

ров деталей прессового соединения при автоматической сборке буровых шарошечных долот // Автоматизация производственных процессов: Респ. науч.-техн. сб. – Львов, 1987. 6. Пелех М.П. Прочность прессовых соединений при автоматизированной сборке буровых шарошечных долот // Автоматизация производственных процессов: Респ. науч.-техн. сб. – Львов, 1988. 7. Ффейнерман И.Д. Метрика сопряжения деталей машин. – Ташкент, 1947.

УДК 669.295: 621.375.826.004: 621.785.5

Е.І. Плешаков, Р.Філіп\*

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізики металів та матеріалознавства

\* Жешувська політехніка,  
кафедра матеріалознавства, Польща

## МІКРОСТРУКТУРА Й ФАЗОВИЙ СКЛАД ЛАЗЕРНО АЗОТОВАНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ Ti-6Al-4V

© Плешаков Е.І., Філіп Р., 2002

Лазерне азотування сплаву Ti-6Al-4V здійснювали опроміненням поверхні CO<sub>2</sub>-лазером в струмені чистого азоту. За допомогою растрової електронної та оптичної мікроскопії, рентгеноструктурного фазового аналізу встановлено, що структуру лазерно азотованого шару становлять дендрити нітридів титану, густо розташовані в мартенситній  $\alpha'$ -матриці. Мікротвердість дендритної структури становить 12–15 ГПа.

Laser nitriding of the Ti-6Al-4V alloy in a pure nitrogen environment using a continuous CO<sub>2</sub> laser produces complex microstructures in the solidified melt pool. In the laser-melted zones metallurgical analyses by optical and scanning electron microscopies, X-ray diffraction analyses reveal microstructures, which contain mainly dendritic titanium nitrides in the martensitic  $\alpha'$ -matrix. Microhardness of dendritic structures varied between 12 and 15 GPa.

Поступ у розвитку машинобудування та інших галузей промисловості вимагає застосування у виробках матеріалів, що здатні протидіяти зношуванню, корозії, високій температурі, періодично змінному навантаженню тощо. Оскільки більшість із цих чинників пошкоджує поверхню виробів, то поверхнева обробка матеріалу стає ефективним і економічно вигідним способом збільшення терміну їх надійної роботи. Лазерна обробка вирізняється з-поміж численних способів поверхневої обробки унікальними можливостями формування структури, фазового складу, а отже, і властивостей поверхні виробів [1, 2].

З огляду на широке застосування в промисловості титанових сплавів, а також їх низьку зносостійкість лазерна поверхнево зміцнювальна обробка може забезпечити значний економічний ефект. Одним з перспективних способів лазерного зміцнення титанових сплавів є азотування, проблеми якого активно досліджуються протягом останнього десятиріччя [3–7]. Проте дослідники лазерного азотування не приходять до однозначних висновків щодо фазового складу, механізмів його формування, структури та властивостей азотованих шарів. Зумовлено це, найперше, відмінністю методик, режимів азотування та хімічного складу базових сплавів.

У цій роботі за об'єкт дослідження було вибрано найпоширеніший у промисловості й дослідженнях двофазний мартенситний сплав Ti-6Al-4V (ALLVAC 6-4) такого хімічного складу: 6,29 % Al; 4,12% V; 0,18 % Fe; 0,19 % O; по 0,02 % Cu і Cr; по 0,014 % C, N; по 0,01 % Mn, Mo, Si, Sn, Zr; решта Ti. Сплав вакуумного виплавлення після гарячого прокатування в температурному інтервалі фазового  $\alpha+\beta\leftrightarrow\beta$  перетворення підлягав стабілізуючому відпалу при температурі 973 К. Зразки для дослідження були виготовлені з розрізаних навпіл вздовж осі прокатування прутків діаметром 22 мм. Лазерну обробку плоских поверхонь зразків виконано CO<sub>2</sub>-лазером неперервної дії потужністю 1 кВт. Стежки поверхневого переплавлення шириною 2мм накладалися паралельними проходами лазерного променя без перекриття. Переміщення зразків відносно лазерного променя здійснювалося зі швидкостями 4, 8, 17 мм/с. Азотування ванни розплаву забезпечувалося коаксіальним відносно лазерного променя вдмухуванням через сопло азоту з інтенсивністю 10 л/хв.

Фазовий аналіз азотованих шарів виконано методом рентгенівської дифрактометрії у випромінюванні Cu K $\alpha$  (40 кВ, 20 мА) з поверхні після лазерного азотування, а також з поверхні після подальшого шліфування й травлення з метою усунення наклепаного шару. Для ідентифікації фаз використано ідентифікаційні карти картотеки ICDD з 1999 року. На жаль, застосування мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням спектрометра дисперсії енергії (EDS) для встановлення хімічного складу фаз не дало однозначних результатів, оскільки енергетичний пік азоту (N K $\alpha$  – 0,3924 кеВ) перекривається третім за інтенсивністю піком титану (Ti L $l$  – 0,395 кеВ). Мікроструктурні дослідження поперечних шліфів стежок лазерного азотування виконано на оптичному мікроскопі Epiaphot 300 та растровому електронному мікроскопі Novascan 30 після інтенсивного травлення універсальним травником для титанових сплавів (розчин 2 % HF і 2 % HNO<sub>3</sub> у дистильованій воді).

Типова мікроструктура зон лазерного азотування (ЗЛА) й зон термічного впливу (ЗТВ) показана на рис. 1. Глибина ЗЛА залежно від швидкості переміщення зразків змінюється від приблизно 70 мкм при швидкості 17 мм/с до приблизно 300 мкм при швидкості 4 мм/с. Основу її структури становлять стовпчасті, видовжені вздовж первинних осей дендрити, густо розміщені, найвірогідніше, в мартенситній матриці, збагаченій азотом. Довжина стовпчастих дендритів змінюється від 30 до 70 мкм, зменшуючись в міру віддалення від поверхні до ЗТВ. При цьому вторинні осі дендритів стають тоншими. Відсутність однакової просторової орієнтації дендритів свідчить про те, що їх формування відбувається в умовах інтенсивного перемішування розплаву гідродинамічними потоками,

зумовленими дією струменю азоту й термокапілярними явищами. Мікротвердість дендритної структури ЗЛА залежно від густини дендритів змінюється в межах від 12 до 15 ГПа.

Відразу під шаром стовпчастих дендритів розташовується мартенситна структура, характерний візерунок якої формується в межах колишніх зерен  $\beta$ -фази, з якої вона утворилася (рис. 1). Ці дуже грубі (діаметром 60–120 мкм) зерна облямовані мартенситними пластинами, що започаткували мартенситне перетворення на їх границях. Переважаюча морфологія мартенситу – шаруваті пакети, що складаються з 2–5 пластин мартенситної фази. За взаємним розташуванням пакети утворюють два типові елементи візерунку мартенситної структури: групи паралельних пакетів та чотирираменні зірки. Хоча укладання пакетів визначається кристалографічною орієнтацією  $\beta$ -фази, та в межах одного зерна орієнтація груп пакетів може змінюватися, оскільки орієнтаційне співвідношення мартенситного перетворення допускає 12 незалежних орієнтацій мартенситу в  $\beta$ -зерні. Мікротвердість мартенситної структури становить приблизно 4 ГПа.

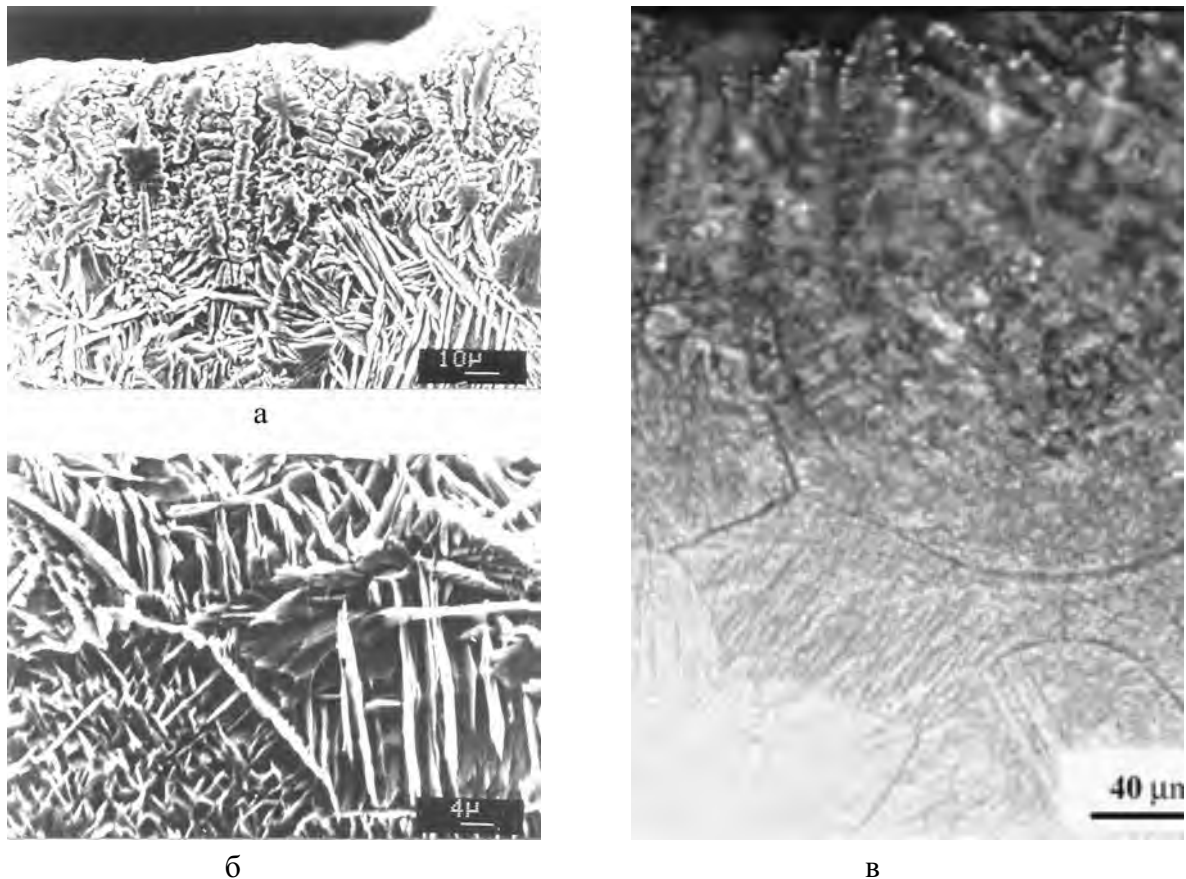


Рис. 1. Мікроструктура ЗЛА і ЗТВ сплаву Ti-6Al-4V

Підґрунтям для аналізу фазового складу азотованих шарів є сучасна версія діаграми фазової рівноваги системи Ti – N (рис. 2) [8]. За цією діаграмою стабільними фазами нижче 800 °С є:

- твердий розчин на основі  $Ti_{\alpha}$  –  $\alpha$ -Ti;
- тетрагональна  $Ti_2N$ -фаза, звана також  $Ti_2N(\beta)$ ,  $\epsilon$  чи  $\gamma$  фазою;

- тетрагональна об'ємноцентрована  $\delta'$ -фаза або  $\text{Ti}_2\text{N}(\alpha)$ ;
- кубічна гранецентрована  $\text{TiN}$ -фаза, що також позначається як  $\delta$ ,  $\text{TiN}_{1-x}$  чи  $\text{TiN}_x$  й існує в широкому діапазоні концентрацій (приблизно від 30 до понад 54 ат. % N – верхня границя концентрації азоту не визначена).

Фаза  $\text{Ti}_2\text{N}$  володіє незвичною тетрагональною структурою (просторова група  $P4_2/mnm$ ), що споріднена з кубічною структурою  $\beta$ -Ti й гексагональною  $\alpha$ -Ti [9]. Атоми азоту упорядковано розташовані в октаедричних міжвузлях; періоди кристалічної ґратки:  $a = 0,4945$  нм,  $c = 0,3034$  нм.  $\text{Ti}_2\text{N}$  існує у вузькому концентраційному діапазоні близько 33,3 ат.% N і вище  $1100$  °C конгруентно розкладається з утворенням мононітриду титану  $\text{TiN}$ . Рідт і Мюррей [8] у запропонованій діаграмі фазової рівноваги Ti – N (рис. 1) на основі порівняльного аналізу досліджень інших авторів надали перевагу за [12] рівновазі фаз  $\alpha$ -Ti –  $\text{TiN}$  –  $\text{Ti}_2\text{N}$  при  $(1050 \pm 60)$  °C евтектоїдного, а не перитектоїдного типу.

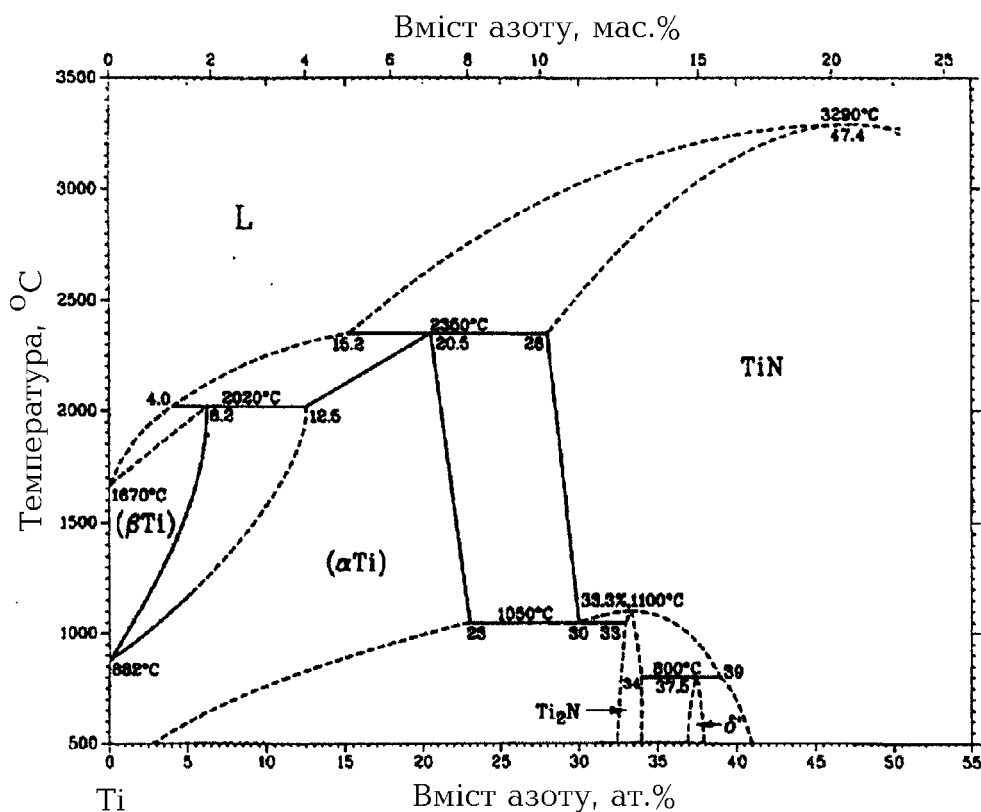


Рис. 2. Діаграма фазової рівноваги системи Ti – N [8]

$\delta'$ -фаза була вперше ідентифікована в [10] після старіння при  $500$  °C загартованого з  $1400$  °C однофазного сплаву з 33 ат. % N як низькотемпературна упорядкована форма кубічного нітриду  $\text{TiN}$  концентрації  $\text{Ti}_2\text{N}$ , але з об'ємноцентрованою тетрагональною кристалічною структурою. Арбузов та ін. [11] відзначили, що вона містить приблизно 37 ат. % N і утворюється при охолодженні  $\text{TiN}$  внаслідок фазового переходу I роду, за [8] найправдоподібніше перитектоїдного  $\text{Ti}_2\text{N}_{(34\%N)} + \text{TiN}_{(39\%N)} \leftrightarrow \delta'_{(37,5\%N)}$  поблизу  $800$  °C.

Звичайно, опираючись при фазовому аналізі лазерно азотованих шарів титанових сплавів на діаграму фазової рівноваги, необхідно враховувати те, що надшвидке лазерне нагрівання й охолодження може спричинити утворення нових метастабільних фаз. Так, зокрема, інтерференційні лінії, позначені на дифрактограмі (рис. 3) як лінії  $\alpha$ -Ti, без сумніву належать мартенситній фазі  $\alpha'$ , яка володіє аналогічним типом кристалічної ґратки з приблизно такими ж періодами ідентичності, що й твердий розчин  $\alpha$ -Ti. Тому їх інтерференційні лінії покриваються й рентгенографічно розділити їх практично неможливо. Інтерференційних ліній інших метастабільних продуктів розпаду високотемпературного твердого розчину, зокрема,  $\alpha''$ -мартенситу на дифрактограмі не виявлено. Цей факт не викликає сумніву, оскільки внаслідок малої легуваності  $\beta$ -стабілізаторами (коефіцієнт стабілізації  $K_\beta = 0,25$ ) Ti-6Al-4V ця фаза не виявлена в структурі гартування навіть при надшвидкому нагріванні до температури нагрівання [13], що спричиняє значну хімічну неоднорідність  $\beta$ -фази. Насичення її азотом, що є  $\alpha$ -стабілізатором, додатково зменшує ймовірність утворення інших, крім  $\alpha'$ -мартенситу, метастабільних фаз.

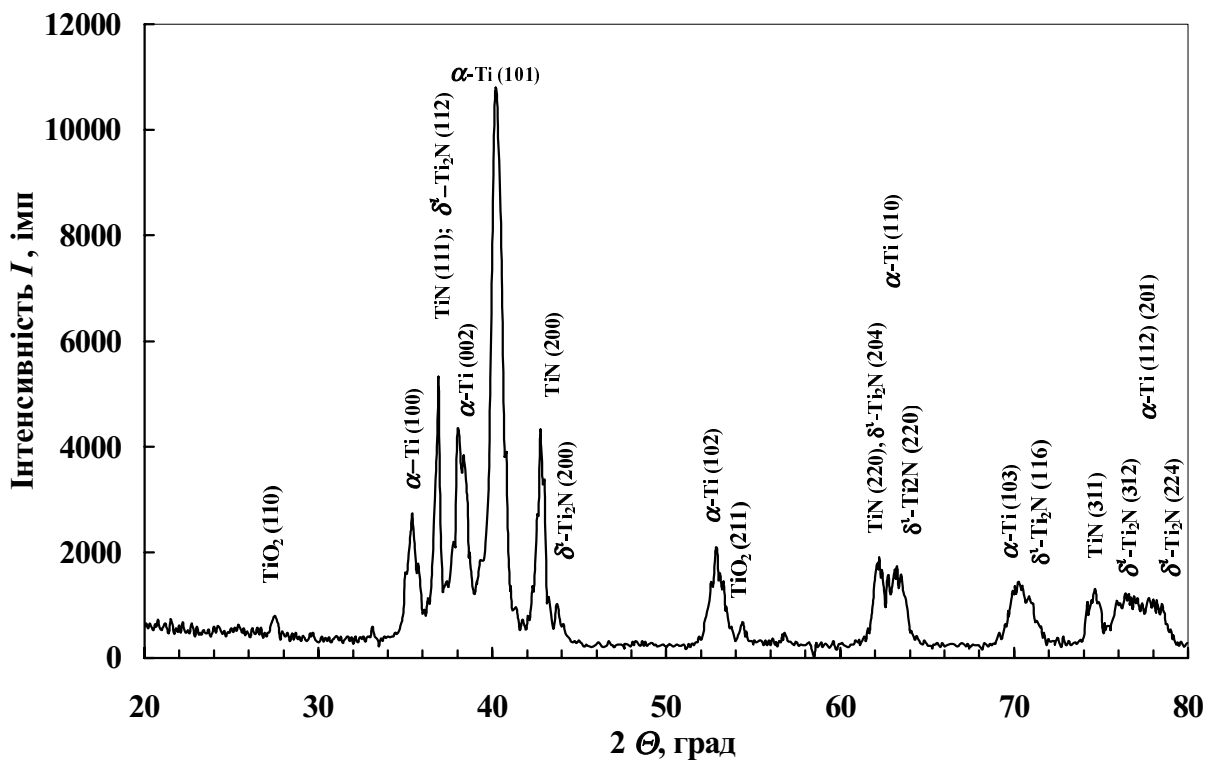


Рис. 3. Дифрактограма з поверхні ЗЛА сплаву Ti-6Al-4V після шліфування й травлення

Аналіз дифрактограми (рис. 3) незаперечно вказує на присутність в ЗЛА значної кількості кубічного мононітриду титану TiN. Разом з тим на дифрактограмі несподівано було виявлено вагомні ознаки ймовірної присутності в ЗЛА  $\delta'$ -нітриду. Несподівано, оскільки ніхто з дослідників лазерного азотування не повідомляв про наявність її в ЗЛА. Клоостерман і Госсон взагалі висловили сумнів у можливості утворення  $\delta'$  і  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N при

лазерному азотуванні внаслідок високої швидкості охолодження [5]. Відсутність  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N в ЗЛА (рис. 3) підтверджується також даними роботи [11], де було встановлено, що ця фаза не утворюється, якщо збільшувати швидкість охолодження: гартування титанового сплаву з 29–31 % азоту від температур 1400...1600 °С з охолодженням у галії (швидкість охолодження коло  $3 \cdot 10^3$  град/с) фіксувало лише TiN. Складність рентгенографічної ідентифікації фази  $\delta'$  полягає в тому, що більшість її ліній близькі до ліній TiN і  $\alpha$ -Ti. Практично лише її лінія (200) не має близьких двійників. Додатковим аргументом на підтвердження присутності  $\delta'$  в ЗЛА є вища інтенсивність на дифрактограмі лінії (111) нітриду TiN в стосунку до його ж лінії (200), тоді як за табличними даними найінтенсивнішою лінією TiN є лінія (200). Підсилення на дифрактограмі інтенсивності лінії, що відповідає  $2\theta = 36,9^\circ$  і  $d/n = 2,436$ , може бути спричиненим накладанням з лінією (111) TiN ( $d/n = 2,449$ ) найінтенсивнішої лінії  $\delta'$  (100) з  $d/n = 2,435$ .

Проте, якщо стверджувати присутність  $\delta'$ -фази в ЗЛА, то слід висловити припущення, що вона є продуктом бездифузійного перетворення (упорядкування) TiN в умовах надшвидкого охолодження. Вірогідність такого припущення підпирає те, що ці фази близькі за розташуванням атомів і генетично зв'язані орієнтаційним співвідношенням [10]. Взаємна орієнтація їх кристалічних ґраток відповідає вимозі паралельності раціональних площин і напрямків з найщільнішим заповненням атомами металу.

Фазовий рентгенівський аналіз фіксує в ЗЛА також незначну кількість оксиду титану TiO<sub>2</sub>.

### Висновок

Лазерне азотування титанового сплаву Ti-6Al-4V формує композитну структуру поверхневого шару, основу якого становлять дендрити нітриду титану, густо розташовані у мартенситній  $\alpha'$ -фазі. За результатами рентгеноструктурного фазового аналізу висловлено припущення про присутність у зоні лазерного азотування тетрагональної об'ємноцентрованої  $\delta'$ -фази, можливо, утвореної внаслідок бездифузійного перетворення мононітриду титану TiN при надшвидкому охолодженні. Мікротвердість дендритної структури поверхневого шару змінюється в межах від 12 до 15 ГПа.

1. Burakowski T., Wierzchoń T. *Inżynieria powierzchni metali.* – Warszawa, 1995. 2. Углов А.А. *Состояние и перспективы лазерной технологии // Физика и химия обработки материалов.* – 1992. – № 4. – С. 32–42. 3. Ignatiev M., Kovalev E., Melekhin I, Smurov I.Yu., Sturlese S. *Investigation of the hardening of a titanium alloy by laser nitriding // Wear.* – 1993. – **166.** – P. 233–236. 4. Mridha S., Baker T.N. *Characteristic features of laser nitrided surfaces of two titanium alloys // Materials Science and Engineering.* – 1991. – A142. – P. 115–124. 5. Kloosterman A.B., De Hosson J.Th.M. *Microstructural characterization of laser nitried titanium // Scripta Metallurgica et Materialia.* – 1995. – Vol. 33. – N 4. – P. 567–573. 6. Jiang P., He X.L., Li X.X., Zu L.G., Wang H.M. *Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy // Surface and Coatings Technology.* – 2000. – Vol. 130. – P. 24–28. 7. Nwobu A.I.P., Rawlings R.D., West D.R.F. *Nitride formation in titanium based substrates during laser surface melting in nitrogen-argon atmospheres // Acta mater.* – 1999. – Vol.47. – N 2. – P. 631–643. 8. Wriedt H.A.,

Murray J.L. *The N-Ti (Nitrogenium-Titanium) System* // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1987. – Vol. 8. – N 4. – P. 378–388. 9. Holmberg B. *Structural Studies on the Titanium-Nitrogen System* // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1962. – Vol. 16. – N 5. – P. 1255–1261. 10. Lobier G., Marcon J.-P. *Study and Structure of a New Phase of the Sub-Nitride of Titanium Ti<sub>2</sub>N* // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*. – 1968. – Ser.C. – N 268. – P. 1132–1135. 11. Арбузов М.П., Голуб С.Я., Хаенко Б.В. *Рентгенографическое исследование нитридов титана* // *Неорганические материалы*. – 1977. – Т. 13. – № 10. – С. 1179–1782. 12. McClaine L.A., Coppel C.P. *Equilibrium Studies of Refractory Nitrides. Part I. Details of the Apparatus and Studies of the Ti-N System* // *U.S. Air Force Systems Command. Res. Techn. Div., Nech. Rept. AFML-TR-62-299*. – 1965. – 13 p. 1. Гриднев В.Н., Ивасишин О.М., Ошкадерев С.П. *Физические основы скоростного термоупрочнения титановых сплавов*. – К., 1986. – 256 с.