

УДК 621.7856 539.219.3

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ АЗОТУВАННЯ ($\alpha+\beta$)-ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

Я. С. МАТИЧАК, І. М. ПОГРЕЛЮК, В. М. ФЕДІРКО

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка, Львів

Аналітично та експериментально виявлено кінетичні особливості азотування ($\alpha+\beta$)-титанових сплавів, зумовлені їх фазово-структурним станом і поверхневими явищами. Оцінено вплив температурно-часових параметрів обробки на глибину азотованого шару. Встановлено, що зі збільшенням вмісту β -фази в сплавах насиченість поверхневої зони азотом зменшується. Це зумовлено меншою його розчинністю в β -фазі, ніж у α -фазі, інтенсивнішою дифузією в глибину зразка та формуванням глибшої зміцненої зони.

Ключові слова: *дифузія, кінетика, поверхневі явища, азотування, ($\alpha+\beta$)-титанові сплави.*

Титанові ($\alpha+\beta$)-сплави – найперспективніші конструкційні матеріали для виробів сучасної авіаційної та космічної техніки. Комплекс регламентованих характеристик таких виробів суттєво залежить від властивостей їх поверхневих шарів. Ефективним методом їх зміцнення є термодифузійне насичення азотом за низького його парціального тиску [1]. Сьогодні до кінця не вирішені проблеми оптимізації фазово-хімічного складу сплавів і тиску газового середовища, необґрунтовано вибір температурно-часових параметрів такої хіміко-термічної обробки. Це зумовлено складністю та взаємозалежністю фізико-хімічних явищ (поверхневих і об'ємних) у титановому сплаві під час високотемпературної взаємодії з розрідженим азотом. Тому актуальні дослідження (експериментальні та теоретичні), спрямовані на встановлення кінетичних закономірностей і особливостей розподілу азоту в поверхневому шарі, який визначає зміну його фізико-механічних характеристик. Нижче аналітично та експериментально виявлено кінетичні особливості дифузійного насичення азотом ($\alpha+\beta$)-титанових сплавів, зумовлені їх фазово-структурним станом і поверхневими явищами, оцінено вплив температурно-часових параметрів на глибину азотованого шару та його мікротвердість.

Феноменологія азотування ($\alpha+\beta$)-титанового сплаву. Розглянемо взаємодію цього сплаву (з малим вмістом β -фази) з розрідженим азотом у температурному інтервалі, що не перевищує температуру поліморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення. Особливості взаємодії компонентів тут проявляються як на поверхні, так і в об'ємі сплаву.

Роль поверхневих явищ. Відомо [1], що за певних розріджень азоту на поверхні титанових сплавів впродовж досить тривалих часових витримок може не фіксуватися суцільна нітридна плівка, а лише її острівці. Тоді поверхнева концентрація азоту залежить від часу, а кінетика азотування чутлива до його подачі до поверхні сплаву. Важливу роль відіграє також дефектність металу та її вплив на дифузійну й реакційну здатність газового компонента. Через дефекти кристалічної ґратки, структурно-фазові неоднорідності зростає імовірність нерівноваж-

них сегрегацій азоту внаслідок хімічної взаємодії, що вносить корективи в газонасичення сплаву. Тому, подібно до моделювання дифузійного насичення α -титану [2], аналітично описати кінетику азотування $(\alpha+\beta)$ -титанових сплавів стандартним рівнянням Фіка, задаючи сталі значення поверхневої концентрації (перша крайова задача), було б некоректно. Це засвідчує актуальність і важливість адекватного вибору крайових умов для формулювання відповідної дифузійної задачі. Для цього необхідно мати чіткі уявлення про взаємозв'язок поверхневих і об'ємних фізико-хімічних процесів.

Схематично взаємодію $(\alpha+\beta)$ -титанового сплаву з розрідженим азотом можна описати подібними процесами (з відповідними параметрами, рис. 1), як і взаємодію α -титану [2]:

- а) подача молекул азоту до поверхні титанового сплаву з подальшою їх фізичною адсорбцією, дисоціацією та хемосорбцією (коефіцієнт масопередачі h , см/с);
- б) накопичення азоту на дефектах у контактному поверхневому шарі (з масоємністю ω , см) внаслідок хімічної взаємодії з металом (швидкість реакції k , см/с);
- в) дифузія азоту в α - і β -фазах титанового сплаву (коефіцієнти дифузії D_1 і D_2 , см²/с).

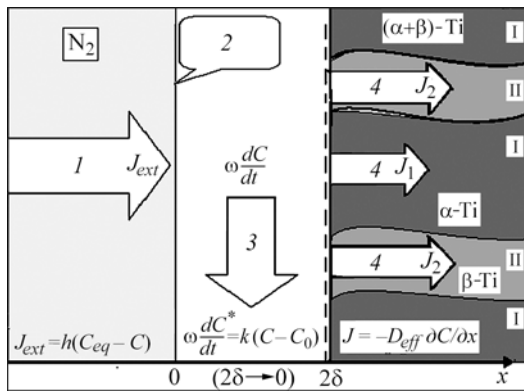


Рис. 1. Схема масових потоків у системі $(\alpha+\beta)$ -Ti-N₂:
 1 – зовнішній потік;
 2 – поверхня сплаву;
 3 – реакційний потік;
 4 – дифузійні потоки.

Fig. 1. Scheme of mass fluxes in $(\alpha+\beta)$ -Ti-N₂ system:
 1 – external flow;
 2 – alloy surface;
 3 – reaction flow;
 4 – diffusion flows.

Вищезгадані нерівноважні процеси відобразимо в рівнянні балансу маси на поверхні сплаву через адекватне задання крайової умови в поставі дифузійної задачі.

Роль фазово-структурного чинника. Цей чинник суттєво впливає на дифузійне розчинення азоту в об'ємі сплаву (пункт в). Особливістю $(\alpha+\beta)$ -титанового сплаву є його двофазність, тобто присутність областей із різною потенційною здатністю до розчинення азоту та неоднаковою дифузивністю азоту. Зокрема, розчинність азоту в α -фазі (рис. 1, область I) на два порядки більша, ніж у β -фазі (область II). Однак коефіцієнт дифузії азоту в β -титані на два-три порядки більший, ніж в α -титані [1]. Тому навіть за незначного об'ємного вмісту β -фази ($K_V = V_\beta/V \ll 1$) ці області є своєрідними шляхами для пришвидшеної дифузії азоту та змінюють кінетику формування зміцненої дифузійної зони.

Для адекватного формулювання відповідної дифузійної задачі використали феноменологічний підхід, який ґрунтується на моделі неперервного спектра в середовищі з двома дифузійними шляхами, між якими відбувається квазіхімічна реакція обміну азотом $[N]_\beta \Leftrightarrow [N]_\alpha$ з відповідними коефіцієнтами (k_1 і k_2), що характеризують швидкість такого обміну [3]. Маємо:

$$D_1 \Delta C_1 = \partial C_1 / \partial \tau + k_1 C_1 - k_2 C_2, \quad D_2 \Delta C_2 = \partial C_2 / \partial \tau - k_1 C_1 + k_2 C_2. \quad (1)$$

Тут C_i, D_i ($i = 1, 2$) – концентрації та коефіцієнти дифузії азоту в α - і β -областях.

Зауважимо, що за моделлю неперервного спектра концентрації азоту C_1 і C_2 задають формулами $C_1 = dm_\alpha / dV$, $C_2 = dm_\beta / dV$. Тут dm_α – маса розчиненого азоту в малому об'ємі (dV_α) α -фази; dm_β – аналогічна його маса в об'ємі (dV_β) β -фази. Вважаємо, що об'ємна частка β -фази не змінюється з часом ($K_V = dV_\beta / dV = \text{const}$). Між C_1 і C_2 та реальними концентраціями $C_\alpha = dm_\alpha / dV_\alpha$ і $C_\beta = dm_\beta / dV_\beta$ азоту в сплаві маємо такі залежності: $C_1 = C_\alpha(1 - K_V)$, $C_2 = C_\beta K_V$. Із рівняння (1) слідує, що в умовах “квазірівноваги” $C_2^{eq} / C_1^{eq} = k_1 / k_2 = K$. Тут C_1^{eq} і C_2^{eq} – “квазірівноважні” концентрації азоту, а параметр K має зміст коефіцієнта рівноважного перерозподілу азоту між двома сімействами дифузійних шляхів:

$$K = K_V \cdot K_s / (1 - K_V)^{-1}, \quad \text{де } K_s = C_\beta^{eq} / C_\alpha^{eq} = C_\beta^{\max} / C_\alpha^{\max}. \quad (2)$$

Тут C_α^{\max} і C_β^{\max} – розчинності азоту в α - і β -титані. Тоді систему рівнянь (1) можна подати так:

$$D_1 \Delta C_1 = \partial C_1 / \partial \tau + k_2 (K C_1 - C_2), \quad D_2 \Delta C_2 = \partial C_2 / \partial \tau - k_2 (K C_1 - C_2). \quad (3)$$

Результатами експериментальних досліджень часто є інтегральні характеристики (концентрація, мікротвердість, яка суттєво залежить від концентрації домішки). Тому доцільно ввести в розгляд концентрацію $C = C_1 + C_2$ азоту в сплаві. Врахувавши рівняння (2), одержимо таку залежність: $C = C_\alpha(1 - K_V) + C_\beta K_V$. Тепер систему лінійних диференціальних рівнянь (1) або (3) можна звести до одного

$$\nabla [D(x, \tau) \nabla C] = \partial C / \partial \tau, \quad (4)$$

в якому фігурує коефіцієнт дифузії $D(x, \tau)$, що залежить від концентрацій $C_1(x, \tau)$ і $C_2(x, \tau)$, а відтак, є функція часу τ та просторової координати x :

$$D(x, \tau) = D_1 + (D_2 - D_1) C_2(x, \tau) / C(x, \tau), \quad D_1 < D(x, \tau) < D_2. \quad (5)$$

Отже, аналітично виявити особливості кінетики азотування титанових сплавів із малим вмістом β -фази можна, розв'язавши системи рівнянь (1) або (3). Водночас, увівши в розгляд концентрацію $C(x, \tau)$ азоту в сплаві, це можна зробити, розв'язуючи диференціальне рівняння (4) з відповідними крайовими умовами.

Математичний опис. За об'єкт аналітичного дослідження дифузійного насичення азотом ($\alpha + \beta$)-титанового сплаву вибрано півпростір $x \leq 0 < \infty$ з початковою ($\tau = 0$) концентрацією азоту $C(x, 0) = C_0$. Розглянемо цей процес у наближенні локальної термодинамічної рівноваги за азотом між α - і β -фазами сплаву: $\mu_\alpha(x, \tau) = \mu_\beta(x, \tau)$, де $\mu_i(x, \tau) = \mu_i^0 + RT \ln C_i(x, \tau)$ – хімічний потенціал азоту відповідно в α - ($i = 1$) і β - ($i = 2$) фазах. Припускаємо, що $C_2(x, \tau) / C_1(x, \tau) = C_2^{eq} / C_1^{eq} = K$. Тут K – уведений раніше коефіцієнт рівноважного розподілу, який розраховуємо за формулою (2). Тоді, врахувавши рівняння (4), (5), матимемо дифузійну задачу

$$D_{eff} \partial^2 C / \partial x^2 = \partial C / \partial \tau, \quad x < 0 < \infty, \quad \tau > 0, \quad \text{де } D_{eff} = (D_1 + D_2 K) / (1 + K), \quad (6)$$

$$\omega(\partial C / \partial \tau) + \omega(\partial C^* / \partial \tau) = J - J_{dif} \quad \text{для } x = +0. \quad (7)$$

Нестационарна крайова умова (7) відображає баланс маси на поверхні $x = 0$

(рис. 1). Різниця між зовнішнім до поверхні титану потоком $J_{ext} = h(C_{eq} - C)$ азоту (тут C_{eq} – квазірівноважна поверхнева концентрація азоту, яку контролює його парціальний тиск у середовищі) до поверхні ($x = -0$) і внутрішнім дифузійним $J = -D_{eff}(\partial C / \partial x)$ у метал ($x = +0$) визначає кінетику накопичення (сегрегації) азоту в околі міжфазної межі внаслідок хімічної реакції. Азот накопичується в контактному шарі на дефектах, які змодельовані “пастками” для дифузанта. Тоді концентрацію азоту в зв’язаному стані (у сполуках) і сумарну в околі поверхні визначатимемо зі співвідношень

$$C^*(0, \tau) = \left(\frac{k}{\omega} \right) \int_0^{\tau} [C(0, t) - C_0] dt, \quad C_{\Sigma}(0, \tau) = C(0, \tau) + C^*(0, \tau). \quad (8)$$

Отже, з усіх адсорбованих атомів домішки тільки частка розчиняється в металі й дифундує в об’єм. Решта сегрегують у вигляді сполук біля поверхні.

Дифузійна задача (6), (7) розв’язана операційним методом із використанням перетворення Лапласа [4]. Тепер для розрахунку відносної концентрації азоту $\bar{C}(x, \tau) = [C(x, \tau) - C_{\alpha}^{\max}] / C_{\alpha}^{\max}$ в титановому сплаві маємо:

$$\bar{C}(x, \tau) = h(h+k)^{-1} \operatorname{erfc} \left[x / (2\sqrt{D_{eff}\tau}) \right] - h \left[q_2^{-1} F_2(x, \tau) - q_1^{-1} F_1(x, \tau) \right] / (D_{eff}\Delta), \quad (9)$$

$$F_1(x, \tau) = \exp(q_1 x + q_1^2 D_{eff}\tau) \operatorname{erfc} \left[q_1 \sqrt{D_{eff}\tau} + x / (2\sqrt{D_{eff}\tau}) \right],$$

де $F_2(x, \tau) = \exp(q_2 x + q_2^2 D_{eff}\tau) \operatorname{erfc} \left[q_2 \sqrt{D_{eff}\tau} + x / (2\sqrt{D_{eff}\tau}) \right],$

$$q_1 = (1 + \Delta) / (2\omega), \quad q_2 = (1 - \Delta) / (2\omega), \quad \Delta = \sqrt{1 - 4\omega(h+k) / D_{eff}}.$$

Зокрема, поверхнева концентрація вільної домішки

$$\bar{C}(0, \tau) = h / (h+k) - [f_2(\tau) / q_2 - f_1(\tau) / q_1] \cdot h / (D_{eff}\Delta), \quad (10)$$

де $f_1(\tau) = \exp(q_1^2 D_{eff}\tau) \operatorname{erfc}(q_1 \sqrt{D_{eff}\tau}), \quad f_2(\tau) = \exp(q_2^2 D_{eff}\tau) \operatorname{erfc}(q_2 \sqrt{D_{eff}\tau}).$

Поверхневу концентрацію $C^*(0, \tau)$ домішки у зв’язаному стані та сумарну $C_{\Sigma}(0, \tau)$ визначають за формулами (8). Рівняння (8)–(10) описують кінетику дифузійного насичення азотом (із розрідженого середовища) титанового сплаву з малим вмістом β -фази.

Апробація модельних уявлень. Для цього використаємо результати експериментальних досліджень титанових сплавів із різним об’ємним вмістом β -фази. Азотували сплави ВТ1-0, ОТ4 (3% β -фази) та ВТ6с (7%) у розрідженій динамічній атмосфері азоту (1 Па, $7 \cdot 10^{-3}$ Па/с). Зауважимо, що тут об’ємний вміст β -фази вказаний для кімнатної температури, який із її підвищенням збільшується [5].

Внаслідок втілення азоту в титанову матрицю формується градієнтно зміцнений поверхневий шар, який характеризували глибиною (зона, твердість якої на $\delta H = 0,2$ ГПа більша, ніж серцевини) та ступенем зміцнення (інтегральна характеристика – поверхнева мікротвердість, розподіл мікротвердості за глибиною зміцненого шару).

Встановлено, що зміцнений шар потовщується як з підвищенням температури азотування (рис. 2a), так і з тривалістю ізотермічної витримки в азоті (рис. 2b). Для сплавів із вищим вмістом β -фази глибина зміцненого шару за аналогічних температурно-часових параметрів азотування більша.

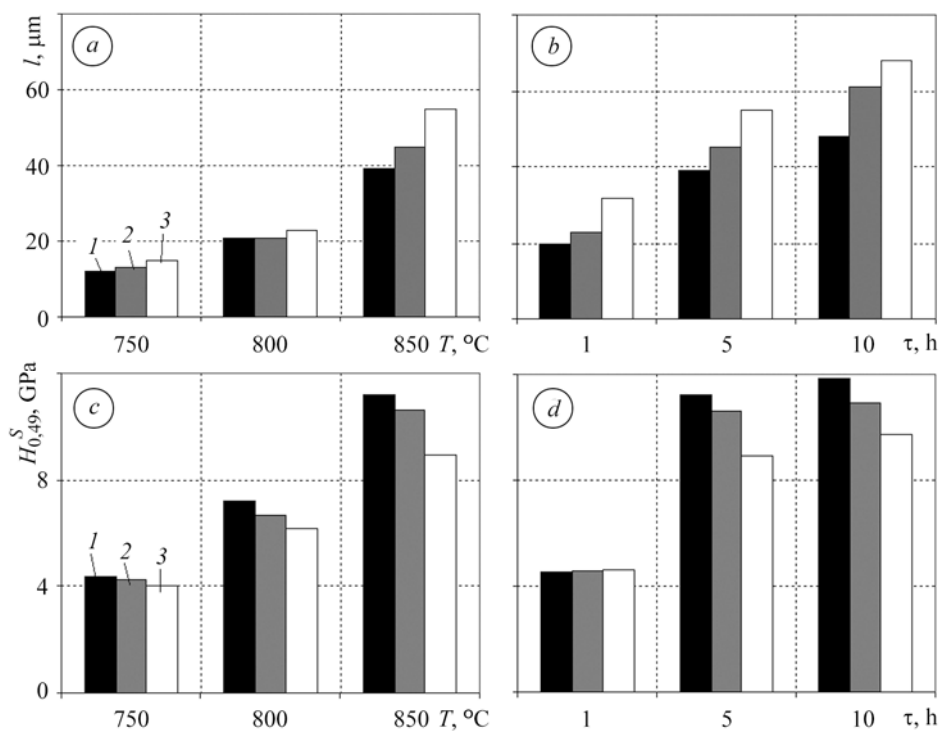


Рис. 2. Залежність глибини зміцненого шару (a, b) та мікротвердості (c, d) титанових сплавів ВТ1-0 (1), ОТ4 (2) та ВТ6с (3) від температури (a, c) ($\tau = 5$ h) та тривалості (b, d) ($T = 850^\circ\text{C}$) азотування.

Fig. 2. Dependence of the strengthened layer depth (a, b) and microhardness (c, d) of VT1-0 (1), OT4 (2) and VT6c (3) titanium alloys on temperature (a, c) ($\tau = 5$ h) and duration (b, d) ($T = 850^\circ\text{C}$) of nitriding.

Зі зростанням температури насичення (від 750 до 850°C) та збільшенням часу ізотермічної витримки (від 1 до 10 h) поверхнева мікротвердість азотованих сплавів підвищується (рис. 2c, d). Особливо відчутно за витримки від 1 до 5 h при 850°C : з $4,6$ до $9 \dots 12,2$ GPa. Для сплавів з більшим вмістом β -фази значення поверхневої мікротвердості нижчі. Різниця між сплавами посилюється з ростом температури та тривалістю експозиції. За параметрів насичення 750°C , 5 h та 850°C , 1 h різниці у поверхневій мікротвердості сплавів не виявлено.

Криві розподілу мікротвердості по перерізу зміцнених шарів, які у першому наближенні тотожні концентраційному розподілу азоту в цих шарах, з ростом температури і тривалості насичення переміщуються в область вищих значень твердості (рис. 3). Зокрема, ступінь приповерхневого зміцнення (площа під кривими) сплаву ОТ4 з підвищенням температури азотування збільшується рівномірно. З тривалістю ізотермічної витримки з 1 до 5 h – істотно, тоді як після 10 h зміщення кривих розподілу мікротвердості в область вищих значень суттєво менше.

Порівняємо подані експериментальні результати з аналітичними розрахунками. Роль температури, часового параметра та об'ємного вмісту β -фази ілюструють аналітичні криві відносних концентрацій азоту $\bar{C}(x, \tau)$ (рис. 4), які побудовані за співвідношеннями (9). Для температур $T_1 = 750^\circ\text{C}$, $T_2 = 800^\circ\text{C}$, $T_3 = 850^\circ\text{C}$ коефіцієнти масопередачі становили відповідно $h_1 = 1 \cdot 10^{-8}$ sm/s, $h_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ sm/s, $h_3 = 2,5 \cdot 10^{-7}$ sm/s; ефективні коефіцієнти дифузії азоту розраховували за співвідношенням (6), використовуючи залежність $D_i = D_{0i} \cdot \exp(-E_i/RT)$ ($D_{0\alpha} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ sm²/s,

$E_{\alpha} = 45250 \text{ cal/mol}$, $D_{\beta} = 100 \cdot D_{\alpha}$), а також урахуваючи об'ємну частку β -фази ($K_{V1} = 0$ – для ВТ1-0, $K_{V2} = 0,1$ – для ОТ4, $K_{V3} = 0,2$ – для ВТ6с) і значення розчинностей азоту в α - і β -фазах [2, 4]. Як бачимо, поверхнева концентрація азоту та глибина азотованого шару в сплаві ОТ4 зростають як із підвищенням температури (рис. 4а), так і з тривалістю насичення (рис. 4б).

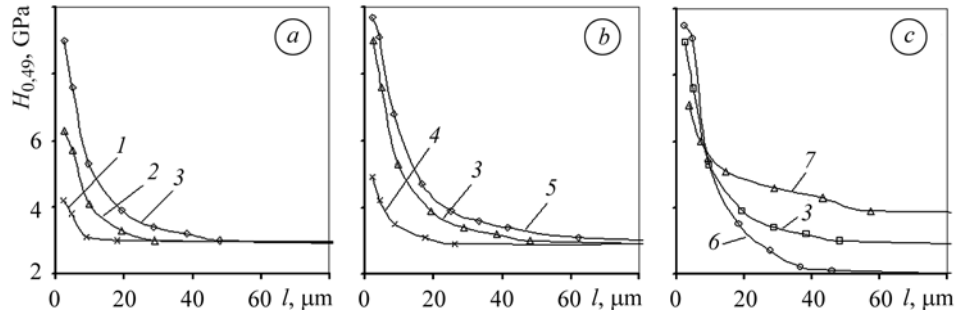


Рис. 3. Криві розподілу мікротвердості по перерізу зміцнених шарів титанових сплавів ОТ4 (а: 1 – 750°C, 2 – 800°C, 3 – 850°C, $\tau = 5 \text{ h}$; б: ОТ4, 4 – 1 h, 3 – 5 h, 5 – 10 h, $T = 850^\circ\text{C}$); с – 6 – ВТ1-0, 3 – ОТ4, 7 – ВТ6с, $T = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 5 \text{ h}$.

Fig. 3. Curves of microhardness distribution across the strengthened layers of OT4 titanium alloys (a: 1 – 750°C, 2 – 800°C, 3 – 850°C, $\tau = 5 \text{ h}$; б: ОТ4, 4 – 1 h, 3 – 5 h, 5 – 10 h, $T = 850^\circ\text{C}$; с – 6 – ВТ1-0, 3 – ОТ4, 7 – ВТ6с, $T = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 5 \text{ h}$.

За однакових умов насичення (температури, часу, азотного потенціалу) поверхнева концентрація азоту для сплавів ОТ4 і ВТ6с менша, ніж для α -титану (рис. 4с). Водночас, зі збільшенням об'ємного вмісту β -фази зростає глибина дифузійної зони.

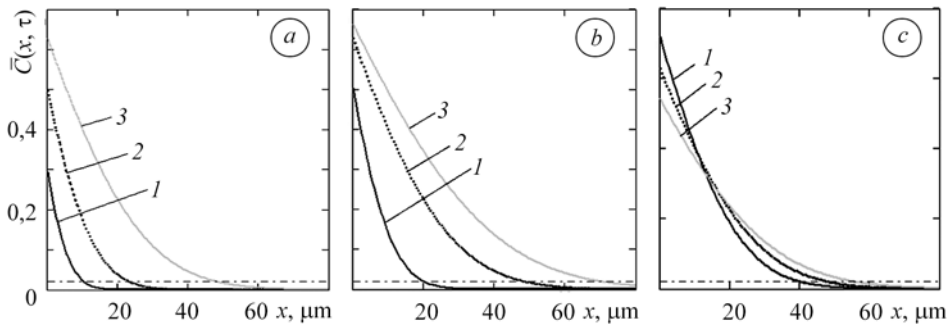


Рис. 4. Розподіл азоту в приповерхневому шарі титану для: а – різних температур (1 – $T = 750^\circ\text{C}$; 2 – 800°C; 3 – 850°C; $\tau = 5 \text{ h}$); б – різних часових витримок (1 – $\tau = 1 \text{ h}$; 2 – 5 h; 3 – 10 h; $T = 850^\circ\text{C}$); с – різних значень об'ємного вмісту β -фази (1 – $K_V = 0$; 2 – 0,1; 3 – 0,2; $\tau = 5 \text{ h}$, $T = 850^\circ\text{C}$).

Fig. 4. Distribution of nitrogen on the near-surface layer of titanium for: а – different temperatures (1 – $T = 750^\circ\text{C}$; 2 – 800°C; 3 – 850°C; $\tau = 5 \text{ h}$); б – different duration of exposures (1 – $\tau = 1 \text{ h}$; 2 – 5 h; 3 – 10 h; $T = 850^\circ\text{C}$); с – different values of volumetric quantity of β -phase (1 – $K_V = 0$; 2 – 0.1; 3 – 0.2; $\tau = 5 \text{ h}$, $T = 850^\circ\text{C}$).

Отримані аналітичні результати (рис. 4) добре корелюють із експериментальними (рис. 3), оскільки зміни в профілях мікротвердості зумовлені відповідними розподілами азоту в приповерхневому шарі. Вони дають можливість обґрунтувати умови насичення титанових виробів азотом для надання регламентованих фізико-механічних властивостей їх поверхневим шарам.

ВИСНОВКИ

Запропонований феноменологічний підхід опису кінетики дифузійного насичення азотом титанових сплавів із малим вмістом β -фази, який базується на використанні рівнянь дифузії для середовища з двома дифузійними шляхами. Аналітично та експериментально виявлено кінетичні особливості азотування ($\alpha+\beta$)-титанових сплавів, зумовлені їх фазово-структурним станом і поверхневими явищами. Оцінено роль температурно-часових параметрів у кінетиці азотування титанових сплавів із малим вмістом β -фази. Показано, що зі збільшенням вмісту β -фази поверхнева концентрація азоту зменшується, але збільшується товщина дифузійної зони.

РЕЗЮМЕ. Аналитически и экспериментально выявлены кинетические особенности азотирования ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов, обусловленные их фазово-структурным состоянием и поверхностными явлениями. Оценено влияние температурно-временных параметров обработки на глубину азотированного слоя. Установлено, что с увеличением количества β -фазы в сплавах насыщенность поверхностной зоны азотом уменьшается. Это обусловлено меньшей его растворимостью в β -фазе, нежели в α -фазе, более интенсивной его диффузией в глубь образца и формированием более глубокой упрочненной зоны.

SUMMARY. The kinetic peculiarities of nitriding of ($\alpha+\beta$)-titanium alloys caused by their phase-structural state and surface phenomena have been analytically and experimentally investigated. The estimation of the influence of temperature and time parameters of treatment on the depth of the nitrided layer has been evaluated. It is established that with the increase of β -phase quantity in alloys the saturation of surface area with nitrogen decreases. It is caused by its less solubility in β -phase compared to α -phase, and also its more intensive diffusion in the specimen depth and formation of a deeper strengthened area.

1. Федірко В. М., Погрелюк І. М. Азотування титану та його сплавів. – К.: Наук. думка, 1995. – 221 с.
2. Матичак Я. С., Погрелюк І. М., Федірко В. М. Термодифузійне насичення титану азотом із розрідженої атмосфери // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – № 1. – С. 66–75.
3. Aifantis E. C. A new interpretation of diffusion in regions with high-diffusivity paths. A continuum approach // Acta Met. – 1979. – № 27. – P. 683–691.
4. Опис дифузійного насичення титану неметалевими домішками з урахуванням їх сегрегації на поверхні / В. М. Федірко, Я. С. Матичак, І. М. Погрелюк, А. О. Припула // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – 41, № 1. – С. 39–45.
(Fedirko V. M., Matychak Ya. S., Pohrelyuk I. M., and Prytula A. O., Description of the Diffusion Saturation of Titanium with Nonmetallic Admixtures with Regard for Their Segregation on the Surface // Materials Science. – 2005. – 41, № 1. – P. 39–46.)
5. Katzarov I., Malinov S., and Sha W. Finite element modeling of the morphology of β to α phase transformation in Ti–6Al–4V alloy // Metall. and Mater. Trans. A. – 2002. – № 33A. – P. 1027–1039.

Одержано 30.04.2010