

ВЫБОР КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОКРЫТИЯХ ИЗ САМОФЛОСУЮЩИХСЯ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Очень важным параметром технологического процесса, оказывающим наряду с операцией оплавления максимальное управляющее воздействие на качество покрытия является ввод легирующего элемента.

Анализ литературных данных показал, что легирующие элементы целесообразно вводить в сплав в виде легирующих обмазок, включающих простые компоненты.

Значительный интерес представляют неметаллические тугоплавкие соединения, такие как карбиды, бориды /1/. Это объясняется, прежде всего, тем, что развитие современной техники, связано с необходимостью использования непрерывно повышающихся рабочих температур, скоростей, высоких и сложных нагрузок, а также эксплуатацией отдельных узлов и целых механизмов в условиях воздействия агрессивных сред /2/.

Полезные свойства тугоплавких соединений целесообразнее использовать, применяя их в форме покрытий на достаточно прочных и пластичных основах. Создание таких покрытий является в ряде случаев наиболее эффективным, а иногда и единственно возможным средством решения сложных технических проблем /3/. В связи с тем, что допустимый износ деталей машин мал (обычно не более нескольких десятых долей миллиметра), толщина поверхностного слоя с заданным комплексом триботехнических свойств может быть небольшим. /1, 4/.

Цель работы обоснование выбора компонентов для лазерного легирования и проведение термодинамического анализа возможных химических превращений карбидных и боридных частиц при повышенных температурах.

Повышение эксплуатационных характеристик получаемых покрытий при лазерном легировании достигается не только из-за структурных превращений, но и за счет создания нового сплава с отличным от матричного материала химическим составом /5/. Лазерный нагрев с оплавлением поверхности позволяет вводить дорогие и дефицитные легирующие элементы в небольших количествах только в тонкие поверхностные слои наиболее ответственных частей изделий. При этом вводятся могут не только атомы того или иного элемента, но и различные химические и интерметаллические соединения в качестве упрочняющих и других фаз /6, 7, 8/.

В зависимости от природы основного компонента обмазки, покрытие после ЛХТО может обладать самыми разнообразными эксплуатационными свойствами. В противоположность традиционным процессам ХТО ЛХТО не требует больших расходов дорогостоящих веществ, придающих покрытию особые свойства. Расходы составляют 0.1 г/см^2 /4/. Это позволяет использовать в качестве легирующих компонентов любые вещества и создавать, соответственно, любой комплекс свойств. В качестве легирующих обмазок были опробованы следующие вещества: сплавы систем Nb-C, Hf-C, Cr-C, Ta-C, W-C, Ti-C, Fe-B, Mo-B, Ta-B, а также вещества фиксированного состава: B_4C , TiB_2 , Mo_2B , «аморфный» бор. Почти во всех случаях полученные покрытия обладали одним или более из следующих недостатков: наличие пор по всей поверхности образца или по краям, трещинообразование, отслаивание при кристаллизации, значительные нарушения микрогеометрии поверхности. Качество покрытия оценивалось по отсутствию названным недостатков по 5-ти бальной системе. Наивысший балл (не ниже 4 – 5) получили вещества систем Mo-B, Ta-B, карбид бора. Так как исчерпывающей теории образования покрытий при ЛХТО не существует, оценка эффективности обмазок производилась в соответствии со следующими технологическими критериями: трещинообразование после кристаллизации, пористость, композиционность структуры, т.е. равномерность распределения микрочастиц высокой твердости в пластичной твердорастворной матрице. Как правило, покрытие, обладающее хорошей композиционностью, обладает и хорошим качеством поверхности после кристаллизации: отсутствуют микронеровности и волнистость, покрытие обладает хорошей жидкотекучестью.

Используя эти критерии в качестве оптимальных, приняли следующие обмазки: систему Mo-B, Ta-B, B_4C . Анализ литературных данных показал /1, 2, 4, 9, 10, 11 /, что фазы выбранных

систем обладают следующими особенностями физических свойств: во-первых, между коэффициентами термического расширения (КТР) фаз на основе железа и названных фаз существует аномально высокое различие (таблица 1): Это приводит к образованию в покрытиях сжимающих остаточных напряжений, повышающих их износостойкость.

Таблица 1 Коэффициент термического расширения

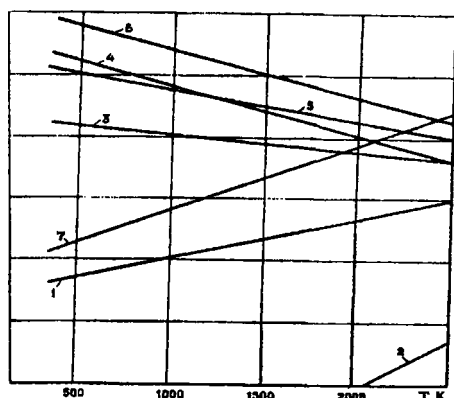
Фаза	Коэффициент термического расширения 10^6 град^{-1}	Температурный интервал, °C
MoB	6.7	300 – 2300
TaB	5.9	300 – 2300
B ₄ C	4.5	–
Fe ₂ B	11.8 ± 0.3	20 – 800
Fe ₂ B	~ 8	До 700
FeB	~ 9.5	До 100
FeB	~ 12	400 – 1000

Во-вторых, фазы систем MO–B и TA–B очень хорошо смачиваются расплавами на основе Fe /1/ (таблица 2.):

Таблица 2 Углы смачивания

Фаза	Смачивающий материал	Температура °C	Краевой угол	Год	Примечание
TaB ₂	Fe	1450 – 1550	0	1973	Аргон
Mo ₂ B ₅	Fe	1450 – 1550	0	1973	Аргон
B ₄ C	Fe	1780	Взаимодействие	1960	Гелий

Последнее соображение хорошо объясняется кластерной теорией строения металлических расплавов: расплав Fe должен хорошо смачивать твердые вещества со структурой ОЦК и большим периодом решетки. Например, тугоплавкие металлы V, VI групп период системы. Если считать оптимальной структурой покрытия TaB. Раствор на основе Fe с равномерно распределенными 15-30 об. % дисперсных частиц металлоподобной фазы, например, тугоплавкого борида. Можно представить следующий механизм ее образования: в зоне воздействия луча лазера образуется ванна расплава на основе железа, содержащая исходные твердые частицы тугоплавкого соединения (борида). При кристаллизации расплава эти частицы вступают в прочный физический контакт с железной матрицей. Вследствие большого различия КТР матрицы Fe и тугоплавких частиц возникают высокие термические напряжения, приводящие к хрупкому разрушению частиц и образованию равномерно распределенных включений равноосной формы.



1. $2B + 3/2 O_2 \rightleftharpoons B_2O_3$
2. $B_4C + 4 O_2 \rightleftharpoons 2B_2O_3 + CO_2 \uparrow$
3. $B_4C \rightleftharpoons 4 B + C$
4. $B_2O_3 + 3 C \rightleftharpoons 2B + 3CO \uparrow$
5. $B_2O_3 + 3/2 C \rightleftharpoons 2B + 3/2 CO_2 \uparrow$
6. $2B_2O_3 + C \rightleftharpoons 2B_2O_2 + CO_2 \uparrow$
7. $3B_2O_2 \rightleftharpoons 2 B + 2 B_2O_3 \uparrow$

Рисунок 1- Термодинамическая характеристика поведения борсодержащих компонентов

В соответствии с тремя перечисленными требованиями оптимальными оказались обмазки на основе боридов молибдена, боридов тантала и карбида бора. Названные покрытия имеют небольшую пористость, не склонны к трещинообразованию при лазерном оплавлении и содержат металлоподобные соединения – бориды и карбиды в форме равномерно распределенных равноосных мелкодисперсных частиц. Полученный результат может быть объяснен с учетом следующих соображений. Существует отрицательная корреляция между температурами плавления тугоплавких металлов и соединений и их коэффициентами термического расширения. Таким образом,

хрупкие частицы металлоподобного карбида или борида с малым КТР (от 4 до 6), окруженные кристаллизующейся матрицей – твердым раствором на основе Fe с большим КТР (более 11) при охлаждении покрытия должны хрупко разрушаться под действием термических напряжений, образуя дисперсные равноосные частицы (таблицы 1 – 2).

При выборе легирующих компонентов учитывались их физико-механические и эксплуатационные свойства и Диаграммы состояния /1 - 19/.

Термодинамический анализ возможных химических превращений карбидных и боридных частиц при повышенных температурах

Предотвратить высокотемпературное взаимодействие поверхностей деталей и порошковых материалов при напылении с кислородом, т.е. образование окисных пленок, невозможно. Но в процессе оплавления лазерным лучом окисные пленки восстанавливаются /20/. Представляет интерес рассмотрение поведения вводимых карбидных и боридных легирующих компонентов при нагреве до температур лазерного нагрева.

Оценку возможных превращений карбидных и боридных фаз проводили путем анализа температурных зависимостей изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) возможных химических реакций.

Расчет энергии Гиббса осуществлялся по методике, описанной в работе /21/; также использовались расчетные данные, полученные в работе /22, 23/.

Для каждого компонента химической реакции:



где A_i , B_j – исходные вещества и продукты реакции соответственно; a_i , b_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, рассчитывалась энергия Гиббса образования каждого вещества из элементов

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T^0 \quad (2)$$

где ΔG_T^0 – стандартное изменение энергии Гиббса, кДж/моль;

ΔH_T – энтальпия образования веществ при температуре T , кДж/моль;

ΔS_T^0 – изменение энтропии кДж/моль · К;

T – температура, К.

Исходные данные для расчета этих зависимостей определялись из соответствующих справочных изданий /22, 23, 24/

По значениям энергии Гиббса отдельных компонентов определялся суммарный эффект реакции с учетом коэффициента уравнения:

$$\Delta G_{T(R)}^0 = \sum_{j=1}^m b_j \Delta G_T^0(B_j) - \sum_{i=1}^n a_i \Delta G_T^0(A_i) \quad (3)$$

где $\Delta G_{T(R)}^0$ – суммарный изобарно-изотермический потенциал реакции;

A_i , B_j – исходные вещества и продукты реакции соответственно;

a_i , b_j – число молей соответственно исходных веществ и продуктов реакции, равные стехиометрическим коэффициентам перед их формулами в уравнении реакции.

Расчет изобарно-изотермического потенциала проводился в основном в интервале 300 – 2000 К с учетом ниже приведенных температур нагрева частицы, которые показывают, что при напылении температура не выходит за пределы этого интервала. Отрицательное значение энергии Гиббса указывает на возможность протекания реакции при данной температуре; при положительном же значении этой величины равновесие смещено в сторону исходных компонентов.

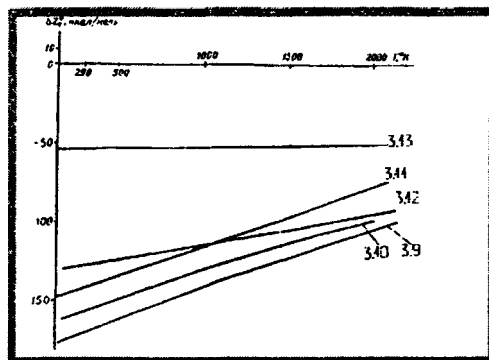


Рисунок 2-Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала взаимодействия борида тантала с кислородом

Механизм окисления покрытия, состоящего из соединений и интерметаллических фаз, исследован недостаточно. Расчеты проводили как для V_4C , TaV и MoV . Согласно термодинамическим данным, стабильность карбидов и боридов ниже, чем окислов /21/.

Окисление карбида бора V_4C

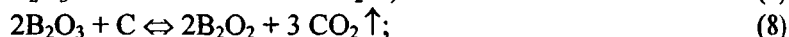
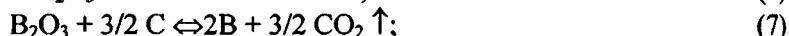
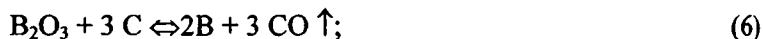
Изобарно-изотермический потенциал реакций с участием карбида бора приведен на рисунке 1. В процессе нагрева частицы в плазменной струе происходит окисление карбида бора с образованием окислов:



Борный ангидрид образует стеклообразную нелетучую окисную пленку, защищающую частицу от дальнейшего окисления. При достижении температуры порядка 1100 К внутри частицы начинается диссоциация карбида:



При этом образующиеся продукты реакции не могут восстанавливать борный ангидрид по реакциям:



это свидетельствует о высоких защитных свойствах образующейся пленки.

Окисление боридов TaV и MoV

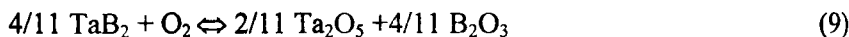
Подобно карбидам переходных металлов металлоподобные бориды обладают высокими температурами плавления, высокой твердостью и удовлетворительной окислостойкостью /22, 23/.

Известно, что бориды в термодинамическом отношении менее стабильны, чем соответствующие окислы металла и бора, что обуславливает термодинамическую вероятность взаимодействия боридов с кислородом.

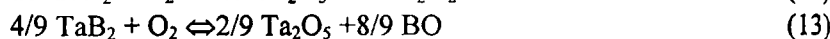
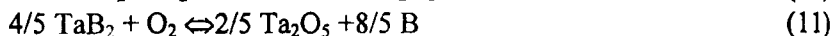
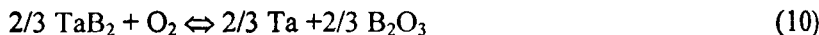
При окислении боридов тантала и молибдена кроме окислов металлов образуется борный ангидрид V_2O_3 и низшие окислы типа VO , V_2O_2 , которые, взаимодействуя при высоких температурах с окислами соответствующих металлов, образуют пленки сложных двойных соединений – пироборатов, усиливающих защитные свойства окисной пленки. Этим и обусловлена высокая окислостойкость боридов, превосходящая в большинстве случаев окислостойкость карбидов.

Предварительное рентгеноструктурное исследование порошка TaV показало, что наибольшее количество в процентном отношении составляет фаза TaV_2 , поэтому все температурные взаимодействия представлены для данной фазы.

После нагревания порошка TaV_2 (рисунок 2) происходит его интенсивное окисление с увеличением содержания Ta_2O_5 и также получением борного ангидрида, образующего стеклообразную нелетучую окисную пленку, защищающую частицу от дальнейшего окисления:



Кроме того, с повышением температуры TaV окисляется с образованием Ta и V_2O_3 а также Ta_2O_5 и V :



Термодинамическая возможность взаимодействия бориды тантала с кислородом представлена следующим образом: Ta_2O_5 и V_2O_3 , Ta и V_2O_3 , Ta_2O_5 и V_2O_2 , Ta_2O_5 и VO .

Таким образом, при окислении бориды тантала более вероятны реакции, продукты которых содержат фазу V_2O_3 и окислы тантала.

Оксид тантала (V) Ta_2O_5 существует в виде белого порошка, а также в виде двух кристаллических модификаций (α - Ta_2O_5 – ромбическая и β - Ta_2O_5 – тетрагональная), бесцветных, диамагнитных. Температура плавления данного оксида $t_{пл} = 1872^\circ C$, плотность равна 8.2-8.7 г/см³ /25/. Нерастворим в воде и кислотах (кроме плавиковой).

При очень быстрой закалке от высоких температур получают d-Ta₂O₅ модификацию оксида (близкую к b-форме) гексагональной сингонии.

При увеличении содержания кислорода в тантале происходит резкое повышение прочностных свойств и сильное снижение пластичности и коррозионной стойкости. Выделить кислород из тантала можно путем нагревания в вакууме (выше 2200°C).

При температуре от 1273 до 1773 К и давлении (1 атм.) 10⁻⁵ Па Ta₂O₅ может разлагаться следующим образом /26/:

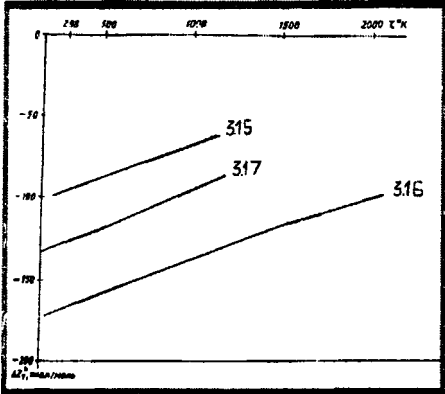
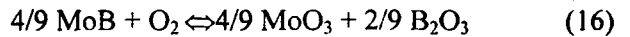
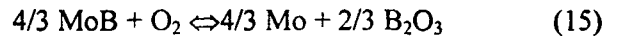


Рисунок 3- Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала взаимодействия борид молибдена с кислородом

При нагревании порошка MoB с повышением температуры до 2000°C происходит переход части α MoB в β MoB.

Продуктами окисления оставшегося борид молибдена являются окислы металла и борный ангидрид (рисунок 3). В данном случае окислы связываются при кристаллизации борным ангидридом в аморфную пленку, и защитные свойства борных покрытий более высокие, чем карбидов /21, 22/.

Вместе с этим, оставшийся MoB, превращается в Mo или окисляется до MoO₃ следующим образом:



Оксид молибдена (VI) MoO₃ белое с зеленоватым оттенком мягкое кристаллическое вещество со слоистой структурой, который может быть получен при нагревании молибдена воздухе при 600° С.



Оксид молибдена (IV) MoO₂, серый аморфный порошок или фиолетово-коричневые кристаллы, устойчивые на воздухе. При температуре от 1273 до 1773 К и давлении (1 атм.) 10⁻⁵ Па может разлагаться /26/:



Теоретические данные были подтверждены экспериментально методом рентгеноструктурного анализа.

Для изучения реальных процессов происходящих с легирующими компонентами, проводилась серия специальных экспериментов. После отсева, их порциями пропускали через струю плазмотрона ПП-23. Распыление проводили в воду, при расстоянии поверхности воды до среза сопла плазмотрона порядка 150 см.

На рисунке 4 представлены рентгенограммы исходных и пропущенных через плазменную струю В₄С.

Как видно из рисунка 4 исходный порошок карбида бора содержит некоторое количество окислов В₂O₃ с гексагональной решеткой. После прохождения через струю плазмы появляется В₂O₃ с кубической решеткой. Анализ приведенных данных показывает, что в плазменной

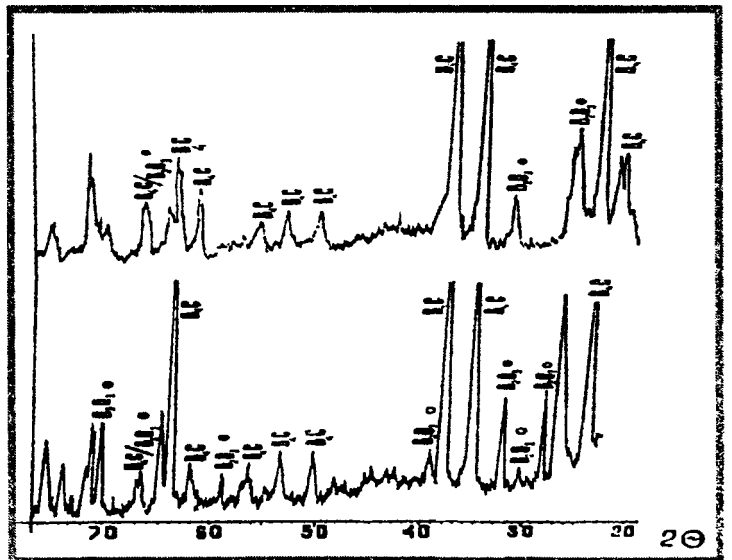


Рисунок 4- Дифрактограммы порошка В₄С: сверху в состоянии поставки, внизу — после прохождения через струю плазмы

струе происходит одновременное окисление обоих компонентов карбида: углерода — с образова-

нием газообразного окисла, бора – с образованием борного ангидрида, имеющего в разогретом состоянии стеклообразную консистенцию и выполняющего защитную функцию. При этом процесс окисления частицы замедляется. Внутри частицы могут происходить процессы разложения карбида на бор и углерод. Следует учитывать, что указанные процессы протекают только частично, вследствие малого времени нахождения частицы в плазменной струе. При столкновении частицы с подложкой возможен разрыв пластичной окисной пленки, которая при оплавлении покрытия всплывает на поверхность.

Таблица 3. Изменение фазового состава порошков MoB и TaB после распыления в воду

Фаза	Порошок в состоянии поставки	После распыления в воду
MoB		
Mo ₂ B	52.4	31.5
α MoB	17.8	14.0
β MoB	16.3	20.7
Mo ₂ B ₅	1.1	12.8
MoO ₃	5.6	19.7
Нераспознанные линии	6.8	1.2
TaB		
Ta ₂ B	8.6	34.0
TaB ₂	54.9	4.8
γTaB	3.5	6.4
Ta ₃ B ₄	15.2	5.8
Ta	0.7	3.3
B ₃	3.5	18.2
βTa ₂ O ₅	9.8	10.1
TaC	2.6	4.2
B ₄	0.9	7.2
Нераспознанные линии	0.2	6.1

Из данных таблицы 3 видно, что MoB окисляется незначительно, разлагаясь в точном соответствии с расчетными данными в низшие бориды, обладающими высокими физико-механическими свойствами. MoO₃ в покрытии раскисляется B и Si из материала покрытия и после оплавления не обнаружен.

В исходном порошке TaB обнаружено значительное количество продуктов разложения. TaB после нагрева в струе окисляется незначительно.

Выводы

1. На основании литературных данных обоснован выбор в качестве компонентов для лазерного легирования боридов молибдена, тантала и карбида бора.
2. Проведенные численные оценки процессов нагрева частиц порошков, возможных химических превращений, а также экспериментальные данные доказали возможность сохранения карбидных и боридных частиц при нагреве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев А.Г., Болгар А.С., Борисова А.Л. и др. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия. – 1986. – 928 с.
2. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению. – М.: Металлургия. – 1963. – 398 с.
3. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (Справочник) М.: - Металлургия – 1976. – 560 с.
4. Кардаполова М.А. Улучшение качества газотермических покрытий дополнительным легированием и лазерной обработкой: Дис. ... канд. техн. наук – Мн., 1988. 231 с.
5. Лазерная обработка: Учебное пособие для слушателей заочных курсов повышения квалификации ИТР по технологии электрофизических и электрохимических методов обработки деталей машин / В.С. Коваленко – М.: Машиностроение. – 1991 – 44 с.
6. Коваленко В.С., Головки Л.Ф., Черненко В.С. Упрочнение и легирование деталей машин лучом лазера. – К.: Тэхника, 1990.

192 с. 7. Чудина О.В. Поверхностное легирование железоуглеродистых сплавов с использованием лазерного нагрева / *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1994, № 12., С. 2 – 7. 8. Мендыгалиева З.Ж., Кипшакбаев А.И., Хасенов М.У. О лазерном легировании стали У10 при использовании порошка Cr – Ni – V₄C – Si / *Физика и химия обработки материалов*. - № 2 – 1992. С. 149 – 152. 9. Алексеев А.Г., Бовкун Г.А. и др. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений Справочник. Под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия. – 1964 – 456 с. 10. Филянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких элементов. Справочник. под ред. Филянда М.А. – М.: Металлургия. – 1964 – 456 с. 11. Дриц М.Е., Будберг П.Б., Бурханов Г.С. Свойства элементов: Справочник Под редакцией Дрица М.Е. Металлургия. – 1985 – 672 с. 12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник под общей ред. акад. Н.П. Лякишева. - Т. 1. – М.: Машиностроение. – 1996. – 992 с. 13. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник под общей ред. акад. Н.П. Лякишева. - Т. 2. – М.: Машиностроение. – 1997. – 1024 с. 14. Трение, изнашивание и смазка. Справочник В 2 кн. Кн. 2. Под ред. И.В. Крагельского и В.В. Алишина. – М. Машиностроение. 1979. – 358 с. 15. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды М.: - Атомиздат – 1975. – 376 с. 16. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. Справочник. – М.: Металлургия. 1973. – 400 с. 17. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов (карбиды). Справочная книга. Л.: Энергия, - 1976. 18. Кислый П.С., Кузенков М.А., Бондарук Н. И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. Киев: Наукова думка. 1988 С. 194 – 199, 217 с. 19. Тугоплавкие металлы в машиностроении. Справочник. Под ред. А.Т. Туманова и К.И. Портного М.: Машиностроение. 1967. С. 68 – 80, 90 – 103. 20. Максимович Г.Г., Шатинский В.Ф., Лютый Е.М. и др. Высокотемпературная работоспособность металлов и сплавов в агрессивных средах. – К. – Киев – Наук думка. – 1982. - С. 104. 21. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций – М.: – Химия, 1978. – 620 с. 22. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов – К.: Наукова думка. – 1981. – 265 с. 23. Войтович Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики. Справочник. – Киев: Наукова думка. – 1971 г - 220 с. С. 15 – 17. 24. Термодинамические свойства индивидуальных веществ – Справочное издание. В 4-х томах. Изд. 3-е М.: Наука, 1978. – 480 с. 25. Мирошникова Л. Д., Алямовский С.И., Переляев В.А. и др. Фазообразование в системе Та – Та₂О₅ в термобарических условиях "Журнал Неорганическая химии", 1989., т. 34, Вып. № 1, с. 184-187. 26. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С., Поварова К.Б. и др. Тугоплавкие металлы и сплавы. М.: Металлургия. – 1986 - 352 с С.116.

УДК 621.373.826

Кобяков О.С., Кардаполова М.А., Королева А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ И ПРОЧНОСТНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ЗОН ЛАЗЕРНОГО ТЕРМОУПРОЧНЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА ВЧ50

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Использование локальных высокотемпературных источников нагрева, таких как: лазерный, электронно-лучевой, микроплазменный – позволяет формировать зону расплава весьма малых размеров при строго фиксированном подводе тепловой энергии и скорости перемещения зоны нагрева. Как показывает анализ, процессы происходящие при зонном оплавлении, во многом идентичны тем, что наблюдаются при зонной перекристаллизации металлов с целью удаления примесей или выращивания монокристаллов из расплава [1].

Высокопрочный чугун ВЧ50 можно представить в виде сплава, содержащего основной легирующий элемент в виде сферического графита, а также ряда легирующих примесей, вводимых в состав металла. Тогда оплавленный металл можно рассматривать в виде бинарного сплава, примеси в котором, в процессе зонного лазерного оплавления, могут повышать или понижать температуру расплава.

Согласно существующей теории процесса зонной перекристаллизации примеси могут повышать или понижать температуру расплава, отталкиваться движущимся фронтом кристаллизации в расплав или накапливаться вблизи фронта. Такое состояние примесей в расплаве принято характеризовать через эффективный коэффициент k_e распределения примесей [2].