

УДК 621.7856 539.219.3

## ОДНО- ТА ДВОКОМПОНЕНТНЕ ДИФУЗІЙНЕ НАСИЧЕННЯ ТИТАНУ ЕЛЕМЕНТАМИ ВТІЛЕННЯ

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

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Аналітично оцінено глибину газонасиченого шару титану під час однокомпонентного термодифузійного насичення елементом втілення (азотом, киснем або вуглецем). Встановлено кінетичні особливості двокомпонентного дифузійного насичення титану з розрідженого азотокисневмісного газового середовища, зумовлені впливом кисню на розчинність і дифузійну здатність азоту. Виявлено, що за певних температурно-часових параметрів крива розподілу азоту немонотонна; максимальну концентрацію зафіксовано не на поверхні титану, а у віддаленішій від неї області.

**Ключові слова:** дифузія, хімічний потенціал, кінетика, титан, елемент втілення.

Підвищити експлуатаційні характеристики конструкційних матеріалів, надати їх поверхневим шарам функціональних властивостей можна, використовуючи ефективні методи хіміко-термічної обробки, зокрема дифузійне насичення елементами втілення (азотом, киснем та вуглецем). Цілком очевидно, що дифузійне насичення матеріалів двома і більше компонентами суттєвіше змінює властивості поверхневих шарів, ніж однокомпонентне. Але для цього потрібні всебічні знання про кінетику формування дифузійної зони, її склад і розподіл елементів у ній, що вимагає як експериментальних, так і теоретичних досліджень закономірностей впливу температурно-часових параметрів на розподіл елементів. Тому тут цікавим є титан як перспективний конструкційний матеріал, що широко використовують в авіації, медицині тощо. У ньому добре розчиняються елементи втілення (кисень, азот, вуглець), які застосовують для формування функціональних поверхневих шарів шляхом твердорозчинного зміцнення [1]. Вивчено [2, 3] кінетику однокомпонентного дифузійного насичення титану киснем і азотом. Нижче аналітично оцінено глибину газонасиченої зони за однокомпонентного дифузійного насичення титану елементом втілення (азотом, киснем або вуглецем) та вивчено особливості одночасного двокомпонентного (азотом і киснем) дифузійного насичення титану з розрідженого контрольованого газового середовища.

**Термодинамічний та кінетичний аспекти.** Перші аналітичні дослідження дифузійних процесів у багатокомпонентних системах базувались на припущенні, що різні елементи дифундують незалежно і кінетику процесів описують рівняння дифузії Фіка [4]. Водночас концентраційні профілі дифузантив у таких системах мають якісно інший характер. Насамперед це проявляється в екстремумах на концентраційних кривих розподілу елементів [5], які передбачити з розв'язку рівнянь Фіка нереально. Для адекватного опису дифузійних процесів у цих системах успішно використовують теорію Онзагера, що ґрунтується на термодинаміці незворотних процесів [6]. Згідно з нею, рушійною силою дифузії атомів у твердих розчинах є не градієнт їх концентрації ( $\nabla C_i$ ), а градієнт хімічного потенціалу ( $\nabla \mu_i$ ). Крім того, густина дифузійного потоку  $i$ -го компонента залежить не лише

від градієнта його хімічного потенціалу, але й від градієнтів концентрацій інших компонентів ( $C_j, j \neq i$ ):

$$J_i = \rho^{-1} \sum_{j=1}^n L_{ij} \nabla \mu_j = \rho^{-1} \sum_{j=1}^n D_{ij} \nabla C_j . \quad (1)$$

Тут  $L_{ij}$  – кінетичні коефіцієнти Онзагера;  $\rho$  – густина;  $D_{ij} = \sum_{k=1}^n L_{ik} \partial \mu_k / \partial C_j$  – кое-

фіцієнти дифузії, які характеризують потік  $i$ -го компонента під дією градієнта хімічного потенціалу (градієнта концентрації)  $j$ -го компонента. Зауважимо, що залежність хімічного потенціалу  $i$ -го компонента від концентрацій інших компонентів  $\mu_i = \mu_i(C_1, C_2, \dots, C_n)$  має складний характер. У першому наближенні використовуватимемо лінійну залежність

$$\mu_i(x, \tau) = \sum_{j=1}^n d_{ij} C_j(x, \tau), \quad \text{тоді} \quad D_{ij} = \sum_{k=1}^n L_{ik} d_{kj} . \quad (2)$$

Тут  $d_{ij}$  – коефіцієнти, які характеризують вплив концентрації  $j$ -го компонента на зміну хімічного потенціалу  $i$ -го компонента. Використовуючи рівняння нерозривності ( $\rho \partial C_i / \partial \tau = -\text{div} J_i$ ) для опису дифузійних процесів у багатокомпонентних системах, одержимо таку систему диференціальних рівнянь:

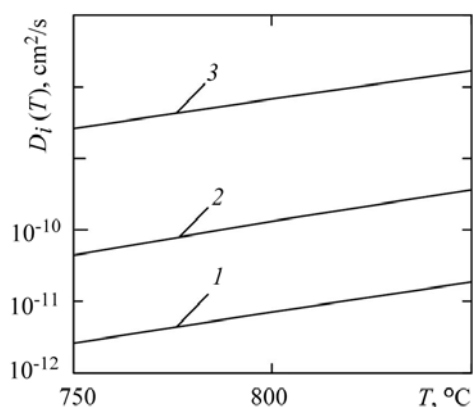
$$\partial C_i / \partial \tau = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla C_j, \quad i = 1, \dots, n-1. \quad (3)$$

Перш ніж встановити кінетичні особливості двокомпонентного насичення титану елементами втілення зі системи рівнянь (3) порівняємо глибину дифузійної зони в титані після однокомпонентного насичення азотом, киснем і вуглецем.

**Дифузійне насичення титану елементом втілення.** Для оцінки впливу температурно-часових параметрів дифузійного насичення титану елементом втілення (азотом, киснем чи вуглецем) на формування дифузійної зони використовуємо відомий розв'язок рівняння Фіка [4]:

$$C(x, \tau, T) = C^S(T) \operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{D(T)\tau}), \quad (4)$$

де  $C(x, \tau, T)$  – концентрація елемента втілення на віддалі  $x$  від поверхні за тривалості процесу  $\tau$  і температури  $T$ ;  $C^S(T)$  – рівноважна з середовищем поверхнева його концентрація для цієї температури;  $D(T)$  – коефіцієнт дифузії. Оскільки твердорозчинному зміцненню піддавали приповерхневі шари титану, то досліджували півпростір. Вважали, що поверхнева концентрація елемента втілення в ізотермічних умовах насичення стала та відповідає його максимальній розчинності, згідно з діаграмами стану для азоту, кисню та вуглецю. Найбільше розчиняється в титані кисень, концентрація якого в інтервалі 750...850°C становить



33 at.%. Розчинності азоту та, особливо, вуглецю залежні від температури. Зокрема, при 750; 800; 850°C розчиняється 15; 16; 17 at.% азоту і 0,96; 1,16; 1,37 at.% вуглецю [7].

Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії азоту (1), кисню (2) та вуглецю (3).

Fig. 1. Temperature dependences of the diffusion coefficients of nitrogen (1), oxygen (2) and carbon (3).

Коефіцієнти дифузії ( $D_i$ ,  $i$  – N, O, C) азоту, кисню та вуглецю для інтервалу 750...850°C розраховували (рис. 1) за залежністю Арреніуса  $D_i(T) = D_{0i} \times \exp(-E_i / R(T + 273))$ , використовуючи відповідні параметри (див. таблицю) [7].

В інтервалі 750...850°C коефіцієнт дифузії азоту найменший, кисню – на порядок більший, а вуглецю – майже на три порядки більший, ніж азоту ( $D_N < D_O < < D_C$ ). Використовуючи ці значення, зі співвідношень (3) розраховували концентраційні профілі цих елементів втілення для різних часових витримок (рис. 2) та температур насичення (рис. 3).

**Параметри температурної залежності коефіцієнтів дифузії азоту, кисню та вуглецю**

Елемент втілення	$D_{0i}$ , $\text{cm}^2/\text{s}$	$E_i$ , $\text{cal/mol}$
N	$1,2 \cdot 10^{-2}$	45250
O	0,8	48000
C	5,06	43500

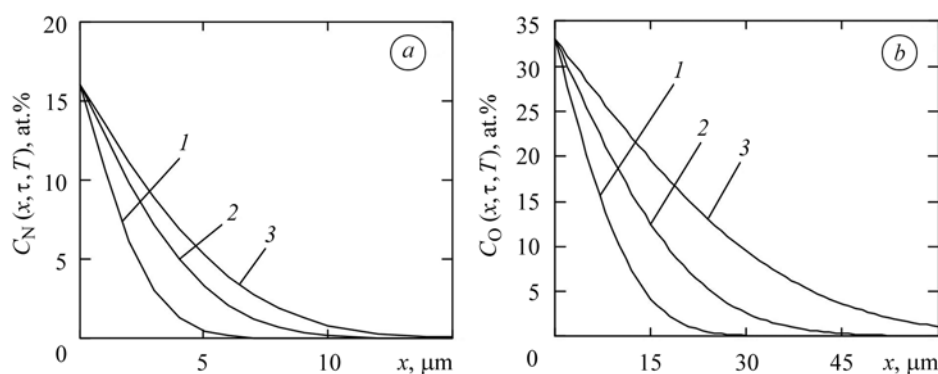
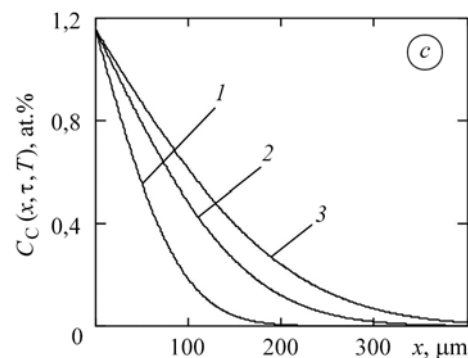


Рис. 2. Концентраційні профілі азоту (а), кисню (б) та вуглецю (с) після дифузійного насичення титану при 800°C і витримок: 1 h (криві 1); 3 (криві 2) і 5 (криві 3).

Fig. 2. Concentration profiles of nitrogen (a), oxygen (b) and carbon (c) after diffusion saturation of titanium at 800°C and exposures: 1 h (curves 1); 3 (curves 2) and 5 (curves 3).



Зі збільшенням тривалості (рис. 2) та з ростом температури (рис. 3) насичення дифузійна зона під час розчинення азоту, кисню та вуглецю стає глибшою. Розраховали (рис. 4а) концентраційні профілі азоту, кисню та вуглецю для температури насичення 800°C із витримкою 3 h. Найбільший градієнт концентрації спостерігаємо для кисню через його сильну розчинність. Оскільки коефіцієнт дифузії вуглецю найвищий, то й дифундує він глибше проти кисню та азоту (рис. 4b). Водночас через слабку розчинність його градієнт концентрації незначний.

Кінетику переміщення дифузійних фронтів  $l_i(\tau, T)$  оцінювали з трансцендентних рівнянь  $C_i(l_i(\tau, T), \tau, T) = C^*$ , де  $C^*$  – умовна концентрація елемента втілення, за якою ідентифікували цей фронт (рис. 4b). Припускали, що  $C^* = 0,25$  at.%. Побудували (рис. 5) часові залежності переміщень дифузійних фронтів, сформованих азотом, киснем та вуглецем, для температури насичення 800°C.

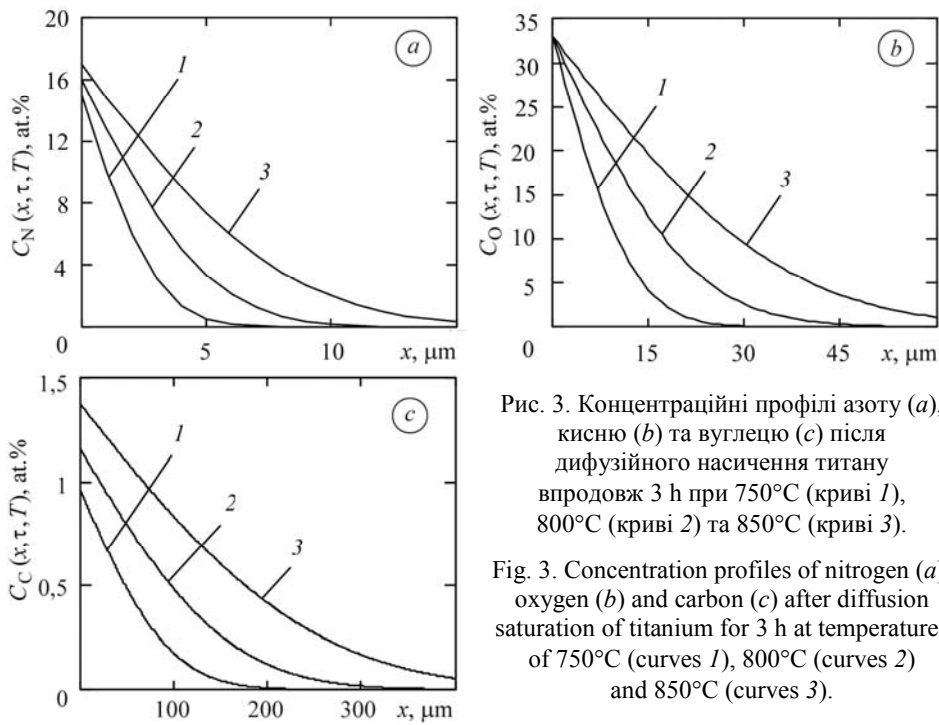


Рис. 3. Концентраційні профілі азоту (а), кисню (b) та вуглецю (c) після дифузійного насичення титану впродовж 3 h при 750°C (криві 1), 800°C (криві 2) та 850°C (криві 3).

Fig. 3. Concentration profiles of nitrogen (a), oxygen (b) and carbon (c) after diffusion saturation of titanium for 3 h at temperatures of 750°C (curves 1), 800°C (curves 2) and 850°C (curves 3).

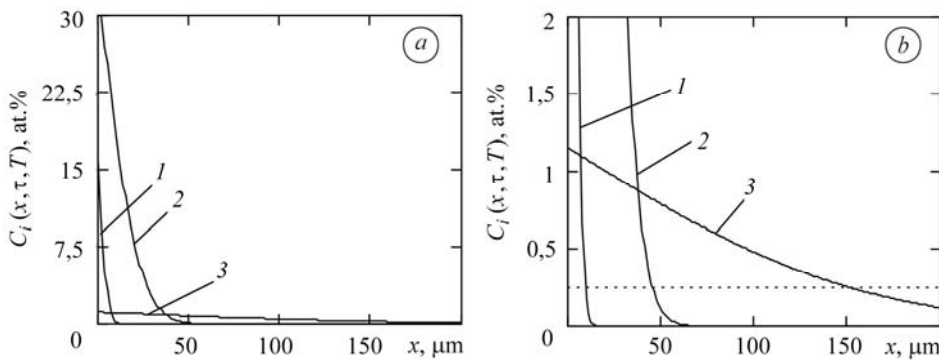


Рис. 4. Концентраційні профілі азоту (1), кисню (2) та вуглецю (3) після дифузійного насичення титану при 800°C впродовж 3 h (a); b – фрагмент графіка a; штрихова лінія –  $C^* = 0,25$  at.%.

Fig. 4. Concentration profiles of nitrogen (1), oxygen (2) and carbon (3) after diffusion saturation of titanium for 800°C and exposure of 3 h (a); b – fragment of phot a; dashed line –  $C^* = 0.25$  at.%.

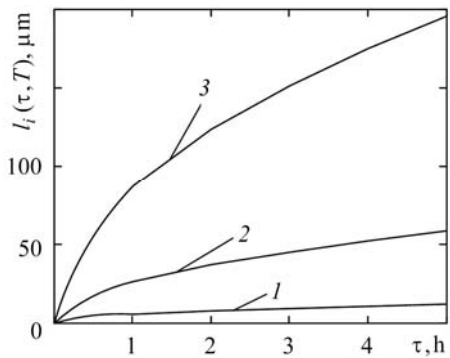


Рис. 5. Часові залежності переміщення дифузійних фронтів, сформованих азотом (крива 1), киснем (крива 2) та вуглецем (крива 3) при 800°C.

Fig. 5. Time dependences of displacement of diffusion fronts formed by nitrogen (curve 1), oxygen (curve 2) and carbon (curve 3) at 800°C.

**Одночасне дифузійне насичення титану азотом і киснем.** На прикладі високотемпературної взаємодії титану з газовим середовищем (N, O) аналітично дослідимо особливості кінетики його двокомпонентного насичення цими елементами (рис. 6).

Кінетика сумісної дифузії азоту та кисню в титані складна та багатогранна. Проаналізуємо дифузійне насичення цими елементами з розрідженого контрольованого газового середовища ( $P_N > P_O$ ). Вважаємо, що азотний  $\mu_1^G(P_N)$  та кисневий  $\mu_2^G(P_O)$  потенціали в газовому середовищі (G) такі, що на поверхні титану рівноважні зі середовищем концентрації азоту  $C_1^S$  та кисню  $C_2^S$  не перевищують їх максимальні розчинності згідно з діаграмами стану.

Зауважимо, що за двокомпонентної дифузії дуже часто вплив одного компонента на інший набагато суттєвіший. Вважаємо, що компонент 2 (кисень) дифундує незалежно і водночас впливає на розчинність та дифузійну здатність компонента 1 (азоту). Тоді з рівнянь (3) для опису їх дифузії маємо систему диференціальних рівнянь:

$$D_{11} \frac{\partial^2 C_1(x, \tau)}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C_2(x, \tau)}{\partial x^2} = \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial \tau}, \quad D_{22} \frac{\partial^2 C_2(x, \tau)}{\partial x^2} = \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial \tau}. \quad (5)$$

Тут  $d_{21} = 0$ ;  $L_{12} = L_{21} = 0$ . Тоді  $D_{21} = 0$ ;  $D_{12} = D_{11}\lambda_{12}$ , де  $\lambda_{12} = d_{12}/d_{11}$ .

Оскільки дифузійно насичуються, в основному, приповерхневі шари титану, досліджували півпростір. Для розв'язку системи диференціальних рівнянь (5) задаємо такі початкові ( $\tau = 0$ ) та граничні ( $x = 0, x = \infty$ ) умови:

$$C_1(x, 0) = C_2(x, 0) = 0; \quad C_1(0, \tau) + \lambda_{12} C_2(0, \tau) = C_1^S = \text{const},$$

$$-D_{22} \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} = H [C_2^S - C_2(0, \tau)], \quad C_1(\infty, \tau) = C_2(\infty, \tau) = 0, \quad (6)$$

де  $C_1^S = \mu_1^S / d_{11}$ ,  $C_2^S = \mu_2^S / d_{22}$ .

В умовах (6) для компонента 1 (азоту) задали на поверхні умову ідеального контакту, тобто  $\mu_1^G = \mu_1^S = d_{11}C_1^S + d_{12}C_2^S$ . Тут  $C_1^S$  і  $C_2^S$  – рівноважні з середовищем концентрації азоту і кисню без урахування їх взаємовпливу. Поверхневу концентрацію  $C_2(0, \tau)$  компонента 2 (кисню) розглядали як функцію часу, яку опосередковано враховує коефіцієнт масопередачі  $H$ .

Розв'язок другого рівняння системи (5) з відповідною граничною умовою (6) відомий [4]. Використавши його, остаточно одержуємо розв'язок дифузійної задачі (5), (6):

$$C_1(x, \tau) = C_1^S - C_2^S [(\lambda_{12} + \alpha_{12})f_1(x, \tau) - \alpha_{12}f_2(x, \tau)], \quad C_2(x, \tau) = C_2^S f_2(x, \tau). \quad (7)$$

$$\text{Тут} \quad f_1(x, \tau) = \text{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_{11}\tau}} \right] - \exp \left[ \frac{H}{\sqrt{D_{11}D_{22}}} x + \frac{H^2\tau}{D_{22}} \right] \cdot \text{erfc} \left[ \frac{H\sqrt{\tau}}{\sqrt{D_{22}}} + \frac{x}{2\sqrt{D_{11}\tau}} \right],$$

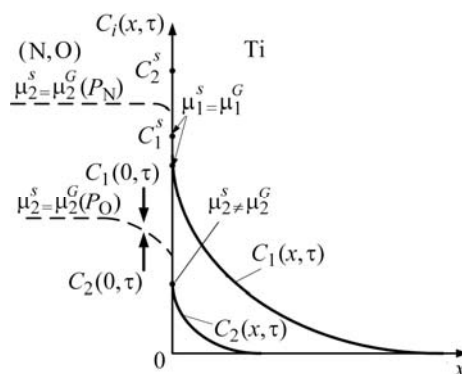


Рис. 6. Схема масоперенесення в системі Ti-(N, O).

Fig. 6. Scheme of mass transfer in the system Ti-(N, O).

$$f_2(x, \tau) = \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_{22}\tau}} \right] - \exp \left[ \frac{Hx}{D_{22}} + \frac{H^2\tau}{D_{22}} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{H\sqrt{\tau}}{\sqrt{D_{22}}} + \frac{x}{2\sqrt{D_{22}\tau}} \right], \quad \alpha_{12} = \frac{D_{12}}{D_{22} - D_{11}}.$$

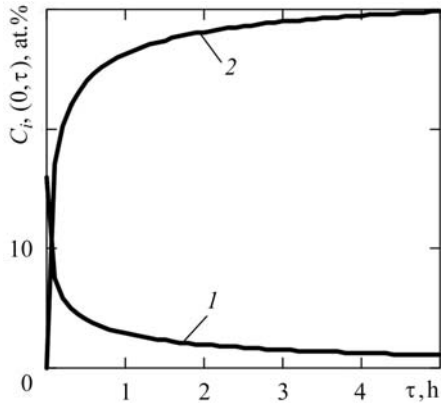


Рис. 7. Часові залежності поверхневих концентрацій азоту (крива 1) та кисню (крива 2) в титані після насичення при 800°C.

Fig. 7. Time dependences of surface concentration of nitrogen (curve 1) and oxygen (curve 2) in titanium after saturation at 800°C.

Зокрема, часові залежності поверхневих концентрацій компонентів такі:

$$C_1(0, \tau) = C_1^S - C_2^S \lambda_{12} f(0, \tau),$$

$$C_2(0, \tau) = C_2^S f(0, \tau), \quad (8)$$

де  $f(0, \tau) = 1 - \exp \left[ \frac{H^2}{D_{22}} \tau \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{H\sqrt{\tau}}{\sqrt{D_{22}}} \right]$ .

На основі розв'язків (7), (8) розраховували та побудували часові залежності поверхневих концентрацій азоту та кисню в титані (рис. 7) і визначили їх просторовий розподіл у дифузійній зоні (рис. 8) після насичення при температурі 800°C упродовж 3 h. Використовували такі параметри:  $D_{11} = 1,2 \times 10^{-2} \cdot \exp(-45250/(RT)) \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{22} = 0,8 \times \exp(-48000/(RT)) \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{12} = \lambda_{12} D_{11}$ ,  $C_1^S = 16 \text{ at.}\%$ ,  $C_2^S = 33 \text{ at.}\%$  [6],  $H = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm/s}$  [1],  $\lambda_{12} = 0,5$ .

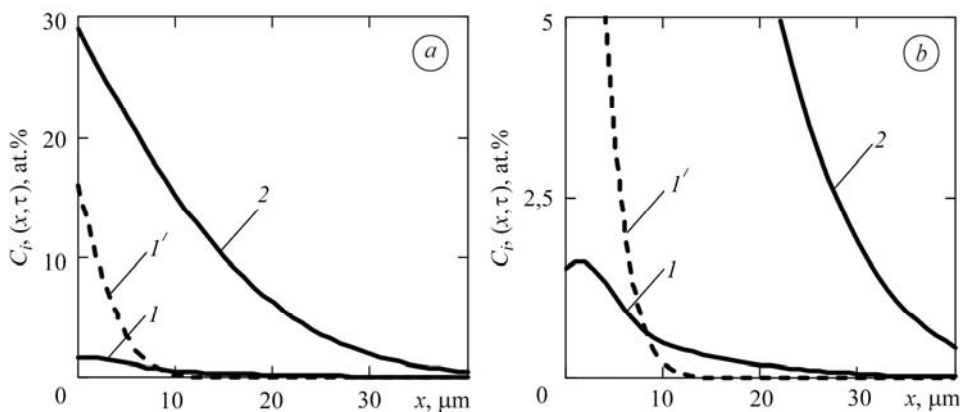


Рис. 8. Розподіл азоту (криві 1, 1') та кисню (крива 2) в титані після насичення при 800°C упродовж 5 h: a: 1 – для  $\lambda_{12} = 0,5$ ; 1' – для  $\lambda_{12} = 0$ ; b – фрагмент графіка a.

Fig. 8. Distribution of nitrogen (curves 1, 1') and oxygen (curve 2) in titanium after saturation at 800°C for 5 h: a: 1 – for  $\lambda_{12} = 0,5$ ; 1' – for  $\lambda_{12} = 0$ ; b – a fragment of phot a.

Поверхневі концентрації кисню та азоту залежать від тривалості насичення (рис. 7). З її збільшенням концентрація кисню (крива 2) зростає, плавно прямуючи до свого рівноважного з середовищем значення, що зумовлено доставлянням кисню до поверхні та адсорбційними процесами. Незважаючи на сталі значення хімічного потенціалу азоту на поверхні, його концентрація теж є функція часу (крива 1). Зі збільшенням витримки його вміст зменшується через збільшення поверхневої концентрації кисню. У результаті газонасичення в приповерхневому шарі титану формується дифузійна зона з нерівномірним розподілом кисню і, особливо, азоту (рис. 8).

Глибина дифузійної зони (рис. 8, крива 2) залежить від розподілу концентрації кисню, оскільки коефіцієнт його дифузії на два порядки більший, ніж азоту. Розподіл азоту з урахуванням впливу кисню (крива 1) і без нього (крива 1') істотно відрізняється. Дифузійно розчинений кисень відтісняє його від поверхні титану. За певних температурно-часових параметрів крива розподілу азоту (крива 1) немонотонна, максимальну його концентрацію зафіксовано не на поверхні титану, а у віддаленішій від неї області (рис. 8b), що узгоджується з експериментальними даними [8].

## ВИСНОВКИ

Аналітично досліджено особливості одночасного двокомпонентного дифузійного насичення титану з розрідженого азотокисневмісного газового середовища. Враховано кінетику поверхневих процесів і вплив кисню на розчинність та дифузійну здатність азоту. Виявлено, що за певних температурно-часових параметрів його розподіл у дифузійній зоні немонотонний, максимальну концентрацію зафіксовано не на поверхні титану, а у віддаленішій від неї області. Запропонований аналітичний підхід можна використати для опису дифузії інших елементів втілення в титані, зокрема, в системах Ti-N-C, Ti-O-C, а також під час нанесення двокомпонентних дифузійних покриттів на інші метали.

*РЕЗЮМЕ.* Аналітически оценена глубина газонасыщенного слоя титана при однокомпонентном термодиффузионном насыщении элементом внедрения (азотом, кислородом или углеродом). Установлены кинетические особенности двухкомпонентного диффузионного насыщения титана с разреженной азотокислородной среды, обусловленные влиянием кислорода на растворимость и диффузионную способность азота. Показано, что при некоторых температурно-временных параметрах кривая распределения азота немонотонная; максимальная его концентрация наблюдается не на поверхности титана, а в более отдаленных от нее областях.

*SUMMARY.* The estimation of depth of the titanium gas-saturated layer during one-component thermodiffusion saturation by interstitial element (nitrogen, oxygen or carbon) was done analytically. The kinetic peculiarities of two-component diffusion saturation of titanium from rarefied nitrogen and oxygen environment were determined. These are caused by the influence of oxygen on the solubility and diffusivity of nitrogen. It is shown that at certain time and temperature parameters the curve of nitrogen distribution is not monotonic, the maximum concentration is fixed not on the titanium surface but in the zones the more distant from the surface.

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. Остаха, В. М. Федірка. – Львів: Сполом, 2007. – 1068 с.*
2. *Матичак Я.* Кінетичні особливості окиснення титану, зумовлені структурними перетвореннями // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2012. – Спецвип. № 9. – С. 56–60.
3. *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.* – 2012. – **48**, № 5. – P. 628–635.)
4. *Crank J.* The mathematics of diffusion. – New York: Oxford University Press, 1979. – 414 p.
5. *Ferritic nitrocarburising of tool steels / P. C. King, R. W. Reynoldson, A. Brownrigg, J. M. Long // Surf. Eng.* – 2005. – **21**. – P. 86–98.
6. *De Groot S. R. and Mazur P.* Non-equilibrium thermodynamics. – New York: Dover Publications, 1985. – 528 p.
7. *Фромм Е., Гебхард Е.* Газы и углерод в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 212 с.
8. *Dong H. and Li X. Y.* Oxygen boost diffusion for the deep-case hardening of titanium alloys // *Mater. Sci. Eng.: A.* – 2000. – **280**. – P. 303–310.

Одержано 25.06.2013