

УДК 621.7856 539.219.3

**КІНЕТИКА ДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ
BT1-0 АЗОТОМ І КИСНЕМ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 950°C***Я. С. МАТИЧАК, В. М. ФЕДІРКО, І. М. ПОГРЕЛЮК, О. В. ТКАЧУК**Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Аналітично відображено роль азоту та кисню як α -стабілізаторів у формуванні в титановому сплаві BT1-0 тришарової дифузійної зони (на базі α -, ($\alpha+\beta$)- і β -фаз). Розраховано константи росту цих шарів (для $T = 950^\circ\text{C}$), що дало можливість передбачити кінетику зміни їх товщин і розподіл елементів втілення (азоту чи кисню) в дифузійній зоні. Експериментально зафіксовано еволюцію (після витримок 1 і 5 h) мікроструктури приповерхневого шару титану після азотування.

Ключові слова: дифузія, кінетика, титан, азот, кисень.

Для надання виробам із титанових сплавів функціональних властивостей їх піддають хіміко-термічній обробці, зокрема термодифузійному насиченню елементами втілення (азотом, киснем) [1]. Азот і кисень активно взаємодіють з титаном, у результаті чого на поверхні формуються та ростуть нітридний чи оксидний шари. Водночас, на відміну від багатьох легувальних елементів, зокрема ванадію і молібдену, які є β -стабілізаторами, азот і кисень – α -стабілізатори, які можуть стимулювати структурні перетворення в титані. Раніше аналітично вивчено азотування титану за температури 1000°C , що перевищує температуру поліморфного перетворення [2].

Мета дослідження – аналітично й експериментально виявити кінетичні закономірності та особливості дифузійного насичення титанового сплаву BT1-0 за температури 950°C елементом втілення (азотом або киснем), зумовлені фазово-структурними перетвореннями в дифузійній зоні.

Математичний опис. Відомо, що титан зазнає поліморфного перетворення (кристалічна гратка змінюється з ГЦУ на ОЦК) при $T_{\alpha\leftrightarrow\beta} = 882^\circ\text{C}$ [3]. При 950°C мікроструктура титану має β -модифікацію. Дослідимо взаємодію титану за цієї температури з елементом втілення А (А – N (азот) чи O (кисень)). За таких умов згідно з діаграмами стану (рис. 1) у системі стабільними є не лише нітриди чи оксиди титану (TiA_x) як продукти відповідних хімічних реакцій, але й тверді розчини азоту чи кисню в α - і β -фазах титану внаслідок їх дифузійного розчинення та структурних перетворень. Зокрема, в діапазоні концентрацій $0 < C_A < C_{23}$ стабільним є твердий розчин елемента втілення в β -фазі, тоді як в діапазоні $C_{12} < C_A < C_{15}$ – в α -фазі. В інтервалі $C_{23} < C_A < C_{12}$ можуть співіснувати тверді розчини елемента втілення в α - і β -фазах. Використовуючи результати термодинамічного аналізу, пропонуємо таку схему газонасиченого шару титану (рис. 2).

Результатом взаємодії титану з азотом чи киснем є не тільки утворення та ріст нітридного чи оксидного шарів ($0 < x < Y_0(\tau)$), але й формування дифузійної зони, яка складається з трьох шарів. Перший шар I ($Y_0(\tau) < x < Y_1(\tau)$), який межує з нітридним чи оксидним шарами, є α -твердий розчин, збагачений азотом або кис-

нем через велику їх розчинність в α -фазі титану. Він утворюється та росте під час насичення внаслідок дифузійного розчинення азоту або кисню та структурних перетворень у титані, оскільки ці елементи втілення є α -стабілізаторами. Шар III ($Y_2(\tau) < x < \infty$), який прилягає до основи під час насичення, є β -фазою титану, збагаченою азотом або киснем. Між першим і третім шарами формується та росте перехідний шар II ($Y_1(\tau) < x < Y_2(\tau)$) – дисперсна суміш твердих розчинів азоту чи кисню в α - і β -фазах титану. Вважаємо, що поверхнева концентрація (C_{0S}) азоту або кисню не змінюється з часом і відповідає стехіометричному нітриду (TiN) чи оксиду (TiO₂) титану. На міжфазних границях пітримуються постійні концентрації (C_{01} , C_{1S} , C_{12} , C_{23}) азоту або кисню, які відповідають рівноважним згідно з діаграмами стану (рис. 1).

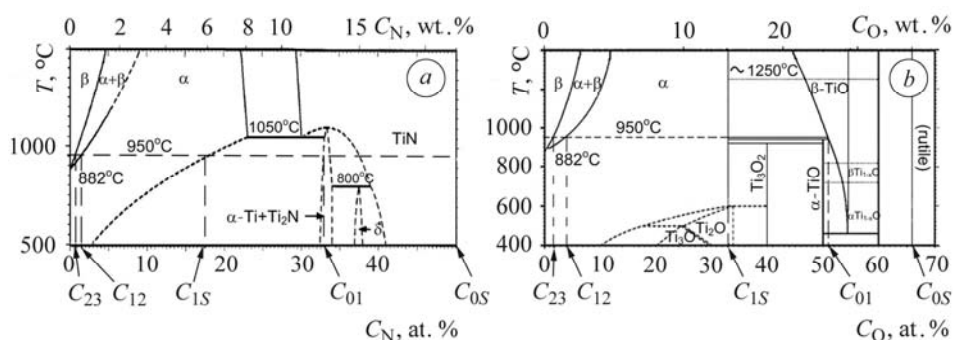


Рис. 1. Діаграма стану систем Ti–N (a) і Ti–O (b) [3].

Fig. 1. Ti–N (a) and Ti–O (b) phase diagrams [3].

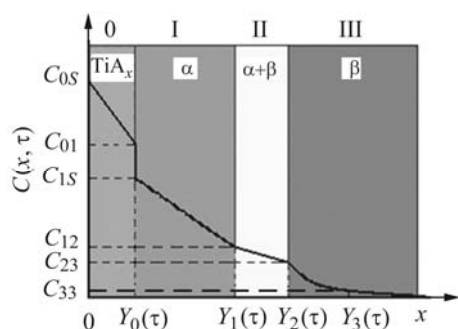


Рис. 2. Схема розподілу концентрації елемента втілення А (N чи O) під час насичення титану за температур $T > T_{\alpha\leftrightarrow\beta}$: 0–III – газонасичені шари.

Fig. 2. Scheme of the concentration distribution of interstitial element A (N or O) under titanium saturation at temperatures $T > T_{\alpha\leftrightarrow\beta}$: 0–III – gas-saturated layers.

Приймаємо лінійні закони розподілу елемента втілення (азоту чи кисню) в шарі 0, а також у перших двох шарах дифузійної зони, що відповідають квазістаціонарному стану. Вважаємо, що в третьому шарі азот чи кисень розподіляються за законом Гауса [4]:

$$C_0(x, \tau) = C_{0S} - (C_{0S} - C_{01}) \frac{x}{Y_0(\tau)}, \quad C_1(x, \tau) = C_{1S} - (C_{1S} - C_{12}) \frac{x - Y_0(\tau)}{Y_1(\tau) - Y_0(\tau)},$$

$$C_2(x, \tau) = C_{12} - (C_{12} - C_{23}) \frac{x - Y_1(\tau)}{Y_2(\tau) - Y_1(\tau)}, \quad C_3(x, \tau) = C_{23} \operatorname{erfc} \frac{x - Y_2(\tau)}{2\sqrt{D_3\tau}}. \quad (1)$$

Рух міжфазних границь задаватимемо параболічними залежностями

$$Y_0(\tau) = 2 \cdot \beta_0 \cdot \sqrt{D_0 \cdot \tau}, \quad Y_1(\tau) = 2 \cdot \beta_1 \cdot \sqrt{D_1 \cdot \tau}, \quad Y_2(\tau) = 2 \cdot \beta_2 \cdot \sqrt{D_2 \cdot \tau}. \quad (2)$$

Для розрахунку безрозмірних сталих β_j ($j = 0, 1, 2$) (для конкретної температури насичення) отримані [5] такі співвідношення:

$$\beta_0 = A_0(\sqrt{B^2 + 2/A_0} - B)/2, \beta_1 = \beta_0\gamma_0 + A_2A_3\gamma_1\gamma_2\sqrt{\pi}/2, \beta_2 = \beta_1\gamma_1 + A_3\gamma_2\sqrt{\pi}/2, \quad (3)$$

де

$$B = 1/[A_1A_2A_3\gamma_0\gamma_1\gamma_2\sqrt{\pi}], \gamma_0 = \sqrt{D_0/D_1}, \gamma_1 = \sqrt{D_1/D_2}, \gamma_2 = \sqrt{D_2/D_3},$$

$$A_0 = \frac{C_{0S} - C_{01}}{C_{01} - C_{1S}}, A_1 = \frac{C_{0S} - C_{01}}{C_{1S} - C_{12}}, A_2 = \frac{C_{1S} - C_{12}}{C_{12} - C_{23}}, A_3 = \frac{C_{12} - C_{23}}{C_{23}}.$$

Тут $C_i(x, \tau)$ і D_i – концентрації та коефіцієнти дифузії елемента втілення; індекси i відповідають відповідно нітридному TiN_x чи оксидному TiO_{2-x} шарам ($i = 0, 0 < x < Y_0(\tau)$); α -Ti ($i = 1, Y_0(\tau) < x < Y_1(\tau)$); $(\alpha+\beta)$ -Ti ($i = 2, Y_1(\tau) < x < Y_2(\tau)$); β -Ti ($i = 3, Y_2(\tau) < x < \infty$)).

Зауважимо, що параметри β_j залежать від концентрацій азоту чи кисню на міжфазних границях і коефіцієнтів їх дифузії в α - і β -фазах титану. А останні – від температури. Зокрема, для температури насичення 950°C наведені (табл. 1) значення коефіцієнтів дифузії азоту та кисню в поверхневих шарах титану, а також рівноважні їх концентрації на міжфазних границях, згідно з відповідними діаграмами стану (рис. 1).

Таблиця 1. Коефіцієнти дифузії азоту та кисню в поверхневих шарах титану і рівноважні їх концентрації на міжфазних границях для температури 950°C [3]

A	D_0	D_1	D_2	D_3	C_{0S}	C_{01}	C_{1S}	C_{12}	C_{23}	C_{33}
	cm ² /s				at. %					
N	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	50	33	17,5	1,5	0,75	0,25
O	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	66	51	33	4	2	0,25

Тепер, врахувавши співвідношення (2), рух міжфазних границь опишемо так:

$$Y_0(\tau) = K_0\sqrt{\tau}, \quad Y_1(\tau) = K_1\sqrt{\tau}, \quad Y_2(\tau) = K_2\sqrt{\tau}, \quad (4)$$

де $K_0 = 2\beta_0\sqrt{D_0}$, $K_1 = 2\beta_1\sqrt{D_1}$, $K_2 = 2\beta_2\sqrt{D_2}$ – константи параболічного закону росту відповідно нітридного чи оксидного шарів та стабілізованих азотом або киснем α - і $(\alpha+\beta)$ -шарів дифузійної зони. Для температури насичення 950°C значення цих констант, розраховані за співвідношеннями (3), наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Розраховані константи β_j і K_j ($j = 0, 1, 2$) для температури 950°C

A	β_0	β_1	β_2	K_0	K_1	K_2
	cm/s ^{1/2}					
N	0,183	1,691	0,782	$6,328 \cdot 10^{-7}$	$5,348 \cdot 10^{-5}$	$7,825 \cdot 10^{-5}$
O	0,082	1,481	0,789	$8,175 \cdot 10^{-7}$	$1,357 \cdot 10^{-4}$	$2,288 \cdot 10^{-4}$

Знайшовши константи параболічного росту шарів та скориставшись співвідношеннями (4), легко передбачити кінетику переміщення міжфазних границь: нітридного та оксидного шарів ($Y_0(\tau)$; рис. 3a), твердого розчину елемента втілення в α -фазі титану ($Y_1(\tau)$; рис. 3b), суміші твердих розчинів елемента втілення в α - і β -фазах титану ($Y_2(\tau)$; рис. 3c), твердого розчину елемента втілення в β -фазі титану ($Y_3(\tau)$; рис. 3d) під час азотування та окиснення титану при 950°C. Зауважимо, що дифузійний фронт ідентифікуємо умовною границею $Y_3(\tau)$ з конкрет-

ною концентрацією азоту чи кисню, наприклад, $C_{33} = 0,25$ at.%. Тоді кінетику її переміщення визначаємо з трансцендентного рівняння $C_3(Y_3(\tau), \tau) = C_{33}$.

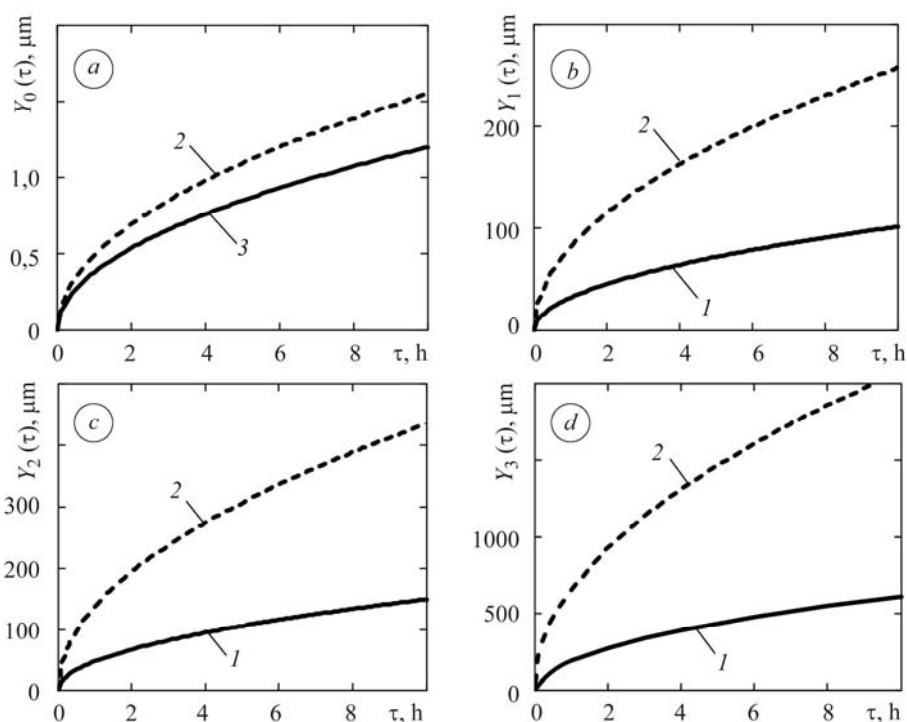


Рис. 3. Кінетика переміщення міжфазних границь $Y_0(\tau)$ (a); $Y_1(\tau)$ (b); $Y_2(\tau)$ (c) і $Y_3(\tau)$ (d) під час азотування (криві 1) і окиснення (криві 2) титану за температури 950°C.

Fig. 3. Kinetics of motion of interfaces $Y_0(\tau)$ (a); $Y_1(\tau)$ (b); $Y_2(\tau)$ (c) and $Y_3(\tau)$ (d) under nitriding (curves 1) and oxidation (curves 2) of titanium at temperature of 950°C.

Наведено (табл. 3) розраховані згідно зі співвідношеннями (4) переміщення міжфазних границь $Y_i(\tau)$ ($i = 0, 1, 2, 3$) після ізотермічних витримок 1 і 5 h під час азотування та окиснення титану при 950°C. Зрозуміло, що згідно з припущеннями (2) зі збільшенням часу витримки міжфазні границі (рис. 3) переміщуються за параболічними залежностями пропорційно відповідним константам параболічного росту K_j ($j = 0, 1, 2$).

Таблиця 3. Розраховані міжфазні границі $Y_i(\tau)$ ($i = 0, 1, 2, 3$) після ізотермічних витримок 1 і 5 h для температури насичення 950°C

A	1 h				5 h			
	Y_0	Y_1	Y_2	Y_3	Y_0	Y_1	Y_2	Y_3
	μm							
N	0,4	32	47	194	0,85	72	105	433
O	0,5	81	137	658	1,10	182	307	1470

За співвідношеннями (1) розраховано концентраційні профілі азоту і кисню в дифузійній зоні титану після азотування та окиснення впродовж 1 і 5 h (рис. 4). Оскільки коефіцієнт дифузії азоту чи кисню в β -фазі на два порядки більший, ніж в α -фазі та нітридному чи оксидному шарах, то і товщина β -шару набагато більша, ніж інших шарів дифузійної зони (рис. 3). Якщо товщина нітридного шару

становить менше 0,2%, а оксидного – 0,1% від загальної товщини газонасиченого шару, то товщини α -, ($\alpha+\beta$)- і β -шарів – відповідно 16; 8 і 76% після азотування і 12; 8 і 80% після окиснення від товщини дифузійної зони ($Y_3(\tau)$).

Водночас на розподіл азоту чи кисню в дифузійній зоні впливає різна їх розчинність в α - і β -фазах. Якщо б у дифузійній зоні не відбувалися фазово-структурні перетворення, то профілі азоту і кисню мали б тут малі градієнти через слабку розчинність у β -фазі. Насправді ж азот і кисень, будучи α -стабілізаторами, стимулюють фазово-структурні $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення в шарах дифузійної зони, прилеглих до нітридного чи оксидного шарів. А так як їх розчинність в α -фазі набагато більша, ніж в β -фазі, то можна передбачити, що в шарі I концентраційні профілі цих елементів матимуть великі градієнти (рис. 4) і, відповідно такі ж градієнти матимуть і розподіли мікротвердості, що підтверджують літературні дані про окиснення [6] і результати експериментальних досліджень.

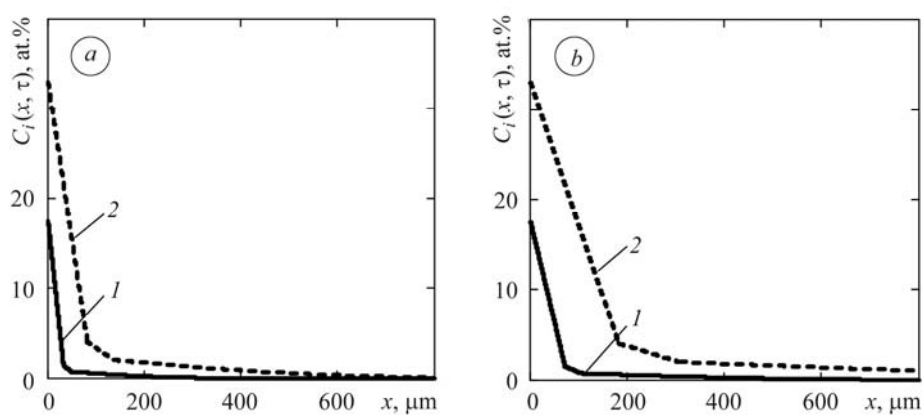


Рис. 4. Концентраційні профілі азоту (криві 1) та кисню (криві 2) у дифузійній зоні титану після його насичення при 950°C впродовж 1 (а) і 5 h (b).

Fig. 4. Concentration profiles of nitrogen (curves 1) and oxygen (curves 2) in diffusion zone of titanium after its saturation at 950°C for 1 (a) and 5 h (b).

Через більші на порядок коефіцієнти дифузії кисню як в α -, так і в β -фазах титану, ніж азоту (див. табл. 1), формувалися у 2,5–3,0 рази товстіші шари дифузійної зони під час окиснення порівняно з азотуванням (рис. 3b–d). Зафіксований також і більший градієнт концентрації кисню, ніж азоту, в шарі I (рис. 4), що зумовлено більшою його розчинністю проти азоту в α -фазі титану (див. табл. 1).

Методика випробувань. Для перевірки наведених вище модельних уявлень досліджували азотування титанового сплаву VT1-0 за температури 950°C. Використовували зразки розміром 10×15×4 mm, які полірували, промивали у спирті та висушували. До температури азотування їх нагрівали у вакуумі 10^{-3} Pa. Насичували при 950°C в молекулярному азоті атмосферного тиску. Ізотермічно витримували в азоті 1 і 5 h, після чого до кімнатної температури охолоджували в азоті. Мікроструктуру нітридних шарів вивчали з допомогою мікроскопа Eriquant. Розподіл мікротвердості по перерізу приповерхневих шарів технічно чистого титану після азотування оцінювали, вимірюючи мікротвердість за навантаження 0,49 N.

Результати та їх обговорення. На поверхні титанового сплаву VT1-0 після азотування формується нітридний шар золотистого кольору, під яким формується дифузійна зона (рис. 5). Виявити в цій зоні шар II (див. рис. 2), який згідно з діаграмою стану (див. рис. 1a) повинен утворюватися, важко. Однак чітко фіксуються дві різні за структурою частини дифузійної зони (зони А і В). Зона А – це

α -фаза, сформована під час дифузії азоту, який є α -стабілізатором. Її товщина, згідно з результатами металографічного аналізу, зі збільшенням тривалості азотування від 1 до 5 h зростає від 20 до 45 μm . Зона В – α -фаза на основі твердого розчину азоту, однак, сформована в результаті $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення під час охолодження.

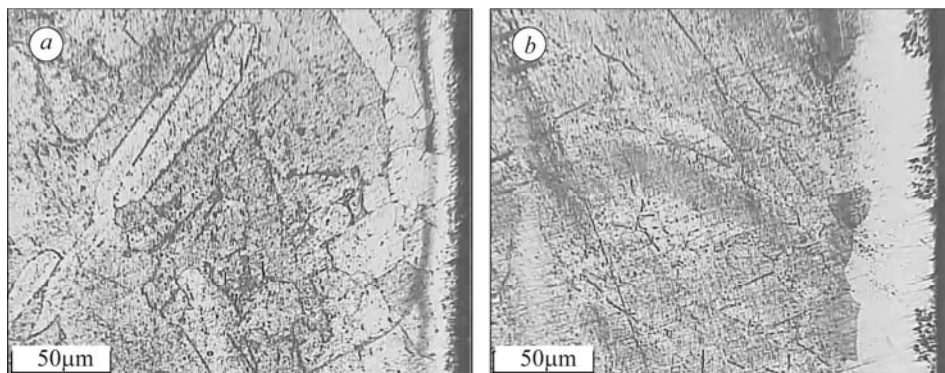


Рис. 5. Структура приповерхневих шарів титанового сплаву після азотування впродовж 1 (а) і 5 h (b) ($T = 950^\circ\text{C}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$).

Fig. 5. Structure of near-surface layers of BT1-0 titanium alloy after nitriding for 1 (a) and 5 h (b) ($T = 950^\circ\text{C}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$).

На рис. 6а подано результати дослідження розподілу мікротвердості по перерізу поверхневих шарів титанового сплаву BT1-0 після азотування. На кривих виділяємо зону А, що відповідає шару I, і зону В, яка відповідає, ймовірно, шарам II + III (див. рис. 2).

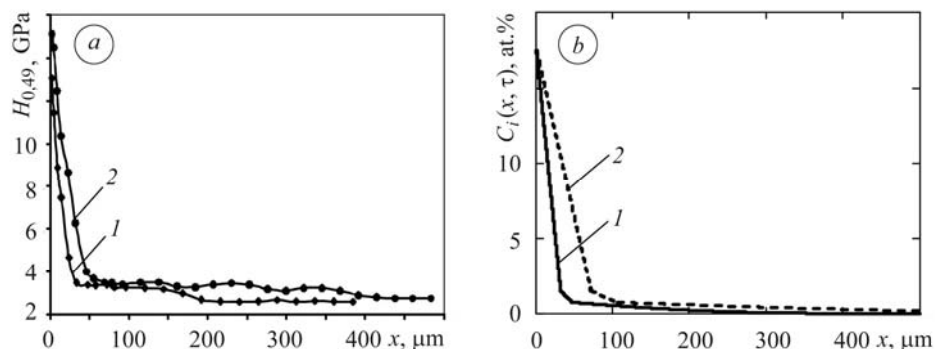


Рис. 6. Розподіли мікротвердості (експеримент) (а) та концентрації азоту (теорія) (b) у приповерхневих шарах титанового сплаву BT1-0 після азотування за $T = 950^\circ\text{C}$ і $p = 10^5 \text{ Pa}$ впродовж 1 (криві 1) і 5 h (криві 2).

Fig. 6. Distribution of microhardness (experiment) (a) and nitrogen concentration (theory) (b) in the near-surface layers of BT1-0 titanium alloy after nitriding at $T = 950^\circ\text{C}$ and $p = 10^5 \text{ Pa}$ for 1 (curves 1) and 5 h (curves 2).

Для зони А характерний великий градієнт мікротвердості, зумовлений $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворенням у результаті насичення азотом як α -стабілізатором і порівняно великою його розчинністю в α -фазі. З віддаленням від поверхні мікротвердість різко зменшується (рис. 6а), що спричинено зменшенням концентрації азоту (рис. 6b). Твердість зони В значно менша, ніж зони А, через велику різницю в розчинності азоту в α - і β -фазах. Товщини цих зон зростають зі збільшенням тривалості азотування (рис. 6а). Зокрема, товщина зони А для витримок 1 і 5 h ста-

новить 34 і 69 μm відповідно. Загальна глибина дифузійної зони (зона А + зона В) для цих витримок – 185 і 425 μm відповідно (рис. 6а).

Одержаний аналітичний розподіл азоту (рис. 6б) та результати вимірювання мікротвердості (рис. 6а) підтверджують кореляцію між модельними розрахунками та експериментальними даними.

ВИСНОВКИ

Аналітично відображено роль азоту та кисню як α -стабілізаторів у формуванні дифузійної зони в титановому сплаві ВТ1-0, яка містить шари α -, $\alpha+\beta$ - і β -фаз. Розраховані константи параболічного росту цих шарів (для $T = 950^\circ\text{C}$), що дало можливість передбачити кінетику зміни їх товщин і розподіл елементів втілення (азоту чи кисню) в дифузійній зоні. Під час окиснення титану, порівняно з азотуванням, фіксується глибша дифузійна зона з більшим градієнтом концентрації відповідного елемента втілення. Запропоновані модельні уявлення корелюють з результатами експериментальних досліджень азотування титану при 950°C . Зафіксовано еволюцію (після витримок 1 і 5 h) мікроструктури приповерхневого шару після азотування.

РЕЗЮМЕ. Аналитически отобразена роль азота и кислорода как α -стабилизаторов в формировании в титановом сплаве ВТ1-0 трехслойной диффузионной зоны (на базе α -, ($\alpha+\beta$)- и β -фаз). Рассчитаны константы роста этих слоев (для $T = 950^\circ\text{C}$), что дало возможность предвидеть кинетику изменения их толщин и распределение элементов внедрения (азота или кислорода) в диффузионной зоне. Экспериментально зафиксирована эволюция (после выдержек 1 и 5 h) микроструктуры приповерхностного слоя титана после азотирования.

SUMMARY. The role of nitrogen and oxygen as α -stabilizers in the formation of three-layered diffusion zone (on the base of α -, ($\alpha+\beta$)- and β -phases) in ВТ1-0 titanium alloy was investigated analytically. The constants of growth of these layers (for $T = 950^\circ\text{C}$) were calculated, thus allowing to foresee the kinetics of change of their thickness and distribution of the interstitial elements (nitrogen or oxygen) in the diffusion zone. The microstructure evolution (holding times of 1 and 5 h) of the microstructure of the near-surface layer of titanium after nitriding was recorded experimentally.

1. *Механіка руйнування і міцність матеріалів: Довідн. пос. / Під заг. ред. В. В. Панасюка. Т. 9: Міцність і довговічність авіаційних матеріалів та елементів конструкцій / Під ред. О. П. Осташа, В. М. Федірка. – Львів: СПОЛОМ, 2007. – 1068 с.*
2. *Матичак Я. С. Кінетичні особливості азотування титану, зумовлені фазово-структурними перетвореннями // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 5. – С. 67–72.*
(*Matychak Ya. S. Specific kinetic features of nitriding of titanium caused by phase-structural transformations // Materials Science. – 2013. – 48, № 5. – P. 628–635.*)
3. *Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 212 с.*
4. *Лыков А. В. Теория теплопроводности. – М.: Высш. шк., 1966. – 599 с.*
5. *Матичак Я. С. Кінетичні особливості окиснення титану, зумовлені структурними перетвореннями // Фіз.-хім. механіка матеріалів: Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2012. – Спец. вип. № 9. – С. 56–60.*
6. *Лазарев Э. М., Корнилова З. И., Федорчук Н. М. Окисление титановых сплавов. – М.: Наука, 1985. – 140 с.*

Одержано 14.06.2013