

05

Один из безразмерных критериев совместимости диффузионных покрытий с металлической основой

© Ю.В. Левинский, М.П. Лебедев

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва
Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова
СО РАН, Якутск
E-mail: gav-ann@yandex.ru

Поступило в Редакцию 12 сентября 2013 г.

Рассмотрено поведение легирующих элементов при диффузионном насыщении сплавов легкоподвижными элементами. Дано объяснение экспериментально наблюдаемому факту увеличения или уменьшения концентрации легирующих элементов на границе диффузионное покрытие—основа. Предложена математическая модель процесса, оценочные расчеты по которой совпадают с экспериментальными результатами. Предложен безразмерный критерий совместимости покрытий с основой, характеризующий уровень изменения концентрации легирующих элементов на границе покрытие—основа. Определены численные значения этого критерия, указывающие область его возможного использования.

Металлические сплавы с функциональными покрытиями представляют собой слоистые композиционные материалы, работоспособность которых во многом определяется совместимостью покрытий с основой.

К оценке совместимости покрытий с подложкой можно подойти с нескольких позиций. В частности, трещиностойкость покрытий характеризует известный критерий Пиллинга—Бедворса.

В данной работе предлагается безразмерный критерий, определяющий степень изменения химического состава на границе диффузионное покрытие—подложка.

При насыщении сплавов легкоподвижными атомами элементов внедрения (углерода, азота, водорода, бора, кремния), как правило, на поверхности изделий образуются твердые, плотно сцепленные с основой слои твердых растворов и химических соединений. Отличительной особенностью диффузионного насыщения сплавов по сравнению с чи-

Таблица 1. Перераспределение легирующих элементов в результате азотирования титановых сплавов ВТ-3-1 и ВТ-20 в течение 1 h при температурах 1400 и 1500°C (δ — толщина слоя α — твердого раствора азота в титане)

Легирующий элемент	C_0 , mass %	$T = 1400^\circ\text{C}$, $\delta = 69\ \mu\text{m}$	$T = 1550^\circ\text{C}$, $\delta = 143\ \mu\text{m}$
		C_{max}/C_0	C_{max}/C_0
ВТ-3-1			
Al	5.8	1.05	1.10
Mo	2.5	1.10	1.80
Cr	1.2	1.80	2.80
Si	0.3	1.10	1.80
ВТ-20			
Al	6.5	1.04	1.21
Mo	1.8	1.17	1.17
Zr	1.8	1.00	1.00

стыми металлами являются различие в химическом сродстве элементов основы и легирующих добавок к насыщающему элементу и различие в их диффузионной подвижности. В результате при диффузионном насыщении сплавов может происходить заметное перераспределение элементов по глубине насыщения.

Экспериментально такое перераспределение обнаружено нами при азотировании титановых сплавов ВТ-3-1, ВТ-20, ОТЧ-1, ВТ-9 [1–4], борировании нихрома [5], при карбидизации и азотировании легированных сталей [6].

В качестве иллюстрации масштаба этого явления в табл. 1 приведены экспериментально полученные максимальные значения изменения концентрации легирующих элементов C_{max}/C_0 (C_{max} — максимальная концентрация легирующего элемента на границе диффузионный слой–матрица, C_0 — исходная концентрация легирующего элемента в сплаве) при азотировании титановых сплавов ВТ-3-1 и ВТ-20 при температурах 1400 и 1500°C в течение 1 h. Подробное описание условий экспериментов содержится в работе [1].

При диффузионном насыщении сплавов на поверхности образуются слои твердых растворов и химических соединений.

Анализ механизма и кинетики перераспределения легирующих элементов удобно рассмотреть в нулевом приближении, когда на поверхности образуются только твердые растворы, а сплав содержит только один легирующий элемент.

Рассмотрим конкретный случай азотирования титана, содержащего в качестве легирующего элемента только алюминий, в условиях, когда на поверхности образуется только β -твердый раствор азота в сплаве.

В этом случае, если рассматривать диффузию только трех элементов — азота, титана и алюминия, то

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_N}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D_N \frac{\partial(\gamma_N C_N)}{\partial x} \right], \\ \frac{\partial C_{Ti}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{Ti} \frac{\partial(\gamma_{Ti} C_{Ti})}{\partial x} \right], \\ \frac{\partial C_{Al}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{Al} \frac{\partial(\gamma_{Al} C_{Al})}{\partial x} \right],\end{aligned}\quad (1)$$

где C , γ , D — концентрации, коэффициенты активности и диффузии соответствующих элементов.

Если глубина азотирования существенно меньше размера образцов, т.е. рассматриваем процесс в полубесконечном пространстве, а также считая, что давление азота и начальная концентрация алюминия заданы, имеем следующие начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\gamma_{Al} C_{Al})}{\partial x} &= 0 \quad \text{при } x = 0, t \geq 0, \\ \frac{\partial(\gamma_{Ti} C_{Ti})}{\partial x} &= 0 \quad \text{при } x = 0, t \geq 0, \\ C_N &= C_N^0 = \text{const} \quad \text{при } x = 0, t > 0, \\ C_{Ti} &= C_{Ti}^0 \quad \text{при } t = 0, 0 < x < \infty, \\ C_{Al} &= C_{Al}^0 \quad \text{при } t = 0, 0 < x < \infty, \\ C_N &= C_N^0 \quad \text{при } t = 0, 0 < x < \infty.\end{aligned}$$

Принимая коэффициенты диффузии не зависящими от концентрации и вводя новую переменную $z = x(t^{1/2})$, систему (1) переводим в систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} -2z \frac{dC_N}{dz} &= D_N \frac{d^2(\gamma_N C_N)}{dz^2}, \\ -2z \frac{dC_{Ti}}{dz} &= D_{Ti} \frac{d^2(\gamma_{Ti} C_{Ti})}{dz^2}, \\ -2z \frac{dC_{Al}}{dz} &= D_{Al} \frac{d^2(\gamma_{Al} C_{Al})}{dz^2}. \end{aligned} \quad (2)$$

С начальными и граничными условиями

$$\frac{d}{dz}(\gamma_{Ti} C_{Ti}) = 0; \quad \frac{d}{dz}(\gamma_{Al} C_{Al}) = 0; \quad C_N = C_N^0 \quad \text{при } z = 0;$$

$$C_N(\infty) = C_N^0; \quad C_{Ti}(\infty) = C_{Ti}^0; \quad C_{Al}(\infty) = C_{Al}^0.$$

Если принять, что коэффициенты активности γ_i зависят только от концентрации соответствующих элементов C_i , то система уравнений (2) распадается на 3 независимых уравнения. Известные решения этих уравнений экстремумом не имеют.

Главной предпосылкой адекватности предлагаемой модели является наличие и учет влияния азота на коэффициент активности алюминия γ_{Al} . Предположим, что число γ_{Al} зависит только от концентрации азота C_N и $\gamma_N = 1$, тогда для азота и алюминия имеем следующую систему:

$$-2z \frac{dC_N}{dz} = -D_N \frac{d^2(\gamma_N C_N)}{dz^2}, \quad (3)$$

$$-2z \frac{dC_{Al}}{dz} = -D_{Al} \frac{d^2(\gamma_{Al}(C_N) C_{Al})}{dz^2}, \quad (4)$$

$$C_N = C_N^0 \quad \text{при } z = 0, \quad (5)$$

$$C_{Al} = C_{Al}^0 \quad \text{при } z = \infty,$$

$$\frac{d(\gamma_{Al} C_{Al})}{dz} \quad \text{при } z = 0. \quad (6)$$

Уравнение (3) с граничными условиями (5) имеет известное решение

$$C_N = C_N^0 \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{z/\sqrt{D_N}} [\exp](-\xi^2) d\xi \right]. \quad (7)$$

Для алюминия имеем задачу (4) с граничными условиями (6), где C_N получается из уравнения (7), а вид функции $\gamma_{Al}(C_N)$ необходимо получить из независимых экспериментальных данных. При отсутствии таковых, как показано в работе [1], можно использовать линейную аппроксимацию

$$\gamma_{Al}(C_N) = aC_N + b. \quad (8)$$

Тогда уравнение (4) при условии (8) преобразуется к виду

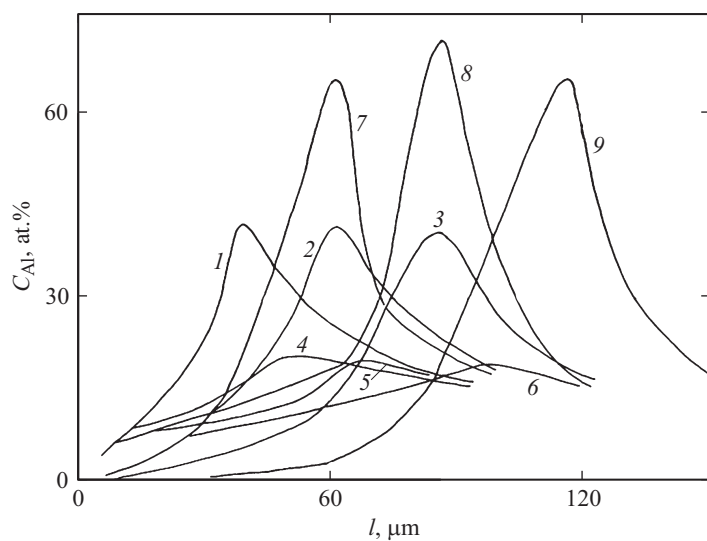
$$D_{Al}\gamma_{Al}(C_N) \frac{d^2 C_{Al}}{dz^2} + \left[2z + 2D_{Al} \frac{dC_{Al}}{dz} \right] \frac{dC_{Al}}{dz} + D_{Al}C_{Al} \frac{d^2 \gamma_{Al}}{dz^2} = 0, \quad (9)$$

$$C_{Al} = C_{Al}^0 \quad \text{при} \quad z = \infty,$$

$$\frac{dC_{Al}}{dz} = \frac{2aC_{Al}^0}{(\pi D_{Al})^{1/2}} \frac{1}{aC_{Al}^0 + b} \quad \text{при} \quad z = 0. \quad (10)$$

Если принять, что содержание азота в титане снижает в нем растворимость алюминия, т.е. при любом содержании азота $\gamma_{Al}(C_N)$ — величина положительная, то функция $C_{Al}(x, t)$ всегда должна иметь максимум независимо от вида $\gamma_{Al}(C_N)$. Этот вывод можно проиллюстрировать численными решениями уравнений (7) и (9) при различных значениях коэффициентов a и b уравнения (8) (см. рисунок) и при значениях $D_N = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{Al} = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (температура 1500°C), $C_{Al}^{10} = 18 \text{ at. \%}$, $C_{Al}^0 = 20 \text{ at. \%}$. Оценочное значение γ_{Al} в твердом растворе азота в титане при температуре 1500°C составляет ~ 8.3 [1].

Принимая во внимание приближенность оценочных значений приведенных параметров и некоторую условность принятых допущений, можно считать, что расчетные значения (кривые 1–3, см. рисунок) в целом не противоречат экспериментальным данным (табл. 1). Рисунок, кроме того, дает представление о том, насколько велика может быть сегрегация атомов легирующего элемента с большим значением коэффициента активности в диффузионном слое.



Распределение концентрации легирующего элемента алюминия C_{Al} в твердом растворе [Ti]–[Al] при различных значениях коэффициентов a и b (см. табл. 2).

Таблица 2. Распределение кривых по времени и значениям коэффициентов a и b для численного расчета концентрации легирующего элемента алюминия

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t, h	0.5	1	2	0.5	1	2	0.5	1	2
a	10	10	10	10	10	10	100	100	100
b	1	1	1	100	100	100	1	1	1

Как следует из приведенного выше анализа, процесс перераспределения легирующего элемента между основой и покрытием полностью определяется следующими параметрами: коэффициентами диффузии легирующего элемента ($D_{l,e}$), насыщающего элемента ($D_{s,e}$), металла основы (D_{bas}), исходной концентрацией легирующего элемента в основе ($C_{l,e}$), его коэффициентом активности в материале покрытия, максимальной концентрацией легирующего элемента на границе покрытие–основа (C_{Al}^{max}), толщиной покрытия (x), временем насыщения (τ).

В соответствии с одним из основных положений теории подобия [6] все перечисленные параметры могут быть сгруппированы в безразмерный комплекс, назовем его безразмерный критерий LL , характеризующий перераспределение легирующего элемента между основой и покрытием

$$LL = \frac{D_{l.e}^{1/2} \tau^{1/2} D_{s.e} C_{l.e}^{\max} \gamma_e}{D_{bas} C_{l.e}^0 x}. \quad (11)$$

Зависимость безразмерного критерия LL от температуры проявляется через зависимости от нее коэффициентов диффузии и коэффициента активности γ_e .

Значения критерия LL для применяемых в технике покрытий на сталях, сплавах на основе титана, никеля, алюминия, тугоплавких металлов колеблются в очень широких пределах. Заметное перераспределение легирующих элементов между основой и покрытием происходит при $10^3 < LL < 10^6$. При $LL < 10^3$ перераспределением можно пренебречь, при $LL > 10^6$ его необходимо учитывать.

Практика [1–4] и теоретические расчеты показывают, что $LL > 10^6$ характерно для покрытий с участием элементов внедрения (азота, углерода, водорода) и в меньшей степени других менее подвижных элементов (кислорода, кремния).

Следует отметить, что критерий LL может быть использован как для оценки перераспределения легирующих элементов в процессе получения диффузионных покрытий, так и в процессе эксплуатации при повышенных температурах изделий с покрытиями, полученными в том числе и различными недиффузионными методами.

Список литературы

- [1] Левинский Ю.В., Петров А.П., Номанго С.С. // *Материаловедение*. 2003. № 3. С. 8–16.
- [2] Левинский Ю.В., Петров А.П., Зайцев Ю.Р., Бердников Н.Е. // *Изв. РАН. Металлы*. 1994. № 1. С. 152–157.
- [3] Левинский Ю.В., Петров А.П., Бердников Н.Е. // *Изв. РАН. Неорганические материалы*. 1999. № 2. С. 145–149.
- [4] Левинский Ю.В., Петров А.П. // *Цветные металлы*. 1999. № 2. С. 65–68.
- [5] Арабей Б.Г., Левинский Ю.В., Прокофьев С.А., Романович И.В. // *Физика и химия обработки материалов*. 1970. № 3. С. 139–142.
- [6] Похмурский В.И., Далисов В.Б., Голубец В.М. *Повышение долговечности машин с помощью диффузионных покрытий*. Киев: Наук. думка, 1980. 187 с.