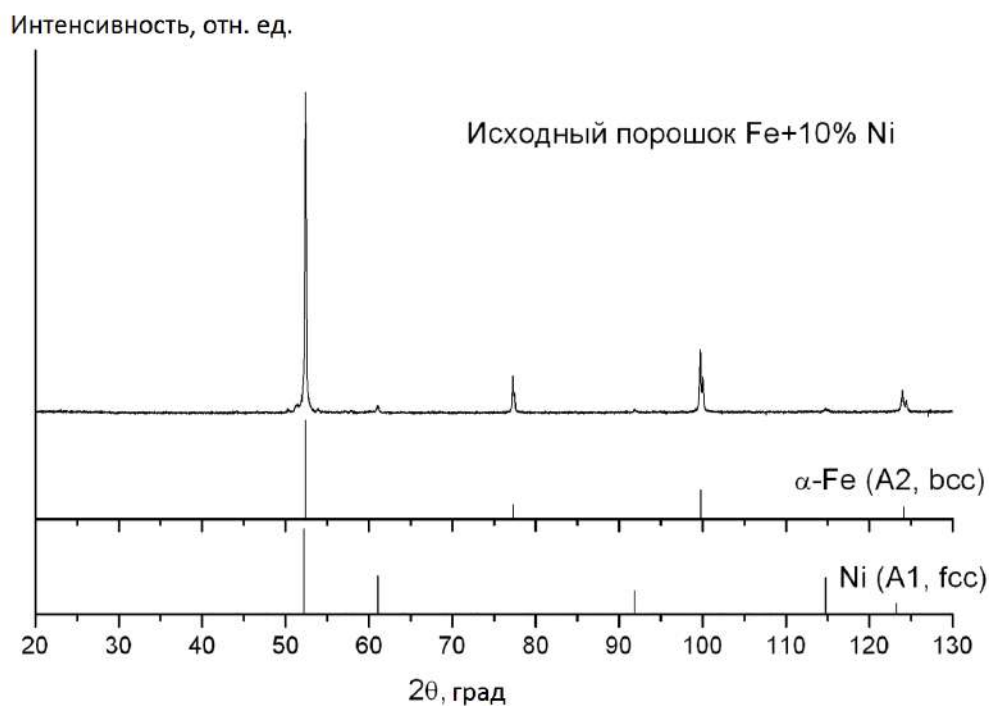


Рис. 4.30. Рентгеноструктурные исследования наноккомпозитного порошка Fe-10 мас.%Ni.

4.2.3. Фазовый состав компактов, полученных методом ВЛП

Все компакты систем Fe-Ni получали при одинаковых параметрах ВЛП с целью изучения влияния исходного химического состава на результирующий фазовый состав. Частота импульсов составляла 32 кГц, скорость сканирования луча лазера 100 мм/с, средняя мощность лазера 15 Вт, толщина слоя порошка 80 мкм.

Общий вид поверхности, образованной при лазерном спекании порошка с содержанием 3,2 мас.%Ni, показан на рис. 4.31а. Изображение

получено в отражённых электронах на Оже-электронном спектрометре. Данное изображение характерно и для всех остальных химических составов систем Fe-Ni. Видно, что структура поверхности образца содержит разветвлённую систему связанных между собой разномасштабных пор. На поверхности наблюдаются спечённые между собой агрегаты различного структурного уровня, минимальный из которых составляет величину 100 нм. Поверхность компакта проявляет хорошие пластичные свойства. Шлифовка приводит к затягиванию пор и образованию сплошной гладкой поверхности. Для примера на рис. 4.31б приведена фотография границы раздела между сошлифованной и несошлифованной областью поверхности. Данный образец получили шлифованием под углом 7° к поверхности образца. В данной работе не ставилась задача оптимизации параметров ВЛП по пористости полученных компактов, поэтому все составы порошков обрабатывались при одинаковых режимах. Главной задачей для системы Fe-Ni являлось демонстрация принципиальных отличий метода ВЛП получения компактов от метода СЛП. Как будет показано, компакты, полученные методом ВЛП, обладают уникальными электрохимическими свойствами.

Результаты рентгенографических исследований компактов Fe-Ni с содержанием Ni 40 мас.% приведены на рис. 4.32. На вставке рисунка показано разложение спектра вблизи линии (110) α -Fe. На спектре отчетливо выделяются все характеристические линии для трех фаз: α -Fe; твердый раствор никеля в железе γ -Fe(Ni) (с преимущественным содержанием железа); твердый раствор железа в никеле Ni(Fe) (с преимущественным содержанием никеля). Соотношение фаз составляет γ -Fe(Ni) 30 мас.%, α -Fe 30 мас.%, Ni(Fe) 40 мас.%. Данное соотношение фаз может сформироваться только в результате высокоскоростного затвердевания порошка с гетерогенным химическим составом. В результате высокоскоростного нагрева в процессе ВЛП, локальности воздействия, малого времени выдержки расплава при

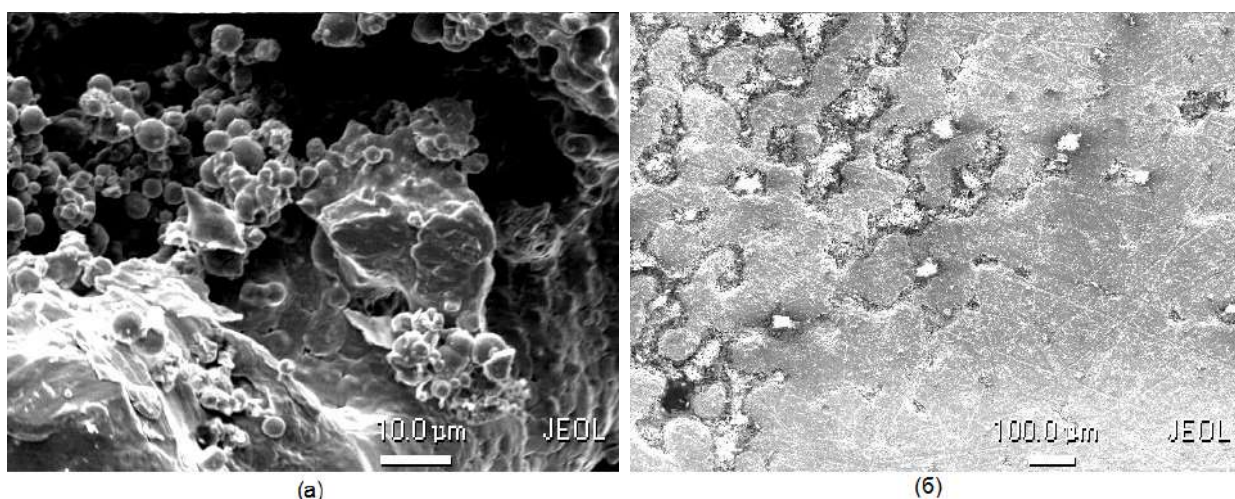


Рис. 4.31. Изображение поверхности компакта, полученного лазерным спеканием нанокompозитных порошков Fe–3.2 мас.%Ni: (а) общий вид; (б) вид граничной зоны между сошлифованной и несошлифованной областью поверхности компакта.

высокой температуре и высокоскоростной закалке из жидкого состояния не успевает произойти выравнивания химического состава в расплаве. Высокоскоростное движение фронта затвердевания приводит к неравновесному захвату никеля, в результате чего формируется неравновесное состояние, отличное от традиционных методов получения компактов. Таким образом, в результате ВЛП происходит фиксация гетерогенного химического состава исходного порошка.

На образцах с исходным содержанием никеля 3,2 и 10 мас.% никель образует тонкую оболочку на поверхности частиц карбонильного железа. Это приводит к отсутствию линий никеля на дифрактограммах полученных компактов. На дифрактограммах образцов Fe-Ni (3,2; 10 мас.%Ni) обнаруживаются только линии двух фаз: α -Fe и твердый раствор никеля в γ -железе. Как было показано выше, в случае низкого содержания никеля образцы после закалки в печи или лазерной закалки в СЛП процессах содержат мартенсит, образовавшийся в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ мартенситно-

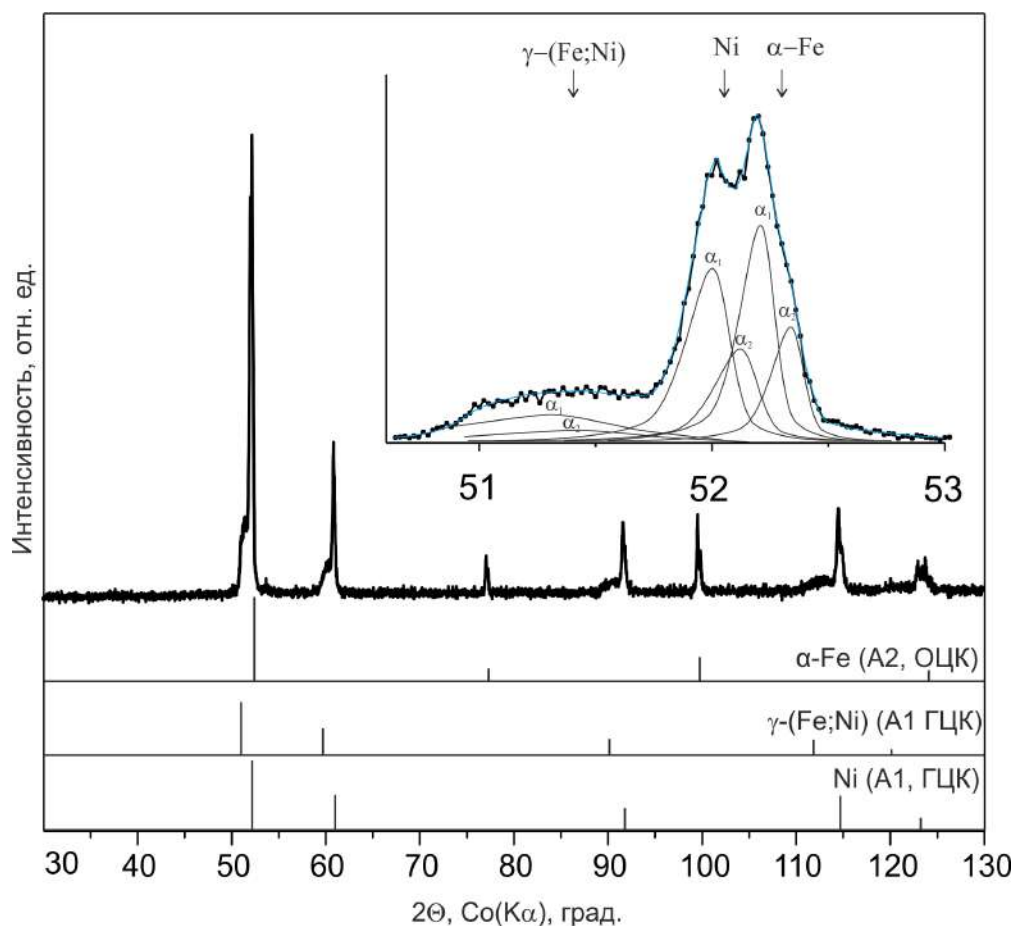


Рис. 4.32. Рентгеноструктурные исследования и разложение спектра (на вставке) компактов Fe-40 мас.%Ni.

го превращения. Наличие остаточного аустенита характерно для лазерной закалки [211] сплавов железо-углерод, где происходит неполное мартенситное превращение в условиях высокоскоростного охлаждения, но в случае мартенситного превращения в системе железо-никель количественный фазовый состав компактов, полученных ВЛП, может быть объяснен с позиции неравномерного распределения никеля. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов Fe-Ni с содержанием никеля 3,2 и 10 мас.% представлены на рис. 4.33, количественный состав фаз и параметры решетки представлены в табл. 4.4.

Результаты РФЭС подтверждают данные рентгеноструктурного анализа и позволяют сделать вывод о неравномерном распределении никеля

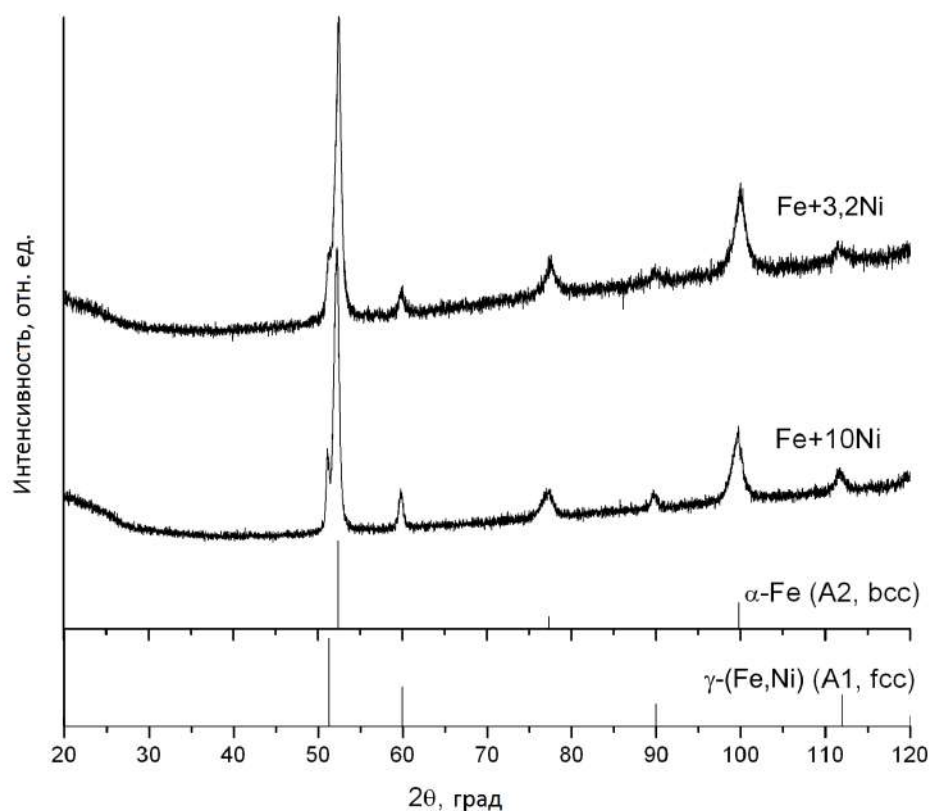


Рис. 4.33. Рентгеноструктурные исследования компактов Fe-Ni.

в ВЛП компактах, наследуемого от гетерогенного исходного порошка. В частности, регистрируемое РФЭС количество никеля после травления поверхности спечённого образца Fe-3,2 мас.%Ni ионами аргона на глубину 40 нм составляет 12 ат.%, что согласуется с данными по количеству никеля, регистрируемыми рентгеновским микроанализатором, в котором получено значение 8 ат.% никеля. Таким образом, в условиях лазерного спекания никель не успевает равномерно перераспределиться с поверхности вглубь сплавляемых частиц порошка карбонильного железа и оказывается преимущественно распределен на месте исходной поверхности частиц. Это, как будет показано, объясняет уникальные электрохимические свойства образцов. Для полного объяснения этого явления выполнено математическое моделирование процессов тепломассопереноса при ВЛС композитных порошков.

Таблица 4.4. Фазовый состав компактов Fe-Ni: количество фаз, параметр решетки a , нм; размер ОКР $\langle L \rangle$, нм; среднеквадратичная микродеформация кристаллической решетки ξ , %.

Образец	Фаза	Содержание, %	a , нм	L , нм	ξ , %
Порошок Fe+10Ni	α -Fe	91	0,2866	80	0,02
	Ni	9	0,3524	30	0,1
Компакт Fe+3,2Ni	α -Fe	85	0,2869	13	0,1
	γ -(Fe,Ni)	13	0,359	15	0,1
Компакт Fe+10Ni	α -Fe	80	0,2872	17	0,1
	γ -(Fe,Ni)	20	0,3586	25	0,1
Компакт Fe+40Ni	α -Fe	30	0,2876	17	0,1
	γ -(Fe,Ni)	30	0,359	15	0,1
	Ni(Fe)	40	0,3545	25	0,1

4.3. Выводы к главе

На примере системы Fe-Cu с отсутствием растворимости компонентов, а также системы Fe-Ni, характеризуемой полным смешиванием компонентов в твердом состоянии, показаны принципиальные отличия метода ВЛП от метода СЛП. ВЛП приводит к формированию неоднородного спеклённого слоя, где химическое распределение компонентов наследовано от исходного многокомпонентного порошка, а в результате высокоскоростного затвердевания происходит неравновесный захват примесного компонента фронтом и фиксация неравновесного состояния.

Установлены механизмы формирования структуры систем Fe-Cu и Fe-Ni в процессе ВЛП. Формирование структуры при ВЛП системы Fe-50 мас.%Cu с квазиоднородным химическим состоянием исходного порошка, полученного механическим сплавлением в планетарной мельнице, происходит по следующему механизму:

- образование расплава с химическим составом, близким к однородному (за счет механосинтеза исходного порошка Fe-Cu);
- высокоскоростное охлаждение расплава с достижением переохлаждения ΔT порядка 100К;
- спинодальный распад жидкости на масштабе времени порядка 1 мкс на две обогащенную железом (Fe:Cu \approx 60 : 40) и обогащенную медью (Fe:Cu \approx 35 : 65) жидкости;
- раздельное затвердевание двух сформированных жидкостей в локальных микрообъемах с характерным размером \sim 4 мкм;
- неравновесный захват примесного компонента фронтом затвердевания с формированием пересыщенного твердого раствора компонентов меди и железа.

Особенности формирования структуры в ВЛП процессе объясняют уникальные триботехнические свойства компактов систем Fe-Cu-C. Разработанный метод ВЛП системы Fe-Cu-C внедрен в производственный процесс для восстановления геометрии рабочих поверхностей золотника гидрораспределителя Р-80. Производственные испытания, проведенные на ФГУП «Ижевский механический завод», показали, что износ восстановленных золотников (9 штук) составил в диапазоне от 8 до 9 мкм, при износе новых (9 штук) от 12 до 13 мкм.

Формирование структуры при ВЛП системы Fe-40 мас.%Ni с гетерогенным химическим состоянием исходного порошка, полученного химическим осаждением никеля на поверхность частиц карбонильного железа, происходит по следующему механизму:

- образование расплава, состав которого не успевает релаксировать к однородному вследствие малого времени выдержки и высокой локальности лазерного воздействия;

- начало затвердевания неоднородного расплава;
- неравновесный захват никеля фронтом затвердевания и кристаллизация по бездиффузионному механизму;
- последующая закалка с формированием трехфазной системы, состоящей из мартенсита (α -фаза), аустенита (твердый раствор никеля в γ -Fe) и твердого раствора железа в никеле (с приблизительным составом аналогично FeNi_3)

Анализ данных ПЭМ и РФЭС подтвердил наличие локальной химической неоднородности компонентов для всех исследованных сплавов Fe-Ni с содержанием никеля 3,2; 10 и 40 мас.%, формируемой за счет спекания гетерогенного порошка железа в никелевой оболочке.

Для объяснения особенностей формирования структуры был проведен теоретический анализ синтеза композиционных компактов при ВЛП металлических порошков систем Fe-Ni. Теоретический анализ, выполненный методом многомасштабного моделирования, показал, что сохранение композиционной структуры порошкового слоя при спекании обусловлено двумя факторами. Во-первых, высокая плотность энергии облучения при импульсной лазерной обработке приводит к сверхвысоким скоростям нагрева и охлаждения зоны обработки, что способствует только частичному выравниванию химического состава при плавлении гетерогенного порошка и, как следствие, наследованию исходного химического распределения. Во-вторых, расчеты характерных скоростей кристаллизации показывают, что они сопоставимы или превышают скорость диффузии никеля в расплаве. В результате наблюдается эффект захвата примеси и переход к режиму безразделительного затвердевания, когда сегрегация химических компонентов на движущейся поверхности раздела твердой и жидкой фаз отсутствует.

Это способствует затвердеванию жидкой фазы с закалкой микроструктуры исходного (номинального) химического состава.

Литература

1. Лазер [Электронный ресурс] / Википедия — свободная энциклопедия. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Лазер>. (дата обращения: 18.12.2010).
2. Звелто О. Принципы лазеров. М.: Мир, 1990. 560 с.
3. Encyclopedia of physical science and technology. Lasers and masers. 245 p.
4. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т. 1,2. М.: Изд-во Наука, 1974.
5. Freund H. P., Neil G. R., Free-Electron Lasers: Vacuum Electronic Generators of Coherent Radiation // Proc. IEEE, **87** (1999) 782–803.
6. Weber, M. J. Handbook of Laser Wavelengths. CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.
7. Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика) // Конспект лекций. Часть I. Поглощение лазерного излучения в веществе. Под общей редакцией В.П. Вейко - СПб: СПб ГУ ИТМО, 2008. 141 с.
8. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом // Курс лекций: Учеб. руководство. М.:Наука, 1989. 280 с.
9. Вейко В.П., Петров А.А. Опорный конспект лекций по курсу “Лазерные технологии”. Введение в лазерные технологии. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. 143 с.

10. Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 6. Основы лазерного термоупрочнения сплавов: Учеб. пособие для вузов / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов. - М.: Высш. шк., 1988. 159с.
11. Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 3. Методы поверхностной лазерной обработки: Учеб. пособие для вузов / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов.-М.: Высш. шк., 1988. 159 с.
12. Миркин Л.И. Физические основы обработки материалов лучами лазеров. М.: Изд-во МГУ, 1975. 304 с.
13. Рыкалин Н.Н. и др. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.
14. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Кокора А.Н. Лазерная обработка материалов. М.: Машиностроение, 1975. 296 с.
15. Садовский В.Д. и др. Лазерный нагрев и структура стали: Атлас микроструктур. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. 102 с.
16. Крапошин В.С. Обработка поверхности металлических материалов лазерным излучением // Поверхность, -№3. 1982. с. 1-11.
17. Коваленко В.С., Головки П.Ф., Меркулов Г.В., Стрижак А.И. Упрочнение деталей лучом лазера. -Киев: Техника, 1982. 130 с.
18. Реди Дж. Промышленное применение лазеров. -М.: Мир, 1978. 336 с.
19. Промышленное применение лазеров. Под ред. Г. Кёбнера. М.: Машиностроение, 1988. 244 с.
20. Металлография. Учебник для вузов. Лившиц Б.Г. М.:Металлургия, 1990. 236 с.
21. Flemings M.C. Solidification processing. -New Work: McGraw-Hill Book company, 1974. 424 p.

22. Галенко П.К. Эффект диффузионной релаксации при высокоскоростной кристаллизации бинарного сплава // Кристаллография. - 1993. - т. 3. - № 6. - с. 238–243.
23. Кривилев М.Д., Галенко П.К. Программный комплекс для моделирования кристаллического структурного образования в переохлажденных бинарных сплавах: Учеб. пособие.-Ижевск: Издательский дом "Удмуртский университет 1999. 59 с.
24. Kurz W., Trivedi R. Rapid solidification processing and microstructure formation // Materials Science and Engineering, **A179/A180** (1994) 46-51.
25. Gremaud M., Carrard M., Kurz W. The microstructure of rapidly solidified Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment // Acta metal. mater., **38**(12) (1990) 2587–2599.
26. Pierantoni M., Gremaud M., Magnin P., Stoll D., Kurz W. The coupled zone of rapidly solidified Al-Si alloys in laser treatment // Acta metal. mater., **40**(7) (1992) 1637–1644.
27. Gill S., Zimmerman M., Kurz W. Laser resolidification of the Al-Al₂Cu eutectic: the coupled zone // Acta metal. mater., **40**(11) (1992) 2895-2906.
28. Zimmerman M., Carrard M., Kurz W. Rapid solidification of Al-Cu eutectic alloy by laser remelting // Acta metal. mater., **37**(12) (1989) 3305-3313.
29. Carrard M., Gremaud M., Zimmerman M., Kurz W. About the banded structure in rapidly solidified dendritic and eutectic alloys // Acta metal. mater., **40**(5) (1992) 983–996.
30. Gremaud M., Carrard M., Kurz W. Banding phenomena in Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment // Acta metal. mater., **39**(7) (1990) 1431–1443.

31. Frenk A., Henchoz N., Kurz W. Laser cladding of a cobalt-base alloy: processing parameters and microstructure // *Zeitschrift für Metallkunde*, 84 (1993) 886–892.
32. Gill S., Kurz W. Laser rapid solidification of Al-Cu alloys: banding and plane front growth // *Materials Science and Engineering*, **A173** (1993) 335–338.
33. Zimmerman M., Karma A., Carrard M. Oscillatory lamellar microstructure in off-eutectic Al-Cu alloys // *Physical Review B*, **42**(1) 833–837.
34. Борисов В.Т., Духин А.И, Изучение пересыщенных твердых растворов и температурного режима при закалке из жидкого состояния. - В кн.: Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев. Наукова думка, 1972, с. 408–414.
35. Чернов А.А. и др. Современная кристаллография/ Т. 3. Процессы кристаллизации.- М.: Наука, 1980. 408 с.
36. *Lambert M. Surhone Susan F. Marseken, Miriam T. Timplendon*. Selective Laser Sintering. VDM Publishing, 2010. P. 146.
37. *Шушковский И. В.* Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит, 2009. С. 421.
38. *Wohlers T.* Wohlers Report 2004 : Rapid Prototyping, Tooling & Manufacturing State of the Industry. Wohlers Associates (USA): Annual Worldwide Progress Report, 2004.
39. *Wohlers T.* Wohlers Report 2013 : Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry. Wohlers Associates (USA): Annual Worldwide Progress Report, 2013.

40. *Thijs L., Verhaeghe F., Craeghs T. et al.* A Study of the Microstructural Evolution During Selective Laser Melting of Ti-6Al-4V // *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58, no. 9. P. 3303–3312.
41. *Puebla K., Murr L. E., Gaytan S. M. et al.* Effect of melt scan rate on microstructure and macrostructure for electron beam melting of Ti-6Al-4V // *Materials Sciences and Applications*. 2012. no. 3. P. 259–264.
42. *Kruth J., Badrossamay M., Yasa E. et al.* Part and material properties in selective laser melting of metals // *Proceedings of the 16th International Symposium on Electromachining*. 2010.
43. *Kasperovich G., Hausmann J.* Thermomechanical treatment of TiAl6V4 alloy fabricated by Selective Laser Melting: optimization of microstructure and fatigue properties // *Proceedings Advanced Materials, Processes and Applications for Additive Manufacturing*. 2013.
44. *Kurz W., Fisher D. J.* Fundamentals of Solidification. 3 edition. Aedermannsdorf: Trans Tech Publication, 1992. P. 305.
45. *Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D.* Metastable Solids from Undercooled Melts / Ed. by Robert Cahn. Pergamon Materials Series, Elsevier, Amsterdam, 2007.
46. *Галенко П. К., Харанжевский Е. В., Данилов Д. А.* Структура и механические свойства конструкционной стали при лазерной высокоскоростной перекристаллизации // *Физика металлов и металловедение*. 2002. Т. 94, № 2. С. 100–110.
47. Boettinger W.J., Shechtman D., Schaefer R.J., Biancaniello F.S., The Effect of Rapid Solidification Velocity on the Microstructure of Ag-Cu Alloys // *Metallurgical Transactions A* **15** (1984) 55-66.

48. Gill S.C., Kurz W. Rapidly Solidified Al-Cu Alloys. I - Experimental Determination of the Microstructure Selection Map // *Acta Metallurgica and Materials*, **41**(12) 3563–3573.
49. Herlach D.M. Containerless undercooling and solidification of pure metals // *Annu. Rev. Mater. Sci.*, (1991) 23–44
50. Wei B., Herlach D.M., Feuerbacher B., Rapid crystal growth in undercooled alloy melts // *Microgravity Q.*, **3**(2-4) (1993) 193–197.
51. Galenko P.K., Zhuravlev V.A., *Physics of Dendrites* (World Scientific, Singapore, 1994). 210 p.
52. Мирзаев Д.А., Коршунов Е.Е., Счастливцев В.М., Яковлева И.П. Влияние скорости охлаждения при закалке на количество остаточного аустенита и твердость углеродистых сталей // *ФММ*. 1983. Т 56. С. 1033–1035.
53. Яковлева И.Л., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И. Экспериментальное наблюдение бездиффузионного образования аустенита в стали с перлитной структурой при лазерном нагреве // *ФММ*. 1993. Т. 76. С. 86–98.
54. Садовский В. Д. Превращения при нагреве стали. Структурная наследственность. *Металловедение и термическая обработка стали: Справочник*. 1983. С. 83–109.
55. Макаров А.В. Повышение износостойкости сталей за счет применения различных способов скоростной закалки. Дис. канд. техн. наук. Свердловск, 1990.
56. Lima M.S.F., H. Goldenstein and Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy // *Journal of Crystal Growth* 208 (2000) 709-716.

57. Актуальные вопросы лазерной обработки сталей и сплавов / под ред. Б. К. Соколова и Н. Г. Терегулова. Уфа: "Технология 1994.
58. Садовский В.Д. и др. Фазовые и структурные превращения при лазерном нагреве стали. I. Влияние исходной структуры // ФММ. 1982. Т. 63. С. 88–94.
59. Макаров А.В. Коршунов Л.Г. Химич Г.Л. Влияние обработки непрерывным излучением лазера на износостойкость низкоуглеродистых сталей // Трение и износ. 1987. Т. 8. С. 293–301.
60. Химич Г.Л., Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Осинцева А.Л. Износостойкость и структурные превращения стали 35, упрочненной излучением лазера // Машиноведение. 1986. N 3. С. 99–102.
61. Макаров А. В. и др. Влияние обработки непрерывным излучением лазера на износостойкость низкоуглеродистых сталей // Трение и износ. 1987. Т. 8. С. 293–301.
62. Коршунов Л.Г., Макаров А.В., Черненко Н.Л. Структурные аспекты износостойкости сталей мартенситного класса // ФММ. 1994 Т. 78. С. 128–146.
63. Коршунов и др. Влияние размера зерна и температуры отпуска на износостойкость стали 38ХНЗМФА // ФММ. 1986. Т. 61. С. 1007-1012.
64. Дуросов В.М. Разработка методов получения высококачественных слоев стальных деталей лазерной обработкой: Автореф. дис. . . . канд. техн. наук.-Волгоград, 1999. с. 25.
65. Серебряков В.Г., Эстрин Э.И. Механические свойства двухфазных мартенсито–аустенитных никелевых сталей: Физические основы формирования физико–механических свойств сталей и сплавов / МЧМ СССР.– М.: Металлургия.–1990, с. 73-78.

66. Adam C.M., British Patent 2088409 (1980).
67. Hildeman G.J., U.S. Patent 4379719 (1983).
68. Galenko P., Sobolev S. Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys // *Phys. Rev. E.*, **55** (1997) 343–352.
69. Галенко П.К., Кривилев М.Д. Изотермический рост кристаллов в переохлажденных бинарных сплавах // *Математическое моделирование*, 2000, т.12, №11, с.17-37.
70. Галенко П.К., Кривилев М.Д., Ладьянов В.И., Осетров М.В. Применение модели локально неравновесного затвердевания к процессу кристаллического структурообразования при высокоскоростной закалке расплавов спиннингованием // *Кристаллография*. Т.46. No.2. (2001) С.354-355 (полный текст депонирован: Рукопись ВИНТИ, No.827-V00. 1999
71. Galenko P.K., Krivilyov M.D. Modelling of crystal pattern formation in isothermal undercooled alloys // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **8**(1) (2000) 81–94.
72. Galenko P.K., Danilov D.A. // *Phys. Lett. A*, **235** (1997) 271.
73. Galenko P.K., Danilov D.A. // *Journal of Crystal Growth* **197** (1999) 992–1002.
74. Boettinger W.J., Coriell S.R. Solidification microstructures: recent developments, future directions // *Acta mater.* **48** (2000) 43–70.
75. Trivedi R., Kurz W. Morphological Stability of a Planar Interface under Rapid Solidification Condition, *Acta Metall.* **34** (1986) 1663–1670.

76. Pan Q.Y., Huang W.D. et al. Primary spacing selection of Cu-Mn alloy under laser rapid solidification condition, *J. Cryst. Growth* **181** (1997) 109–116.
77. Галенко П. К., Компьютерные модели дендритной кристаллизации, Кристаллизация и компьютерные модели: Труды V науч. техн. конф. Ижевск, 6–7 окт. 1992 г.
78. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Григоренко Н.Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев: Наук. думка, 1983. 100 с.
79. Борисов В. Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка, М.: Металлургия, 1987. 224 с.
80. Boiling G.F., Tiller W.A. Growth from the Melt. III. Dendritic Growth // *J. Appl. Phys.*, **32**(12) (1961) 2587–2605.
81. Темкин Д. Е. Влияние сегрегации примеси на рост дендрита в переохлажденном расплаве // *Кристаллография*, Т. 32. Вып. 6. С. 1336–1346.
82. Lipton J., Kurz W., Trivedi R. Rapid Dendrite Growth in Undercooled Alloys // *Acta Metall.* **35** (1987) 957–964.
83. Boettinger W. J., Coriell S. R., Trivedi R. Application of Dendritic Growth Theory to the Interpretation of Rapid Solidification Microstructures // in *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies IV*. Eds. R. Mehrabian and P. A. Parrish. Claitor's, Baton Rouge Louisiana, 1988. p. 13.
84. Langer J.S., Mueller-Krumbhaar H. Theory of dendritic growth. Elements of stability analysis // *Acta Metall.*, **26** (1978) 1681.

85. Sobolev S. L. Effects of local nonequilibrium solute diffusion on rapid solidification of alloys // *Phys. Stat. Sol. A*, **156**(2) (1996) 293–303.
86. Deckard C.R., Beaman J.J. Recent advances in selective laser sintering // *Proceedings of the 14th Conference on Production Research and Technology*, Michigan, 1987. P. 447–451.
87. Abe F., Osakada K., Shiomi M., Uematsu K., Matsumoto M. // *J. Mater. Process. Technol.*, **111** (2001) 210.
88. Lorrison J.C., Goodridge R.D., Dalgarno K.W., Wood D.J. Selective laser sintering of bioactive glass-ceramics // *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*. Austin: TX, 2002. P. 1–8.
89. Santos E., Abe F., Kitamura Y., Osakada K., Shiomi M. Mechanical properties of pure titanium models processed by selective laser melting, // *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*. Austin: TX, 2002. P. 180–186.
90. Kruth J.P. et al. Selective laser melting of iron-based powder // *Journal of Materials Processing Technology*, **149** (2004) 616–622.
91. Maeda K., Childs T.H.C. // *Journal of Materials Processing Technology*, **149** (2004) 609–615.
92. Shishkovsky I.V., Makarenko A.G., Petrov A.L. // *Combust. Explo. Shock.*, **35** (1999) 166–170.
93. Shishkovsky I.V., et al. // *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 1309–1317.
94. Glassa H.J., With G. // *Mater. Charact.* **47** (2001) 27–37.
95. Shishkovsky I., et al. Nanostructural self-organization under selective laser sintering of exothermic powder mixtures // *Applied Surface Science*. **255** (2009) 5565–5568.

96. Haranzhevskiy E.V. , Danilov D.A., Krivilyov M.D., Galenko P.K. Structure and mechanical properties of structural steel in laser resolidification processing // Materials Science and Engineering A, **375-377** (2004) 502–506.
97. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. - М.: Физматгиз, 1977.
98. Руководство пользователя Comsol MultiPhysics, версия 3.5a. Comsol Inc., 2009.
99. Gill S. C., Kurz W. Rapidly solidified Al-Cu alloys-II. Calculation of the microstructure selection map // Acta Metall. Mater., **43** (1995) 139–151.
100. Norman A. F., Eckler K., Zambon A., Gärtner F., Moir S. A., Ramous E., Herlach D. M., Greer A. L. Application of microstructure-selection maps to droplet solidification: a case study of the Ni-Cu system // Acta Mater., **46**(10) (1998) 3355–3370.
101. Галенко П. К., Харанжевский Е. В., Данилов Д. А. Структура и механические свойства конструкционной стали при лазерной высокоскоростной перекристаллизации // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 2. С. 207-216.
102. Галенко П. К., Харанжевский Е. В., Данилов Д. А. Высокоскоростная кристаллизация конструкционной стали при лазерной обработке поверхностей // Журн. техн. физики. 2002. Т. 47, № 5. С. 48-55.
103. Haranzhevskiy E. V., Danilov D. A., Krivilyov M. D., Galenko P. K. Structure and mechanical properties of structural steel in laser resolidification processing // Mater. Sci. Eng. A, **375-377** (2004) 502–506.

104. Gill S.C., Zimmermann M., Kurz W. Laser resolidification of the $Al - Al_2Cu$ eutectic: The coupled zone // *Acta Metall. Mater.*, **40**(11) (1989) 2895–2906.
105. Kurz W., Giovanola B., Trivedi R. Theory of microstructural development during rapid solidification // *Acta. Metall.*, **34** (1986) 823–830.
106. Galenko P.K., Danilov D.A. Steady-state shapes of growing crystals in the field of local nonequilibrium diffusion // *Phys. Lett. A*, **272** (2000) 207–217.
107. Galenko P.K., Danilov D.A. Linear morphological stability analysis of the solid-liquid interface in rapid solidification of a binary system // *Physical Review E*, **69** (2004) 051608-1-14.
108. Galenko P. Extended thermodynamical analysis of a motion of the solid-liquid interface in a rapidly solidifying alloy // *Physical Review B*, **65** (2002) 144103-1-11.
109. Aziz M.J., Kaplan T. Continuous growth model for interface motion during alloy solidification // *Acta Metallurgica*, **36** (1988) 2335–2351.
110. Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. — М.: Металлургия, 1987. — 224 с.
111. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. — М.: Гос. издательство технико-теоретической литературы, 1954.
112. P. Galenko. Solute trapping and diffusionless solidification in a binary system // *Phys. Rev. E*, **76** (2007) 031606-1-9.
113. Виноградов В.В., Тяжелникова И.Л. О теоретических аспектах формирования макро- и микроструктуры в затвердевающем металлическом слитке // *Вестник УдГУ. Сер. Физика. Химия.* — 2008. — Р. 37–57.

114. Galenko P.K., Danilov D.A. Local nonequilibrium effect on rapid dendritic growth in a binary alloy melt // *Phys. Lett. A*, **235** (1997) 271–280.
115. Bird R., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport phenomena*. — Wiley, 2002.
116. Prigogine I., *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience, New York, 1961.
117. de Groot S.R. and Mazur P., *Non-equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.
118. Дьярмати И. *Неравновесная термодинамика: Теория поля и вариационные принципы*. М.: Мир, 1974.
119. Циглер С. *Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды*. М.: Мир, 1966.
120. Херлах Д., Галенко П., Холланд-Мориц Д. *Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов*, РХД, 2010. 496 с.
121. Журавлев В.А., *Затвердевание и кристаллизация сплавов с гетеропереходами*. РХД, 2006. 557 с.
122. Кривилев М.Д., Галенко П.К. *Программный комплекс для моделирования кристаллического структурообразования в переохлажденных бинарных сплавах*. Ижевск: Удмуртский университет, 1999. 58 с.
123. Galenko P., Jou D. Diffuse-interface model for rapid phase transformations in nonequilibrium systems // *Phys. Rev. E*, **17** (2005) 046125–1-13.
124. Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж. *Расширенная необратимая термодинамика, Регулярная и хаотическая динамика* (2007), 528 с.
125. Onsager L., *Phys. Rev.* **37**, 495 (1931); Prigogine I., *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Process* (Interscience, New York, 1967).

126. Галенко П.К. К феноменологической теории локально-неравновесной кристаллизации сплавов. ДАН, т. 334, N. 6, с. 707–709.
127. Диаграммы состояния двойных металлических систем. — М.: Машиностроение, 1997. — V. 2.
128. Galenko P.K., Danilov D.A. Model for free dendritic alloy growth under interfacial and bulk phase nonequilibrium conditions // J. Crys. Growth, **197**(4) (1999) 992-1002.
129. Кривилёв М.Д., Харанжевский Е.В., Гордеев Г.А., Анкудинов В.Е., Управление лазерным спеканием металлических порошковых смесей // Управление большими системами, Выпуск 29. М.: ИПУ РАН, 2011.
130. Журавлев В.А. Затвердевание и кристаллизация с гетеропереходами. — РХД, 2006.
131. *Nickel A. H.* Analysis of thermal stresses in shape deposition manufacturing of metal parts, PhD thesis. Stanford University, 1999.
132. *Jacobs P. F.* Stereolithography and other RP&M technologies: from rapid prototyping to rapid tooling. Society of Manufacturing Engineers, Dearborne, Michigan, 1996.
133. *Sachs E., Haggerty J., Cima M., Williams P.* Three dimensional printing techniques. U.S. Patent 5204055, 1993.
134. *Pohl H., Gosger P.* Three dimensional printing ProMetal – a new technology for the fabrication of tools // *Proceedings of uRapid 2001 conference.* 2001. P. 248–252.
135. *Lu L., Fuh J., Wong Y. S.* Laser-induced materials and processes for rapid prototyping. Kluwer Academic Publishers, 2001.

136. *Pinkerton A. J., Li L.* The effect of laser pulse width on multilayer 316L steel clad microstructure and surface finish // *Applied Surface Science*. 2003. Vol. 208–209. P. 411–416.
137. *Arcella F. G., Froes F. H.* Producing titanium aerospace components from powder using laser forming // *JOM - Journal of the Minerals Metals and Materials Society*. 2000. Vol. 52, no. 5. P. 28–30.
138. *Liu W., Dupont J. N.* Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping // *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48, no. 9. P. 1337–1342.
139. *Levy G., Schindel R., Kruth J. P.* Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing technologies, state of the art and future perspectives // *Annals of CIRP*. 2003. Vol. 52, no. 2.
140. *Reinhardt C., Kiyon R., Passinger S. et al.* Rapid laser prototyping of plasmonic components // *Appl. Phys. A*. 2007. Vol. 89. P. 321–325.
141. *Stepanov A. L., Kiyon R., Reinhardt C. et al.* Rapid laser prototyping of polymer-based nanoplasmonic components in Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications. 2009. P. 163–171.
142. *Deckard C. R., Beaman J. J.* Recent advances in selective laser sintering // *Proceedings of the 14th Conference on Production Research and Technology, Michigan*. 1987. P. 447–451.
143. *Abe F., Osakada K., Shiomi M. et al.* The manufacturing of hard tools from metallic powders by selective laser melting // *J. Mater. Process. Technol.* 2001. Vol. 111, no. 1-3. P. 210–213.
144. *Rombouts M.* Selective laser sintering/melting of iron-based powders. Ph.D. thesis, 2006. 268 c.

145. *Latikka M., Kotila J., Syvanen T. et al.* Direct metal laser sintering – New possibilities in part manufacturing // *Proceedings EuroPM2005*. 2005. Vol. 3. P. 81–86.
146. *Kruth J. P., Mercelis P., Vaerenbergh J. Van et al.* Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting // *Rapid Prototyping Journal*. 2005. Vol. 11, no. 1. P. 36–36.
147. *Kruth J. P.* Selective laser melting of iron-based powder // *J. Mater. Process. Technol.* 2004. Vol. 149. P. 616–622.
148. *Simchi A., Pohl H.* Direct laser sintering of iron-graphite powder mixture // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 383. P. 191–200.
149. *Nakamoto T., Shirakawa N., Miyata Y., Inui H.* Selective laser sintering of high carbon steel powders studied as a function of carbon content // *J. Mater. Process. Technol.* 2009. Vol. 209. P. 5653–5660.
150. *Шушковский И. В.* Селективное лазерное спекание и синтез функциональных структур. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Самара., 2005. С. 390.
151. *Гегузин Я. Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1984. С. 312.
152. *Гессинтер Г. Х.* Порошковая металлургия жаропрочных сплавов. Челябинск: Металлургия, 1988. С. 320.
153. Свойства элементов / Под ред. Справочник под ред. Самсонова Г. В. М.: Металлургия, 1976. С. 350.
154. Таблицы физических величин / Под ред. Справочник по ред. Акад. Кикоина И. К. М.: Атомиздат, 1976. С. 1008.
155. *Самсонов Г. В., Виницкий И. М.* Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976. С. 560.

156. Kruth J. P., Froyen L., Vaerenbergh J. Van et al. Selective laser melting of iron-based powder // *Journal of Materials Processing Technology*. 2004. Vol. 149, no. 616–622.
157. Jaeger H., Levy G., Schindel R. New trends and applications in rapid prototyping technologies // *Proceedings of IE&EM*. 2003.
158. Kruth J. P., Vandenbroucke B. Digital manufacturing of biocompatible metal frameworks for complex dental prostheses by means of SLS/SLM // *Proceedings of VRAP2005*. 2005. P. 139–145.
159. Ramos J. A., Murphy J., Lappo K. Single-layer deposits of nickel base superalloys by means of selective laser melting // *Proceedings Solid Freeform Fabrication Symposium 2002*. 2002. P. 211–223.
160. Аверьянова Т. М., Муркин Л. И., Пулецкий Н. Ф. Воздействие лазерного луча на металлы // *ПМТФ*. 1985. № 6. С. 84.
161. Либенсон М. Н., Яковлев Е. Б., Шандыбина Г. Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Часть 1. Поглощение лазерного излучения в веществе / Под ред. В. П. Вейко. СПб: СПбГУ ИТМО, 2002. С. 141.
162. Tolochko N. K., Laoui T., Khlopkov Yu. V. et al. Absorptance of powder materials suitable for laser sintering // *Rapid Prototyping Journals*. 2000. Vol. 6. P. 155.
163. Gusarov A. V., Bentefour E. H., Rombouts M. et al. Normal-directional and normal-hemispherical reflectances of micron- and submicron powder beds at 633 and 790 nm // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. P. 113528.
164. Wang X. C., Laoui T., Bonse J. et al. Direct selective laser sintering of hard metal powders: experimental study and simulation // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2002. Vol. 19. P. 351–357.

165. *Gusarov A. V., Kruth J. P.* Modelling of radiation transfer in metallic powder at laser treatment // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2005. Vol. 48. P. 3423.
166. *der Scheuren B. Van.* Basic Contribution to the Development of the selective metal powder sintering process. Ph. D. Thesis. Leuven Belgium, 1996. P. 51.
167. *Гусаров А. В.* Перенос излучения в слоях металлических порошков при лазерном формировании // *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40, № 5. С. 451–459.
168. *Gusarov A. V.* Homogenization of radiation transfer in two-phase media with irregular phase boundaries // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77. P. 144201.
169. *Дейрменджан Д.* Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. М.: Мир, 1971. С. 303.
170. *Rosenthal D.* Mathematical theory of heat distribution during welding and cutting // *Welding Journal, Res. Suppl.* 1941. Vol. 20, no. 5. P. 220–234.
171. *Carslaw H. S., Jaeger J. C.* Conduction of heat in solids. Oxford: Clarendon, 1984.
172. *Brockmann R., Dickmann K., Geshev P., Matthes K. J.* Calculation of laser induced temperature field on moving thin foils in consideration of the Stefan problem // *Optics and Technology*. 2003. Vol. 35. P. 115–122.
173. *Kou S., Hsu S.C., Mehrabian R.* Rapid melting and solidification of a surface due to a moving heat flux // *Metallurgical Transactions*. 1981. Vol. 12B. P. 33–45.

174. *Koh J. C. Y., Fortini A.* Prediction of thermal conductivity and electrical resistivity of porous metallic materials // *Journal of Heat and Mass Transfer*. 1973. Vol. 16. P. 2013–2021.
175. *Maxwell J. C.* Electricity and Magnetism. Clarendon Press, Oxford, 1873.
176. *Dong L., Makradi A., Ahzi S., Remond Y.* Three-dimensional transient finite element analysis of the selective laser sintering process // *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. Vol. 209. P. 700–706.
177. *Левданский В. В.* Нагрев излучением модельного пористого тела / Воздействие концентрированных потоков энергий на вещество / Сборник статей под ред. Н.Н. Рыкалина. М.: Наука, 1985. С. 99–107.
178. *Павлюкевич Н. В.* Модели переноса излучения в пористые среды. Липецк, 1986. С. 23–31.
179. *German R. M.* Powder metallurgy science. New York : Princeton, 1984.
180. *Ashby M. F.* A first report on sintering diagrams // *Acta Metallurgica*. 1974. Vol. 22. P. 275–289.
181. *Sercombe T.B., Schaffer G.B.* On the role of magnesium and nitrogen in the infiltration of aluminium by aluminium for rapid prototyping applications // *Acta Materialia*. 2004. Vol. 52, no. 10. P. 3019–3025.
182. *Bonse J.* Selective laser sintering of metal powders, PhD thesis. Katholieke Universtiteit Leuven, 2001.
183. *Bourell D. L., Marcus H. L., Barlow J. W., Beaman J. J.* Selective laser sintering of metals and ceramics // *The International Journal of Powder Metallurgy*. 1992. Vol. 28, no. 4. P. 369–381.
184. *Vaucher S., Paraschivescu D., Andre C., Beffort O.* Selective laser sintering of aluminium- and titanium-based composites: processing and

- characterisation // *Physica Status Solidi A – Applied Research*. 2003. Vol. 199, no. 3. P. R11–R13.
185. *Laoui T., Wang X., Kruth J.P., Froyen L.* Modeling of laser penetration in a powder bed during selective laser sintering of metal powders // *RCFAO*. 2000. Vol. 15. P. 185–198.
186. *Simchi A., Pohl H.* Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder // *Materials Science and Engineering A*. 2003. Vol. 359, no. 1-2. P. 119–128.
187. *Petzoldt F., Pohl H., Simchi A., Alcantara B.* Advanced steel powder for direct metal laser sintering // *Proceedings of EuroPM2005 conference*. 2005. Vol. 3. P. 35–40.
188. *Morgan R., Papworth A., Sutcliffe C. et al.* High density net shape components by direct laser remelting of single phase powders // *Journal of Materials Science*. 2002. Vol. 37. P. 3093–3100.
189. *Asgharzadeh H., Simchi A.* Effect of sintering atmosphere and carbon content on the densification and microstructure of lasersintered M2 high speed steel powder // *Materials Science and Engineering A*. 2005. Vol. 403. P. 290–298.
190. *Di W., Yongqiang Y., Xubin S., Yonghua C.* Study on energy input and its influences on single-track, multi-track, and multi-layer in SLM // *Int J Adv Manuf Technol*. 2012. Vol. 58. P. 1189–1199.
191. *Simonelli M., Tse Y. Y., Tuck C.* On the Texture Formation of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V // *Metallurgical and materials transactions A*. 2014. Vol. 45A. P. 2863–2872.
192. *Rafi H. K., Starr T. L., Stucker B. E.* A comparison of the tensile, fatigue, and fracture behavior of Ti-6Al-4V and 15-5 PH stainless steel parts made

- by selective laser melting // *Int J Adv Manuf Technol.* 2013. Vol. 69. P. 1299–1309.
193. *Paul C. P., Mishra S. K., Premsingh C. H. et al.* Studies on laser rapid manufacturing of cross-thin-walled porous structures of Inconel // *Int J Adv Manuf Technol.* 2012. Vol. 61. P. 757–770.
194. *Wang F.* Mechanical property study on rapid additive layer manufacture Hastelloy X alloy by selective laser melting technology // *Int J Adv Manuf Technol.* 2012. Vol. 58, no. 545–551.
195. *Lu L., Fuh J. Y., Chen Z. D. et al.* In situ formation of TiC composite using selective laser melting // *Materials Research bulletin.* 2000. Vol. 35. P. 1555–1561.
196. *Digilov R. M.* Prediction of surface properties of metals from the law of corresponding states // *Journal of Crystal Growth.* 2003. Vol. 249, no. 1–2. P. 363 – 371.
197. *Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B.* Wettability at high temperatures. Pergamon Press, Oxford, 1999. P. 380.
198. *Keene B. J.* Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys // *International Materials Review.* 1988. Vol. 33, no. 1. P. 1–36.
199. *Ладьянов В. И.* Структурные превращения в металлических расплавах и их проявление при затвердевании и кристаллизации быстрозакаленных сплавов: Диссертация на соискание ученой степени докт. физ.-мат. наук. Ижевск, 2004. С. 310.
200. *Галенко П. К.* Модель высокоскоростного затвердевания в проблеме неравновесных фазовых переходов: Диссертация на соискание ученой степени докт. физ.-мат. наук. Ижевск, 2006. С. 229.

201. **Haranzhevskiy E. V.**, *Danilov D. A., Krivilyov M. D., Galenko P. K.* Structure and mechanical properties of structural steel in laser resolidification processing // *Materials Science and Engineering A*. 2004. Vol. 375–376. P. 502–506.
202. *Кривилев М. Д., Харанжевский Е. В., Лебедев В. Г. и др.* Синтез композитных покрытий при высокоскоростном лазерном спекании металлических порошковых смесей // *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т. 114, № 10. С. 871–893.
203. *Костенков С. Н.* Затухание интенсивности лазерного излучения при взаимодействии с высокодисперсными порошковыми средами: Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Ижевск, 2015. С. 160.
204. *Костенков С. Н., Харанжевский Е. В., Кривилев М. Д.* Метод определения характеристик взаимодействия лазерного излучения с нанокompозитными порошковыми материалами // *Физика металлов и металловедение*. 2012. Т. 113, № 1. С. 98–103.
205. **Kharanzhevskiy E.**, *Kostenkov S.* Modeling of laser radiation transport in powder beds with high-dispersive metal particles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 586. P. S246–S249.
206. *Костенков С. Н., Харанжевский Е. В.* Численное исследование переноса лазерного оптического излучения в высокодисперсных порошковых средах // *Химическая физика и мезоскопия*. 2014. Т. 16, № 1. С. 68–81.
207. *Kruth J. P.* Selective laser sintering/melting of iron-based powders. Leuven Belgium.: Catholic University of Leuven, 2006. P. 268.

208. Григорьянц А. Г., Шиганов И. Н. Лазерная сварка металлов. М.: Высшая школа. Т. 5. С. 206.
209. Елсуков Е. П., Ульянов А. Л., Протасов А. В., Колодкин Д. А. Твердофазные реакции при механическом сплавлении бинарной смеси состава Fe₃₂Al₆₈ // *Физика металлов и металловедение*. 2012. Т. 113, № 6. С. 635–645.
210. Харанжевский Е. В., Кривилев М. Д. Лазерное спекание нанокompозитов Fe-Ni // *Физика металлов и металловедение*. 2011. Т. 111, № 1. С. 54–63.
211. Ломаев Г. В., Харанжевский Е. В. Упрочняющая обработка поверхности методом высокоскоростной лазерной перекристаллизации // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2002. № 3. С. 27–32.
212. Joly P. A., Mehrabian R. The rheology of a partially solid alloy // *Journal of Materials Science*. 1976. Vol. 11. P. 1393–1418.
213. Woods M. E., Krieger I. M. Rheological studies on dispersions of uniform colloidal spheres: I. Aqueous dispersions in steady shear flow // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1970. Vol. 34. P. 91–99.
214. Schiaffino S., Sonin A. A. Motion and arrest of a molten contact line on a cold surface: An experimental study // *Physics of Fluids*. 1997. Vol. 9, no. 8. P. 2217–2226.
215. Schiaffino S., Sonin A. A. On the theory for the arrest of an advancing molten contact line on a cold solid of the same material // *Physics of Fluids*. 1997. Vol. 9, no. 8. P. 2227–2233.
216. Schiaffino S., Sonin A. A. Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers // *Physics of Fluids*. 1997. Vol. 9, no. 8. P. 3172–3187.

217. *Hoffman R. L.* A study of the advancing interface I. Interface shape in liquid-gas systems // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975. Vol. 50. P. 228–241.
218. *Davis S. H.* Moving contact lines and rivulet instabilities. Part 1. the static rivulet // *Journal of Fluid Mechanics*. 1980. Vol. 98. P. 225–242.
219. *Schiaffino S., Sonin A. A.* Formation and stability of liquid and molten beads on a solid surface // *Journal of Fluid Mechanics*. 1997. Vol. 343. P. 95–110.
220. *Li R., Liu J., Shi Y. et al.* Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process // *Int J Adv Manuf Technol*. 2012. Vol. 59. P. 1025–1035.
221. *Morgan R., Sutcliffe C. J., O'Neil W.* Density analysis of direct laser remelted 316 stainless steel cubic primitives // *Journal of material science*. 2004. Vol. 39. P. 1195–1205.
222. *Mills K. C., Keene B. J., Brooks R. F., Shirali A.* Marangoni effects in welding. IOM Communications, London, 1998. P. 259.
223. *Lu S., Fuji H., Nogi K.* Marangoni convection and weld shape variations in Ar-O₂ and Ar-CO₂ shielded GTA welding // *Materials Science and Engineering A*. 2004. Vol. 380. P. 290–297.
224. *Делоне Н. Б.* Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Курс лекций: Учеб. руководство. М.:Наука, 1989. С. 280.
225. *Boublik T., Fried V., Hala E.* The vapour pressures of pure substances: selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region. Amsterdam : Elsevier, 1984. Vol. 17. P. 363.

226. Анисимов С. И. Испарение металлов абсорбирующих лазерное излучение // *ЖЭТФ*. 1968. Т. 54, № 1. С. 339–342.
227. Almen M. V. Laser – beam interactions with materials. Springer Series in Materials Science. New York: Springer Verslag, 1987. Vol. 2. P. 1148.
228. Pawlowski L. Thick Laser Coatings: A Review // *Journal of Thermal Spray Technology*. 1999. Vol. 8, no. 279–295.
229. Meriaudeau F., Truchetet F., Dumont C. High Speed Photography Applied to Laser Cladding Process // *Proc. of the SPIE—The International Society for Optical Engineering*. 1997. Vol. 2869, no. 994–1003.
230. Frenk A., Vandyoussefi M., Wagniere J. D. et al. Analysis of the Laser-Cladding Process for Stellite on Steel // *Metall. Mater. Trans. B*. 1997. Vol. 28. P. 507–508.
231. Li Y., Ma J. Study on Overlapping in the Laser Cladding Process // *Surf. Coat. Technol.* 1997. Vol. 90. P. 1–5.
232. Pei Y. T., Ouyang J. H., Lei T. C. Laser Cladding of ZrO₂-(Ni Alloy) Composite Coating // *Surf. Coat. Technol.* 1996. Vol. 81. P. 131–135.
233. Abboud J. H., Rawlings R. D., West D. R. Nickel Aluminide and Iron Aluminide Coatings // *J. Mater. Sci.* 1995. Vol. 30. P. 5931–5938.
234. Dubourg L., St-Georges L. Optimization of Laser Cladding Process Using Taguchi and EM Methods for MMC Coating Production // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2006. Vol. 15, no. 4. P. 790–795.
235. Techel A., Luft A., Muller A., Nowotny S. Production of hard metal-like wear protection coatings by CO₂ laser cladding // *Optical and Quantum Electronics*. 1995. Vol. 27. P. 1313–1318.
236. Davim J. P. Laser in Manufacturing. 2012. P. 33–34.

237. *Picas J. A., Xiong Y., Punset M. et al.* Microstructure and wear resistance of WC-Co by three consolidation processing techniques // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2009. Vol. 27. P. 344–349.
238. *Steen W., Watkins K.G., Mazumder J.* Laser Material Processing. Springer, 2010. P. 576.
239. *Folkes J. A.* Developments in Laser Surface Modification and Coating // *Surf. Coat. Technol.* 1994. Vol. 63. P. 65–71.
240. *Ignatiev M., Kovalev E., Melekhin I. et al.* Investigation of the Hardening of a Titanium Alloy by Laser Nitriding // *Wear*. 1993. Vol. 166. P. 233–236.
241. *Carvalho P. A., Vilar R.* Laser Alloying of Zinc with Aluminum: Solidification Structures // *Surf. Coat. Technol.* 1997. Vol. 91. P. 158–166.
242. *Almeida A., Anjos M., Vilar R. et al.* Laser Alloying of Aluminum Alloys with Chromium // *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 70. P. 221–229.
243. *Galun R., Weisheit A., Mordike B. L.* Surface Alloying of Magnesium Base Alloys with High Power CO₂-Laser // *Proc. of the SPIE—The International Society for Optical Engineering*. 1997. Vol. 3092. P. 744–747.
244. *Kloosterman A. B., Hosson J. T.* Ceramic Particle Injection during Laser Treatment of Titanium. Southampton, U.K., 1997. P. 286–294.
245. *Кривилёв М. Д., Гордеев Г. А., Анкудинов В. Е., Харанжевский Е. В.* Нестационарный теплоперенос при фазовых переходах в пористых материалах // *Вестник Удмуртского Университета: Физика. Химия*. 2010. № 1. С. 42–53.
246. *Юкио С.* Обработка сигналов: первое знакомство : [пер. с яп.]. Додэка-XXI, 2008. С. 175.

247. *Thijs L.* Microstructure and texture of metal parts produced by Selective Laser Melting. KU Leuven - Faculty of Engineering Science, 2013. P. 254.
248. *Thijs L., Sistiaga M. L., Wauthle R. et al.* Strong morphological and crystallographic texture and resulting yield strength anisotropy in selective laser melted tantalum // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, no. 12. P. 4657 – 4668.
249. *Dou-benskaya M., Bertrand Ph., Smurov I.* Optical monitoring of Nd:YAG laser cladding // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 453/454. P. 477–485.
250. *Gao Y., Xing J., Zhang J. et al.* Research on measurement method of selective laser sintering (SLS) transient temperature // *Optik*. 2008. Vol. 119.
251. *Oelsen W., Schumann L., Florin C.* Arch. Eisenhüttenwesen. 1961. Vol. 832(10). P. 719–728.
252. *Кубашевский О.* Фазовые диаграммы систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985.
253. *Гудремон Э. А.* Специальные стали. М.: Металлургия, 1966. Т. 2. С. 540.
254. *Mirzayev D. A., Yakovleva I. L., Tereshchenko N. A., Urtsev V. N.* Thermodynamic Analysis of the Decomposition of a Supersaturated Solid Solution of the Fe–Cu System // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. 2012. Vol. 76, no. 1. P. 23–26.
255. *Купарисов С. С., Либенсон Г. А.* Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. P. 496.

256. Shen P., Hu J., Guo Z., Guan Q. A Study on Laser Sintering of Fe-Cu Powder Compacts // *Metallurgical and materials transactions a*. 1999. Vol. 30A. P. 2229–2235.
257. Liu J. H., Shi Y. S., Chen K. H., Huang S. H. Research on manufacturing Cu matrix Fe-Cu-Ni-C alloy composite parts by indirect selective laser sintering // *Int J Adv Manuf Technol*. 2007. Vol. 33. P. 693–697.
258. Baricco M., Bosco E., Acconciaioco G. et al. Rapid solidification of Cu-Fe-Ni alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2004. Vol. 375–377. P. 1019–1023.
259. Сильман Г. И. К вопросу о ретроградном солидусе и расслоении расплава в системах Fe–Cu и Fe–Cu–C // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2009. № 1. С. 21–26.
260. Huang J. Y., He A. Q., Wu Y. K. et al. Structure evolution in the Cu-Fe system during mechanical alloying // *Journal of material science*. 1996. Vol. 31. P. 4265–4169.
261. Jiang J. Z., Gente C., Borman R. Mechanical alloying in the Fe-Cu system // *Materials Science and Engineering A*. 1998. Vol. 242. P. 268–277.
262. Zwell L., Carnahan D. E., Speich G. R. Lattice Parameter of Ferritic and Martensitic Fe-Ni Alloys // *Metallurgical transactions*. 1970. Vol. 1. P. 1007–1009.
263. Davidoffa E., Galenko P. K., Herlach D. M. et al. Spinodally decomposed patterns in rapidly quenched Co–Cu melts // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. P. 1078–1092.
264. Yamauchi I., Ueno N., Shimaoka M., Ohnaka I. Undercooling in Co–Cu alloys and its effect on solidification structure // *Journal of materials science*. 1998. Vol. 33. P. 371–378.

265. *Nakagawa Y.* Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt systems in the supercooled state // *Acta Metallurgica*. 1958. Vol. 6, no. 11. P. 704–711.
266. *Aarts D. G., Wiel J.H., Lekkerkerker H.N.* Interfacial dynamics and the static profile near a single wall in a model colloid–polymer mixture // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2003. Vol. 15. P. S245–S250.
267. *Beysens D.* Critical Phenomena, In: *Material Sciences in Space. A Contribution to the Scientific Basis of Space Processing*. Springer, Berlin, 1986. P. 191.
268. *Bastea S., Lebovitz J. L.* Domain growth in computer simulations of segregating two-dimensional binary fluids // *Phys. Rev. E*. 1995. Vol. 52. P. 3821–3826.
269. *Cahn J. W., Hillard J. E.* Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy // *J. Chem. Phys.* 1958. Vol. 28. P. 258.
270. *Jou D., Casas-Vazquez J., Criado-Sancho M.* *Thermodynamics of Fluids Under Flow*. Springer, Berlin, 2001. P. 231.
271. *Андрьяхин В. М.* Процессы лазерной сварки и термообработки. М: Наука, 1988. С. 171.
272. *Хансен М., Андерко К.* Структура бинарных сплавов. М.:Металлургиздат, 1962. С. 148.
273. *Swartzendruber L. J., Itkin V. P., Alcock C. B.* *Phase Equilibrium*. 1991. P. 312.
274. *Rossiter P. L., Jago R. A.* Phase transformations in solids // *Mat Res Soc Symp Proc*. 1984. Vol. 21. P. 407–411.

275. Xing Z., Gohil D., Dinsdale A., Chart T. DMA(A) // *London: National Physical Laboratory*. 1985. P. 103.
276. Chuang Y., Chang Y., Schmid R., Lin J. Magnetic Contributions to the Thermodynamic Functions of Alloys and the Phase Equilibria of the Fe-Ni System below 1200 K // *Metall Trans.* 1986. Vol. A17, no. 1361–1372.
277. Yang C., Williams D., Goldstein J. A Revision of the Fe-Ni Phase Diagram at Low Temperatures // *J Phase Equilib.* 1996. Vol. 17. P. 522–531.
278. Kakeshita T., Saburi T., Shimizu K. Kinetics of Martensitic Transformations in Some Ferrous and Non-Ferrous Alloys // *Philos Mag.* 2000. Vol. B80, no. 171–181.
279. Cacciamani G., Keyzer J. D., Ferro R. et al. Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems // *Intermetallics*. 2006. Vol. 14. P. 1312–1325.
280. Han B., Xu Z. Martensite microstructure transformed from ultra-fine-grained Fe–32%Ni alloy austenite // *Materials Science and Engineering A*. 2008. Vol. 487. P. 64–67.
281. Kubaschewski O., Geider K., Hock K. Thermomechanical Properties of Fe-Ni alloys // *Metallkd.* 1977. Vol. 68. P. 337–341.
282. Tanji Y., Asano H., Morija H. High-temperature specific heats of Fe-Ni (fcc) alloys // *J.Phys.Soc.Japan.* 1972. Vol. 6. P. 1100–1104.
283. Chambered A., Laugier J., Penisson J. Electron irradiation effects on iron – nickel invar alloys // *J. Magnetism Magnet. Mater.* 1979. Vol. 10. P. 139.
284. Matsui M., Adachi K. Low-temperature structure of Fe-Ni alloys // *J. Magnetism Magnet. Mater.* 1979. Vol. 10. P. 152.

285. *Vandyoussefi M., Kerr H. W., Kurz W.* Directional solidification and δ/γ solid state transformation in Fe-3%Ni alloy // *Acta materialia*,. 1997. Vol. 45, no. 10. P. 4903–4105.
286. *Galenko P. K., Abramova E. V., Jou D. et al.* Solute trapping in rapid solidification of a binary dilute system: A phase-field study // *Phys. Rev. E*. 2011. Vol. 84. P. 041143–1–17.
287. *Galenko P.* Solute trapping and diffusionless solidification in a binary system // *Phys. Rev. E*. 2007. Vol. 76. P. 031606–1–9.

Харанжевский Евгений Викторович

Физические основы лазеров и аддитивных нанотехнологий

Учебное пособие

Авторская редакция

Подписано в печать 03.02.2020. Формат 60 x 84 1/16.

Усл. печ. л. Уч.-изд. л.

Тираж 50 экз. Заказ №

Издательский центр “Удмуртский университет”

426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 4, каб. 207

Тел./факс: +7(3412)50-02-95 E-mail: editorial@udsu.ru