

05;07;11;12

## Образование сверхтвердых структур и фазовые превращения углерода, происходящие в приповерхностном слое чугуна при лазерном воздействии

© Г.И. Козлов

Институт проблем механики РАН,  
117526 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 10 мая 2001 г. В окончательной редакции 20 августа 2001 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования нового явления — индуцированного медью образования сверхтвердых структур с микротвердостью от  $2 \cdot 10^{10}$  до  $5 \cdot 10^{10}$  Па в приповерхностном слое чугуна при лазерной обработке поверхности серого чугуна, покрытого тонким слоем индуктора-меди. Показано, что под воздействием меди происходят насыщение приповерхностного слоя чугуна углеродом и образование глобулярного (и даже сферического) по форме углерода. Проведен элементный анализ и получен спектр комбинационного рассеяния глобул углерода. На основании анализа спектров и сопоставления их со спектрами других структур углерода обоснована идея, в соответствии с которой при лазерной обработке поверхности чугуна графит в приповерхностном слое чугуна превращается в пироуглерод, обладающий высокой твердостью. Высказаны соображения о возможном механизме этого процесса.

Лазерная закалка является одним из наиболее эффективных методов упрочнения поверхности металлов и сплавов. Ее отличительной особенностью является существенно неравновесный характер этого процесса, так как характерные времена перестройки кристаллической структуры в металлах и сплавах в условиях лазерной обработки становятся соизмеримыми с временами нагрева и охлаждения. С физической точки зрения процесс упрочнения металлов и сплавов сводится к получению структур, затрудняющих протекание процессов пластической деформации, т.е. к созданию препятствий для движения дислокаций. В принципе этого можно достичь различными методами, в том числе образованием фазовых неоднородностей в кристаллической структуре металлов и сплавов, уменьшением размеров зерна, а также за счет создания более прочных и кристаллически совершенных структур.

В настоящей работе, первые результаты которой были опубликованы в [1,2], было обнаружено интересное явление — индуцированное образование сверхтвердых структур в приповерхностном слое чугуна при лазерной обработке поверхности серого чугуна, предварительно покрытой тонким слоем индуктора-меди. Здесь следует подчеркнуть, что явление индукции заключается в управляющем воздействии кристаллической структуры индуктора на развитие процессов фазовых превращений, протекающих после лазерного воздействия в контактирующих с индуктором приповерхностных слоях металлов и сплавов в ходе процесса их охлаждения.

### Экспериментальная установка и методика исследования

Исследование структурных и фазовых превращений, протекающих в приповерхностном слое серого чугуна при таком специальном лазерном воздействии, осуще-

ствлялось на экспериментальной установке, включающей в себя непрерывный многолучевой газоразрядный CO<sub>2</sub> лазер с диффузионным охлаждением мощностью 6 kW [3], фокусирующую систему и специальную оснастку с системой управления, обеспечивающую сканирование луча по обрабатываемой поверхности. В качестве фокусирующей системы использовалась соляная линза с фокусным расстоянием 1.1 м, которая могла перемещаться вдоль оси лазерного луча, позволяя, таким образом, изменять размер пятна фокусировки и соответственно интенсивность лазерного излучения на обрабатываемой поверхности. Использование длиннофокусной линзы позволило для многолучевого CO<sub>2</sub> лазера получить достаточно однородное распределение интенсивности лазерного излучения по сечению луча в области фокусировки в центральной части луча с естественным спадом интенсивности на периферии.

Для реализации механизма индуцирующего воздействия на процессы фазовых превращений непосредственно перед лазерной обработкой на обрабатываемую поверхность чугуна наносился тонкий слой меди. Выбор меди в качестве индуктора был вызван тем обстоятельством, что кристаллическая структура меди, как и  $\gamma$ Fe, имеет гранецентрированную кубическую решетку и поэтому следует ожидать сильного влияния меди на процессы фазовых переходов, структуру и свойства различных структурных составляющих, а следовательно, и на физико-механические характеристики приповерхностного слоя чугуна. После целого ряда попыток удалось разработать достаточно эффективную технологию нанесения тонкого слоя меди на поверхность чугуна с помощью специальной обмазки, состоящей из медного порошка и эмульсии, хорошо поглощающей излучение CO<sub>2</sub> лазера. Обмазка легко наносилась на обрабатываемую поверхность и толщина ее в этой серии экспериментов составляла 100–150  $\mu$ m. После высыхания обмазки производилась лазерная обработка поверхности, при этом

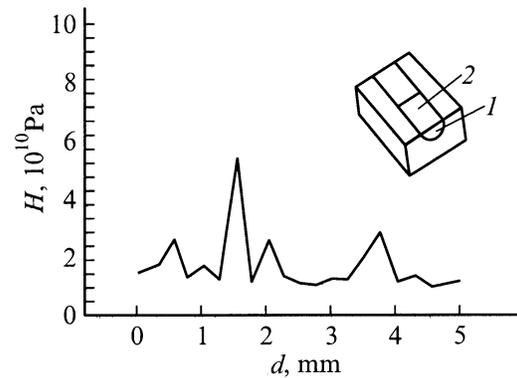
мощность лазерного излучения поддерживалась постоянной и равной 5.5 kW, а интенсивность излучения подбиралась такой, чтобы толщина оплавленного слоя была небольшой и соответственно перемешивание чугуна и меди в расплаве было незначительным. При указанной мощности луча это достигалось при пятне фокусировки, равном примерно 8 mm, и скорости сканирования луча по обрабатываемой поверхности 0.67 cm/s.

После лазерной обработки проводилось удаление поверхностного слоя меди фрезерованием на глубину 0.5 (1-я ступенька) и 0.9 mm (2-я ступенька). Затем для уменьшения влияния деформированной при фрезеровании зоны химическим травлением удалялся слой толщиной примерно 10  $\mu\text{m}$ . Фрезерование обнажило зеркальную матрицу, в пределах которой, как показали дальнейшие измерения, произошло образование сверхтвердых структур в ходе процесса лазерной обработки поверхности. Исследовался фазовый состав, микротвердость и микроструктура на поверхности ступенек зеркальной матрицы и на торцевой поверхности специально приготовленных образцов.

Фазовый состав, микроструктура и элементный состав исследовались рентгендифрактометрически (в монохроматизированном Fe  $K_{\alpha}$ -излучении) и в сканирующем электронном микроскопе CAMSKAN CS44C-100S с рентгеноспектральным энергодисперсионным анализатором LINC ISIS-L200D. Зона возбуждения составляла примерно 0.3 mm<sup>2</sup>. Что касается измерения микротвердости, то ее распределение по ширине дорожки лазерного воздействия определялось на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.1 kg. Отдельные измерения микротвердости проводились также в областях с различным оптическим контрастом.

## Исследование микротвердости, фазового состава и микроструктуры зоны лазерного воздействия

Естественно наибольший интерес в начале работы представляло измерение микротвердости матрицы. Результаты измерений микротвердости по ширине зоны зеркальной матрицы на первой ступеньке с шагом 0.25 mm приведены на рис. 1. Из анализа представленного распределения микротвердости следует, что величина микротвердости в пределах обработанной зоны неоднородна и на некоторых участках значения микротвердости оказались рекордно высокими и достигали значений от  $2 \cdot 10^{10}$  до  $5 \cdot 10^{10}$  Pa. Столь высокие значения микротвердости свидетельствуют об образовании сверхтвердых структурных составляющих. Максимальное значение микротвердости  $5.15 \cdot 10^{10}$  Pa было получено в светло-сером образовании правильной геометрической формы размером примерно 20  $\mu\text{m}$ . При исследовании в оптическом микроскопе можно выделить несколько структурных составляющих, отличающихся друг от друга не только цветом и формой, но и твердостью. Получить



**Рис. 1.** Распределение микротвердости  $H$  по ширине  $d$  упрочненной зоны. Вверху справа схематически представлен образец чугуна с дорожкой лазерного воздействия и указанием торцевой (1) и поверхностной (2) зон, в которых проводились исследования состава, микроструктуры и микротвердости.

данные о микротвердости большинства темных глобулярных выделений, о чем пойдет речь ниже, не удастся из-за отсутствия оптического контраста в этих областях (отпечатки алмазного индентора просто не видны на темном фоне). В более глубоком слое, на второй ступеньке, значения микротвердости были ниже, но и там на некоторых участках они сохраняли высокие значения ( $1.3 \cdot 10^{10}$ – $1.5 \cdot 10^{10}$  Pa), практически недостижимые для процесса лазерного термоупрочнения, для которого типичные значения микротвердости находятся в пределах  $0.8 \cdot 10^{10}$ – $1.1 \cdot 10^{10}$  Pa [4].

Образование сверхтвердых структур при лазерной обработке поверхности чугуна, покрытой тонким слоем меди, несомненно, связано с индуцирующим влиянием меди на механизм и кинетику фазовых превращений, протекающих в ходе процесса охлаждения чугуна после лазерного воздействия. Важно было определить структурные составляющие, ответственные за высокие значения микротвердости. С этой целью был проведен анализ фазового состава.

При исследовании фазового состава дифракционная картина обработанной зоны сравнивалась с дифрактограммой из необработанной области, которая состояла в основном из  $\alpha\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  и углерода. Дифрактограмма, полученная на первой ступеньке из зоны зеркальной матрицы, свидетельствует о том, что фазовый состав соответствует смеси феррита, аустенита, цементита и углерода. По сравнению с необработанной зоной все дифракционные отражения сильно размыты, что свидетельствует о значительной дисперсности структуры этих фазовых компонент. Достаточно четкого расщепления дифракционного отражения в интервале углов, соответствующих мартенситному дуплету, не наблюдается. В более глубоких слоях, на второй ступеньке, возрастает интенсивность отражения мартенситного дуплета и несколько уменьшается уширение дифракционных отражений. Из этих измерений следует довольно неожиданное заключение о том, что упрочнение серого чугуна не

связано с образованием мартенсита. С другой стороны, индуцирующее влияние меди сводится, вероятно, к тому, что она действует как аустенитно-стабилизирующий фактор, снижая температуру превращения аустенита и благодаря этому значительно измельчая образующийся в процессе охлаждения перлит. Но измельчение зерен является лишь одной из причин, объясняющих упрочняющий эффект чугуна при лазерной обработке в условиях нашего эксперимента. Определить же структурные составляющие, ответственные за высокие значения микротвердости, с помощью анализа фазового состава не удалось. Но важно то, что он показал, что мартенсит образуется в небольших количествах и поэтому упрочнение серого чугуна при лазерной обработке поверхности, покрытой индуктором, не связано с его образованием.

Исследование микроструктуры образца проводилось на торцевой поверхности. На рис. 2 приведена микроструктура зоны зеркальной матрицы, на которой достаточно хорошо выявлена граница расплавленной области, в пределах которой наблюдается значительное насыщение поверхностного слоя чугуна углеродом. Помимо черных выделений, связанных с углеродом, наблюдаются темно-серые области с игольчатой структурой (вероятно, бейнит) и светлые области феррита с округлыми дисперсными включениями цементита. По мере удаления от поверхности характер микроструктуры изменяется. Уменьшается число графитовых включений. Основной структурной составляющей является пластинчатый перлит. Уменьшается число светлых ферритных областей, во внутренних объемах которых видны цементные выделения.

Для получения более детальных сведений о микроструктуре приповерхностного слоя чугуна в зоне матрицы было получено изображение микроструктуры торцевой поверхности образца в растровом электронном микроскопе в центральной части зоны лазерного воздействия. Микроструктура представлена на рис. 3, где достаточно четко просматриваются три слоя. Темный слой, непосредственно примыкающий к поверхности образ-



Рис. 2. Микроструктура зоны зеркальной матрицы. 1 — граница расплавленной области.

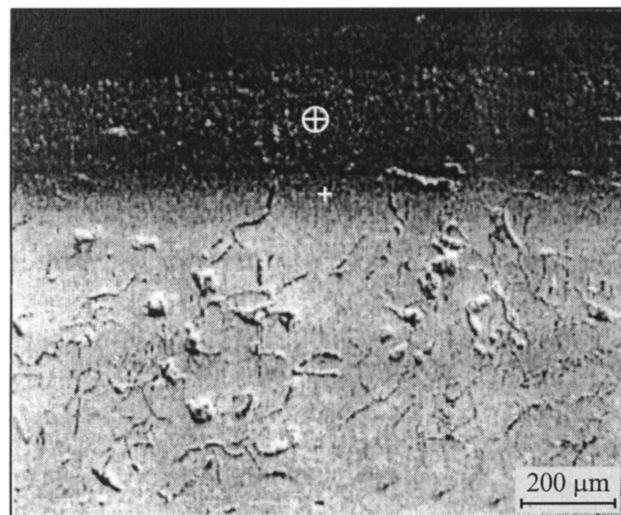
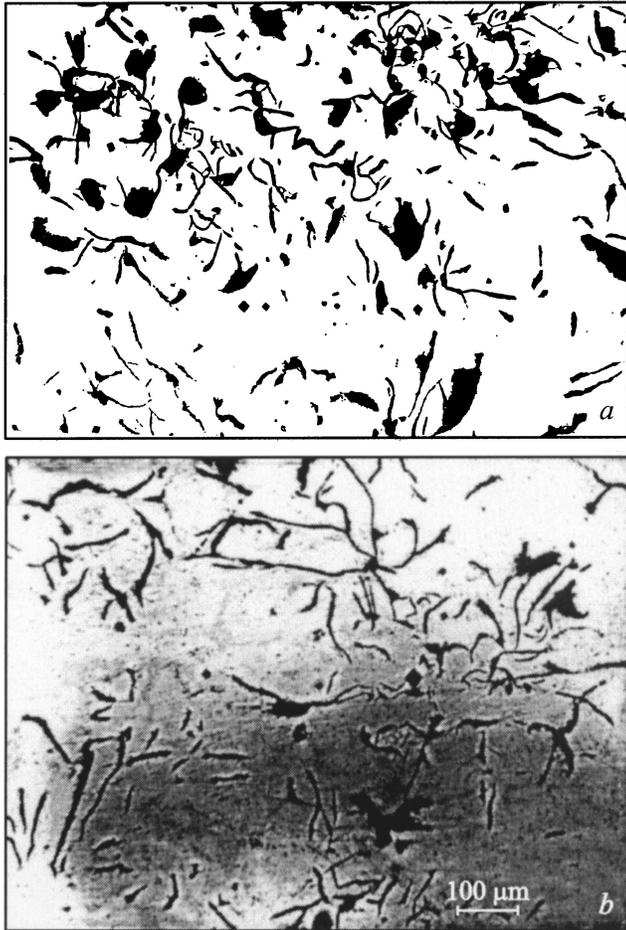


Рис. 3. Микроструктура приповерхностного слоя чугуна по глубине после лазерного воздействия.

ца с дисперсной структурой, имеет толщину примерно  $200\ \mu\text{m}$ . К нему примыкает переходный слой с незначительным количеством выделений, толщиной примерно  $100\ \mu\text{m}$ . И далее по глубине располагается светлый слой с выделениями углерода глобулярной и пластинчатой формы. Темный слой, как показал элементный анализ, состоит в основном из углерода и меди, а переходный слой — из железа и углерода. В той точке переходного слоя, которая помечена на рисунке крестиком, концентрация углерода составила 37.82%, железа — 58.56%, кремния — 2.88% и меди — 0.74%. Таким образом, из результатов проведенных исследований фазового состава и микроструктуры матрицы следует, что индуцирующее влияние меди по отношению к серому чугуну сводится, во-первых, к значительному насыщению поверхностного слоя чугуна углеродом и, во-вторых, к аустенитно-стабилизирующему воздействию, приводящему к существенному снижению температуры превращения аустенита и благодаря этому к значительному измельчению образующихся в процессе охлаждения чугуна структур, включая карбиды и перлит.

### Превращение графита в пироуглерод в приповерхностном слое чугуна при лазерной обработке

Но какие же структурные составляющие ответственны за высокие значения микротвердости? Пожалуй, единственной "зацепкой", позволяющей подойти к разгадке этого явления, остаются результаты анализа микроструктуры приповерхностного слоя чугуна, которые показали, что в зоне оплавления наблюдаются значительные выделения углерода, имеющего глобулярную форму. Это отчетливо видно на фотографиях микроструктуры чугуна до лазерной обработки и после лазерного воздействия



**Рис. 4.** Микроструктура приповерхностного слоя чугуна (увеличение 100): *a* — после лазерной обработки, *b* — до лазерного воздействия.

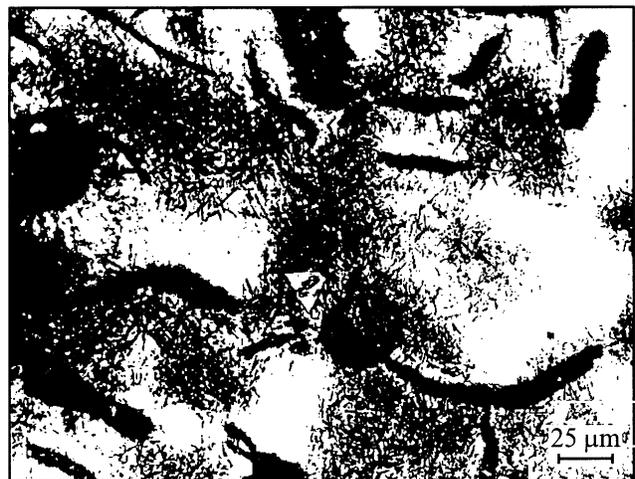
(рис. 4). Здесь следует прежде всего отметить, что графит, содержащийся в чугуне и образовавшийся в ходе кристаллизации чугуна из расплава, растет из одного центра и, разветвляясь в разные стороны, приобретает хлопьевидную форму с сильно искривленными лепестками. Поэтому в плоскости шлифа, как это видно из рис. 4, *b*, графит в чугуне обычно имеет вид прямолинейных и криволинейных пластинок, которые представляют собой различные сечения графитовых лепестков. Однако после лазерной обработки поверхности чугуна структура углерода в приповерхностном слое претерпевает значительные изменения, как это следует из анализа микроструктуры, приведенной на рис. 4, *a*. Фактически исходные пластинки различной формы в ходе лазерного воздействия как бы стягиваются в глобулы, причем некоторые глобулы имеют почти идеальную сферическую форму, как это видно из рис. 5.

Возникает вопрос, что представляет из себя глобулярный углерод, каков его состав и структура. Является ли он графитом, или он представляет собой какую-то иную структуру? Для снятия этих вопросов были проведены соответствующие аналитические исследования.

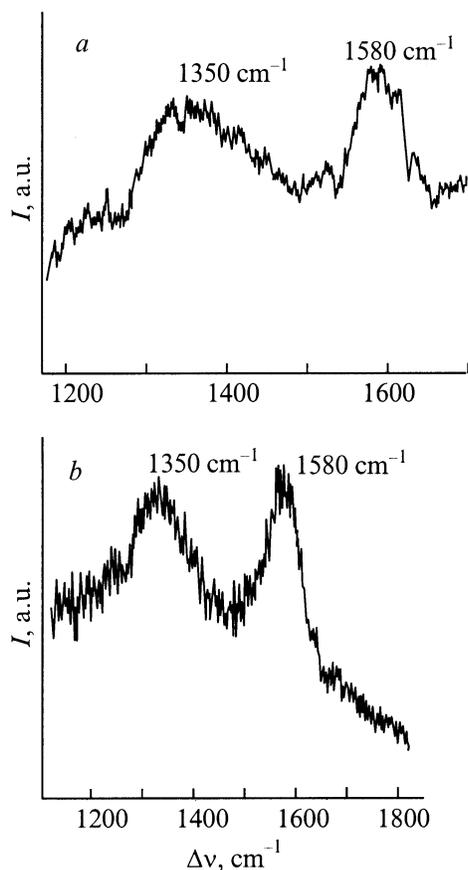
Элементный анализ группы глобул показал, что часть из них состоит практически из чистого углерода, тогда как другая содержит примеси кремния (до 7.1%), хрома (до 4.5%), железа (до 1.1%) и кислорода (до 20.7%). Такая разница в элементном составе различных глобул связана, по всей вероятности, с динамикой развития всей совокупности фазовых и диффузионных процессов за время лазерного воздействия, с увеличением которого концентрация примесей будет уменьшаться. Что касается кислорода, то его появление в некоторых глобулах, безусловно, связано с адсорбцией углеродом кислорода воздуха уже после изготовления шлифа и обнажения глобул. Таким образом, можно считать глобулы углеродными структурами, образовавшимися из расплава.

С целью определения структуры глобулярного углерода были получены и проанализированы спектры комбинационного рассеяния (КР) углеродных включений из зоны лазерного воздействия на первой ступеньке зеркальной матрицы. В отличие от спектров КР для пирографита и алмаза, для которых характерно наличие узких пиков соответственно на частотах  $1580$  и  $1332\text{ см}^{-1}$ , спектр КР глобулярного углерода, представленный на рис. 6, имеет характерную двухгорбую структуру. Это обстоятельство и ширина пиков свидетельствуют о том, что процесс лазерной обработки поверхности серого чугуна, покрытой тонким слоем меди, сопровождается значительным разупорядочиванием структуры графита, содержащегося в приповерхностном слое чугуна. Это разупорядочивание приводит практически к исчезновению дальнего порядка, характерного для упорядоченных кристаллических структур, измельчению и хаотизации взаимного расположения молекулярных структур углерода, т.е. к аморфизации углерода. Судя по ширине пиков в спектре КР, размер частиц очень небольшой и составляет примерно  $50\text{--}80\text{ нм}$ .

Интересно было сопоставить спектр КР глобулярного углерода со спектром КР пироуглерода, синтезированного из углеводорода, например, CVD-методом [5]. Такой



**Рис. 5.** Микроструктура зоны лазерного воздействия с углеродными глобулами сферической формы (увеличение 400).



**Рис. 6.** Зависимость спектральной интенсивности комбинационного рассеяния  $I$  (a.u.) от  $\Delta\nu$ -сдвига линии КР: *a* — углеродные включения в зоне лазерного воздействия, *b* — пироуглерод.

спектр был получен и представлен на рис. 6, *b*. Удивительно, но спектры этих двух углеродных структур, образовавшихся в совершенно различных условиях, оказались почти идентичными по своей структуре. Отсюда можно сделать вывод, что, по всей вероятности, при лазерной обработке поверхности чугуна, покрытой тонким слоем меди, графит в приповерхностном слое превращается в пироуглерод, обладающий высокой твердостью.

## О механизме превращения графита в пироуглерод

Естественно, возникает вопрос, каков механизм превращения графита в пироуглерод. Можно допустить, что углерод в приповерхностном слое чугуна в какой-то момент времени после лазерного воздействия находился в жидком состоянии. Это предположение, основанное на анализе микроструктуры чугуна в зоне лазерного воздействия, объясняет и стягивание углерода в капли — глобулы, и последующее образование аморфного пироуглерода, представляющего собой, возможно, переохлажденную жидкую фазу, перешедшую в конден-

сированное состояние. Ведь известно, что при обеспечении высоких скоростей охлаждения в некоторых сплавах вязкость жидкого металла возрастает настолько, что центры кристаллизации вырасти не успевают и металл затвердевает, превращаясь в аморфную структуру, в которой существует некоторый ближний порядок. Если размер этой области составляет 1.3–1.8 nm, то такую структуру металла принято считать аморфной [4]. Если же размер находится в пределах 2–10 nm, то такая структура считается мелкозернистой. Заметим, что в связи с отсутствием сдвигодислокационного перемещения по системам скольжения аморфные структуры сплавов отличаются высокими прочностными свойствами.

Однако до недавнего времени считалось, что графит в виде жидкой фазы, например в условиях лазерной обработки, может образоваться и существовать только при высоких давлениях. Нетрудно показать, что высокие давления в принципе вполне могут реализоваться в условиях наших экспериментов. В этой связи отметим, что картина термических и фазовых напряжений, возникающих при лазерной обработке поверхности чугуна, покрытой слоем меди, и охватывающих поверхностный и приповерхностный слои металла, имеет сложную динамику. Поверхностный слой после лазерного воздействия охлаждается и сжимается в последнюю очередь. Это приводит к тому, что в процессе сжатия он воздействует на приповерхностный слой, формируя в нем сжимающие термические напряжения, в то время как на поверхности образуются растягивающие. Кроме того, если в приповерхностном слое происходят фазовые превращения, протекающие с увеличением удельного объема (например, мартенситные превращения), то это неизбежно будет сопровождаться дальнейшим ростом сжимающих напряжений за счет фазовой составляющей. Расчет термических и фазовых напряжений, возникающих при лазерном облучении поверхности чугуна, покрытой слоем меди, является сложной задачей и требует отдельного рассмотрения.

Однако в силу большого интереса целесообразно провести оценку возможных термических напряжений, которые могут возникнуть в чугуне после лазерного воздействия в кристаллизации чугуна и меди из расплава в ходе процесса охлаждения до нормальной температуры из-за существенной разницы в температурных коэффициентах линейного расширения. Эта разница в коэффициентах привела бы к тому, что в свободном состоянии для пластинок меди и чугуна длиной  $l$  набегала бы разница  $\Delta l$  в линейных размерах. Обозначив через  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  соответственно температурные коэффициенты линейного расширения меди и чугуна, а через  $T_1$  и  $T_0$  — температуру плавления меди и нормальную температуру, для величины  $\Delta l$  нетрудно получить выражение

$$\Delta l = l(T_1 - T_0)(\alpha_2 - \alpha_1). \quad (1)$$

В условиях же эксперимента, естественно, никакой разницы в линейных размерах не будет, так как слои меди и чугуна фактически сплавлены друг в друга.

Используя закон Гука и тот факт, что в условиях равновесия сжимающее напряжение, возникающее в чугуна, должно быть скомпенсировано растягивающим напряжением в слое меди, можно получить следующее приближенное выражение для сжимающего напряжения  $\sigma_c$  в приповерхностном слое чугуна

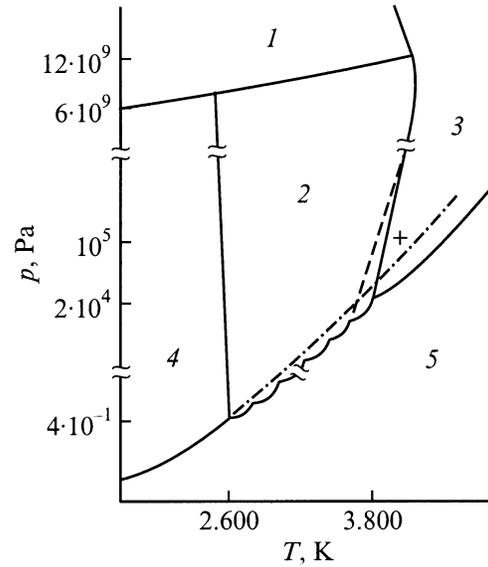
$$\sigma_c = -\frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} (T_1 - T_0) (\alpha_2 - \alpha_1), \quad (2)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — соответственно модули упругости меди и чугуна.

Подставляя значения величин, входящих в эту формулу, нетрудно убедиться в том, что возникающие в чугуна давления в условиях эксперимента могут достигать значений порядка  $4 \cdot 10^8$  Па. Это значение неплохо согласуется с имеющимися в литературе [4] данными по непосредственному измерению термических напряжений в условиях лазерной обработки. Таким образом, оценка величины возможных напряжений в рамках упрощенной одномерной модели и литературные данные свидетельствуют о том, что после лазерного воздействия и последующей кристаллизации чугуна и меди из расплава из-за существенной разницы в температурных коэффициентах линейного расширения возникающие напряжения могут достигать примерно  $4 \cdot 10^8$  Па. Столь высокие значения напряжений в принципе могут способствовать переходу графита в жидкое состояние.

Вопрос о существовании жидкого графита возникал не один раз, но до сих пор он остается нерешенным. До недавнего времени считалось, что графит при атмосферном давлении и нагреве свыше 3800 К, минуя жидкую фазу, сублимируется и переходит в парообразное состояние. Однако если одновременно с нагревом графита до этих высоких температур повысить давление свыше  $10^7$  Па, то графит переходит в жидкое состояние и можно, таким образом, получить расплавленный графит. Следы оплава и в самом деле были зафиксированы рядом исследователей в экспериментах с лазерным нагревом графита при давлениях  $p > 10^7$  Па. Недавно в [6] было высказано предположение, что оплав графита происходит и при  $p < 10^7$  Па, но следы оплава просто не удается зарегистрировать, так как в этом случае пленка расплава очень тонкая и сразу же после эксперимента расплав испаряется. Экстраполяцией кривых фазовых равновесий, соответствующих процессам плавления и кипения графита, авторам [6] недавно удалось определить для углерода параметры тройной точки твердое тело–жидкость–пар, которые оказались равными  $p_T = 10^5$  Па и  $T_T = 4000$  К. Следует подчеркнуть, что эти значения существенно отличаются от ранее установленных ( $p_T = 10^7$  Па,  $T_T = 5000$  К).

К сожалению, в работе [6] не рассматривался вопрос о возможном в ходе процесса разогрева графита фазовом переходе и превращении графита в карбин. Поэтому не совсем ясно, к какой кристаллической и соответственно жидкой фазам относится полученная в работе тройная точка и не является ли отмеченный выше значительный разброс в значениях параметров тройной точки



**Рис. 7.** Диаграмма состояния углерода, предложенная Уиттекером и дополненная значением тройной точки (+), полученным в работе [6]. 1 — алмаз, 2 — карбин, 3 — жидкость, 4 — графит, 5 — пар.

следствием этих изменений в фазовом составе. С этим же, возможно, связана прослеживаемая в экспериментах различных исследователей зависимость температуры плавления "графита" от характерного времени нагрева образца.

Из диаграммы состояния углерода, приведенной на рис. 7, предложенной Уиттекером [7] и дополненной полученным в [6] значением тройной точки, следует, что при температурах выше 2600 К графит превращается в карбин и поэтому графитовой жидкости быть не может. Из диаграммы также видно, что карбин устойчив в диапазоне температур от 2600 до 3800 К и широком интервале давлений вплоть до границы алмазной области. При этом параметры тройной точки твердое тело–жидкость–пар для карбиновой области несколько отличаются от приведенных выше и составляют  $p_T = 2 \cdot 10^4$  Па и  $T_T = 3800$  К. Следовательно, при нагреве выше 3800 К карбин превращается в жидкость. В [7] отмечалось, что карбиновая жидкость прозрачна, бесцветна и обладает низкой эмиссионной способностью, что коррелирует с замечанием в работе [8] о том, что пленка расплава углерода "оказалась достаточно прозрачной". Отсюда можно сделать заключение, что, вероятно, значения параметров тройной точки, полученные в [6], также относятся к карбину. Таким образом, должна существовать не графитовая, а карбиновая жидкость! Точно так же, как при еще более высоких давлениях, на границе с алмазной областью должна существовать алмазная жидкость! Все эти рассуждения, разумеется, справедливы, если предположить, что гипотетическая диаграмма состояния углерода Уиттекера действительно отражает реальность и карбиновая область существует.

Следует подчеркнуть, что реальность существования карбина на сегодняшний день особого вопроса не вызывает. Его нашли в природных условиях и получают по определенной технологии в виде тонких пленок в лабораторных условиях. Из приведенной фазовой диаграммы углерода следует, что для получения карбина из углерода необходимо выполнить следующие два условия: во-первых, достичь области на диаграмме состояния углерода, в пределах которой карбин является термодинамически устойчивой фазой, и, во-вторых, сохранить его в процессе охлаждения до нормальных условий, т.е. осуществить относительно быструю закалку процесса, так как при постепенном снижении температуры идут обратные процессы и карбин легко разлагается, превращается в графит. Причем из данных работы [7] соотношение скоростей прямой и обратной реакций образования и разложения карбина составляет 1:500. Именно поэтому карбин удается получить пока только в виде тонких пленок на подложке. Что касается молекулярной структуры карбина, заметим, что диссоциация графита при температурах выше 2600 К идет с разрывом одинарных связей и образованием цепей с тройной связью в виде длинных молекул. Эти цепочки могут различным образом группироваться в гексагональную структуру с образованием одной из форм карбина.

Образование тройной связи приводит к сближению атомов в цепочке, и в результате плотность карбина существенно возрастает по сравнению с графитом. Так, плотность различных модификаций карбина колеблется в диапазоне 2.68–3.43 г/см<sup>3</sup>, тогда как плотность графита не превышает 2.25 г/см<sup>3</sup>. Образование тройной связи указывает на то, что жидкий карбин должен состоять из молекул полиинового типа ( $-C \equiv C-$ )<sub>n</sub>, устойчивых при высоких температурах.

Из всей совокупности приведенных данных следует, что в условиях нашего эксперимента при лазерной обработке поверхности чугуна графит в приповерхностном слое нагревается и превращается в глобулах в карбин (или карбиновую жидкость, если температура достаточно высока) и при последующем быстром самоохлаждении приповерхностного слоя карбин, разлагаясь, превращается в непрозрачный пироуглерод.

В заключение заметим, что описанные явления носят общий характер. При этом различные сочетания металлов и сплавов в совокупности с лазерным воздействием позволяют создать экстремальные условия и открывают широкие возможности для управляющего воздействия на процессы фазовых превращений. Это может привести к целенаправленному модифицированию поверхности с целью улучшения ее физико-механических характеристик и к созданию новых материалов с уникальными свойствами.

Автор выражает глубокую благодарность профессору В.Т. Бублику и Т.Б. Сагаловой за плодотворные дискуссии и помощь.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 00-01-00212).

## Список литературы

- [1] Козлов Г.И. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 24. С. 61.
- [2] Козлов Г.И. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 11. С. 84.
- [3] Козлов Г.И., Кузнецов В.А. // Квантовая электрон. 1989. Т. 16. № 7 С. 1360.
- [4] Григорьянц А.Г., Сафонов А.Н. Основы лазерного термоупрочнения сплавов. М.: Высшая школа, 1988.
- [5] Huttinger K.J. // Chemical Vapour Deposition. 1998. Vol. 4. P. 151.
- [6] Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. // ТВТ. 1997. Т. 35. № 3. С. 716.
- [7] Whittaker A.G. // Nature. 1978. Vol. 276. P. 695. Science. 1978. Vol. 200. P. 763.
- [8] Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В., Фортвов В.Е. // ТВТ. 1998. Т. 36. № 5. С. 740.