

## НОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ЇХ ВИГОТОВЛЕННЯ

УДК 669.788 : 620.197

З.А. Дурягіна, Г.В. Лазько, Т.Л. Івашко  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізики металів та матеріалознавства

### ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ПРИ ФОРМУВАННІ ГРАДІЄНТНИХ СТРУКТУР

© Дурягіна З.А., Лазько Г.В., Івашко Т.Л., 2003

**Проаналізовано особливості явищ, що виникають у поверхневих шарах конструкційних матеріалів під час формування градієнтних структур. Показано доцільність створення захисних шарів з особливою субмікроструктурою, фазовим і напруженим станом для цілеспрямованої зміни функціональних властивостей.**

**The peculiarities of mechanism surface appearances, which arise in surfaces layers of constructional materials work up. It has been also proved that it is necessary to create the protective layers with specific submicrostructure, phase and tensed condition to hamper the degradation of functional properties.**

Відомо, що під час експлуатації здебільшого вихід з ладу деталей машин та інструментів пов'язаний з пошкодженням поверхні матеріалів внаслідок корозії, зношування або втоми [1]. Тому усунення дефектів поверхні, які здатні прискорювати ці явища з одночасним формуванням оптимального структурно-фазового та напруженого стану приповерхневих шарів є запорукою підвищення ресурсу роботи матеріалів.

У попередніх роботах було показано, що змінити рельєф поверхні, її шорсткість та структуру на задану глибину можна, використовуючи методи інженерії поверхні: лазерну обробку, лазерне легування, плазмове напилення, наплавлення, іонну імплантацію, нанесення різноманітних покриттів і плівок, зокрема багат шарових [2, 3, 4, 15]. Створюючи шари із змінним структурно-фазовим і напруженим станом за перерізом виробу, ми формуємо своєрідні градієнтні структури. Такі матеріали можна розглядати як композиційні, особлива будова яких дозволяє регулювати функціональні властивості та термодинамічний стан поверхні.

Можливість цілеспрямовано змінювати характер структуроутворення поверхні конструкційних матеріалів ґрунтується на існуючих особливостях її будови. Це підтверджує актуальність проведеного нами порівняльного аналізу теоретичних міркувань з експериментально одержаними результатами. Цьому присвячена і ця робота.

Підвищена концентрація легкодіючих гомогенних і гетерогенних джерел утворення дислокацій та дія сил дзеркального відображення ініціює активний перерозподіл дислокаційної будови в приповерхневих шарах. Атомно-електронна структура поверхневих шарів, порівняно з основою матеріалу, характеризується іншими значеннями координаційних чисел, параметрів ґратки та відмінним типом міжатомних зв'язків. Зміна даних характеристик під впливом поверхневого просторового заряду і дебаївського радіуса екранування відбувається на величину, співрозмірну бар'ерам Пайєрлса. Враховуючи фундаментальні уявлення про атомну природу твердих тіл, можна сказати, що ті площини, які мають

найвищий модуль пружності в нормальному напрямку і максимальні міжплощинні віддалі, повинні володіти мінімальною поверхневою енергією, значення якої записується у вигляді рівняння Гілмана [5]

$$\gamma = (E / y_0) \cdot (a_0 / \pi)^2, \quad (1)$$

де  $\gamma$  – поверхнева енергія;  $E$  – модуль пружності;  $y_0$  – віддаль між сусідніми площинами розщеплення;  $a_0$  – радіус дії міжатомних сил тяжіння.

Чим вища поверхнева енергія матеріалу, тим вища козегивна міцність його поверхні. Рівень поверхневої енергії залежить також від її електронної конфігурації: додатні заряди концентруються, як правило, на іонних гілках, а газ вільних електронів визначає сумарний від’ємний заряд. Впорядкування електронів на щільноупакованих площинах робить їх порівняно однорідними, у той час як площини з менш щільним упакуванням атомів характеризуються неоднорідним розподілом зарядів. Коливання густини електронів сильно впливає на реакційну здатність поверхні, що в свою чергу змінює її енергетичний стан. Якщо конструкційний матеріал являє собою багатокомпонентну систему, то можлива поява нових ефектів, які суттєво змінюють природу поверхні. Ці явища пов’язані з процесами впорядкування-розвпорядкування, оскільки при впорядкуванні атоми розчиненого елемента займають певні місця в матриці розчинника [5].

Комбінуючи режими термічної, хіміко-термічної або інші види поверхневої обробки, можна досягнути впорядкування як поверхневих, так і об’ємних атомів. Але така ситуація зберігається до чергової зміни термодинамічного стану, що спричиняє явище розвпорядкування в поверхневих шарах та суттєво змінює фізико-механічні властивості. Отже, підбираючи систему легування для основи матеріалу та елементи, якими здійснюють модифікування поверхні (при лазерному легуванні, іонній імплантації тощо), можна створювати на поверхні впорядкований або невпорядкований стан, що буде визначати її функціональні властивості.

Зміна термодинамічного стану поверхні впливає на формування напруженого стану приповерхневих шарів. Так, на стадії охолодження після здійснення термічного впливу в поверхневих шарах матеріалу виникають напруження стиску, оскільки  $\sigma_{\text{терм}} < \sigma_{\text{фаз}}$  [6]. При бездеформаційних або ініційованих пластичною деформацією фазових перетвореннях внаслідок зміни питомих об’ємів фаз фіксується деформація стиску та відповідний їй напружений стан [7]. Великі значення густини потужності лазерного випромінювання, що спричиняють оплавлення приповерхневого шару матеріалу, також зумовлюють утворення в ньому напружень стиску [8]. Відомо, що залишкові стискаючі напруження в поверхневому шарі сприяють підвищенню тріщиностійкості, опору втомі та корозійній стійкості. Такий стан поверхні зафіксовано при лазерному легуванні, під час якого виникає високий рівень пружних залишкових напружень стиску ( $\sigma_y \leq \sigma_T$ ) [9]. Для аустенітних сталей цей ефект посилюється існуванням нітридної фази  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma^1$ ), великі концентрації якої сприяють додатковому збільшенню рівня напружень стиску [10].

Це дає підставу вважати, що коригуванням фазового стану та структурно-енергетичних параметрів поверхні можна оптимізувати захисні властивості створених бар’єрних шарів. Аналогічні явища ми спостерігали при лазерному легуванні поверхні нержавіючих сталей 12X18H10T, 04X16H11M3T, ЭП450, 07X13AG20 ніобієм, цирконієм та комплексно кремнієм і бором [3, 4]. Сформовані при цьому дифузійні шари повністю підпадають під визначення градієнтних структур, оскільки, починаючи від поверхні на глибину порядку 250 – 350 мкм, структура змінюється. Це ілюструється на прикладі сталі 12X18H10T, лазерно легованої кремнієм

і бором (рис. 1). Як видно з наведених фотографій, дендритні колонії висококонцентрованого твердого розчину чітко структуровані, характеризуються різним ступенем травлення, що свідчить про високу хімічну однорідність поверхні. У міжосних ділянках спостерігаються виділення рівномірно розташованих дисперсних включень вторинних фаз, які проідентифіковані за допомогою рентгеноструктурного фазового аналізу (таблиця). Ділянки дендритних колоній сполучаються з криволінійними границями загального типу зернистої структури, в середині якої з'являються субзерна, що є опосередкованою ознакою коміркової дислокаційної будови. Одержаний структурно-фазовий стан поверхні захищає сталь від селективного розчинення її основних легуючих елементів (Ni, Cr, Fe) при випробуваннях в розплаві евтектики  $Li_{17}Pb_{83}$  при 350 °С протягом 3000 год (рис. 1, а) та при 500 °С протягом 10000 год (рис. 1, б, в).

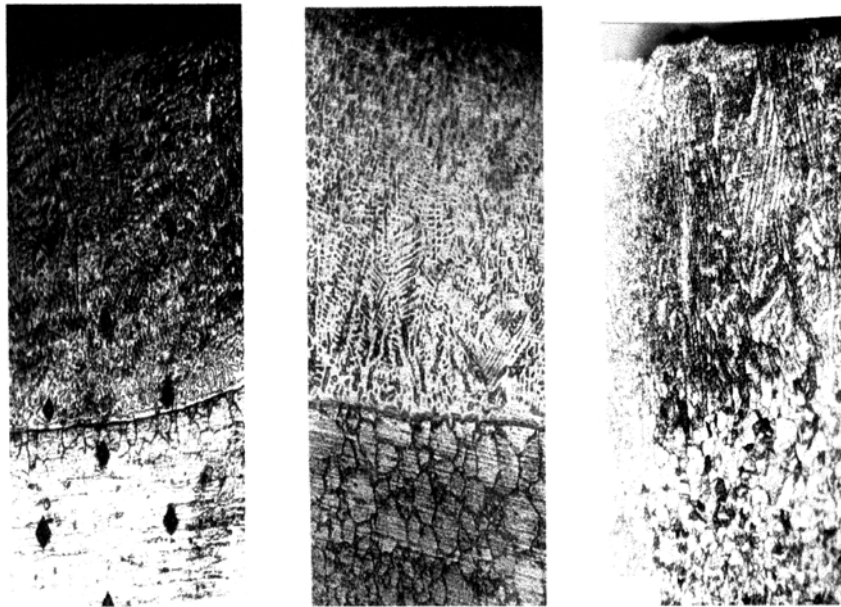


Рис. 1. Мікроструктура поверхневих шарів, створених на сталі 12X18H10T лазерним легуванням Si + B, після випробувань в розплаві  $Li_{17}Pb_{83}$  при 350 °С протягом 3000 год (а), при 500 °С протягом 3000 год (б), при 500 °С протягом 10000 год (в) x 300

#### Фазовий стан поверхневих шарів нержавіючих сталей за результатами рентгеноструктурного фазового аналізу

Стан поверхні	ЭП 450	07X13AG20	12X18H10T	04X16H11M3T
Вихідний	$Fe_{\alpha}(C, Cr)$ , $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$ , VC, MoC	$Fe_{\gamma}(C, Cr, Mn)$ , $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$	$Fe_{\gamma}(C, Cr, Ni)$ , $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$ , TiC	$Fe_{\gamma}(C, Cr, Ni)$ , $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$ , MoC
Лазерне легування кремнієм і бором	$Fe_{\alpha}(C, Cr)$ , $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$ , FeB, NbB, $Mo_2B$ , $CrSi_2$ , VC, MoC	$Fe_{\gamma}(C, Cr, Mn)$ , $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$ , $Cr_3Si$ , $Cr_5Si_3$ , BN, $Si_3N_4$ , FeB	$Fe_{\gamma}(C, Cr, Ni)$ , $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$ , TiN, $TiB_2$ , TiC, $Ni_3Ti$ , $Cr_5Si_3$	$Fe_{\gamma}(C, Cr, Ni)$ , $Mo_2B$ , $Cr_{23}C_6$ , $Cr_7C_3$ , MoC, TiN, $TiB_2$ , $MoSi_2$ , $Mo_5Si_3$

Серед досліджених сталей, найкращими захисними властивостями характеризуються леговані шари, створені на сталі 07X13AG20. Це пояснюється коректним підбором сплаву, до складу якого замість нікелю входить марганець і азот, а також підвищенням термодинамічної стійкості поверхні за рахунок виділення вторинних фаз, що утворюються внаслідок взаємодії легуючих елементів сталі з модифікованими в поверхню кремнієм та бором (таблиця).

Отже, лазерне легування можна розглядати як один з методів створення поверхневих шарів, цілісність та захисні функції яких вдається підтримувати, зважаючи на таке. Градієнтна структура модифікованого шару складається з дрібних дендритних колоній, що плавно переходять в зернисті продукти розпаду та є висококонцентрованим твердим розчином, армованим дисперсними включеннями вторинних фаз (карбідів, нітридів, карбонітридів, інтерметалідів). Саме ці шари виконують роль своєрідного бар'єра, що перешкоджає передчасному розчиненню основних легуючих елементів сталі в свинцевовмісних розплавах. Одночасно вони виконують роль активного середовища, з якого (або через яке) відбувається постачання необхідних елементів для перманентної підтримки реактивної дифузії в приповерхневих ділянках, результатом чого є утворення термодинамічно стабільних фаз. Низька змочуваність та, відповідно, розчинність цих фаз в евтектичному розплаві додатково підвищує захисні властивості поверхневих шарів, створених при лазерному легуванні.

Бар'єрний ефект поверхні при лазерному легуванні підсилюється внаслідок аномальної пластичної деформації, що виникає під впливом удару концентрованого енергетичного згустка. Це полегшує утворення та рух дислокацій в приповерхневих шарах порівняно з внутрішніми шарами матеріалу. При цьому, всі стадії деформаційного зміцнення на поверхні зміщені по фазі та випереджають за часом аналогічні стадії об'ємної пластичної деформації. У результаті поблизу поверхні утворюється так званий "debris-шар" з підвищеною густиною дислокацій, який перешкоджає виходу смуг ковзання на поверхню матеріалу та гальмує розвиток об'ємної деформації [11, 13]. Проведені нами рентгеноструктурні дослідження та розрахунки підтверджують суттєве збільшення густини дислокацій у поверхневих шарах сталей аустенітного та ферито-мартенситного класів, підданих лазерному опроміненню. Зміна напруженого стану опромінених ділянок порівняно з вихідним станом відбувається також за рахунок появи дублетності інтерференційних максимумів та дроблення блоків мозаїки [ 2 ].

Виділимо три можливих варіанти виникнення бар'єрного ефекту. Бар'єрний ефект атомарно чистої поверхні, який проявляється при деформації матеріалу в присутності поверхнево-активних (рідких, газових або твердих) середовищ, які змінюють його питому поверхневу енергію. Бар'єрний ефект реальної поверхні, коли її природно підвищена густина дислокацій чи оксидні плівки або спеціально нанесені покриття перешкоджають дислокаціям з об'єму матеріалу виходити на поверхню. Бар'єрний ефект, пов'язаний з формуванням градієнта густини дислокацій поблизу поверхні, який виникає при полегшених умовах деформації. Описані явища треба враховувати для процесів корозії, зношування та тертя, під дією яких поверхня виконує роль буфера, як при розвитку реакційної дифузії, так і при циклічному характері релаксації напружень. Шорсткість поверхні, яка утворюється внаслідок контактної взаємодії впливає на експлуатаційні властивості матеріалу [11 – 13].

При взаємодії поверхні матеріалу з розплавами металів за умов відповідного напруженого стану поверхні, відбуваються сегрегаційні явища. Вони полягають у міграції атомів легуючих елементів, що розчинені в матриці, до поверхні, де спостерігається накопичення останніх разом із дифундуючими з розплавів елементами впровадження (O, N, H). Між ними можуть відбуватися процеси хімічної взаємодії з утворенням термодинамічно стійких фаз. Сегрегація змінює поверхневу енергію, яка в свою чергу визначає адгезійні, фрикційні, корозійні властивості поверхні. Ще одним доказом існування сегрегації є проникнення рідких металів уздовж міжзеренних границь основного металу [14].

Ми спостерігали сегрегацію титану до поверхні зразків ванадієвих сплавів системи V – Cr – Ti, досліджуючи їх взаємодію з розплавом евтектики  $Li_{17}Pb_{83}$  при  $700^{\circ}C$  [15]. Володіючи високою спорідненістю до кисню та азоту, домішки яких завжди присутні в евтектиці, атоми титану сегрегують до поверхні, що ілюструється сканограмою поверхні

зразка (рис. 2, а) з накладеним на неї профілем розподілу титану (рис. 2, б). При збільшенні його концентрації імовірно утворення оксинітридів та нітридів титану, присутність яких на поверхні захищає ванадієвий сплав від агресивної дії розплаву евтектики. Це можна пояснити високою термодинамічною стабільністю та низькою змочуваністю цих фаз у рідких Рb та  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ . Явище сегрегації можна пояснити зменшенням енергії деформації ґратки, що відбувається при виштовхуванні домішкових атомів на поверхню твердого тіла. Це, в свою чергу, викликає зниження поверхневої енергії. Ці твердження повністю узгоджуються з положеннями класичної термодинаміки про те, що до поверхні, як правило, сегрегують ті компоненти сплаву, які володіють схильністю до зниження рівня поверхневої енергії [5, 15].

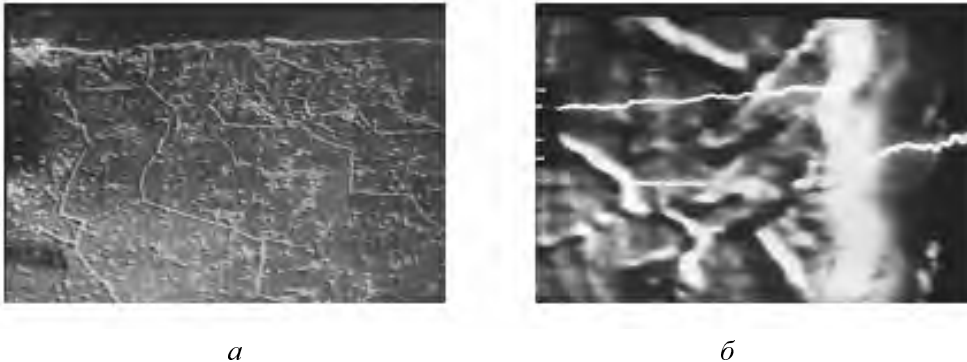


Рис. 2. Сканограма сплаву  $\text{V}+17,5\% \text{Cr} + 12,5\% \text{Ti}$  після випробувань в розплаві  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  при  $700^\circ\text{C}$  протягом 300 год: а) загальний вигляд ( $\times 200$ ), б) загальний вигляд з профілем розподілу титану ( $\times 1000$ )

На основі проведених досліджень та узагальнень можна зробити висновки:

1. Використовуючи лазерне легування на поверхні сталей, можна створювати шари з градієнтними структурами, захисні функції яких визначаються рівнем структурно-енергетичних параметрів.
2. Комбінуючи систему легування основи матеріалу з елементами, якими здійснюють модифікування поверхні (при лазерному легуванні, іонній імплантації тощо), можна змінювати структурно-фазовий стан для корегування функціональних властивостей.
3. Захисні властивості створених градієнтних структур залежать від характеру напруженого стану та типу дислокаційної будови поверхні.
4. Внаслідок взаємодії поверхні ванадієвих сплавів з евтектичним розплавом, спостерігається явище поверхневої сегрегації, що змінює структурно-фазовий стан поверхні, а, відтак, і її властивості.

1. Калинин Б.А. Радиационно-пучковые технологии обработки конструкционных материалов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2001. – № 4. – С. 5 – 16. 2. Дурягіна З.А., Пашичко М. І. // *Металознавство та обробка металів*. – 2000. – № 4. – С. 34 – 38. 3. Дурягіна З.А. Оптимізація структурно-фазового стану поверхні нержавіючих сталей лазерним легуванням // *Вісник НУ “Львівська політехніка*. – 2000. – № 394. – С. 116 – 120. 4. Дурягіна З.А. Функціональні поверхневі шари, створені лазерним легуванням // *Вісник НУ “Львівська політехніка*. – 2000. – № 422. – С. 98 – 103. 5. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. – М., 1986. – 360 с. 6. *Лазерная техника и технология* / Под ред. А.Г. Григорьянца – М.: Высш. шк. – 1987. – 191 с. 7. Пилипенко О. Вплив вібро-різання на напружено-деформований стан покриттів // *Машинознавство*, 2002. – №2(56). – С. 44. 8. Коваленко В.С., Головка Л.Ф., Меркулов Г.В., Стрижак А.И. Упрочнение деталей лучом лазера. – К.: Техника, 1981. – 131 с. 9. Калинин Б.А. Перспективные технологии в материаловедении XXI века. Сб. научных трудов МИФИ, М.: МИФИ. – 1998. – Ч. 4. – С. 232 –

234. 10. Авдиенко К.И., Авдиенко А.А., Коваленко И.А. Влияние элементного состава пучка ионов на фазообразование и упрочнение поверхности конструкционных материалов // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. – Т. 92. – № 6. – С. 103 – 107. 11. Найдич Ю.В. и др. *Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении*. – К.: Наукова думка, 1991. – 280 с. 12. Ершов Г.С., Майборода В.П. *Диффузия в металлических расплавах*. – К.: Наукова думка, 1990. – 215 с. 13. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И. *Структура и износостойкость металла*. – М.: Машиностроение, 1982. – 212 с. 14. Brehm W.F., Gregg J.L., Li C. X., *Trans AIME*, 242, 1205 (1968). 15. Дурягіна З.А. Вплив структури ванадієвих сплавів на їх сумісність із розплавами металів // *Вісник НУ “Львівська політехніка*. – 2000. – № 412. – С. 105 – 108.

УДК 536.42:621.785.5:669.295

Е.І. Плешаков\*, Р. Філіп\*\*, В.С. Онуферко\*

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

\*\* Жешувська політехніка, кафедра матеріалознавства

## ФАЗОВИЙ СКЛАД ЛАЗЕРНО-ЛЕГОВАНИХ СИЛІЦІЄМ І КАРБОНОМ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ СПЛАВУ Ti-6Al-4V

© Плешаков Е.І., Філіп Р., Онуферко В.С., 2003

Поверхневі шари сплаву Ti-6Al-4V легували силіцієм і карбоном лазерним імпульсним опроміненням через покриття, до складу якого входили SiC і графіт. Ідентифікацію фаз у зоні легування виконували з використанням растрової електронної та оптичної мікроскопії, рентгеноструктурного фазового аналізу, мікрорентгеноспектрального аналізу. Установлено, що лазерно-легований поверхневий шар володіє металокерамічною композитною структурою: первинні карбіди, силіциди та карбосиліциди титану розміщені в мартенситній матриці.

Surface layers on Ti-6Al-4V were alloyed with silicon and carbon through pulsed-laser treatment by using preplacement technique. SiC powder was pre-placed on the surface of alloy using aquadag as graphite-base binder. Investigations by optical and scanning electron microscopies, X-ray diffraction analysis, energy dispersive X-ray analysis revealed in the laser-alloyed layers metal matrix composite structure, which contained mainly dendritic titanium carbides, silicides in the martensitic matrix.

Титан та його сплави широко застосовують для виготовлення деталей парових турбін, реактивних двигунів, опріснювачів, теплообмінників високого тиску та іншого відповідального устаткування завдяки високій питомій міцності та корозійній тривкості. Проте, недостатня зносотривкість титанових сплавів, навіть і в термічно зміцненому стані, обмежує чи робить неможливим використання їх для багатьох деталей, що працюють у вузлах тертя такого устаткування. Цей недолік мона усунути створенням на поверхні виробів з титанових сплавів зносотривких покривів. Серед низки методів створення захисних покривів лазерне поверхнєве легування володіє такими незаперечними перевагами, як локальність і прецизійність дії, можливість використання необмеженого спектра легувальних компонентів, формування структури в нерівноважних умовах надшвидкого нагрівання та охолодження, простота регулювання параметрів лазерного променя [1].