

НОВІ МАТЕРІАЛИ І ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 669.14.018

З.А. Дусягіна

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізики металів та матеріалознавства

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОВЕРХНЕВІ ШАРИ, СТВОРЕНІ ЛАЗЕРНИМ ЛЕГУВАННЯМ

© Дусягіна З.А., 2001

Досліджена сумісність нержавіючих сталей з евтектикою $Li_{17}Pb_{83}$ в ізотермічних умовах при температурах 350...500 °С на базі до 10000 годин у вихідному стані та після комплексного лазерного легування їх поверхні.

Investigated the compatibility of stainless steels with $Li_{17}Pb_{83}$ eutectic under isothermal condition at 350...500 °C up till 10000 hours in an initial state and after a laser doping of their surfase.

В роботі проводились дослідження, пов'язані із створенням у поверхневих шарах нержавіючих сталей ферито-мартенситного та аустенітного класів захисних бар'єрних шарів. Функціональне призначення останніх полягає в підвищенні корозійно-механічної стійкості цих матеріалів в розплавах свинцю та евтектики $Li_{17}Pb_{83}$ при підвищених температурах.

Як відомо [1, 2, 3], формування таких шарів на межі розділу між конструкційним матеріалом та розплавом вимагає одержання оптимального структурно-фазового стану поверхні, який характеризується певним типом дислокаційної будови. Попередніми дослідженнями [3, 4] встановлено, що такому стану відповідає комбінована мікроструктура, яка складається з високолегованого твердого розчину, армованого дисперсними включеннями карбідів, нітридів, карбонітридів або інтерметалідів. Такі шари створювались нами лазерним легуванням нержавіючих сталей ніобієм та цирконієм, а одержані при цьому нітридні та карбідні фази, рівномірно розташовані в легуваному твердому розчині, виявили високу термодинамічну стабільність в евтетичному розплаві [4]. Кінетичні особливості утворення захисних шарів, параметри руху зустрічних потоків та напрямок переміщення міжфазної межі були встановлені на прикладі феритної матриці для вуглецю та карбідотвірних елементів (Nb,Mo,V,Cr). При цьому, визначені значення коефіцієнтів дифузії карбідоутворення для різних температур та встановлені параметри температурно-активаційної залежності цього процесу. На основі чого кількісно оцінена константа швидкості росту карбідного шару та зміна його товщини в ізотермічних умовах [5].

Базуючись на одержаних результатах [3-5], в роботі розглядається можливість комплексного лазерного легування кремнієм та бором з насичуючого середовища, яке містить порошки хрому, молібдену та марганцю. Використані елементи підбиралися з огляду на їх високу розчинність в твердих розчинах та схильність до утворення термодинамічностійких вторинних фаз. Це, на нашу думку, дасть можливість ефективніше керувати структурно-фазовим станом поверхні за рахунок реакційної дифузії при твердофазній взаємодії на межі розділу твердої та рідкої фаз або безпосередньо в твердій фазі.

Режими лазерного легування та хімічний склад досліджуваних конструкційних матеріалів наведені в роботі [4]. Легуюча обмазка готувалася на основі порошоків хрому, молібдену та марганцю з додаванням дисперсних фракцій кремнію та бору. Розведення приготованої суміші до консистенції суспензії проводилось 3%-м розчином клею в ацетоні. Для одержання при вказаних параметрах опромінення рівномірного легованого шару, завглибшки близько 0,25 – 0,35 мм, підготована обмазка наносилася на поверхню зразків, завтовшки 0,10 – 0,12 мм.

Після лазерного легування зразки досліджуваних матеріалів завантажувались в титанові ампули разом з наважкою евтектичного сплаву $Li_{17}Pb_{83}$ та заварювались кришками аргонно-дуговим зварюванням. З метою запобігання розгерметизації робочі ампули поміщалися в захисні ампули більшого діаметра із сталі 12X18H10T та ізотермічно витримувались в печі при температурах 350...500 °C протягом 300...10000 год. Після закінчення випробувань проводились порівняльні мікроструктурні дослідження, а також заміри мікротвердості та локальної термоелектрорушійної сили в поверхневих шарах та по глибині зразків. Слід відмітити, що методика локальної термо-ЕРС виявляється більш чутливою для оцінки змін фазового стану і хімічного складу легованих шарів, ніж заміри мікротвердості, оскільки реагує навіть на такі кількості дифундуючих елементів, які ще не спроможні викликати помітного спотворення кристалічної ґратки основи сплаву. Рентгеноструктурний фазовий аналіз здійснювали на установці “ДРОН-5М” з машинною обробкою одержаних результатів. Вибірково проводили локальний мікрорентгеноспектральний аналіз в рентгенівських променях та в характеристичному випромінюванні.

Дослідження показали, що хромо-нікелеві сталі аустенітного класу (12X18H10T, 04X16H11M3T) та, особливо, високонікелевий сплав 03X20H45M4Б4 у вихідному стані без лазерного легування виявляють несумісність з евтектичним розплавом $Li_{17}Pb_{83}$, починаючи від температур 400 °C. Причому із збільшенням часу ізотермічної витримки вище ніж 3000 год або при підвищенні температури розплаву до 500 °C корозійні процеси суттєво прискорюються. Це відбувається за рахунок інтенсивного розчинення основних легуючих елементів, особливо нікелю, в розплаві та супроводжується утворенням збідненої приповерхневої зони з ознаками розшарувань та міжкристалітної корозії (рис. 1, а). В аустенітних сталях, легованих марганцем та азотом (07X13АГ20), аналогічні режими випробувань не призводять до появи ознак міжкристалітної корозії, а процеси розшарувань на поверхні суттєво загальмовані за рахунок незначної, порівняно із нікелем, розчинності марганцю та азоту в евтектичному розплаві.

За результатами мікрорентгеноспектрального аналізу корозійні ушкодження сталей ферито-мартенситного класу (12X13, 12X17, 12X17H2, ЭП-450) у вихідному стані характеризуються утворенням на їх поверхні збідненого хромом, залізом та, в меншому степені, вуглецем, α -твердого розчину. При цьому, механізм взаємодії конструкційного матеріалу з евтектичним розплавом визначається перенесенням як основних легуючих, так і домішкових компонентів, особливо вуглецю, в розплав. Розрихлення поверхні відбувається тому, що інтенсивність вищевказаного потоку перевищує інтенсивність поповнюючого потоку цих елементів з об'єму сталі до поверхневих шарів. Але навіть при максимальних витримках (10000 год) в розплаві в приповерхневих шарах досліджуваних сталей не спостерігається ознак міжкристалітної корозії.

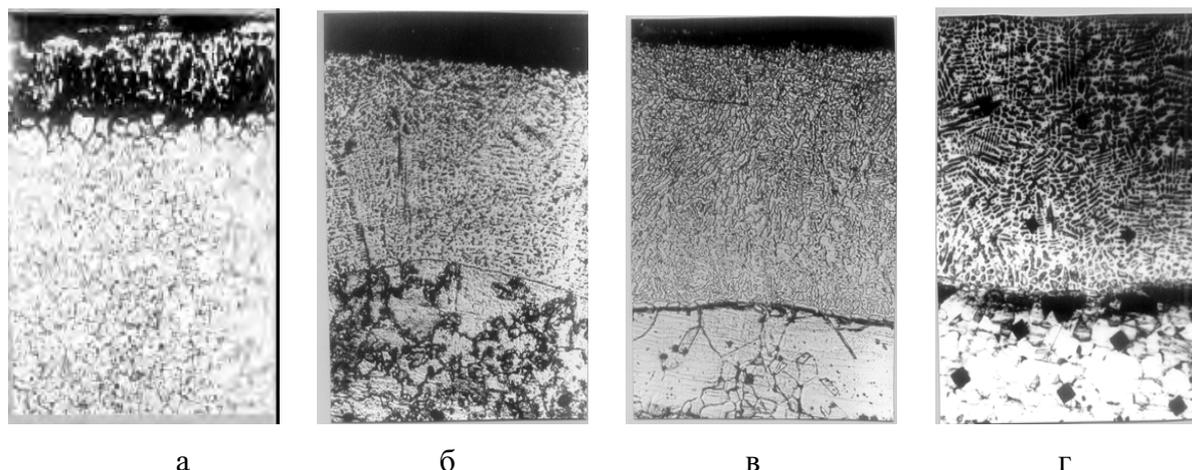


Рис. 1. Мікроструктура поверхневих шарів сталей, ізотермічно витриманих в розплаві $Li_{17}Pb_{83}$ при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 3000 год (а, б, в) і 10000 год (г), $\times 300$: вихідний стан (а) 03X20H45M4B4; та лазерне легування (б) 12X17 (в,г) 07X13AG20

Після лазерного легування кремнієм та бором на зразках конструкційних матеріалів незалежно від їх структурного класу утворюються рівномірні за товщиною (220–350 мкм), практично, бездефектні дифузійні шари, які характеризуються гарною адгезією до основи матеріалу. Випробування їх в евтектичному розплаві при температурах 300, 400 та $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 3000 год (рис. 1 б, в) не виявили ознак корозійних ушкоджень і розшарувань поверхні. Як видно з наведених фотографій, зона лазерного легування для сталей 12X17 та 07X13AG20 складається із малорозгалужених, дисперсних дендритних колоній, чітко структурована, суцільна, щільно прилягає до основи, яка візуально не виявляє ні фрагментації, ні збільшення розміру зерен.

Слід відмітити, що при температурах 350 і $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, практично на всіх базах випробувань аж до 10000 год, проведене лазерне легування поверхні кремнієм та бором захищає досліджувані матеріали від передчасного руйнування в розплаві свинцево-літійової евтектики. Підвищення температури ізотермічної витримки до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ прискорює процеси взаємодії на міжфазних межах, що проявляється в поступовому зменшенні значень мікротвердості та локальної термо-ЕРС легованих шарів із збільшенням тривалості ізотермічної витримки (рис. 2). Найбільш яскраво це ілюструється на прикладі сталі 12X18H10T, для якої товщина легованого шару зменшується до 50–80 мкм при суттєвому переродженні його будови: дендритні колонії дещо збільшуються за розміром, в міждендритних ділянках спостерігається присутність вторинних фаз з ознаками коагуляції, що стосується, переважно, часточок карбідів. Морфологічні видозміни будови легованого шару можуть бути пов'язані з початковою стадією розпаду α -мартенситу при збереженні когерентно пов'язаного з ним гексагонального ϵ -мартенситу [3]. Підтвердженням цього є характер зміни локальної термо-ЕРС та мікротвердості, значення якої зменшуються до 2,86 ГПа при витримках в розплаві упродовж 10000 год (рис. 2, а). Однак повного розсмоктування або руйнування легованого шару не відбувається.

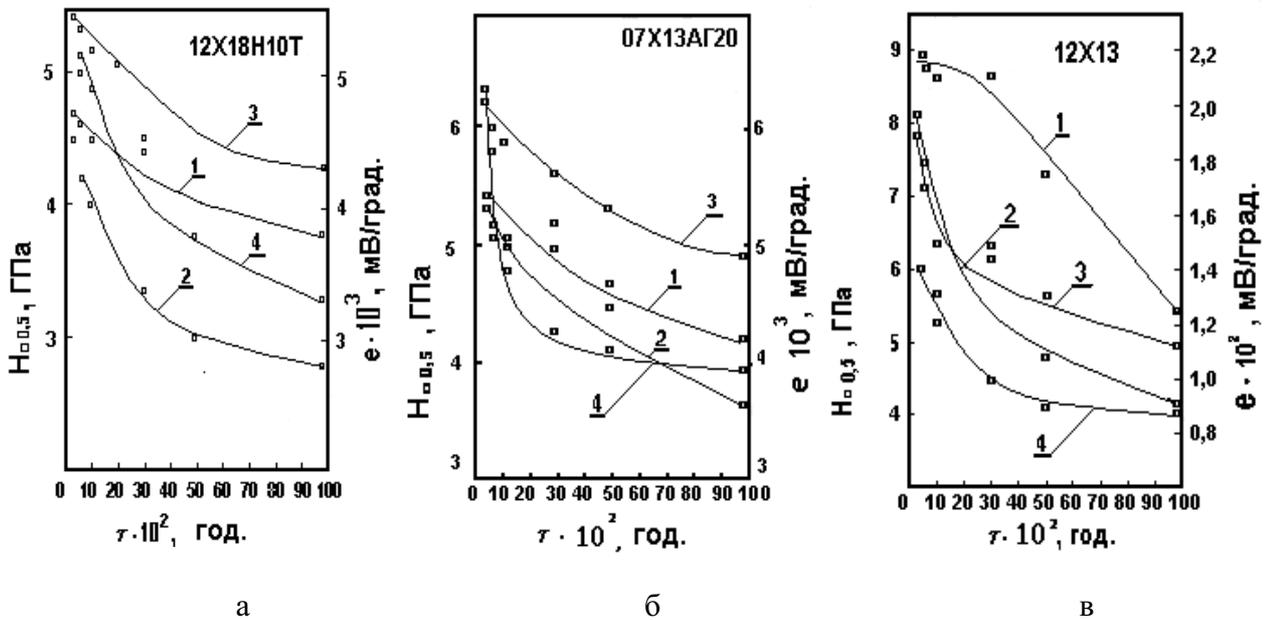


Рис. 2. Характер зміни мікротвердості та термоелектрорушійної сили поверхневих шарів сталей 12X18H10T (а), 07X13AG20 (б), 12X13 (в) залежно від тривалості ізотермічної витримки в розплаві $Li_{17}Pb_{83}$: 1– $H_{0.5}$ при $350^{\circ}C$; 2– $H_{0.5}$ при $500^{\circ}C$; 3 – e при $350^{\circ}C$; 4 – e при $500^{\circ}C$.

Після аналогічних режимів випробувань в евтетичному розплаві глибина зони лазерного легування на зразках сталі 07X13AG20 зберігається в межах 180–220 мкм (рис. 1, г). Структурних перетворень металографічно не виявлено, хоча за даними мікрорентгеноспектрального аналізу перерозподіл легуючих елементів між основою сталі та поверхнею відбувається. В результаті скомпенсованості зустрічних потоків з конструкційного матеріалу в розплав та між основою сталі і легованим шаром, вдається зберегти в ньому потрібний фазовий стан. Він, за даними рентгеноструктурного аналізу, складається із високолегованого хромом та марганцем аустеніту, армованого дисперсними включеннями боридних та нітридних фаз (див.таблицю). Крім того, враховуючи вміст вуглецю та азоту в сталі 07X13AG20, лінії неідентифікованої нами фази, яка має гранецентровану кубічну ґратку з невеликою кількістю розчинених в ній хрому та молібдену, можуть належати χ -фазі, яку в роботах [6] інтерпретують як карбонітрид. Термодинамічна стабільність легованого шару додатково посилюється завдяки створенню під дією удару високоенергетичного згустку лазерного випромінювання, коміркової дислокаційної будови. Надійність та захисні функції легованого шару підтверджуються також порівняною стабільністю його фізико-механічних властивостей (рис. 2, б): при збільшенні тривалості ізотермічної витримки, незважаючи на загальну тенденцію до зменшення, значення мікротвердості та локальної термо-ЕРС перевищують відповідні показники цих характеристик, заміряних на основі сплаву.

Високою стабільністю, сформованої на поверхні структури та властивостей, характеризуються ферито-мартенситні сталі, ізотермічно витримані в евтетичному розплаві $Li_{17}Pb_{83}$ при температурах 350 і $500^{\circ}C$. Враховуючи аналіз фазового стану поверхневих шарів після лазерного легування цих матеріалів, приходимо до висновку, що для сплавів

12X13 та ЭП-450 вдається одержати максимальну зміну властивостей відносно вихідного стану (рис. 2, в). Це стає можливим завдяки структурним перетворенням, які відбуваються як за рахунок легування, так і в результаті фазових перетворень, спричинених високими швидкостями охолодження (10^5 – 10^6 град/с) оплавленої зони.

Фазовий склад та розміри поверхневих шарів нержавіючих сталей після лазерного легування

| Сталь | Фазовий стан поверхні | Товщина шару, мкм |
|-------------|---|-------------------|
| 12X13 | $Fe_{\alpha}(C,Cr,Mn)$, Cr_7C_3 , $(Fe,Cr)_3C$, Cr_3Si , Mo_2C , FeB | 220 – 250 |
| 12X17 | $Fe_{\alpha}(C,Cr,Mn)$, $(Fe,Cr)_7C$, Mo_2C , Cr_3Si , $(Fe,Cr)_3C$ | 250 – 280 |
| 12X17H2 | $Fe_{\alpha}(C,Cr,Mn)$, $(Fe,Cr)_{23}C_6$, FeB , Mo_2C , Cr_5Si_3 | 300 – 350 |
| ЭП-450 | $Fe_{\alpha}(C,Cr,Mn)$, $Cr_{23}C_6$, MoC , Mo_2C , VC , Mo_2B , FeB | 280 – 320 |
| 12X18H10T | $Fe_{\gamma}(C,Ni,Mn)$, Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, TiB_2 , TiN , Ni_3Ti | 220 – 240 |
| 07X13AG20 | $Fe_{\gamma}(C,Cr,Mn)$, Mo_2B , Cr_3Si , BN , Si_3N_4 | 220 – 270 |
| 04X16H11M3T | $Fe_{\gamma}(C,Cr,Ni)$, MoC , Mo_2C , Mo_2B , TiB_2 , TiN , Cr_5Si_3 , $Cr_{23}C_6$, $MoSi_2$ | 230 – 280 |

Слід відмітити, що характер мікроструктури, утвореної при гартуванні з рідкого стану, відрізняється від одержаної традиційним шляхом певними морфологічними особливостями. Так, збільшення межі розчинності основних та легуючих елементів в зоні оплавлення, одночасно із зміною параметра кристалічної ґратки призводить до утворення нових, нерівноважних фаз. Введення в оплавлені шари потрібних легуючих елементів дає можливість тривалий час підтримувати стехіометричний склад утворених фаз за рахунок постійного підживлення цими елементами зони реакційної дифузії, яка відбувається або при твердофазній взаємодії, або на межі розділу твердої та рідкої фаз.

Крім того, великі швидкості охолодження сприяють морфологічному переходу від росту сферичних часточок до їх дендритного росту [7], завдяки чому при твердненні поверхнево легуваних сплавів ми спостерігаємо утворення дисперсних дендритних колоній з малим ступенем розгалужень, що все більше нагадує про можливість “коміркового” росту окремих фрагментів структури. Ця тенденція добре корелює з раніше одержаними результатами про комірковистість дислокаційної будови шарів після лазерного оплавлення їх поверхні [3].

Леговані шари на сталях 12X17 та 12X17H2 також характеризуються дендритною будовою з дещо більшим, ніж на сталі 12X13, розміром дендритних пластин, між якими спостерігаються включення вторинних фаз. Металографічно вони не ідентифікуються, а за результатами рентгеноструктурного фазового аналізу встановлено, що це, переважно, спеціальні карбіди та сіліциди хрому (див.таблицю). Збільшення тривалості ізотермічної витримки в евтектичному розплаві не викликає суттєвих змін структури, а, відповідно, і властивостей цих сталей. Товщина легованого шару зменшується від 280–320 мкм до 180–200 мкм після випробувань в свинцево-літєвій евтектиці при $500^{\circ}C$ протягом 10000 год. Лише за даними мікрорентгеноспектрального аналізу спостерігається поступове пере-

несення хрому, заліза та нікелю (сталь 12X17H2) з поверхневих шарів в розплав $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, але інтенсивність цього потоку набагато менша, ніж для відповідних зразків у вихідному стані. Морфологічні особливості дендритної будови та підвищена густина дислокацій легованих шарів сприяють найбільш рівномірному розподілу вторинних фаз, що виділяються. Створюється ефект закріплення включень в місцях виходу і перетину дислокацій, а також на площинах ковзання та двійникування. Завдяки чому гальмуються процеси масоперенесення з конструкційного матеріалу в розплав.

В загальному випадку механізм та кінетика взаємодії досліджуваних матеріалів з рідкометалевим середовищем визначається структурним класом матеріалу та, більшою мірою, станом його поверхні. Як видно з наведених результатів дослідження, після лазерного легування поверхні сталей суттєво знижується селективне розчинення їх основних компонентів в евтектичному розплаві $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ порівняно з необробленими сталями. Явище підвищення корозійної стійкості сталей пояснюється утворенням в поверхневих шарах термодинамічно стійкого структурно-фазового стану. Оскільки зберегти рівновагу на межі розділу конструкційний матеріал – розплав практично неможливо, питання полягає в тому, яким чином підтримати та закріпити цей стан.

Отже, процес лазерного легування можна розглядати, як один з методів створення поверхневих функціональних шарів, підтримувати цілісність та захисні функції яких вдається наступним чином. Сформований при легуванні висококонцентрований твердий розчин, в якому рівномірно розташовані дисперсні включення вторинних фаз, одночасно сам виконує роль своєрідного бар'єру для передчасного розчинення і, в той самий час, являє собою активне середовище, з якого відбувається постачання необхідних елементів для перманентної підтримки процесу їх виділення або в результаті розпаду твердого розчину, або в результаті твердофазної взаємодії. Термодинамічна стабільність та низька розчинність в евтектичному розплаві проідентифікованих нами фаз (див. таблицю) підсилює захисні властивості функціональних шарів, створених при лазерному легуванні.

1. Tortorelli P., De Van J. Corrosion of ferrous alloys exposed thermally convective Pb-17 % at. Li // *Journal of nuclear materials*. 1986. № 141–143. P. 592–598. 2. Грязнов Г.М., Евтихин В.А., Завяльський Л.П. и др. *Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов*. М., 1989 3. Дусягіна З.А., Пашечко М.І. Структурно-фазові перетворення в поверхневих шарах конструкційних матеріалів при імпульсній лазерній обробці // *Металознавство та обробка металів*. 2000. № 4. С. 34–38. 4. Дусягіна З.А. Оптимізація структурно-фазового стану поверхні нержавіючих сталей лазерним легуванням // *Оптимізація виробничих процесів і технічний контроль у машинобудуванні і приладобудуванні*. 2000. № 394. С. 116–120. 5. Дусягіна З.А., Бондарь Е.Р. Кинетические параметры формирования диффузионных слоев в системе нержавеющей сталь-тугоплавкий металл // *Физика и химия обработки материалов*. 1989. № 4. С. 121–126. 6. Химушин Ф.Ф. *Нержавеющие стали*. М., 1967. 7. *Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Под ред. Германа Г.Г.; пер. с англ.* М., 1986.