

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 62.20.Qr, 68.55.Ln, 68.55.Nq, 81.05.Ni, 81.10.Fq, 81.16.Mk, 81.65.Lp

Лазерное легирование титана переходными металлами группы железа

В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, А. Ф. Здоровец

*Запорожский национальный университет,
ул. Жуковского, 66,
69600 Запорожье, Украина*

Методами рентгеновского фазового и металлографического анализов исследовано структурно-фазовое состояние поверхностных слоёв промышленного титанового сплава ВТ1-0 после лазерного легирования порошками железа, кобальта и никеля. Установлено, что фазовый состав зоны лазерного легирования значительной мерой определяется растворимостью легирующего компонента в β -титане. При легировании железом, растворимость которого максимальна, происходит преимущественное формирование твёрдого раствора на основе β -фазы. При легировании никелем, обладающим наименьшей растворимостью, в основном формируются интерметаллиды Ti_2Ni с ГЦК-решёткой и $TiNi$ с моноклинной решёткой. Лазерное легирование сплава кобальтом приводит к формированию β -твёрдого раствора и фазы $TiCo$ с кубической решёткой. Формирование равновесной фазы Ti_2Co не фиксировалось. Показано, что применение клея на основе органических веществ в качестве связующего вещества легирующей обмазки во всех случаях приводит к формированию карбида титана TiC , способствующего значительному возрастанию значений микротвёрдости зоны лазерного легирования.

Ключевые слова: титановый сплав, лазерное легирование, фазовый состав, интерметаллиды, карбид титана.

Corresponding author: Oleksandr Vasylyovych Smolyakov
E-mail: asmolyakov@mail.ru

*Zaporizhzhya National University,
66 Zhukovsky Str.,
69600 Zaporizhzhya, Ukraine*

Please cite this article as: V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, and O. F. Zdorovets, Laser Doping of Titanium with Transition Metals of the Fe Group, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 507–515 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.04.0507.

Методами рентгенівської фазової та металографічної аналіз досліджено структурно-фазовий стан поверхневих шарів промислового титанового стопу BT1-0 після лазерного легування порошками заліза, кобальту та нікелю. Встановлено, що фазовий склад зони лазерного легування значною мірою визначається розчинністю легувального компонента в β -титані. При легуванні Ферумом, розчинність якого є максимальною, відбувається переважне формування твердого розчину на основі β -фази. При легуванні Ніклем, який має найменшу розчинність, в основному формуються інтерметаліди Ti_2Ni з ГЦК-ґратницею та $TiNi$ з моноклінною ґратницею. Лазерне легування стопу Кобальтом приводить до формування β -твердого розчину і фази $TiCo$ з кубічною ґратницею. Формування рівноважної фази Ti_2Co не фіксувалося. Показано, що застосування клею на основі органічних речовин в якості зв'язувальної речовини легувальної обмазки у всіх випадках приводить до формування карбіду титану TiC , що сприяє значному зростанню значень мікротвердості зони лазерного легування.

Ключові слова: титановий стоп, лазерне легування, фазовий склад, інтерметаліди, карбід титана.

The structural-phase state of surface layers of the industrial titanium alloy Grade 2 after laser alloying by the iron, cobalt, and nickel powders are studied by the x-ray and metallographic analysis. The phase composition in zone of laser alloying is basically determined by the solubility of alloying component in the β -titanium. At the alloying by iron, which has a maximum solubility, the formation of the solid solution based on the β -phase occurs. At the alloying by nickel, which has a minimum solubility, mainly intermetallic phases of Ti_2Ni with f.c.c. lattice and $TiNi$ with monoclinic lattice are formed. The laser alloying by cobalt results in the formation of β -solid solution and $TiCo$ phase with a cubic lattice. The formation of the equilibrium Ti_2Co phase is not observed. As shown, the use of glue on the organic base as a binder alloying coating in all cases results in the formation of titanium carbide TiC that leads to increase of the microhardness in the zone of laser alloying.

Key words: titanium alloy, laser alloying, phase composition, intermetallic compounds, titanium carbide.

(Получено 7 февраля 2017 г.; окончат. вариант — 22 марта 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Созданию новых сплавов и улучшению их свойств различными методами посвящено значительное число работ [1–4]. Титан и его сплавы на сегодняшний день являются одними из наиболее перспективных металлических материалов для современной техники и медицины. Однако довольно низкие механические свойства таких сплавов значительно ограничивают сферу их применения. Использование лазерного легирования поверхностей металлических спла-

вов для получения покрытий с особыми свойствами позволяет существенно расширить сферу применения сплавов на основе Ti, поскольку может приводить к формированию в поверхностном слое принципиально новых структурных состояний, которые невозможно получить другими методами [5]. В частности, легирование титана переходными металлами (ПМ) группы железа может приводить, в определённых концентрационно-температурных условиях, даже к формированию квазикристаллических структур [6]. Поэтому целью настоящей работы является исследование структуры поверхностных слоёв образцов титана при лазерном легировании их поверхностями порошками железа, кобальта и никеля.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовался промышленный сплав VT1-0. Легирование осуществлялось методом обмазки (связующее вещество — клей БФ-6) на импульсном YAG-лазере ($\lambda = 1,06$ нм) с 30% перекрытием лазерных пятен. В качестве легирующих компонентов выбирались порошки чистых элементов Fe, Co, Ni с размером фракции, не превышающим 50 мкм. Толщина обмазки составляла примерно 150 мкм. Легирование выполнялось в защитной среде аргона. Глубина легированного слоя составляла около 200 мкм.

Фазовый состав поверхностных слоёв образцов после легирования контролировался рентгенографическим методом (ДРОН-3, фильтрованное CuK_α -излучение), размеры структурных составляющих определялись металлографически, микротвёрдость измерялась на микротвёрдомере ПМТ-3.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью рентгеновского фазового анализа было установлено, что в исходном состоянии образец (матрица) был однофазным — на дифрактограммах наблюдались отражения только от решётки α -Ti (рис. 1, а).

Самый сложный фазовый состав имели поверхностные слои образцов, легированных никелем. Были обнаружены отражения от решёток следующих фаз: твёрдого раствора на основе β -Ti, интерметаллида TiNi с моноклинной решёткой, интерметаллида Ti_2Ni с ГЦК-решёткой и кубического карбида типа TiC (рис. 1, б).

После легирования образцов титана кобальтом фазовый состав был следующим: твёрдый раствор на основе β -Ti, карбид TiC и следы кубического интерметаллида TiCo (рис. 2, а).

Легирование железом привело к формированию в зоне лазерного

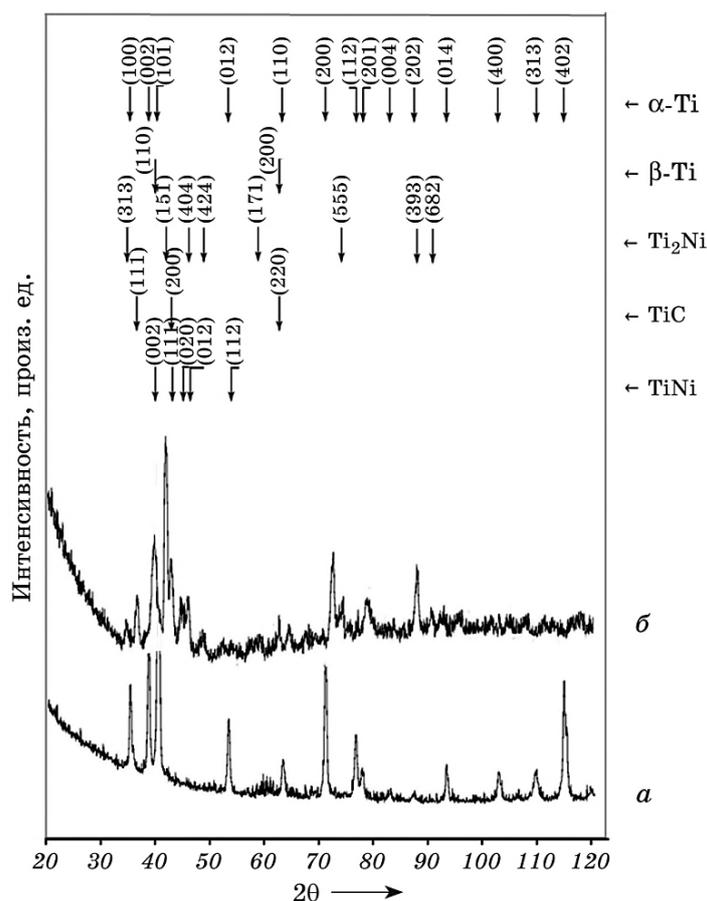


Рис. 1. Дифрактограммы от сплава ВТ1-0 в исходном состоянии (*a*) и после лазерного легирования никелем (*б*).

Fig. 1. XRD patterns of titanium alloy Grade 2 in initial state (*a*) and after laser alloying by nickel (*b*).

легирования (ЗЛЛ) только двух фаз: твёрдого раствора на основе β -Ti и карбида TiC (рис. 2, б).

Отсутствие на всех дифрактограммах отражений от решётки α -Ti может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, высокие скорости охлаждения расплава при импульсном лазерном легировании приводили к значительным переохлаждениям расплава, что в условиях неравновесной кристаллизации может значительно снижать температуру полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения [7]. Во-вторых, переходные металлы группы железа (Fe, Ni, Co) являются довольно сильными стабилизаторами β -фазы титана [8]. Комплексное воздействие указанных факторов и приводило, по нашему мне-

нию, к тому, что в ЗЛЛ фаза α -Ti отсутствовала.

Согласно [9], наибольшую растворимость в β -Ti имеет железо (22%), потом кобальт (14,5%) и никель (8%). Поэтому, если предположить, что концентрация легирующих компонентов в ЗЛЛ во всех случаях примерно одинакова и превышает 22%, и скорость охлаждения тоже одинаково высокая ($\sim 10^4$ K/c) [10], то такие условия фазообразования должны приводить к тому, что в структуре ЗЛЛ содержание интерметаллидов должно иметь обратную зависимость от растворимости компонентов в β -фазе. Действительно, при

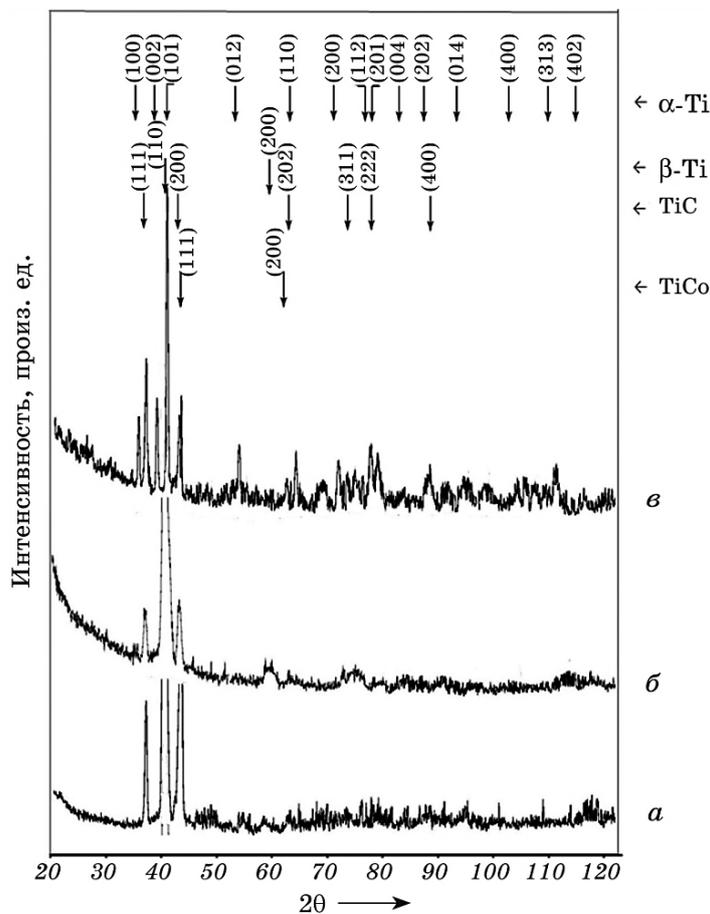


Рис. 2. Дифрактограммы от сплава ВТ1-0 после лазерного легирования кобальтом (*a*), железом (*б*) и после лазерной обработки образцов, покрытых клеевой обмазкой (*в*).

Fig. 2. XRD patterns of titanium alloy Grade 2 after laser alloying by cobalt (*a*), iron (*b*), and laser treatment of samples, which were covered by glue (*c*).

легировании железом на дифрактограммах не обнаруживалось даже следов интерметаллидов.

При легировании кобальтом вследствие указанной причины наряду с β -твёрдым раствором кобальта в титане были зафиксированы ещё и следы кубического интерметаллида $TiCo$. Содержание β -фазы при легировании никелем было ещё меньшим. В связи с этим при легировании титана никелем сформировалась довольно сложная гетерофазная структура, в состав которой входили два интерметаллида — с моноклинной ($TiNi$) и ГЦК (Ti_2Ni) решётками.

Известно [11], что ОЦК-фаза $TiNi$ при определённой степени деформации претерпевает термоупругое мартенситное превращение с образованием низкосимметричной фазы той же стехиометрии. Лазерное легирование вследствие высоких скоростей охлаждения расплава приводит к возникновению довольно значительных закалочных напряжений в ЗЛЛ [12], которые могут стимулировать указанное превращение. Поэтому интерметаллид $TiNi$ в ЗЛЛ титана никелем имел моноклинную, а не кубическую решётку, как при легировании титана кобальтом.

Рассмотрим причину образование фазы типа Ti_2 ПМ, которая фиксировалась в ЗЛЛ только после легирования титана никелем. Для этого проанализируем диаграммы состояния трёх систем: $Ti-Fe$, $Ti-Co$ и $Ti-Ni$ [9, 13]. На диаграмме $Ti-Fe$ фазы типа Ti_2Fe не существует вообще.

В системе $Ti-Co$ фаза Ti_2Co образуется по перитектической реакции в довольно широком концентрационном интервале. Кроме того, фаза Ti_2Co практически не имеет области гомогенности. Тогда вследствие высоких скоростей охлаждения расплава при закалке из жидкого состояния (ЗЖС) в процессе лазерного легирования вероятность образования такой фазы будет очень низкой.

Фаза Ti_2Ni имеет более узкий концентрационный интервал формирования по перитектической реакции и даже некоторую область гомогенности. Кроме того, возникающие в процессе ЗЖС напряжения будут частично релаксировать вследствие реализации мартенситного превращения кубического интерметаллида $TiNi$ в моноклинный, облегчая тем самым процесс перитектической реакции. Вследствие этих причин и отмечалось довольно значительное количество интерметаллида Ti_2Ni в ЗЛЛ.

Таким образом, несмотря на близкие физико-химические свойства легирующих компонентов, фазовые составы ЗЛЛ имеют существенные отличия, определяемые как степень растворимости используемых ПМ в β -фазе титана, так и высоконеравновесными условиями структурообразования.

Формирование карбида TiC , присутствующего во всех ЗЛЛ, может быть объяснено распадом при высоких температурах органического связующего вещества (клея БФ-6), содержащего значитель-

ное количество углерода, с последующим попаданием его в расплав. Для подтверждения этого объяснения было проведено лазерное оплавление поверхности титановых образцов, покрытых лишь слоем клея. Действительно, на дифрактограммах, наряду с отражениями от решётки α -Ti, фиксировались также отражения от решётки кубического карбида TiC (рис. 2, в) с периодом решётки $a = 0,430$ нм, что несколько меньше табличного значения ($a = 0,433$ нм). Такое отличие может быть обусловлено формированием не чистого карбида титана, а раствора типа Ti(C,N). Отражений от решётки β -фазы не фиксировалось, что говорит в пользу того, что определяющим фактором при формировании структуры в ЗЛЛ была не скорость охлаждения расплава, а его легирование переходными металлами.

Металлографически после всех видов легирования фиксировалась дисперсная структура (рис. 3). Размеры структурных составляющих не превышали 2–3 мкм. Определить фазовый состав этим методом оказалось практически невозможно как вследствие неоднородности зоны легирования по химическому составу, так и вследствие возникновения в ней капиллярных эффектов типа Марангони–Гиббса [14].

Значение микротвёрдости в поверхностных слоях образцов оказалось максимальным после легирования железом и составляло около 14 ГПа. После легирования кобальтом микротвёрдость составляла 5–6 ГПа, а никелем — 7 ГПа.

Микротвёрдость поверхностных слоёв образцов, покрытых только слоем клея толщиной 60 мкм, после лазерной обработки составляла от 7 до 9 ГПа. Очевидно, что значительное повышение микротвёрдости при легировании переходными металлами группы железа в первую очередь обусловлено формированием карбида титана, микротвёрдость которого согласно литературным данным состав-

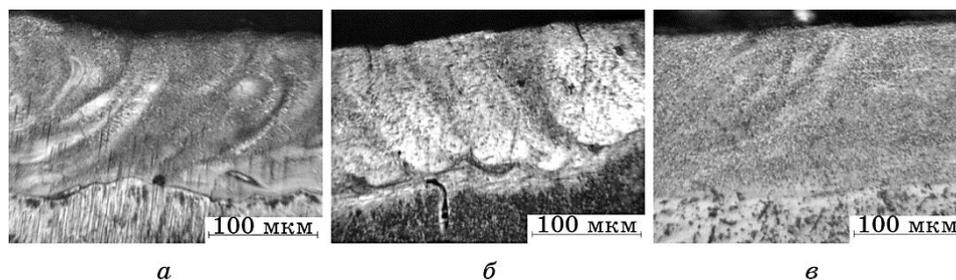


Рис. 3. Структура поперечного сечения зоны лазерного легирования образцов титана никелем (а), железом (б) и кобальтом (в).

Fig. 3. Structure of cross section of laser alloying zone in titanium samples alloyed by nickel (a), iron (b), and cobalt (c).

ляет $\cong 30$ ГПа [15]. Установление причины существенной разницы между микротвёрдостью поверхностных слоёв образцов, легированных кобальтом и никелем, и образцов, легированных железом, требует проведения дальнейших исследований.

4. ВЫВОДЫ

1. Формирование интерметаллида типа Ti_2 ПМ при лазерном легировании титана порошками кобальта и никеля определяется степенью растворимости компонентов в β -фазе, концентрационным интервалом гомогенности интерметаллида и высокой скоростью охлаждения расплава.

2. Высокая химическая активность титана при высоких температурах вызывает формирование карбида титана в поверхностных слоях образцов, полученных методом лазерного легирования методом обмазки, связующее вещество которой создано на основе органических соединений.

3. Многократное увеличение микротвёрдости в поверхностных слоях титана после лазерного легирования переходными металлами группы железа обуславливается одновременным действием нескольких факторов: диспергизацией структуры вследствие высоких скоростей охлаждения расплава, твёрдорастворным упрочнением, формированием карбида титана и соответствующих интерметаллических фаз.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavrilyuk, G. P. Prikhod'ko, A. V. Melezhyk, M. L. Pyatkovsky, V. V. Yanchenko, S. L. Revo, E. A. Ivanenko, and A. I. Senkevich, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers: 2007), p. 757.
2. V. V. Girzhon, V. M. Kovalyova, and O. V. Smolyakov *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 5: 703 (2015) (in Russian).
3. I. V. Gayvoronskiy and V. V. Girzhon, *Metalloved. Termich. Obr.*, No. 5: 59 (2015) (in Russian).
4. S. I. Mudry, Yu. S. Nykyruy, Yu. O. Kulyk, and Z. A. Stotsko, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **61**, No. 1: 7 (2013).
5. A. P. Bekrenev and E. L. Filina, *Fiz. Khim. Obr. Mater.*, No. 4: 116 (1991) (in Russian).
6. C. Dong, Z. K. Hei, L. B. Wang, Q. H. Song, Y. K. Wu, and K. H. Kuo, *Scr. Metallurgica*, **20**: 1155 (1986).
7. A. N. Bekrenev and E. L. Morozova, *Fiz. Khim. Obr. Mater.*, No. 6: 117 (1991) (in Russian).
8. N. F. Bolkhovitinov, *Metalloved. Termich. Obr.*, No. 6: 505 (1965) (in Russian).
9. *Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh Metallicheskih Sistem* [The Diagrams of

- Binary Metallic Systems] (Ed. N. Lyakishev) (Moscow: Mashinostroenie: 1997), vol. 2 (in Russian).
10. D. I. Anpilogov and V. V. Girzhon, *Ukrayins'kyy Fizychnyy Zhurnal*, **42**, No. 3: 301 (1997) (in Ukrainian).
 11. V. A. Lobodyuk and E. I. Estrin, *Martensitnoe Prevrashchenie* [Martensitic Transformation] (Moscow: Fizmatlit: 2009) (in Russian).
 12. S. V. Kayukov, A. A. Gusev, G. V. Guseva, E. G. Zaychikov, and I. G. Nesterov, *Fiz. Khim. Obr. Mater.*, No. 6: 5 (2009) (in Russian).
 13. S. P. Alisova, Yu. K. Kovneristy, and B. P. Budberg, *Metallovedenie i Obrabotka Tsvetnykh Metallov* [Metallurgical Science and Processing of Non-Ferrous Metals] (Moscow: Nauka: 1992), p. 230 (in Russian).
 14. A. I. Rusanov and F. Ch. Gudrich, *Sovremennaya Teoriya Kapillyarnosti* [Modern Theory of Capillarity] (Leningrad: Khimiya: 1980) (in Russian).
 15. S. S. Kiparisov, Yu. V. Levinskiy, and A. P. Petrov, *Karbid Titana: Poluchenie, Svoystva, Primenenie* [Titanium Carbide: Production, Properties, Application] (Moscow: Metallurgiya: 1987) (in Russian).