

УДК 620.186.5

ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО АДДИТИВНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

© 2025 г. А. А. Голышев^{a,*}, И. С. Герцель^{a,b,c}, А. П. Завьялов^c, Р. З. Мамутов^c,
А. Г. Маликов^a

^aИнститут теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^cЦентр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов” ФИЦ “Институт катализа им.
Г.К. Борескова СО РАН”, Кольцово, 630559 Россия

*e-mail: alexgol@itam.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.02.2025 г.

После доработки 14.03.2025 г.

Принята к публикации 14.03.2025 г.

Проведено исследование эволюции фазового состава металлокерамического материала, формируемого в процессе прямого лазерного выращивания, с помощью синхротронного излучения. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показано, что активное образование вторичных фаз соединений происходит при повторном переплавлении в процессе многослойной наплавки. Выявлено незначительное образование вторичных фаз при наплавке единичного трека вследствие малого времени существования “ванны” расплава. Установлено, что с увеличением концентрации вторичных фаз растет микротвердость материала.

Ключевые слова: аддитивные технологии, титановый сплав, карбид бора, металлокерамика, синхротронное излучение, *in situ*, вторичные фазы превращения, микротвердость, метод Ритвельда.

DOI: 10.7868/S3034573125090127

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивное производство привлекает все большее внимание в различных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая, автомобильная и здравоохранение, благодаря возможности изготавливать уникальные изделия, которые нельзя создать с помощью традиционных технологий [1–4]. Прежде всего технологии аддитивного производства позволяют с минимальными затратами реализовывать самые сложные геометрические конструкции с развитой структурой.

Необходимость в новых материалах, обладающих заданным набором физико-механических свойств, остро стоит на повестке дня. Эффективным способом решения этой проблемы является использование лазерных аддитивных технологий

для выращивания гетерогенных композитных материалов [5–7]. Согласно классическому пониманию физики конденсированного состояния, структура определяет свойства материалов, т.е. новые свойства можно получить, изменяя структуру материала определенным образом [8]. Как результат, подход, основанный на создании металлокерамических композитов, позволит добиться свойств, которых трудно достичь для металлических сплавов (повышенной твердости, коррозионной стойкости, износостойкости и других).

Способность использовать металлокерамические порошковые смеси при аддитивном выращивании открыла новые и перспективные возможности создания функционально-гради-

ентных материалов при легировании *in situ* [9–12]. Легирование *in situ* — способ, в котором формируемый металлокерамический композит армирован частицами, образовавшимися в результате химических реакций между различными элементами (исходной керамикой и металлической матрицей). Возможность произвольной химической реакции определяется энергией Гиббса (ΔG) и протекает лишь в случае $\Delta G < 0$, т.е. в условиях, когда свободная энергия получаемых соединений меньше по сравнению с исходными компонентами [13, 14].

Лазерные аддитивные технологии (прямое лазерное выращивание и селективное лазерное плавление) представляют собой быстропротекающие процессы, в которых лазерный пучок малого размера формирует “ванну” расплава из порошковой смеси [15–17]. Из-за локального нагрева и высоких скоростей перемещения лазерного излучения времена существования расплава малы. Как результат, лазерное аддитивное выращивание представляет собой нестационарный процесс, а формирование структуры материала определяется протекающими физико-химическими реакциями. Однако при создании изделия происходит многослойная наплавка, при которой каждый наплавочный слой влияет на предыдущий за счет частичного переплавления [18, 19]. Открытым остается вопрос о влиянии последующих наплавочных треков на фазовое состояние предыдущих треков. Из-за малых размеров наплавочного трека (характерный размер несколько миллиметров) определение фазового состава классическими методами (например, на дифрактометре) невозможно. Применение синхротронного излучения позволит провести исследования эволюции фазового состава при многослойной наплавке

металлокерамических материалов, формируемых методом лазерного аддитивного выращивания.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве исходных материалов использовали порошок карбида бора B_4C и порошок титанового сплава ВТ-6 со средним размером гранул 40 мкм (рис. 1). Частицы бора имеют осколочную форму, тогда как частицы титанового сплава — сферическую.

Порошковую смесь ВТ-6 + B_4C получали путем механического перемешивания в V-образном смесителе при исходной концентрации керамики 10 мас. %. Аддитивное выращивание образцов проводили на разработанном в ИТПМ СО РАН технологическом комплексе “Сварог”. В качестве источника лазерного излучения использован иттербиевый волоконный лазер фирмы IPG мощностью до 3 кВт с длиной волны 1.07 мкм [20]. В работе применяли метод прямого лазерного выращивания (технология DMD — Direct Metal Deposition), при котором наплавляемый порошок подается через сопло в “ванну” расплава, формируемую лазерным излучением.

Для определения фаз соединений было проведено исследование с помощью синхротронного излучения с длиной волны 0.3685 Å в геометрии Дебая–Шеррера на станции “Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении”, ВЭПП-3, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Дифракционные кольца регистрировали с помощью двухкоординатного детектора Mar345.

При малой длине волны используемого рентгеновского излучения уменьшаются углы дифракции, и все дифракционные максимумы смещаются в область малых углов. Сочетание “жесткого”

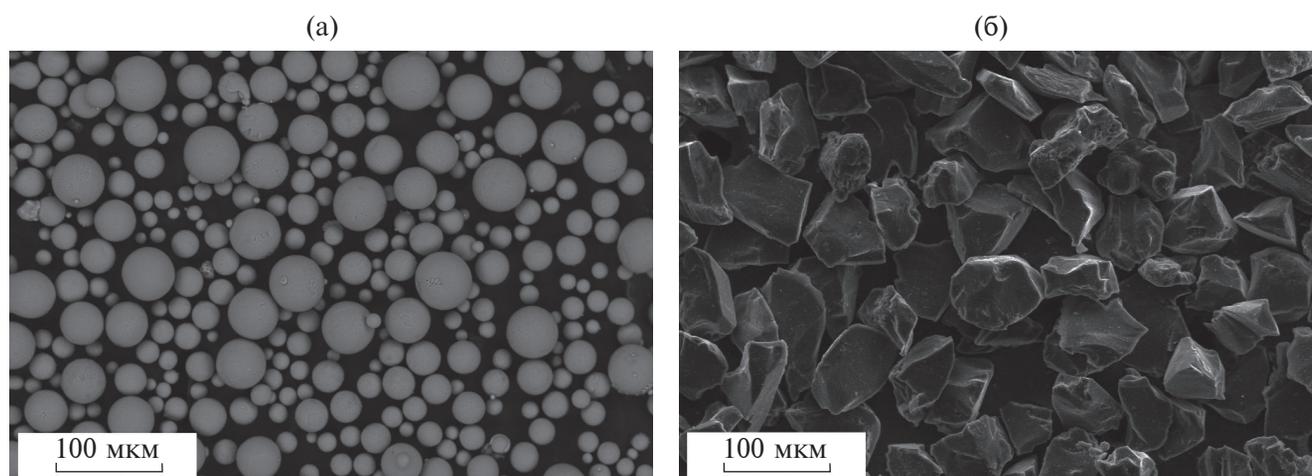


Рис. 1. РЭМ-изображение образца порошка: а — карбид бора; б — титановый сплав ВТ-6.

Таблица 1. Параметры решетки фазовых соединений из базы данных Materials Project

Фаза	Пространственная группа	Параметры решетки		
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
α -Ti	$P6_3/mmc$	2.92	2.92	4.67
β -Ti	$Im\bar{3}m$	3.25	3.25	3.25
TiC	$Fm\bar{3}m$	4.33	4.33	4.33
TiB	$Pnma$	3.05	4.56	6.11
TiB ₂	$P6/mmm$	3.03	3.03	3.23

рентгеновского излучения и плоского двухкоординатного детектора позволяет зарегистрировать основной набор дифракционных максимумов. При таких исследованиях вклад в дифракционную картину дают не только поверхностные слои образца, но и весь объем вещества, сквозь который проходит поток излучения. Для проведения исследований фазового состава сплава использован пучок монохроматизированного синхротронного излучения с сечением 100×400 мкм.

Двумерные дифрактограммы были проинтегрированы с помощью программного обеспечения с открытым исходным кодом Area Diffraction Machine. Расшифровку проводили методом сопоставления пиков с использованием базы данных Springer Materials [9, 10].

Для определения концентрации фаз соединений в образцах был проведен количественный анализ дифракционных картин методом Ритвельда с помощью программы GSAS-II. В качестве начальных параметров брали карточки из базы данных Materials Project (табл. 1).

Полученные данные приведены в соответствии с R -фактором:

$$R = \frac{\sum \|F_{\text{obs}}\| - \|F_{\text{calc}}\|}{\sum \|F_{\text{obs}}\|}. \quad (1)$$

Выражение (1) позволяет оценить, насколько теоретическая дифрактограмма $\|F_{\text{calc}}\|$ близка к наблюдаемой $\|F_{\text{obs}}\|$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех экспериментах при прямом лазерном выращивании использовали один режим лазерного воздействия: мощность лазерного излучения $P = 500$ Вт, скорость сканирования $V = 12$ мм/с, диаметр пятна $D = 2$ мм. Эти параметры были сведены к параметру обобщенной падающей энергии E :

$$E = \frac{P}{VD} = 20.8 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{мм}^2} \right]. \quad (2)$$

В ходе исследования были получены следующие образцы: единичный трек, послойная наплавка стенки из единичных треков (два и три трека в высоту) и массив единичных треков. На рис. 2 схематически показаны наплавляемые образцы. Видно, что при формировании двух и более треков появляются области вторичного переплава металлокерамического материала.

С использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) была изучена микроструктура поперечных сечений образцов. Особый интерес представляет исследование областей переплава

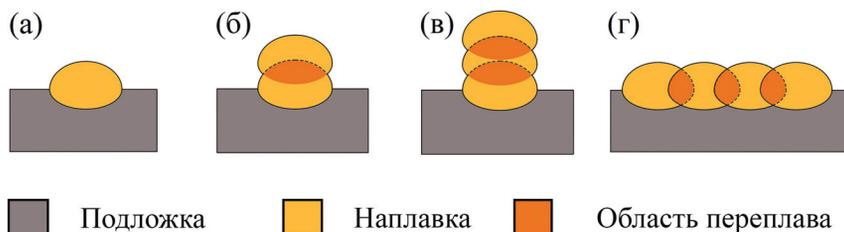


Рис. 2. Схема наплавляемых образцов: а — единичный трек; б — стенка из двух треков; в — стенка из трех треков; г — массив.

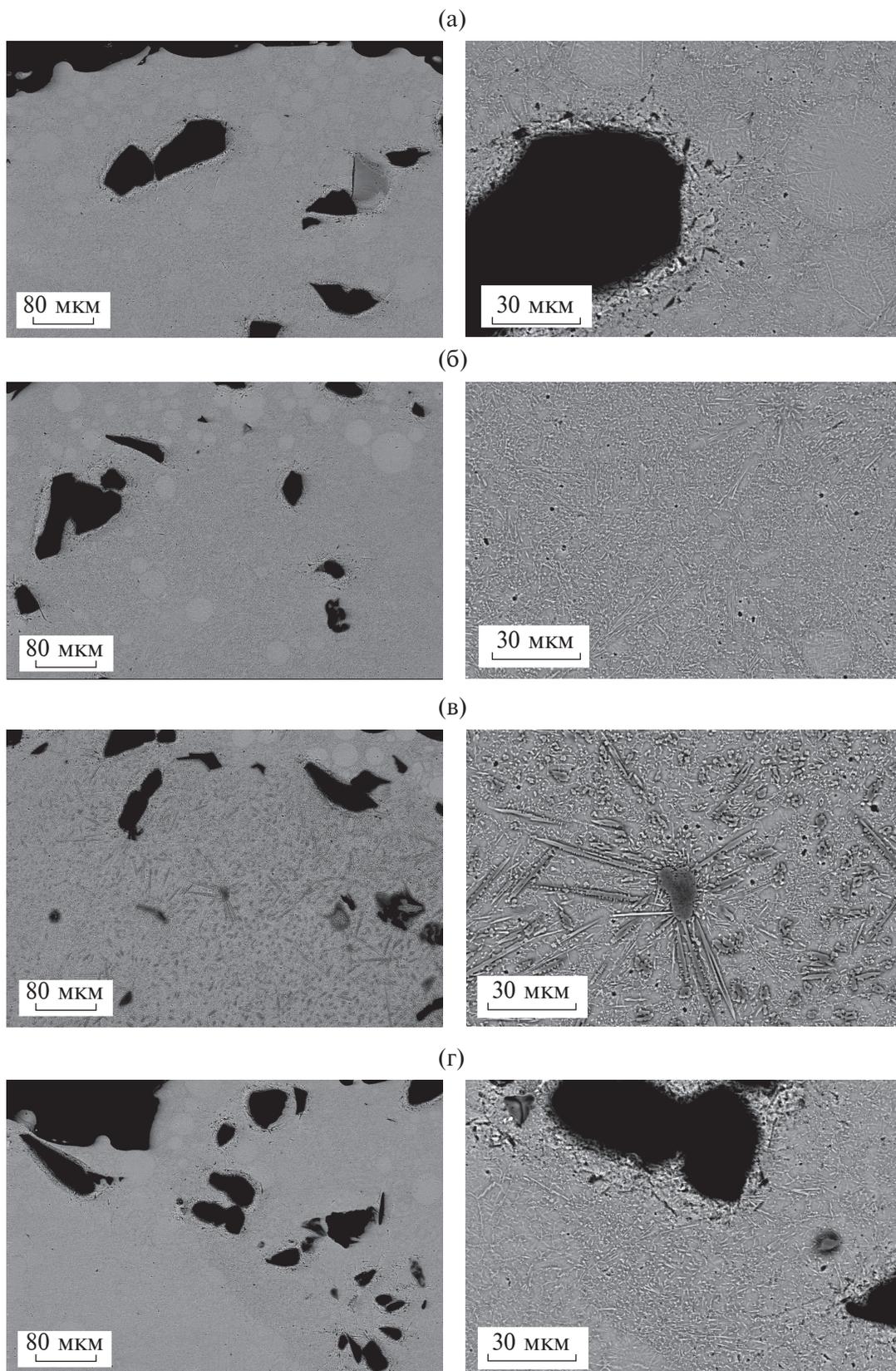


Рис. 3. РЭМ-изображения образцов при разном увеличении ($\times 500$ и $\times 2000$): а – единственный трек; б – стенка из двух треков; в – стенка из трех треков; г – массив.

(рис. 2). Видно, что при формировании единичных треков (рис. 3а) вторичные фазы соединений не образуются. При наплавке нескольких треков формируются зоны вторичного переплавления с отличающейся микроструктурой. При наплавке стенки из двух треков и массива микроструктуры схожи. При наплавке стенки из трех треков происходит активное растворение исходной кера-

мики с образованием вторичных фаз (вискеров). Получены дифракционные картины для серии образцов. Точкой накопления стала область переплава (рис. 4).

Из дифракционных картин следует, что интенсивность пиков вторичных фаз (TiB, TiC, TiB₂) увеличивается при возрастании числа переплав-

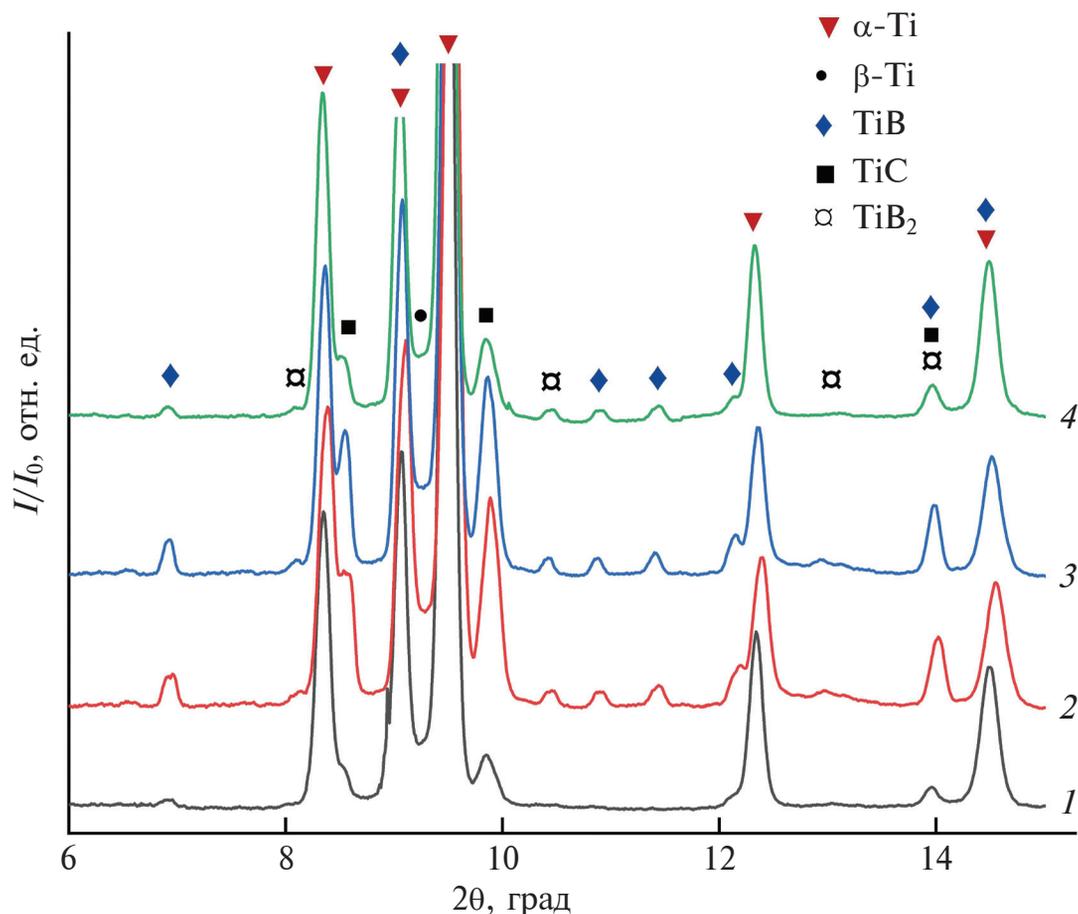


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: 1 — единичный трек; 2 — стенка из двух треков; 3 — стенка из трех треков; 4 — массив.

Таблица 2. Фазовый состав образцов (%)

Фаза	Единичный трек	Стенка из двух треков	Стенка из трех треков	Массив
$R_w, \%$	8.9	6.3	8.4	8.8
α -Ti	92.3	85.6	72.9	88.6
β -Ti	1.6	1.3	1.3	0.3
TiB	3.8	7.2	13.2	5.3
TiC	1.7	5.2	11.3	4.7
TiB ₂	0.7	0.7	1.2	1.1

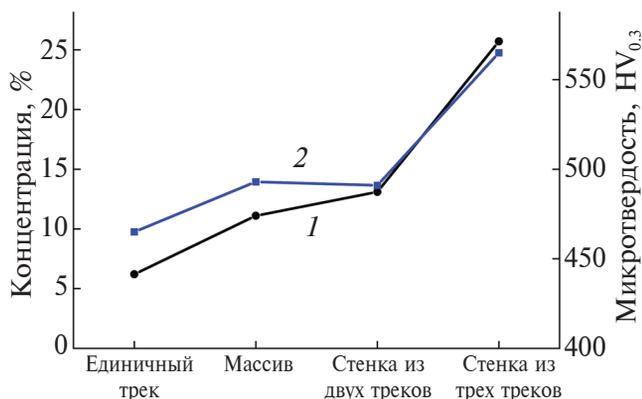


Рис. 5. Зависимости суммарной концентрации вторичных фаз (1) и микротвердости (2) для разных образцов.

лений. В случае единичного трека практически не наблюдаются пики вторичных фаз. Таким образом, можно предположить, что структура металлической матрицы оказывается близкой к ВТ-6 и состоит из α -Ti.

Результаты количественного фазового анализа приведены в табл. 2. Как и предполагалось, концентрация α -Ti для единичного трека оказывается на уровне 92.3%, что свидетельствует о минимальном растворении керамических частиц V_4C_5 . Концентрация фазы β -Ti снижается с ростом концентрации вторичных фаз, что связано со стабилизацией α -фазы продуктами растворения V_4C_5 . Однако при рассмотрении случая стенки из двух треков в области переплава суммарная концентрация вторичных фаз ($n_{sum} = n_{TiB} + n_{TiC} + n_{TiB2}$) возрастает до 13.1%, что также близко к значению $n_{sum} = 11.1\%$ при наплавке массива, поскольку технически эти процессы аналогичны. При наплавке еще одного трека $n_{sum} = 25.7\%$. Следовательно, процесс растворения и образования вторичных фаз происходит не в ходе нанесения порошковой смеси, а при создании ванны расплава, за время жизни которой протекают вышеупомянутые процессы.

На рис. 5 представлены зависимости суммарной концентрации вторичных фаз и усредненной микротвердости в зоне переплава для разных образцов. Измерения проводили по Виккерсу с нагрузкой 300 г. При наплавке титанового сплава ВТ-6 без керамики микротвердость составляет приблизительно 360 HV_{0.3}. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации вторичных фаз от 6 до 25% микротвердость возрастает от 465 до 565 HV_{0.3}. При наплавке стенки из двух треков и массива концентрации вторичных фаз и значения микротвердости близки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью синхротронного излучения было исследована эволюция фазового состава металло-керамического материала, формируемого прямым лазерным выращиванием. Установлено, что при наплавке единичного трека времени существования “ванны” расплава не хватает для образования вторичных фаз в результате протекающих химических реакций. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показано, что при наплавке стенки из трех треков происходит активное растворение исходной керамики с образованием вторичных фаз (TiB, TiC, TiB₂).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТПМ СО РАН 124021500015-1. В работе использовано оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН и ЦКП “Механика” ИТПМ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malikov A.G., Golyshev A.A., Vitoshkin I.E.* // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2023. V. 64. P. 31. <https://doi.org/10.1134/S0021894423010054>
2. *Mukherjee T., Elmer J.W., Wei H.L., Lienert T. J., Zhang W., Kou S., DebRoy T.* // Prog. Mater. Sci. 2023. V. 138. P. 101153. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101153>
3. *Boyer R.R.* // Mat. Sci. Eng. A. 1996. V. 213. P. 103. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10233-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10233-1)
4. *Gorynin I.V.* // Mat. Sci. Eng. A. 1999. V. 263. P. 112. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01180-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01180-0)
5. *Zhang C., Chen F., Huang Z., Jia M., Chen G., Ye Y., Lin Y., Liu W., Chen B., Shen Q., Zhang L., Lavermia E.J.* // Mater. Sci. Eng. 2019 V. 764. P. 138209. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2019.138209>
6. *Tjong S.C., Mai Y.-W.* // Comp. Sci. Technol. 2008. V. 68 P. 583. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.07.016>
7. *Golyshev A.A., Filippov A.A.* // Nanosci. Technol 2020. V. 11. P. 247. <https://doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2020033784>
8. *Promakhov V., Zhukov A., Ziatdinov M., Zhukov I., Schulz N., Kovalchuk S., Dubkova Y., Korsmik R., Klimova-Korsmik O., Turichin G., Perminov A.* // Metals. 2019. V. 9. P. 141. <https://doi.org/10.3390/met9020141>

9. Golyshev A., Malikov A., Orishich A., Gulov M., Ancharov A. // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2021. V. 117. P. 1891.
<https://doi.org/10.1007/s00170-021-07842-5>
10. Dadbakhsh S., Mertens R., Hao L., Humbeeck J. Van, Kruth J. P. // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. P. 1801244.
<https://doi.org/10.1002/ADEM.201801244>
11. Krakhmalev P., Yadroitsev I. // *Intermetallics.* 2014. V. 46. P. 147.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.11.012>
12. Morsi K., Patel V.V. // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 2037.
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-0776-2>
13. Liu S, Shin Y.C. // *Mater. Des.* 2019. V. 164. P. 107552.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.107552>
14. Vallauri D., Atías Adrián I.C., Chrysanthou A. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 1697.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
15. Dubrov A.V., Mirzade F.K., Dubrov V.D., Panchenko V.Y. // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2018. V. 12. P. 54.
<https://doi.org/10.1134/S1027451018010081>
16. Patil A.S., Hiwarkar V.D., Verma P.K., Khatirkar R.K. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 777. P. 165.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.308>
17. Shamsaei N., Yadollahi A., Bian L., Thompson S.M. // *Addit. Manuf.* 2015. V. 8. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.07.002>
18. Sing S.L., Huang S., Goh G.D., Goh G.L., Tey C.F., Tan J.H.K., Yeong W.Y. // *Prog. Mater. Sci.* 2021. V. 119. P. 100795.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100795>
19. Li H., Yang Z., Cai D., Jia D., Zhou Y. // *Mater. Des.* 2020. V. 185. P. 108245.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108245>
20. Golyshev A., Bulina N., Gulov M. // *Lasers Manuf. Mater. Process.* 2022. V. 9. P. 590.
<https://doi.org/10.1007/S40516-022-00193-3/FIGURES/12>

Application of Synchrotron Radiation for Phase Analysis of Metal-Ceramic Materials Obtained by Laser Additive Manufacturing

A. A. Golyshev^{1,*}, I. S. Gertsel^{1,2,3}, A. P. Zavjalov³, R. S. Mamutov³, A. G. Malikov¹

¹*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Siberian Circular Photon Source "SKIF", Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Koltsovo, 630559 Russia*

*e-mail: alexgol@itam.nsc.ru

The evolution of the phase composition of a metal-ceramic material formed by direct laser deposition using synchrotron radiation has been studied. Electron microscopy and X-ray phase analysis demonstrate that active formation of secondary phases of compounds occurs during repeated remelting in the process of multi-layer deposition. Insignificant formation of secondary phases occurs during single-track deposition due to the short lifetime of the molten pool. It is established that an increase in the concentration of secondary phases leads to an increase in the material microhardness.

Keywords: additive technologies, titanium alloy, boron carbide, metal ceramics, synchrotron radiation, *in situ*, secondary phases transformations, microhardness, Rietveld method.