



Analiza budowy strefy stopowanej laserowo borem w żeliwie sferoidalnym z wykorzystaniem metody spektroskopii elektronów Auger (AES)

The analysis of the laser alloyed zone with boron in nodular iron with use of Auger Electron Spectroscopy (AES) method

Marta Paczkowska*

Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Transportu, Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, Poland

Informacje o artykule

Zgłoszenie: 21.03.2018

Recenzja: 8.05.2018

Akceptacja: 3.12.2018

Streszczenie

Artykuł dotyczy problematyki związanej z modyfikacją warstwy wierzchniej żeliwa szarego za pomocą laserowej obróbki cieplnej (LOC) przede wszystkim w celu zwiększenia odporności na zużycie tribologiczne fragmentów części maszyn wykonanych z tego materiału. W niniejszej pracy przedstawiono badania wpływu stopowania laserowego borem na mikrostrukturę warstwy wierzchniej żeliwa sferoidalnego. Celem prezentowanych badań była ocena budowy strefy stopowanej laserowo borem w warstwie wierzchniej żeliwa sferoidalnego z wykorzystaniem dyskretnej metody spektroskopii elektronów Auger, którą wybrano ze względu na szczególne możliwości badawcze dedykowane warstwom zawierającym pierwiastki lekkie. Modyfikację warstwy wierzchniej dokonano za pomocą lasera molekularnego CO₂ o pracy ciągłej firmy Trumpf o maksymalnej mocy wyjściowej 2600W i modzie TEM_{0,1}. Do oceny efektów LOC, oprócz metody AES, wykorzystano mikroskopy optyczne i elektronowy mikroskop skaningowy oraz dyfraktometr rentgenowski. Twardość oceniono metodą Vickersa przy obciążeniu 0,9807 N. Stopowanie laserowe żeliwa sferoidalnego borem umożliwia wytworzenie warstwy wierzchniej składającej się z drobnoziarnistej strefy przetopionej, wzbogaconej w nowopowstałe fazy zawierające wprowadzany pierwiastek, strefy przejściowej oraz zahartowanej ze stanu stałego. Uzyskana strefa przetopiona pozwala ok. 7-krotnie zwiększyć twardość warstwy wierzchniej żeliwa. Badania za pomocą AES tej strefy wykazały obecność wprowadzonego podczas LOC boru, którego zawartość wynosiła ok. 10% at., co umożliwiło powstanie borków Fe₂B. Obecność tych borków potwierdziła analiza dyfrakcyjna oraz obserwacje mikrostrukturalne. Ponadto wykazano, że mniejszej zawartości wprowadzonego pierwiastka można spodziewać się pośrodku strefy przetopionej, gdzie odnotowano również mniejszą twardość. Stwierdzono także, że w strefie przetopionej w pobliżu strefy przejściowej występują duże różnice w proporcjach żelaza i boru, co wskazuje na obecność w tym miejscu bardziej drobnoziarnistej mikrostruktury. Występowanie w tym obszarze drobniejszych ziarn potwierdziły obserwacje mikrostrukturalne.

Słowa kluczowe: stopowanie laserowe, spektroskopia elektronów Auger, mikrostruktura

Article info

Received: 21.03.2018

Reviewed: 8.05.2018

Accepted: 3.12.2018

Abstract

The paper concerns aspects related with surface layer of gray iron modification using laser heat treatment (LHT) mainly to achieve the increase of the resistance to tribological wear of machine elements parts made of this iron. In this paper the influence of laser alloying with boron on the microstructure of the nodular iron surface layer is presented.

* Autor do korespondencji. Tel.: +48 61 647 59 06; e-mail: marta.paczkowska@put.poznan.pl

* Corresponding author. Tel.: +48 61 647 59 06; e-mail: marta.paczkowska@put.poznan.pl

The aim of the research was the evaluation of the structure of laser alloyed zone with boron in the surface layer of nodular iron using Auger Electron Spectroscopy. This method has been chosen because of special research possibilities dedicated to layers made of light elements. Surface layer modification was made using CO₂ Trumpf molecular laser with continuous wave with 2600W output power and TEM_{0,1} mode. Except AES method to evaluate LHT effects optical and electron scanning microscopes and X-ray diffractometers were applied. Hardness was assessed by Vickers method with the load of 0.9807N. Laser alloying with boron of nodular iron makes possible to achieve the surface layer made of finegrained remelted zone enriched with new phases containing implemented element, the transition zone and the hardened zone form the solid state. The remelted zone allows for approximately 7-fold increase of the harness of the surface layer of the iron. The research with AES of this zone showed the existence of born implemented during LHT. Its amount was about 10% at., which made possible to create Fe₂B borides. Presence of those borides was confirmed by microscopic observation and X-ray diffraction. In addition, it was showed that less amount of implemented element could be expected in the middle of the remelted zone, where lower hardness has been also found. Moreover, in the remelted zone in the neighborhood of the transition zone large differences in proportions of iron and boron has been detected. It points to more fine grained microstructure in this place. Presence of such fine grained microstructure was confirmed by microscopic observation.

Keywords: laser alloying, Auger electron spectroscopy, microstructure

1. WPROWADZENIE

Technologie wykorzystujące skoncentrowane wiązki energii, w tym technologie laserowe, znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, również w inżynierii materiałowej, np. do wspomaganie procesów kształtowania, w procesach spawalniczych czy też do modyfikacji warstw wierzchnich elementów z różnych stopów metali [1–10]. W wyniku takiej obróbki powierzchniowej możliwe jest ich zastosowanie w bardziej wymagających warunkach pracy (np. narażonych na intensywniejsze zużycie przez tarcie) lub zwiększenie ich trwałości.

Żeliwo sferoidalne ze względu na swoje szczególne właściwości staje się coraz popularniejszym materiałem w różnych gałęziach przemysłu np. motoryzacyjnego (części skrzyń biegów, koła zębate, tuleje cylindrowe, wały korbowe, wałki rozrządu), hutniczego, maszyn rolniczych [9–11]. Niektóre fragmenty tych części narażone są podczas pracy na intensywne zużycie tribologiczne czy też korozję, co powoduje, że wymaga się od nich odpowiednich właściwości warstwy wierzchniej. Laserowa obróbka cieplna jest jedną z metod pozwalających na zmianę tych właściwości w określonych miejscach fragmentów części maszyn.

1. INTRODUCTION

Technologies that use concentrated energy beams, like laser technologies, found application in many fields, including material engineering for example in case of supporting the forming processes, in welding processes or in modification of surface layers of elements made of various metal alloys [1–10]. As a result of such surface treatment it is possible to use them in more demanding working conditions (for example exposed to more intensive wear due to friction) or to increase their durability.

Nodular iron due to its special properties is becoming an increasingly popular material in various industries branches such as automotive (parts of gearboxes, gears, cylinder liners, crankshafts, camshafts), metallurgy, agricultural machinery [9–11]. Some places of these parts are exposed during their work to intensive tribological wear or corrosion, which causes that special properties of their surface layer are required. Laser heat treatment is one of the methods allows to change these properties at selected places of machine parts.

Dotychczasowe badania w zakresie laserowej obróbki cieplnej (w szczególności stopowania borem) żeliwa wykazały, że, taka modyfikacja jego warstwy wierzchniej skutkuje uzyskaniem zwiększeniem twardości i odporności na zużycie tribologiczne [12]. W strefie przetopionej powstaje drobnoziarnista mikrostruktura o charakterze zbliżonym do zahartowanego żeliwa białego. Należy zaznaczyć, że mikrostruktura i uzyskana twardość zależy od warunków przeprowadzonej obróbki, np. od parametrów laserowego nagrzewania powierzchni [13], a także, w przypadku stopowania, od rodzaju wprowadzanego pierwiastka, kombinacji pierwiastków lub związków [12, 14].

Identyfikacja stanu uzyskiwanych warstw wierzchnich po laserowej obróbce cieplnej stanowi istotny element badań nad oceną zjawisk zachodzących podczas tej obróbki, a co za tym idzie oceną możliwości wpływania na jej rezultaty. Jedną z niewielu metod badania warstw wzbogaconych w pierwiastki lekkie (jak warstwy po nawęglaniu, azotowaniu, borowaniu) jest spektroskopia elektronów Auger (AES – Auger Electron Spectroscopy). Spowodowane jest to występowaniem większego prawdopodobieństwa emisji elektronów Auger w przypadku tych pierwiastków niż zajęcia promieniowania X. Poza tym metoda AES cechuje się innymi istotnymi zaletami jak ta, że informacja o analizowanych pierwiastkach pochodzi tylko z paru warstw atomowych [15]. Elektron Auger może wydostać się z głębokości ok. 5–50 Å, co czyni tę metodę bardzo czułą i umożliwia dokładne wykonanie profili zmian wartości badanego pierwiastka. Z tego względu dedykowana jest do oceny nawet bardzo cienkich warstw.

Celem prezentowanych badań była ocena budowy strefy stopowanej laserowo borem w warstwie wierzchniej żeliwa sferoidalnego z wykorzystaniem metody spektroskopii elektronów Auger.

2. METODYKA BADAŃ

Obiektem badań było ferrytyczno-perlityczne żeliwo sferoidalne EN-GJS-500 zawierające 3,82% C, 2,53% Si, 0,33% Mn, 0,02% Cr, 0,042% P, 0,013% S i 0,257% Cu.

Previous research in this area of laser heat treatment (especially in case of boron alloying) of cast iron, showed that such modification of its surface layer results in improved of the hardness and resistance to tribological wear [12]. In the remelted zone, fine grained microstructure, similar to hardened white iron are formed. It needs to be underlined, that obtained microstructure and hardness depends on the conditions of the treatment like: laser surface heating parameters [13], and also (in the case of the alloying) kind of implemented element, combination of elements or compounds [12, 14].

Identification of the condition of the obtained surface layers after laser heat treatment is an important aspect of research on the evaluation of phenomena occurring during this treatment, and thus the assessment of the possibility of influencing its results. One of the only few investigation methods of layers enriched with light elements (such as layers after carburizing, nitriding, boronizing) is Auger electron spectroscopy (AES). This is due to the higher probability of Auger electrons emission in case of these elements than the occurrence of X-radiation. Furthermore, the AES method has other important advantage, such as this, that information about the analyzed element comes only from several atomic layers [15]. Auger electron can get out from a depth of about 5–50 Å which makes this method very sensitive and allows for precisely create the profile changes of the value of investigated element. For this reason, it is dedicated for evaluation of even very thin layers.

The aim of presented research was to assess the structure of the laser alloyed zone with boron in the surface layer of nodular iron using the Auger electron spectroscopy method.

2. METHODOLOGY

The object of the study was EN-GJS-500 nodular iron (with the matrix consisting ferrite and pearlite) containing 3.82% C, 2.53% Si, 0.33% Mn, 0.02% Cr, 0.042% P, 0.013% S and 0.257% Cu.

Badanie polegało na przeprowadzeniu laserowej obróbki cieplnej za pomocą lasera molekularnego CO₂ o pracy ciągłej firmy Trumpf o maksymalnej mocy wyjściowej 2600W i modzie TEM_{0,1}. Parametry obróbki laserowej dobrano tak, aby przez nagrzanie warstwy wierzchniej uzyskać jej przetopienie wraz z nałożoną uprzednio na powierzchnię żeliwa powłoką z substancją stopującą, którą był amorficzny bor.

Sposób stopowania polegał na wymieszaniu (na skutek występujących ruchów konwekcyjnych w przetapianym obszarze w wyniku przesuwania się wiązki laserowej) substancji stopującej wraz z warstwą wierzchnią będącą w stanie ciekłym pod wpływem nagrzewania wiązką laserową, następnie szybkim schłodzeniu powodującym krystalizację i zahartowanie.

Efekty przeprowadzonej obróbki laserowej oceniono za pomocą mikroskopów optycznych Epiquant firmy Carl Zeiss i Eclipse L150 firmy Nikon oraz elektronowego mikroskopu skaningowego Stereoscan firmy Cambridge, a także dyfraktometru rentgenowskiego Bruker D8 Advances. Na dyfraktometrze Bruker zastosowano filtrowane promieniowanie lampy o anodzie kobaltowej. Linie dyfrakcyjne rejestrowano w zakresie kąta 2θ metodą krokową ze skokiem kąta 2θ równym $0,01^\circ$. Analiza prowadzona została przy zastosowaniu firmowego programu do identyfikacji faz, rezydującego w komputerze sterującym pracą dyfraktometru marki Bruker.

Twardość oceniono metodą Vickersa za pomocą twardościomierza ZWICK 3212 przy obciążeniu 0,9807 N.

Do analizy stężenia boru i jego zmian w uzyskanej warstwie wierzchniej wykorzystano spektroskop elektronów Auger. Zastosowane urządzenie firmy RIBER typu LAS 620 pozwala na wykonanie pojedynczych pomiarów z obszarów o średnicy $2\ \mu\text{m}$ (co odpowiada średnicy pierwotnej wiązki elektronów wzbudzających proces Auger) i głębokości ok. $10\ \text{\AA}$ [16]. Metodą tą można poddawać analizie wszystkie pierwiastki oprócz wodoru i helu.

Badanie składu chemicznego oraz twardości wykonano na poprzecznym zglądzie metalograficznym. Miejsca pomiaru zaznaczono na rys. 1.

The research consisted of execution of the laser heat treatment using CO₂ Trumpf molecular laser with continuous wave with 2600W output power and TEM_{0,1} mode. The parameters of the laser treatment were selected to achieve (by heating of the surface) remelting of the surface layer with the previously applied on the top of the iron an alloying substance, that was amorphous boron.

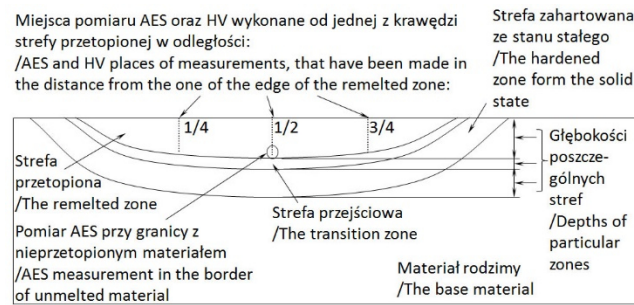
The method of alloying consisted in mixing (as a consequence of convective movements in the remelted area as a result of moving of the laser beam) the alloying substance together with the surface layer existing in the liquid state (due to the influence of laser beam heating), than rapid cooling causing crystallization and hardening.

The effects of the laser treatment were evaluated using Epiquant by Carl Zeiss and Eclipse L150 by Nikon optical microscopes and Stereoscan electron scanning microscope by Cambridge and Bruker D8 Advances X-ray diffractometer. The Bruker diffractometer filtered lamp with a cobalt anode was used. Diffraction lines were recorded in the range of angle of 2θ by the step method (step angle of 2θ was equal to 0.01°). The analysis was carried out using the company's phase identification program residing in the Bruker diffractometer computer.

The hardness was assessed using the Vickers method by means of a ZWICK 3212 tester with a load of 0.9807 N.

Auger electron spectroscopy was used to analyze the boron concentration and its changes in the obtained surface layer. Applied in presented research RIBER type LAS 620 device allows to make single measurements from areas with a diameter of $2\ \mu\text{m}$ (which corresponds to the diameter of the primary electron beam inducing the Auger process) and a depth of approx. $10\ \text{\AA}$ [16]. The method can be used to analyze all elements except hydrogen and helium.

The chemical composition and hardness test was performed on transverse metallographic samples. The places of measurements are marked in the Fig. 1.



Rys. 1. Schemat poprzecznego zglądu metalograficznego żeliwa sferoidalnego po stopowaniu laserowym z wyznaczonymi miejsca badania AES i HV

Fig. 1. The scheme of transverse metallographic sample of nodular iron after laser alloying with marked testing places of AES and HV

Obróbka laserowa przeprowadzona została w Instytucie Technologii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej. Badania za pomocą mikroskopu optycznego wykonano w Instytucie Obróbki Plastycznej w Poznaniu oraz Instytucie Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych Politechniki Poznańskiej, w którym wykonano również pomiar twardości oraz składu chemicznego. Natomiast badania za pomocą mikroskopu skaningowego oraz dyfraktometryczne przeprowadzono w Katedrze Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków Akademii Górniczo-Hutniczej.

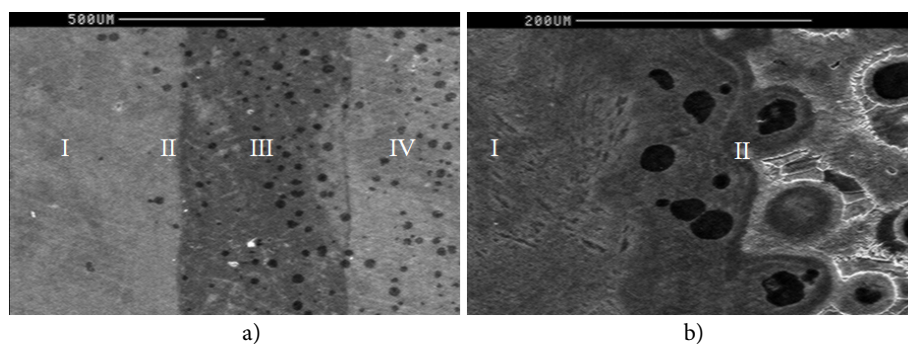
Laser treatment was carried out at the Institute of Mechanical Technology at the Poznan University of Technology. Optical microscopy investigation was carried out at the Metal Forming Institute in Poznan and the Institute of Machines and Motor Vehicles of the Poznan University of Technology, where hardness and chemical composition were also executed. Studies using scanning microscope and diffractometer were carried out at the Department of Metal Science and Metallurgy of Powders of the University of Science and Technology.

3. WYNIKI I ANALIZA BDAŃ

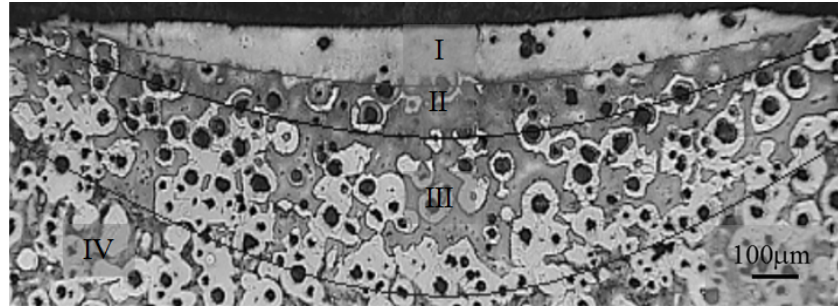
Po laserowej obróbce cieplnej polegającej na stopowaniu warstwy wierzchniej żeliwa od rdzenia (materiału rodzimego) wyróżnić można było trzy charakterystyczne strefy: zahartowaną ze stanu stałego, przejściową (częściowo przetopioną) oraz przetopioną (wzbogaconą o pierwiastek stopowy, w tym przypadku bor) – rys. 2 i 3.

3. RESEARCH RESULTS AND ANALYSIS

After laser heat treatment consisting in alloying of the surface layer of cast iron three characteristic zones from the core (the base material) were distinguished: the hardened from the solid state, the transition (partly remelted) and remelted (enriched with alloying element – boron in this case) – Fig. 2 and 3.



Rys. 2. Warstwa wierzchnia żeliwa sferoidalnego po stopowaniu laserowym (SEM, zgląd metalograficzny wykonany od strony obrabianej powierzchni: a) nietrawiony; b) trawiony): I – strefa przetopiona, II – strefa przejściowa, III – strefa zahartowana ze stanu stałego, IV – materiał rodzimy
Fig. 2. The surface layer of nodular iron after laser alloying (SEM, metallographic sample – the top of the treated surface: a) non-etched; b) etched): I – the remelted zone, II – the transition zone, III – the hardened zone from the solid state, IV – the base material



Rys. 3. Warstwa wierzchnia żeliwa sferoidalnego po stopowaniu laserowym (MO, poprzeczny zgląd metalograficzny, trawiony): I – strefa przetopiona, II – strefa przejściowa, III – strefa zahartowana ze stanu stałego, IV – materiał rodzimy

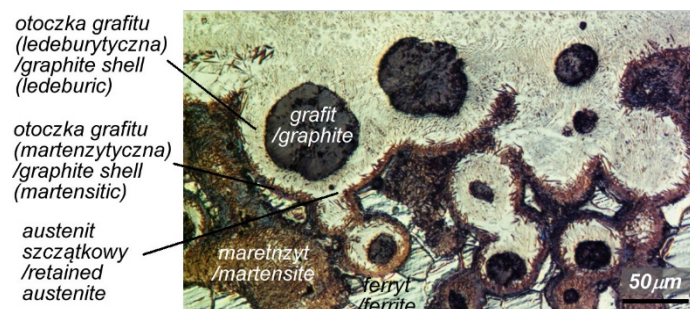
Fig. 3. The surface layer of nodular iron after laser alloying (OM, metallographic sample – the transvers view, etched): I – the remelted zone, II – the transition zone, III – the hardened zone from the solid state, IV – the base material

W strefie zahartowanej ze stanu stałego (strefa „III” na rys. 2a i 3) można wyróżnić martenzyt, ferryt oraz kulki grafitu w martenzytycznych otoczkach, charakterystycznych dla obróbki laserowej żeliwa sferoidalnego.

W strefie przejściowej (tworzącej stosunkowo wąski obszar w warstwie wierzchniej obrabionego laserowo żeliwa – strefa „II” na rys. 2 i 3 oraz 4) odnotować można występowanie: martenzytu, austenitu szczątkowego, ferrytu oraz kulek grafitu w podwójnej otoczce, z której jedna to zahartowany ledeburyt przemieniony, a druga – martenzyt – jak w przypadku strefy zahartowanej ze stanu stałego.

In the hardened zone from the solid state (“III” zone in Fig. 2a and 3) can be distinguished: martensite, ferrite and graphite nodules in the martensitic shells (characteristic of the laser treatment of nodular iron).

In the transition zone (which is a relatively narrow area in the surface layer of laser-treated cast iron – “II” zone in Fig. 2, 3 and 4) can be noticed the occurrence of martensite, residual austenite, ferrite and graphite nodules in a double shell (where one of them is hardened ledeburite, and the second one – martensite – as in case of the hardened zone from the solid state).



Rys. 4. Fragment strefy przejściowej warstwy wierzchniej żeliwa sferoidalnego po stopowaniu laserowym (poprzeczny zgląd metalograficzny, trawiony, MO)

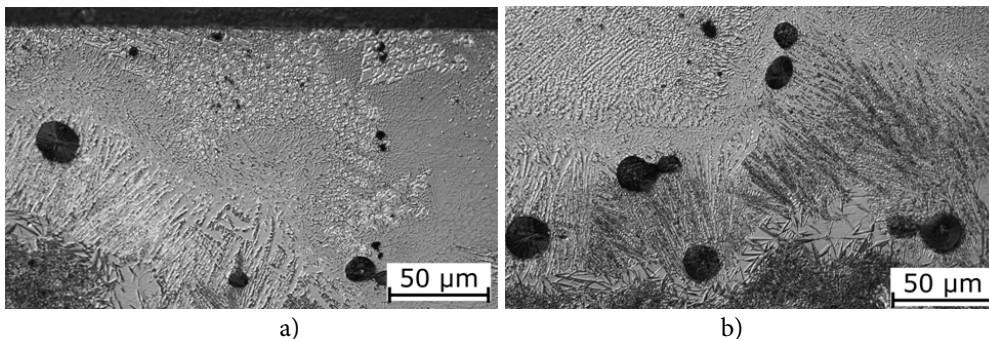
Fig. 4. The part of the transition zone of the surface layer of nodular iron after laser alloying (transvers metallographic sample, etched, OM)

W strefie przetopionej (pierwszej od powierzchni – oznaczonej jako „I” na rys. 2 i 3) zaobserwować można dość homogeniczną, drobnoziarnistą mikrostrukturę z występującymi miejscami

In the remelted zone (the first one from the surface – marked as “I” in Fig. 2 and 3), it can be observed a fairly homogeneous, fine-grained microstructure with graphite nodules (that did not have

kulkami grafitu, które nie zdążyły się do końca rozpuścić w ciekłym roztworze żelaza (rys. 5). W strefie tej wyróżnić obszary dendrytyczne (powstałe w wyniku przetopienia podczas nagrzewania laserowego i krystalizacji) występujące w szczególności przy strefie przejściowej (rys. 5b). Dendryty zarodkują na granicy z materiałem nieprzetopionym. Strefa przetopiona, stanowiąc stosunkowo jednorodny obszar, w którym można się spodziewać występowania przede wszystkim mikrostruktury o budowie zbliżonej do zahartowanego ledeburytu przemienionego z cementytem i austenitem szczątkowym, jest trudniejsza w ocenie fazowej niż w przypadku pozostałych dwóch stref zmodyfikowanej warstwy wierzchniej żeliwa. Należy wziąć również pod uwagę, że zastosowanie stopowania (powodującego zmianę składu chemicznego tej strefy) sprawia, że identyfikacja fazowa jest jeszcze bardziej złożona. Poza tym nierównowagowe warunki tworzenia takiej mikrostruktury powodują dodatkowe problemy w interpretacji dyfraktogramów rentgenostrukturalnych.

enough time to entirely dissolve in the liquid iron solution) (Fig. 5). In this zone, it can be distinguished dendritic areas (created as a result of remelting during laser heating and crystallization) occurring especially near the transition zone (Fig. 5b). Dendrites nucleate on the border with non-melted material. The remelted zone, as a relatively homogeneous area, where mainly the microstructure similar to hardened ledeburite with cementite and residual austenite can be expected, is more difficult in phase evaluation (more than in case of the other two zones in the modified cast iron surface layer). It should also be taken into account that the application of alloying (causing the change in the chemical composition of this zone) makes the phase identification more complex issue. Furthermore, non-equilibrium conditions of creating of such a microstructure cause additional problems in the interpretation of X-ray diffractograms.

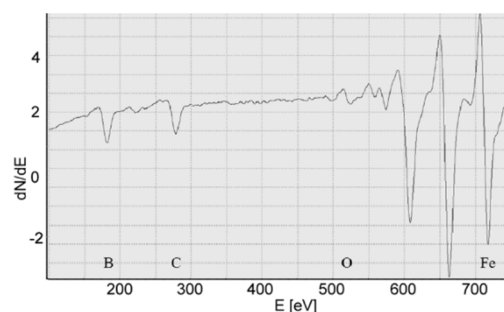


Rys. 5. Fragment strefy przetopionej warstwy wierzchniej żeliwa sferoidalnego po stopowaniu laserowym (poprzeczny zgląd metalograficzny, trawiony, MO)

Fig. 5. The part of the remelted zone in the surface layer of nodular iron after laser alloying (transvers metallographic sample, etched, OM)

Badania za pomocą spektroskopii elektronów Auger obszaru strefy przetopionej wykazały obecność wprowadzonego podczas LOC boru (rys. 6), którego zawartość wynosiła średnio ok. 10% at. Przy takiej zawartości boru możliwe jest powstanie borków żelaza Fe_2B (w układzie Fe-B przy 10% at. boru występuje stop podeutektyczny).

Investigations with Auger electron spectroscopy of the remelted zone area showed the presence of boron introduced during LHT (Fig. 6). The average content of boron was about 10% at. With this content of boron it is possible to create iron borides Fe_2B (the hypoeutectic alloy existing in the Fe-B diagram at 10% of boron).

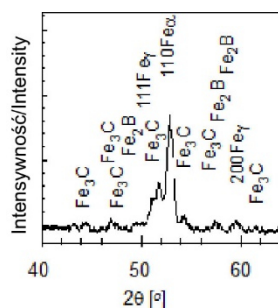


Rys. 6. Widmo różniczkowe wykonane metodą AES w strefie przetopionej warstwy wierzchniej żeliwa sferoidalnego po stopowaniu laserowym borem

Fig. 6. The differential spectrum made by AES method in the area of remelted surface zone of nodular iron after laser alloying with boron

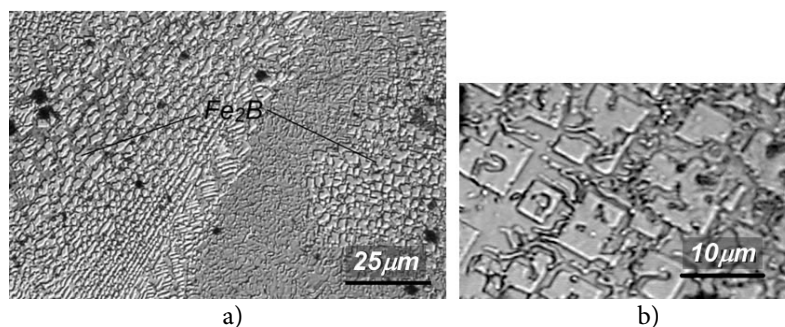
Analiza dyfrakcyjna potwierdziła występowanie fazy α oraz borku Fe_2B (rys. 7). W celu obserwacji drobnych wydzielen Fe_2B przeprowadzono dodatkowo obserwacje w większym powiększeniu (rys. 8). Kształty borków Fe_2B (np. formy wielościenne) są charakterystyczne dla tych, jakie powstają podczas obróbki przetopieniowej. Należy zaznaczyć, że w przypadku żeliwa nie można wykluczyć również występowania borku Fe_3B lub borocementytu $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ o iglastej morfologii zbliżonej do tej, jaką przybiera cmentyt pierwotny.

The diffraction analysis confirmed the presence of α phase and Fe_2B boride (Fig. 7). In order to notice small Fe_2B precipitates, additional observations were made at higher magnification (Fig. 8). Shapes of Fe_2B borides (for example polyhedral forms) are characteristic of those that occur during the remelting treatments. It should be noted that in the case of cast iron, the occurrence of Fe_3B boride or $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ borocementite with needle-like morphology similar to morphology of primary cementite can be expected.



Rys. 7. Dyfraktogram RTG wykonany w strefie przetopionej warstwy wierzchniej żeliwa sferoidalnego

Fig. 7. X-ray diffractogram of the remelted zone in the nodular iron surface layer

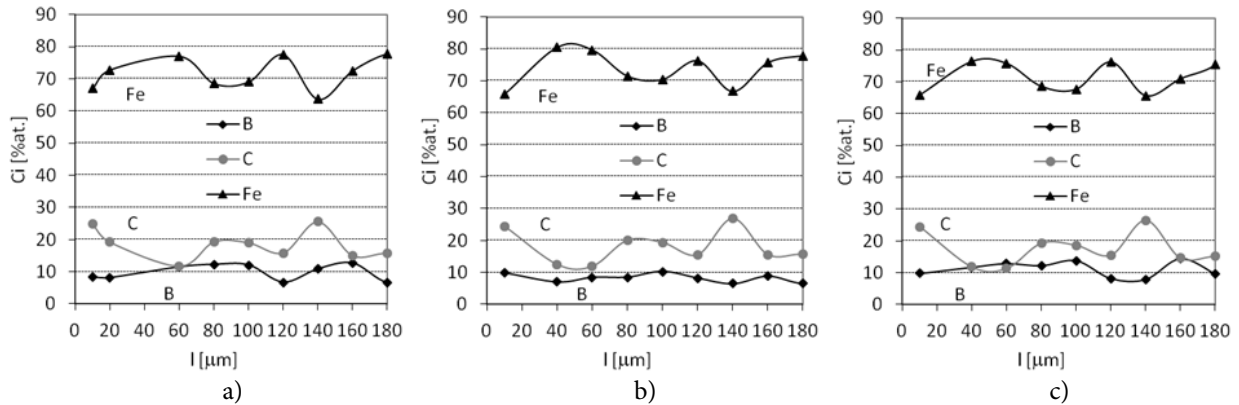


Rys. 8. Fragment strefy przetopionej warstwy wierzchniej żeliwa sferoidalnego wraz z borkami żelaza Fe_2B uzyskanymi po stopowaniu laserowym (poprzeczny zgląd metalograficzny, trawiony, MO)

Fig. 8. The part of the remelted zone in the surface layer of nodular iron with iron borides Fe_2B created after laser alloying (transvers metallographic sample, etched, OM)

Wykonane profile zawartości pierwiastków metodą AES w trzech miejscach na zgładzie poprzecznym od powierzchni w kierunku rdzenia próbki wykazały pewne różnice w składzie chemicznym (rys. 9).

The carried out profiles of the elements content by AES method in three places on the transverse sample from the surface to the core material showed some differences in the chemical composition (Fig. 9).

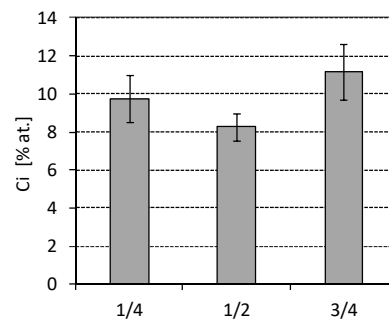


Rys. 9. Zmiana zawartości Fe, C i B wyrażona w wartości Ci [% at.] na widmie uzyskanym metodą AES zmierzonym od powierzchni w kierunku rdzenia materiału na trzech odcinkach w strefie przetopionej od jednej z jej krawędzi w odległości: a) $\frac{1}{4}$; b) $\frac{1}{2}$ (czyli pośrodku strefy przetopionej); c) $\frac{3}{4}$

Fig. 9. The change of Fe, C and B content (expressed in Ci [% at.]) in the spectrum obtained with the AES method measured from the surface to the core material in three sections of the remelted zone from one of its edges at a distance of: a) $\frac{1}{4}$; b) $\frac{1}{2}$ (consequently in the middle of the remelted zone); c) $\frac{3}{4}$

Z przeprowadzonego badania wynika, że mniejszej, o ok. 2% at., zawartości wprowadzonego pierwiastka można spodziewać się pośrodku strefy przetopionej (rys. 10). Związane jest to prawdopodobnie z ruchami konwekcyjnymi występującymi w strefie przetapianej podczas obróbki laserowej oraz metodą wiązki laserowej (01).

The study shows, that a smaller (about 2% at.) contents of the implemented element can be expected in the middle of the melted zone (Fig. 10). This is probably related to convective movements occurring in the remelted zone during laser treatment and the laser beam mode (01).



Rys. 10. Średnia zawartość boru zmierzona na trzech odcinkach od powierzchni w kierunku rdzenia w strefie przetopionej od jednej z jej krawędzi w odległości: a) $\frac{1}{4}$; b) $\frac{1}{2}$; c) $\frac{3}{4}$

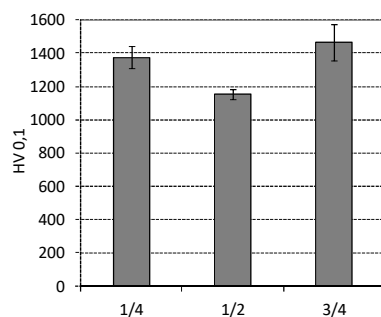
Fig. 10. The average boron content measured in the three sections from the surface to the core material in the remelted zone from one of its edges at a distance of: a) $\frac{1}{4}$; b) $\frac{1}{2}$; c) $\frac{3}{4}$

Na pewne zróżnicowanie mikrostrukturalne w strefie przetopionej wskazały również badania twardości (rys. 11). Spodziewać się można mniej-

The hardness tests also showed some microstructural differentiation in the remelted zone (Fig. 11). A smaller strengthening in places with

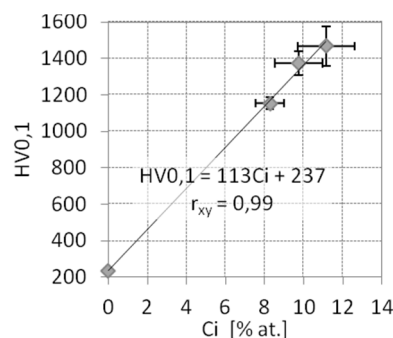
szego umocnienia w miejscach uboższych w pierwiastek stopowy (rys. 12). Pośrodku strefy twardość wynosiła ok. 1200 HV0,1 a w połowie odległości od środka do jej krawędzi ok. 1400 HV0,1.

less amount of the alloying element can be expected (Fig. 12). In the middle of the remelted zone the hardness was about 1200 HV0.1 and in the halfway from the center to its edge was about 1400 HV0.1.



Rys. 11. Średnia twardość zmierzona metodą Vickersa na trzech odcinkach od powierzchni w kierunku rdzenia w strefie przetopionej od jednej z jej krawędzi w odległości: a) 1/4; b) 1/2; c) 3/4

Fig. 11. The average hardness measured by the Vickers method in the three sections from the surface to the core material in the remelted zone from one of its edges at a distance of: a) 1/4; b) 1/2; c) 3/4



Rys. 12. Twardość w strefie przetopionej warstwy wierzchniej żeliwa sferoidalnego po stopowaniu laserowym w zależności zawartości wprowadzonego boru

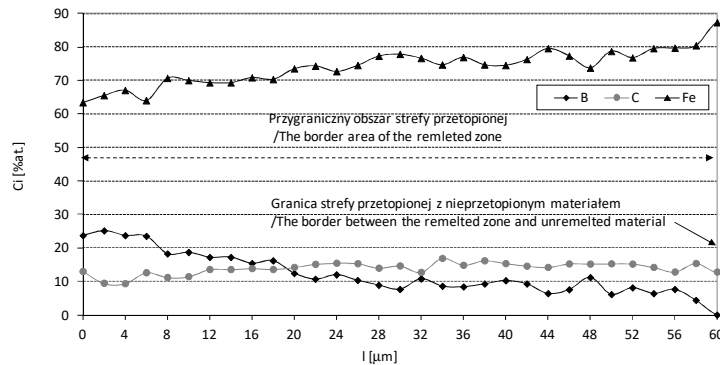
Fig. 12. The hardness in the area of remelted surface layer of nodular iron after laser alloying in the dependence on the content of implemented boron

Badanie z wykorzystaniem metody AES, polegające na pomiarze składu chemicznego co 2 μm w strefie przetopionej na długości 60 μm tuż przy granicy z nieprzetopionym materiałem (którego rezultaty przedstawiono na rys. 13), przeprowadzono w celu oceny charakteru zmian proporcji żelaza do boru (rys. 14). Poza tym, że wraz ze zbliżaniem się do granicy ze strefą przejściową rośnie stosunek Fe do B, to rosną także różnice w tych proporcjach. Może to oznaczać występowanie faz o mniejszej wielkości niż w pozostałym obszarze strefy przetopionej. Tworzenie się drobnych krystalitów w pobliżu materiału nieprzetopionego można porównać do krystalizacji wlewka, podczas której jako pierwsze przy

The investigation with the AES method consisting in the measurement of chemical composition every 2 μm in the remelted zone of 60 μm in the neighborhood of non-melted material (the results are presented in Fig. 13) was carried out to assess the character of changes in iron-to-boron proportions (Fig. 14). Despite the fact, that with approaching to the border with the transition zone, the Fe to B ratio grows, the differences in these proportions also grow. This may mean the occurrence of smaller size of phases than in the rest area of the remelted zone (also confirmed by microstructural observations – Fig. 15). The formation of fine crystallites near the unmelted material can be compared to the crystallization of

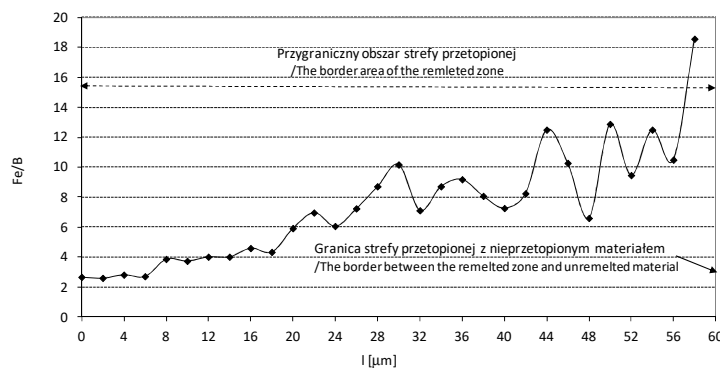
ściankach powstają tzw. krystality zamrożone [18] (potwierdziły to również obserwacje mikrostrukturalne – rys. 15), co wskazuje na pewne analogie do procesów odlewniczych (pomimo zupełnie odmiennych warunków tworzenia stopu, jakie zachodzą podczas obróbki laserowej).

the ingot. During this process the so-called: frozen crystallites [18] are formed at the walls. This indicates some analogies to foundry processes (despite of completely different conditions of alloy forming that occur during laser treatment).



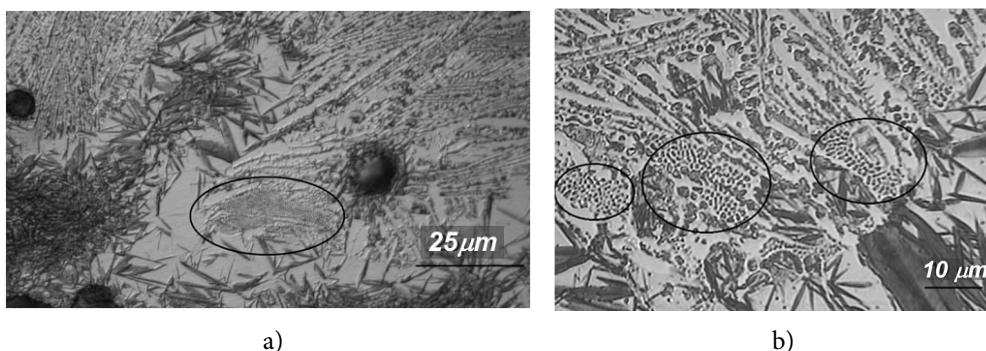
Rys. 13. Zmiana zawartości Fe, C i B wyrażona w Ci [% at.] na widmie uzyskanym metodą AES zmierzonym w strefie przetopionej przy granicy z nieprzetopionym materiałem

Fig. 13. The change of Fe, C and B content (expressed in Ci [% at.]) in the spectrum obtained by the AES method measured in the remelted zone at the border with non-remelted material



Rys. 14. Zmiana proporcji żelaza do boru oszacowana w strefie przetopionej przy granicy z nieprzetopionym materiałem

Fig. 14. The change of iron-to-boron proportions estimated in the remelted zone near the border with non-melted material



Rys. 15. Fragment strefy przetopionej warstwy wierzchniej żeliwa sferoidalnego po stopowaniu laserowym przy strefie przejściowej wraz z zaznaczonymi obszarami ultra drobnokrystalicznej mikrostruktury (poprzeczny zgląd metalograficzny, trawiony, MO)

Fig. 15. The part of the remelted zone in the surface layer of nodular iron after laser alloying at the transition zone with marked areas of ultrafine crystalline microstructure (transvers metallographic sample, etched, OM)

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysunąć wymienione poniżej wnioski i spostrzeżenia.

Stopowanie laserowe żeliwa sferoidalnego borem umożliwia wytworzenie warstwy wierzchniej, składającej się z drobnoziarnistej strefy przetopionej wzbogaconej w nowopowstałe fazy zawierające wprowadzany pierwiastek, strefy przejściowej oraz strefy zahartowanej ze stanu stałego. Utworzona w skutek takiej obróbki strefa przetopiona pozwala ok. 7-krotnie zwiększyć twardość warstwy wierzchniej żeliwa.

Badania za pomocą spektroskopii elektronów Auger obszaru strefy przetopionej wykazały między innymi, że:

- w wyniku przeprowadzonej obróbki laserowej została ona wzbogacona w pierwiastek stopowy, którego zawartość była na poziomie 10% at., co umożliwiło powstanie borków żelaza typu Fe_2B (obecność borków potwierdziła analiza dyfrakcyjna oraz obserwacje mikrostrukturalne);
- mniejszej zawartości wprowadzonego pierwiastka można spodziewać się w pośrodku strefy przetopionej, w której odnotowano również mniejszą twardość;
- w pobliżu granicy ze strefą przejściową występowały duże różnice w proporcjach żelaza i boru, sugerując obecność w tym miejscu strefy przetopionej mniejszych ziaren.

Ocena zawartości pierwiastków tzw. lekkich w stopach metali wymaga zastosowania specjalnych urządzeń badawczych, do których należy spektroskop elektronów Auger. Za pomocą tego urządzenia w niniejszych badaniach określono nie tylko średnią zawartość boru, ale również wyznaczono profile jego stężenia w zmodyfikowanej laserowo warstwie wierzchniej.

PODZIĘKOWANIA

Badania finansowane w ramach grantu nr N504 006 31/0304.

4. CONCLUSION

The following conclusions and observations can be made on the basis of the conducted research.

Laser alloying of nodular cast with boron enables to create the surface layer consisting of a fine-grained remelted zone enriched with newly formed phases containing the implemented element, the transition zone and the hardened zone from the solid state. The remelted zone formed as a result of such treatment allows to achieve approx. 7 fold increase of the hardness of the cast iron surface layer.

Investigations with Auger electron spectroscopy of the remelted zone area showed, among other things, that:

- *as a result of the laser treatment, it was enriched with an alloy element with the content at the level of 10% at., which made possible to Fe_2B borides creation (the presence of borides confirmed diffraction analysis and microstructural observations);*
- *a smaller content of the implemented element can be expected in the middle of the remelted zone, where the hardness was also lower;*
- *near the border with the transition zone, larger differences in the proportions of iron and boron was present (this suggests the occurrence of smaller grains in this place of a remelted zone).*

The evaluation of the content of the so-called light elements in metal alloys requires the use of special testing devices that include the Auger electron spectroscope. With this device, not only the average boron content was determined in this study, but also its concentration profiles in the laser-modified surface layer.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research was funded by grant no. N504 006 31/0304.

LITERATURA

- [1] Gądek T., Ł. Nowacki. 2017. „Kształtowanie elementów cienkościennych z zastosowaniem strefowego podgrzewania laserowego”. *Obróbka Plastyczna Metali XXVIII* (3): 171–182.
- [2] Widłaszewski J., M. Nowak, Z. Nowak, P. Kurp. 2017. „Kształtowanie profili cienkościennych wspomaganie laserowo”. *Obróbka Plastyczna Metali XXVIII* (3): 183–198.
- [3] Burakowski T., T. Wierzchoń. 1995. *Inżynieria powierzchni metali*. Warszawa: WNT.
- [4] Klimpel A. 2012. *Technologie laserowe. Spawanie, napawanie, stopowanie, obróbka cieplna i cięcie*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- [5] Nowacki J., K. Pietrzak. 2012. „Mikrostruktura i właściwości warstw nadtapianych wiązką elektro-nową”. *Przegląd Spawalnictwa* 11: 22–28.
- [6] Pertek A., M. Kulka. 2003. „Characterization of single tracks after laser surface modification of 41Cr4 steel”. *Applied Surface Science* 214: 278–288.
- [7] Berkowski L., A. Żaboklicki. 1997. „Badania nad zastosowaniem techniki laserowej w obróbce roboczych powierzchni narzędzi kuźniczych”. *Obróbka Plastyczna Metali VIII* (3): 19–26.
- [8] Paczkowska M. 2017. Zastosowanie technologii laserowych do zwiększania odporności na zużycie elementów maszyn. W *Cywilizacja XXI w. – nowe rozwiązania technologiczne*, 102–112. Lublin: Wydawnictwo Naukowe Tygiel.
- [9] Gadag S.P., M.N. Srinivasan. 1995. „Cavitation erosion of laser-melted ductile iron”. *Journal of Materials Processing Technology* 51: 50–163.
- [10] Luo Q., J. Xie, Y. Song. 1995. „Effects of microstructures on the abrasive wear behaviour of spheroidal cast iron”. *Wear* 184: 1–10.
- [11] Binczyk F. 2003. *Konstrukcyjne stopy odlewnicze*. Gliwice: WPS.
- [12] Paczkowska M. 2016. „The analysis of the influence of laser heat treatment of the crankshaft journal on wear resistance of the bearing”. *Tribologia* 2: 87–100.
- [13] Paczkowska M. 2016. „The evaluation of the influence of laser treatment parameters on the type of thermal effects in the surface layer microstructure of gray irons”. *Optics and Laser Technology* 76: 143–148.
- [14] Paczkowska M. 2015. „The analysis of the influence of cooling rate during laser alloying with silicon nitride on surface layer state of cast iron machine parts”. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 60 (1): 74–79.
- [15] Pawelczyk K. 2004. „Metody badań składu chemicznego warstw powierzchniowych ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii elektronów Augera”. W *Materiały konferencyjne 33 Krajowej Konferencji Badań Nieniszczących, Poznań-Licheń*, 193–198.

REFERENCES

- [1] Gądek T., Ł. Nowacki. 2017. „Shaping thin-walled elements using zone laser heating”. *Obróbka Plastyczna Metali XXVIII* (3): 171–182.
- [2] Widłaszewski J., M. Nowak, Z. Nowak, P. Kurp. 2017. „Laser-assisted forming of thin-walled profiles”. *Obróbka Plastyczna Metali XXVIII* (3): 183–198.
- [3] Burakowski T., T. Wierzchoń. 1995. *Inżynieria powierzchni metali*. Warszawa: WNT.
- [4] Klimpel A. 2012. *Technologie laserowe. Spawanie, napawanie, stopowanie, obróbka cieplna i cięcie*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- [5] Nowacki J., K. Pietrzak. 2012. „Mikrostruktura i właściwości warstw nadtapianych wiązką elektro-nową”. *Przegląd Spawalnictwa* 11: 22–28.
- [6] Pertek A., M. Kulka. 2003. „Characterization of single tracks after laser surface modification of 41Cr4 steel”. *Applied Surface Science* 214: 278–288.
- [7] Berkowski L., A. Żaboklicki. 1997. „Investigation on using laser technology in surface treatment of forging tools”. *Obróbka Plastyczna Metali VIII* (3): 19–26.
- [8] Paczkowska M. 2017. Zastosowanie technologii laserowych do zwiększania odporności na zużycie elementów maszyn. W *Cywilizacja XXI w. – nowe rozwiązania technologiczne*, 102–112. Lublin: Wydawnictwo Naukowe Tygiel.
- [9] Gadag S.P., M.N. Srinivasan. 1995. „Cavitation erosion of laser-melted ductile iron”. *Journal of Materials Processing Technology* 51: 50–163.
- [10] Luo Q., J. Xie, Y. Song. 1995. „Effects of microstructures on the abrasive wear behaviour of spheroidal cast iron”. *Wear* 184: 1–10.
- [11] Binczyk F. 2003. *Konstrukcyjne stopy odlewnicze*. Gliwice: WPS.
- [12] Paczkowska M. 2016. „The analysis of the influence of laser heat treatment of the crankshaft journal on wear resistance of the bearing”. *Tribologia* 2: 87–100.
- [13] Paczkowska M. 2016. „The evaluation of the influence of laser treatment parameters on the type of thermal effects in the surface layer microstructure of gray irons”. *Optics and Laser Technology* 76: 143–148.
- [14] Paczkowska M. 2015. „The analysis of the influence of cooling rate during laser alloying with silicon nitride on surface layer state of cast iron machine parts”. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 60 (1): 74–79.
- [15] Pawelczyk K. 2004. „Metody badań składu chemicznego warstw powierzchniowych ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii elektronów Augera”. W *Materiały konferencyjne 33 Krajowej Konferencji Badań Nieniszczących, Poznań-Licheń*, 193–198.

- [16] Waligóra W. 1990. „Badanie efektów obróbki laserowej stali 45 poprzez pokrycie zawierające bor”. *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej* 35.
- [17] Duży Program Badawczy (DPB) realizowany w Politechnice Poznańskiej, etap II–1998, nr tematu DPB-22-047/98-BW: Wykorzystanie techniki laserowej w technologii i eksploatacji elementów maszyn oraz w fizyce półprzewodników. Kierownik programu: prof. dr hab. inż. Mieczysław Kawalec, Biblioteka Inst. Maszyn Rob. i Pojazdów Samochodowych, Poznań 1998.
- [18] Barbacki A., red. 1995. *Metaloznawstwo dla mechaników*. Poznań: WPP.
- [16] Waligóra W. 1990. „Badanie efektów obróbki laserowej stali 45 poprzez pokrycie zawierające bor”. *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej* 35.
- [17] Duży Program Badawczy (DPB) realizowany w Politechnice Poznańskiej, etap II–1998, nr tematu DPB-22-047/98-BW: Wykorzystanie techniki laserowej w technologii i eksploatacji elementów maszyn oraz w fizyce półprzewodników. Kierownik programu: prof. dr hab. inż. Mieczysław Kawalec, Biblioteka Inst. Maszyn Rob. i Pojazdów Samochodowych, Poznań 1998.
- [18] Barbacki A., ed. 1995. *Metaloznawstwo dla mechaników*. Poznań: WPP.