

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].

Існує два засадничих способи лазерного легування [2]:

- проплавлення поверхні сплаву з одночасним вдмухуванням (найчастіше у струмені захисного газу) в зону оплавлення легувальних компонентів;
- проплавлення поверхні через попередньо нанесене на неї покриття з легувальним компонентом.

Як легувальні добавки при лазерному легуванні титану та його сплавів найчастіше використовуються азот, графіт, порошки твердих сполук – карбідів, нітридів, боридів. Найповніше досліджено лише лазерне азотування титанових сплавів, що дозволило впритул наблизити цей метод до промислового застосування [2]. Аспекти лазерного легування іншими компонентами потребують докладніших досліджень. Так, хоча у роботах [3 – 5] і показана перспективність лазерного легування титану та його сплавів силіцієм для поліпшення їх зносотривкості, проте однозначно не розкрито впливу на неї структурно-фазових чинників.

У цій роботі досліджено структуру й фазовий склад поверхневого шару двофазного титанового сплаву Ti-6Al-4V (відповідник ВТ6) після імпульсного лазерного легування через покриття силіцієм та карбоном. Як носії легувальних елементів використовували дисперсний графіт і порошок карбіду силіцію SiC розміром 200 меш виробництва фірми “Sigma-Aldrich Chemie GmbH”. Кристалики SiC в порошок нерегулярної, осколкоподібної форми з відкольними гранями річкового візерунка та розмірами в межах від 30 до 80 мкм (рис. 1). Розмір карбідних часточок має важливе значення, оскільки це один із чинників, який визначає можливість часткового чи цілковитого розплавлення їх в зоні лазерної дії.

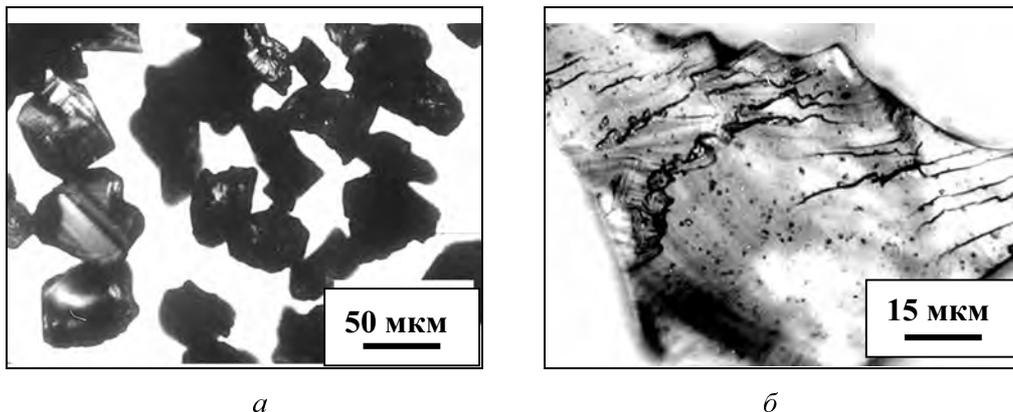


Рис. 1. Кристали карбіду силіцію SiC

Зразки для дослідження виготовляли з прутків після гарячого вальцювання в температурному інтервалі фазового $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ перетворення й стабілізуючого відпалу при температурі 973 К. На поперечну до напрямку вальцювання поверхню наносили шар обмазки, яку готували замішуванням порошку SiC у водному розчині дисперсного графіту до сметано-подібної консистенції. Після просушування теплим повітрям товщина покриття становила приблизно 0,3 мм. На установці “Квант-16” імпульсами лазерного випромінювання з густиною потужності 2 – 2,5 ГВт/м² та коефіцієнтом перекриття зон їх дії 0,8 переплавили покриття з поверхневим шаром сплаву на глибину до 0,2 мм.

Мікроструктурний аналіз виконували на оптичному мікроскопі Neophot та растровому електронному мікроскопі Novascan-30. Якісний хімічний аналіз окремих складників мікроструктури у зонах лазерного легування (ЗЛЛ) здійснювали з використанням мікрорентгеноспектрального аналізатора системи Link ISIS з детектором дисперсії енергії (EDX), долученим до мікроскопа Novascan-30. Фазовий аналіз проводили методом рентгенівської дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні Cu K α . Дифрактограми

отримували з легованої поверхні та після подальшого шліфування й травлення з метою усунення наклепаного шару. Для ідентифікації фаз використано ідентифікаційні картки картотеки ICDD з 1999 року.

Лазерне проплавлення покриття й верхнього шару сплаву створює багатокомпонентний розплав, основними компонентами якого є Ti, Si, C, а другорядними – Al й V.

Система Si–C порівняно проста, бо в ній крім графіту й твердого розчину на основі силіцію кристалізується за перитектичною реакцією при 2545 ± 40 °C монокарбід SiC [6]. Карбід силіцію відомий низкою політипів, що переважно є модифікаціями α -SiC з гексагональною структурою. Кубічна модифікація карбіду β -SiC є стабільнішою за гексагональну нижче від температури перитектичного перетворення.

У системі сплавів Ti–C, подібно як і в попередній, крім графіту, твердих розчинів на основі α -Ti і β -Ti існує тугоплавкий (температура конгруентного плавлення – 3065,7 °C) стабільний монокарбід TiC з діапазоном гомогенності від 32 до 48,8 ат. % карбону [7]. За даними [8] в цій системі приблизно до 1900 °C в інтервалі концентрацій від 32 до 36 ат. % може стабільно існувати карбід Ti_2C з упорядкуванням вакансій у підгратці карбону.

Набагато складнішою за фазовим складом є система Ti–Si [8], рівноважними фазами якої, крім твердих розчинів, є силіциди: Ti_3Si – утворюється за перитектоїдною реакцією при 1170 °C; Ti_5Si_3 – плавиться конгруентно приблизно при 2130 °C; Ti_5Si_4 – утворюється за перитектичним перетворенням близько 1920 °C; $TiSi$ – утворюється за перитектичним перетворенням поблизу 1570 °C, дуже крихкий; $TiSi_2$ – плавиться конгруентно близько 1500 °C. Усі силіциди титану, за винятком Ti_5Si_3 (існує в діапазоні гомогенності шириною близько 4 %), мають сталій склад.

Потрійна система Ti–Si–C малодосліджена, в літературі описані лише деякі ізотермічні перерізи, у яких локалізується карбосиліцид Ti_3SiC_2 [9, 10].

За результатами рентгенівського фазового аналізу (РФА) (рис. 2, а) порошок карбіду силіцію, використаний для легування, складається з β -SiC й політипів α -SiC. Складність ідентифікації цих карбідів зумовлена тим, що багато їх дифракційних максимумів взаємно перекриваються. Так, з усіма дифракційними піками β -SiC збігаються піки різних політипів α -SiC. Провідною фазою в порошок є β -SiC (просторова група симетрії $F\bar{4}3m$), піки якого на дифрактограмі (рис. 2, а) найінтенсивніші й позначені символом β ; решта не позначених піків належать політипу α -SiC $6H$ (просторова група симетрії $P6_3mc$, примітивна гексагональна елементарна комірка з шестишаровим періодом чергування шарів з атомами силіцію й карбону). На дифрактограмах ЗЛЛ (рис. 2, б, в) не виявлено жодного помітного дифракційного максимуму від поліморфних модифікацій карбіду силіцію, що незаперечно свідчить про їх розплавлення під час лазерної обробки та перехід карбону й силіцію в розплав.

Виявлено відмінність фазового складу приповерхневого пласту й глибинних пластів ЗЛЛ (рис. 2, б, в). Структуру поверхневого пласту становить в основному карбід титану TiC й мала кількість дисиліциду титану $TiSi_2$ (рис. 2, б). Але вже на глибині 30 – 40 мкм від поверхні кількість TiC дещо зменшується та він продовжує залишатися основною фазою; на дифрактограмі (рис. 2, в) крім дифракційних максимумів TiC та $TiSi_2$ показуються малоінтенсивні піки від α'' -мартенситу, силіциду Ti_5Si_3 й карбосиліциду Ti_3SiC_2 . Піки інтенсивності від силіцидів, що в рівноважних умовах утворюються за перитектичними й перитектоїдними перетвореннями, відсутні. Це свідчить про те, що надшвидке охолодження блокує перебіг цих перетворень.

Типова мікроструктура ЗЛЛ й зони термічного впливу (ЗТВ) під нею показана на рис. 3. Глибина ЗЛЛ коливається в межах від 130 до 170 мкм. Структуру поверхневого

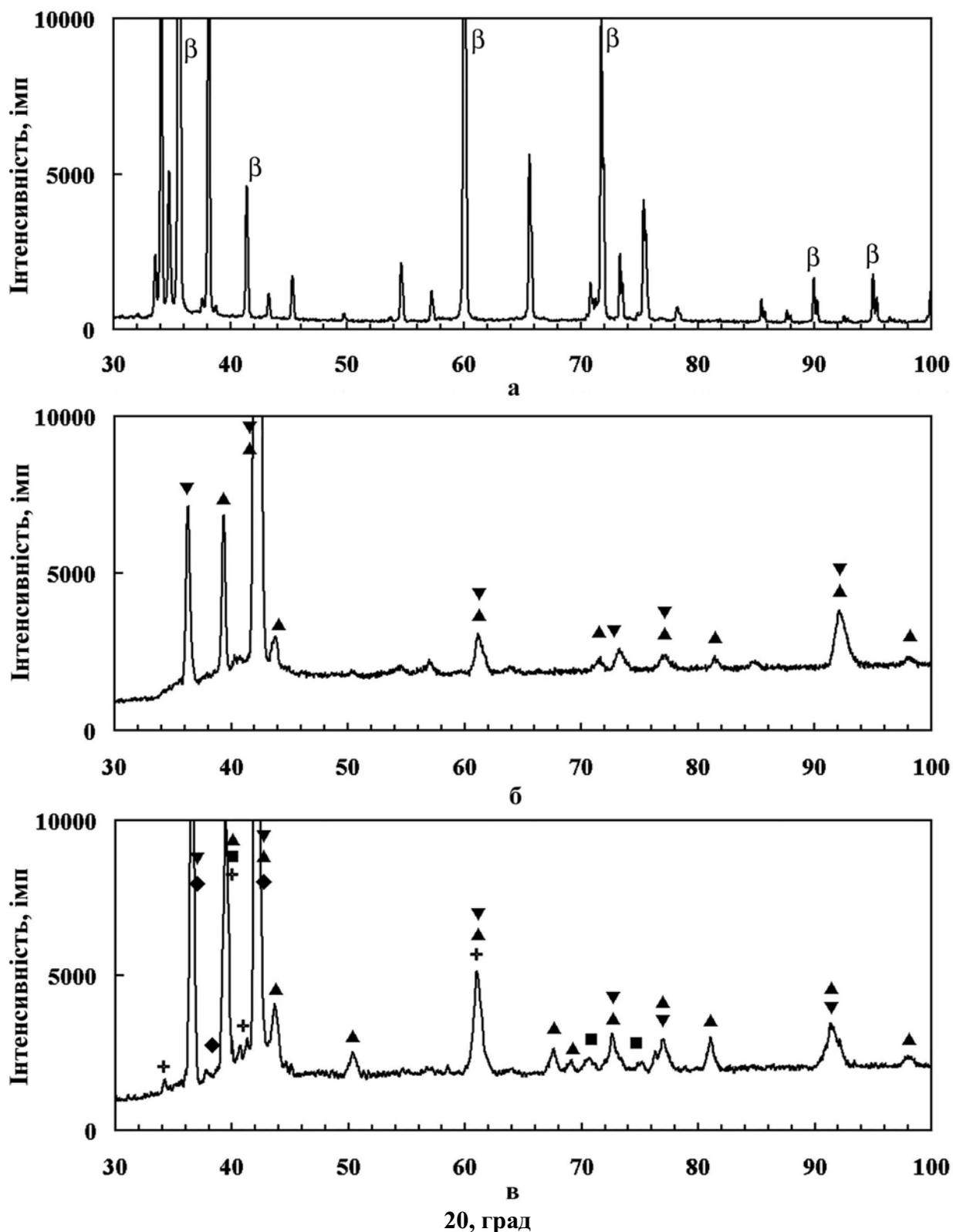
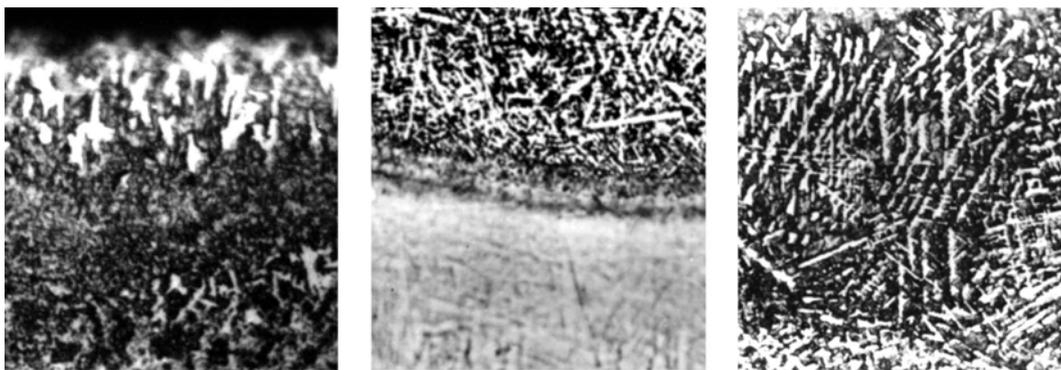


Рис. 2. Дифрактограми порошку SiC (а), зони імпульсного лазерного легування C і Si сплаву Ti-6Al-4V з поверхні (б) та після шліфування на глибину 30 мкм (в):
 β – β-SiC; ▼ – TiC; ▲ – TiSi₂; ◆ – Ti₅Si₃; ◻ – Ti₃SiC₂; ■ – α" (символи фаз, лінії яких покриваються, розташовані зверху вниз у послідовності зменшення інтенсивності піків)



а

б

в

Рис.3. Мікроструктура зон легування карбоном і силіцієм сплаву Ti-6Al-4V ($\times 500$)

пласту товщиною до 40 мкм утворюють густорозташовані в матричній фазі тонкі стовпчасті дендрити (рис. 3, а, рис. 4, а). Більшість з них орієнтована майже перпендикулярно до поверхні. Відношення довжини первинних осей до вторинних у цих дендритів не менше за 10 – 20, а для деяких сягає й 40. За даними прицільного мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА) дендрити утворює монокарбід титану. Мікроструктурний аналіз та поверхневий МРСА (рис. 4, а) засвідчують, що дендрити TiC розташовані в матричному твердому розчині сплаву (на що вказує присутність на спектрограмі лінії Al) разом з дисперсними часточками, яким за результатами РФА є дисиліцид $TiSi_2$.

Під поверхневим пластом ЗЛЛ помітно зменшується густина карбідної фази, та все ж вона залишається домінантною. Розміри та орієнтація карбідних дендритів ЗЛЛ визначаються вмістом карбону й умовами кристалізації в гідродинамічних потоках різних ділянок розплаву. Переважно карбіди групуються в колонії близьких за розмірами паралельних стовпчастих дендритів (рис. 3, в). Від колонії до колонії орієнтація дендритів змінюється, можуть дещо змінюватися й розміри. У міждендритних прошарках локалізується матрична фаза з виділеннями у вигляді сітки товщиною до 0,25 мкм та окремих глобулярних часточок діаметром 0,2 – 0,5 мкм (рис. 4, б). Унаслідок малих розмірів оцінити хімічний склад цих виділень за допомогою прицільного МРСА неможливо. Натомість поверхневий МРСА показав збільшення вмісту силіцію, алюмінію та зменшення карбону в центральних ділянках ЗЛЛ порівняно з хімічним складом поверхневого пласту (рис. 4). Матричною фазою за висновками РФА є орторомбічний α'' -мартенсит, невластивий Ti-6Al-4V при традиційному гартуванні, яке спричиняє утворення гексагонального α' -мартенситу. Очевидно, легування та перерозподіл компонентів сплаву (особливо ванадію) в напрямку збагачення ними високотемпературної β -фази створює умови для утворення α'' -мартенситу. Мікротвердість композитної структури ЗЛЛ змінюється в межах від 6 до 7 ГПа.

Відтворити кінетику кристалізації розплаву складно через відсутність повної діаграми фазової рівноваги Ti-Si-C й нерівноважні умови кристалізації. Хоча незаперечним можна вважати твердження, що найперше у вигляді дендритів кристалізується, як найтугоплавкіша сполука, карбід титану. Після його утворення розплав збагачується силіцієм, що створює умови для подальшої кристалізації при нижчих температурах силіцидів, а потім і β -фази.

ЗТВ складається з двох шарів: шару повного гартування зі структурою пластинчастого α' -мартенситу і двофазного шару неповного гартування, в якому структура поступово переходить в структуру вихідного стану. Мікротвердість мартенситного шару сягає приблизно 3,8 ГПа.

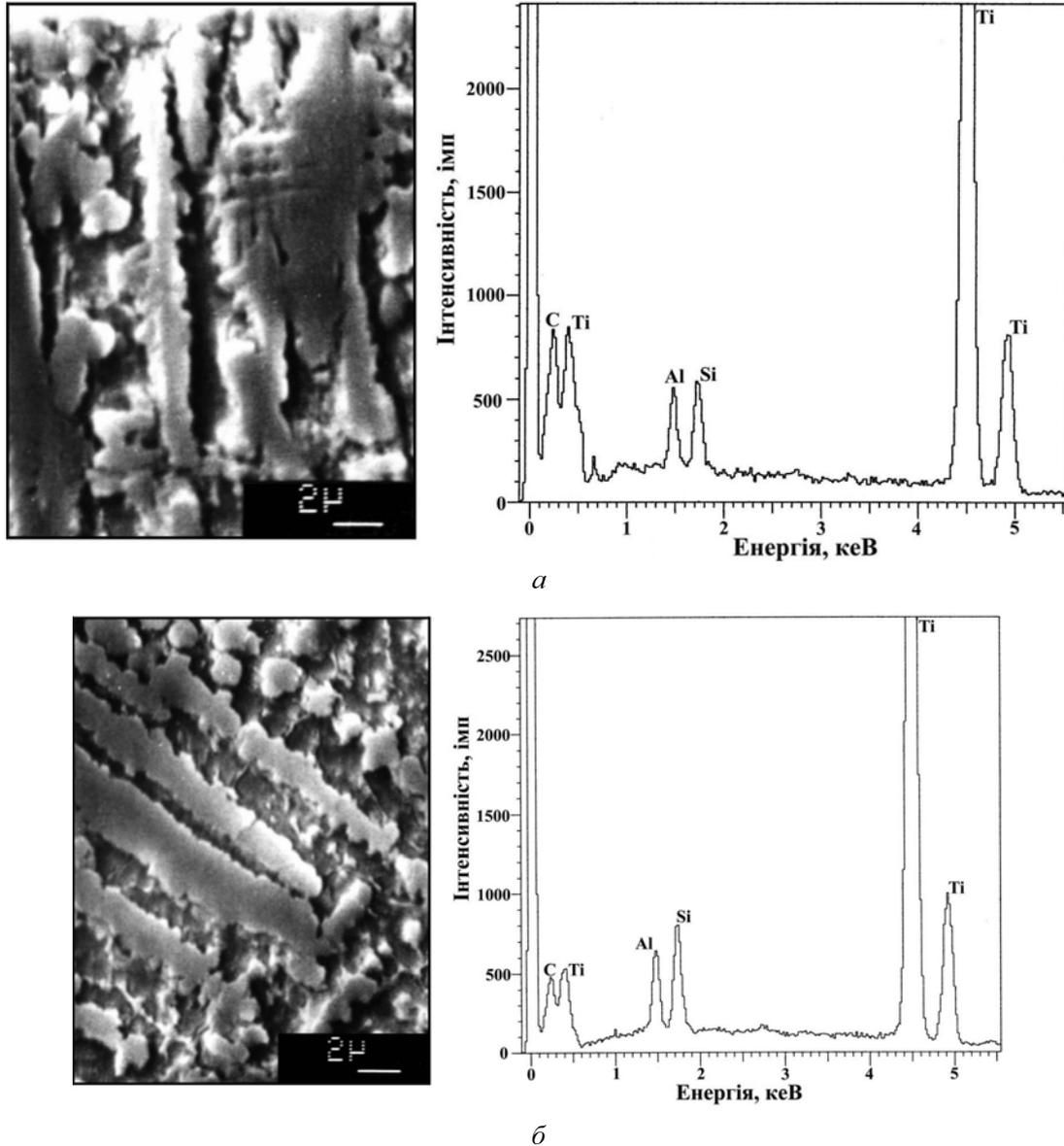


Рис. 4. Мікроструктура та EDX-спектрограми ділянок у приповерхневому пласті (а) та всередині зони легування (б) Ti-6Al-4V карбоном і силіцієм

Висновок

Лазерне легування сплаву Ti-6Al-4V карбоном і силіцієм формує композитну структуру поверхневого шару, основу якої становлять тверді дендрити карбїду титану, густо розташовані у пластичній мартенситній α -фазі разом з дисперсними часточками силїцидів $TiSi_2$, Ti_5Si_3 й карбосилїциду Ti_3SiC_2 . Висока мікротвердість композитної структури ЗЛЛ, відсутність будь-яких порушень суцільності як в поверхневому пласті, так і на границі ЗЛЛ зі ЗТВ вказує на можливість використання лазерного легування для підвищення зносотривкості сплаву Ti-6Al-4V.

1. *Non-equilibrium Processing of Materials*. Edited by C. Suryanarayana. – Pergamon, 1999. – 419 pp. 2. Burakowski T., Wierzchoń T. *Inżynieria powierzchni metali*. – Warszawa. 1995. 3. Abboud J. H., West D. R. F. *Laser surface alloying of titanium with silicon // Surface Engineering*. – 1991. – Vol. 7. – No.2. – P. 159 – 163. 4. Dutta Majumdar J., Mordike B.L., Manna I. *Friction and wear behavior of Ti following laser surface alloying with Si, Al and Si+Al // Wear*. –2000. – Vol. 242. – P.18 – 27. 5. Kloosterman A.B., Kool B.J., De Hosson J.Th.M.

Electron microscopy of reaction layers between SiC and Ti-6Al-4V after laser embedding // Acta mater. – 1998. – Vol. 46. – No.17. – P. 6205-6217. 6. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. C–Si (Carbon–Silicon) // Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. Metals Park : ASM International. – 1990. – Vol. 1. – P. 882–883. 7. Murray J.L. The C–Ti (Carbon–Titanium) System // Phase diagrams of binary titanium alloys. – Metals Park, Ohio. – 1987. – P. 47-51. 8. Goretzki H. Neutron diffraction studies on titanium–carbon and zirconium–carbon alloys // Phys. Status Solidi. – 1967. – Vol. 20. – K141–K143. 9. Touanen M., Teyssandier F., Ducarroir M. Theoretical approach to chemical vapour deposition in the atomic system Ti–Si–C–Cl–H // Journal of materials science letters. – 1989. – №8. – P. 98-101. 10. Brukl C.E. Ternary phase equilibria in transition metal–boron–carbon–silicon systems (VII). – Springfield, IL. – 1998.

УДК 621.74.04:669.112.22

Ю.Ю. Жигуц

Ужгородський національний університет,
кафедра технології машинобудування,

СІРІ І БІЛІ СПЕЦІАЛЬНІ ТЕРМІТНІ ЧАВУНИ

© Жигуц Ю.Ю., 2003

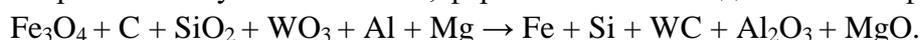
Розглянуто проблеми, пов'язані із синтезом чавунів металотермією. На основі дослідної методики розраховується певний склад шихти термітних чавунів. Особливості металотермічного плавлення призводять до необхідності дослідження механічних властивостей і структур отриманих чавунів, досліджено також вплив легуючих домішок на термітний чавун.

The given paper deals with the problems of the synthesis of cast iron by metallothermy synthesis. On the basis of investigated method of calculations structures of charges have been arranged and cast iron have been synthesized further. Peculiarities metallothermic smelting was found, mechanical properties and structure of received cast iron were investigated, and assimilation alloying elements for cast iron.

При вирішенні проблеми створення нових та поліпшення властивостей традиційних матеріалів успішно можна застосовувати сплави, отримані способом спалювання екзотермічних порошкових сумішей. Саме тому їх синтез і дослідження впливу способу отримання на мікроструктуру, хімічний склад, механічні властивості виготовлених виливків набувають великого практичного значення. Це передусім стосується синтезу сплавів на базі комбінованих процесів, які поєднують у собі стадію саморозповсюджувального високо-температурного синтезу і металотермічну.

Метою роботи було встановлення можливості отримувати якісні машинобудівні матеріали (сірі та білі спеціальні чавуни) металотермічними способами, а також встановлення властивостей і структури, особливостей хімічного складу синтезованих сплавів.

При організації процесу синтезу сталей і чавунів алюмінотермією використовуються класичні термітні реакції, засновані на окисленні алюмінію і відновленні заліза [1]. Схема для отримання досліджених чавунів комбінованими процесами при використанні інгредієнтів – порошкових сумішей металів, феросплавів та оксидів показана формулою



Задача полягала у тому, щоб розробити методику розрахунку складу шихти на основі стехіометричного співвідношення компонентів реакції із коригуванням їх за рахунок відповідних коефіцієнтів, що враховують засвоєння легуючих елементів металом.