

КИНЕТИКА И ДИФФУЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОНАСЫЩЕННОГО СЛОЯ ПРИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Канд. техн. наук, доц. А.П. КОВАЛЕВ, канд. техн. наук, доц. Л.И. БЕЛЫХ

Рассмотрен процесс формирования газонасыщенного слоя на поверхностях деталей из титановых сплавов на основе механизма диффузии при химико-термической обработке при атмосферном давлении и в вакууме. На основе определения параметров диффузионного процесса разработан необходимый математический аппарат и методики для эффективной оптимизации параметров поверхностного слоя

In this work presents the results of studies forming hardening layers on titanium alloys obtained using thermo-chemical methods in vacuum and atmosphere. It is shown the structure of mathematical model for calculated process parameters and procedure of surface parameters optimization.

Титановые сплавы представляют большой интерес для различных областей машиностроения вследствие их высокой удельной прочности и коррозионной стойкости. Однако научный и практический опыт свидетельствует об одном весьма существенном недостатке титановых сплавов, который заключается в том, что их использование в узлах подвижных соединений осложняется или становится невозможным из-за очень высокой склонности к схватыванию, что сопровождается взаимным и глубинным повреждением контактирующих поверхностей, т.е. адгезионным разрушением с элементами дискретного массопереноса контактирующих материалов.

Поэтому модифицирование поверхностного слоя как наиболее ответственного при контактном нагружении так актуально. Решение данной проблемы позволит устранить отмеченные выше недостатки, расширит номенклатуру деталей, изготавливаемых из титановых сплавов, повысит надежность и ресурс изделий и их технико-экономические показатели в целом.

Анализ условий и характера контактного взаимодействия титана с другими материалами показывает, что причина отмеченных негативных явлений заключается в специфических свойствах рассматриваемого материала. К числу таких можно отнести застроенность внешних электронных оболочек, вызывающая s-d или s-d-f переходы валентных электронов, энергетическое состояние поверхностного слоя (поверхностная энергия, контактная разность потенциалов (КРП) и работа выхода электрона — ϕ), градиент механических свойств на участке окисный слой — основной металл, разрушение окисных пленок с контактом ювенильных поверхностей и другие [1—5].

Теоретические исследования и накопленный практический опыт свидетельствуют о целесообразности модифицирования поверхности титановых сплавов химико-термической обработкой, в частности, газонасыщением (альфированием) в сочетании с упрочняющей обработкой методами поверхностного пластического деформирования, например, алмазным выглаживанием.

Для управления любым технологическим процессом необходимо иметь входные и выходные параметры и знать взаимосвязь между ними. Эффективность газонасыщения зависит от температуры t и длительности выдержки τ , при этом температура оказывает

значительно большее влияние, чем время выдержки. В качестве выходного показателя можно использовать количество газов, которое поглощается единицей поверхности образца (детали) из титанового сплава Δm , т.е. интенсивность газонасыщения,

$$\Delta m = (M_0 - M_r) / F,$$

где M_0 и M_r — масса образца до и после газонасыщения; F — площадь поверхности образца.

Проведенными исследованиями установлено, что исследуемый процесс может быть описан соотношениями

$$\Delta m = kt^m \tau^n \quad (1)$$

$$\Delta m = \sqrt{k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tau^n}, \quad (2)$$

где m и n — показатели степеней, учитывающие влияние температуры и времени на интенсивность газонасыщения; k и k_0 — коэффициенты пропорциональности; Q — энергия активации, ккал/моль; R — газовая постоянная, $R = 1,987$ ккал/моль · град; T — температура, К;

m и k вычисляются по формулам $m = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\lg \Delta m_{i+1} - \lg \Delta m_i}{\lg t_{i+1} - \lg t_i}$, $k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta m_i}{t_i^m \tau_i^n}$

(N — количество экспериментальных точек).

В результате расчетов получено, что без ущерба для точности величина показателя n в (1) и (2) может быть принята равной 0,5.

Необходимость в описании процесса двумя выражениями (1) и (2) продиктована тем, что в этом случае есть возможность в определении двух неизвестных k_0 и Q в (2). Если приравнять (1) и (2), то

$$kt^m = \sqrt{k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}. \quad (3)$$

Логарифмируя (3) и делая преобразования, получаем

$$Q = R(t + 273)(\ln k_0 - 2 \ln k - 2m \ln t).$$

Выдвигая требование к постоянству Q от t , чему соответствует условие

$$dQ/dt = R \left(\ln k_0 - 2 \ln k - 2m \ln t - 2m - \frac{273 \cdot 2m}{t} \right) = 0,$$

получаем

$$k_0 = [kt^m \exp(mT/t)]^2,$$

$$Q = 2RT \left(\frac{\ln k_0}{2} - \ln \Delta m + n \ln \tau \right).$$

Результаты таких расчетов приведены в таблице.

Значения коэффициента k_0 , энергии активации Q и коэффициента диффузии D для сплавов титана

Марка сплава	k_0 , $\text{г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$	Q , ккал/моль	$D \cdot 10^8$, $\text{см}^2/\text{с}$
BT3-1	1191,7	65,04	4,3822
BT20	1,58	52,57	1,0926
BT9	0,0448	45,13	0,1247
BT8	0,0098	40,23	0,1385
BT14	0,0197	41,93	0,2381
BT25	53873,52	69,17	2,5846
OT4	7,09	51,49	0,1943
BT23	495,43	59,24	2,1751

Практическая значимость выражения (2) заключается в возможности расчета Δm при любых t и τ , а также определения константы диффузии при газонасыщении, расчете и прогнозировании глубины упрочненного слоя. Анализ состояния образцов после термообработки позволяет констатировать, что процесс газонасыщения сопровождается как формированием окислов на поверхности, так и диффузией элементов в материал.

К числу таких элементов следует отнести в первую очередь кислород. В этом случае задача ставится так, чтобы подойти к вопросу расчета глубины упрочненного слоя с использованием механизма диффузии. На основании анализа размеров титановых деталей (их минимальных сечений), данных о глубине упрочненного слоя и с учетом процессов, происходящих на поверхности, можно предположить, что для описания процесса диффузии с массообменом в полуограниченное тело при коэффициенте диффузии D , не зависящем от градиента концентрации $\partial c/\partial x$, и линейном законе окисления применима одномерная задача

$$-D(\partial c/\partial x) + \Omega(C - C_0) = 0$$

$$\text{или } -\partial c/\partial x + h(C - C_0) = 0,$$

где D — коэффициент диффузии, $h = \frac{\Omega}{D}$ (Ω — константа скорости химической реакции).

Ее решение имеет вид

$$\frac{C_{(x,\tau)}}{C_0} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} - \exp(hx + h^2 D\tau) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} + h\sqrt{D\tau} \right), \quad (4)$$

где $C_{(x,\tau)}$ — изменение концентрации по глубине; x — расстояние от поверхности.

Для решения поставленной задачи с использованием (4) необходимо знать величину коэффициента диффузии D , скорость окислительных процессов на границе раздела и предельную концентрацию C_0 диффундирующего вещества, в качестве которого будем рассматривать кислород. Принимая во внимание [6, 7] зависимость

$$\Delta m = 2C_0\sqrt{D\tau/\pi} \quad (5)$$

и приравнявая ее к (2) при $n = 0,5$, получаем

$$\sqrt{k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \sqrt{\tau} = 2C_0 \sqrt{D\tau/\pi},$$

$$\text{откуда } D = \frac{\pi k_0}{4C_0^2} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (6)$$

что аналогично уравнению Арениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

где $D_0 = \pi k_0 / 4C_0^2$.

Результаты расчета коэффициента диффузии D представлены в таблице.

Неопределенными параметрами в (5) являются C_0 и Ω . Оценка первого осуществлялась из условия: глубина диффузионного слоя должна совпадать с глубиной упрочненного слоя, определяемой по результатам измерения микротвердости.

Проведя расчеты распределения концентрации кислорода в поверхностном слое с использованием (4) и сопоставляя глубину диффузионного слоя с глубиной упрочнения по результатам измерения микротвердости, получим, что наиболее приемлемы значения C_0 , равные 0,2...0,3 г/см³.

При анализе экспериментальных данных была обнаружена четкая корреляция между константой скорости химической реакции Ω и скоростью газонасыщения $v_{\text{гнс}}$

$$v_{\text{гнс}} = \sqrt{k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}, \quad [\text{г/см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}].$$

На основании этого в дальнейших расчетах было принято, что Ω не зависит от времени процесса газонасыщения и равна

$$\Omega = \frac{1}{4} \sqrt{k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}. \quad (7)$$

С учетом последнего соотношения (7) и выражения (6) для коэффициента диффузии D получаем

$$h = \frac{\Omega}{D} = \frac{C_0^2}{\pi \sqrt{k_0}} \sqrt{\exp\left(\frac{Q}{RT}\right)}.$$

На рис. 1 представлены примеры расчетов и построения диффузионных кривых при различных температурах и времени выдержки, из которых следует, что глубина упрочненного слоя при прочих равных условиях зависит от марки (химического состава) титанового сплава и при этом она коррелирует с величиной Δt . Температура оказывает более существенное влияние, чем время термообработки, на эффективность упрочнения. Наглядно видно также проявление взаимосвязи между скоростью химической реакции и диффузией.

Характерен также факт монотонного убывания микротвердости от поверхности в глубь материала (рис. 1): она ограничена предельной растворимостью диффундирующего вещества и скоростью химической реакции [8]. В процессе отжига на поверхности образуется рыхлая окисная пленка, состоящая преимущественно из TiO_2 , она способна к последующему отслаиванию при остывании детали.

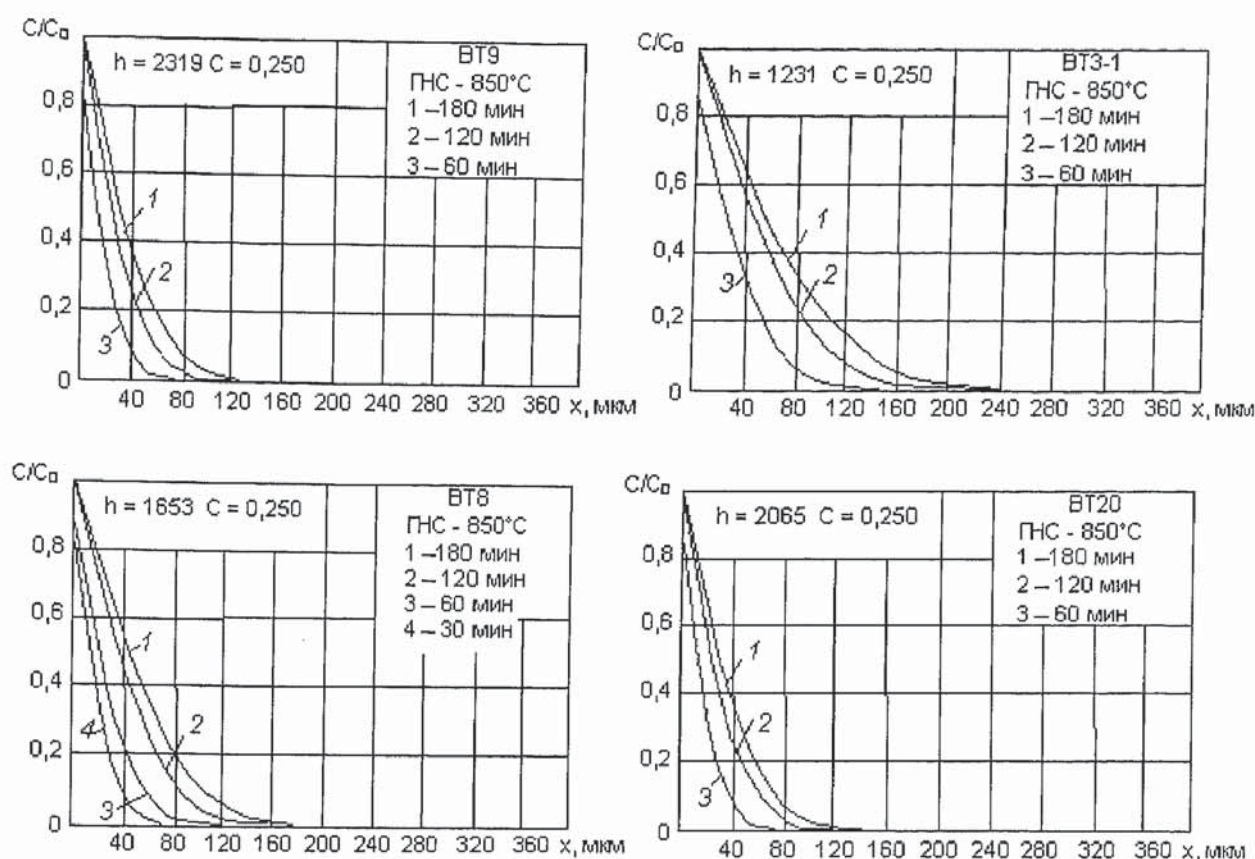


Рис. 1. Диффузионные кривые для различных сплавов титана

Представленный математический аппарат позволяет решать обратную и практически значимую задачу, например, определение параметров процесса газонасыщения с целью достижения заданной глубины диффузионного слоя. Алгоритм программы в этом случае предусматривал: задание требуемой глубины диффузионного слоя $\rho_{упр}$; определение температурного интервала поиска t_{min} и t_{max} ; расчет потребной величины τ для каждой температуры в интервале поиска.

Критерием поиска являлась величина $C/C_0 < 0,001$ при условии $x \geq \rho_{упр}$. Результаты выполненных расчетов представлены на рис. 2.

Анализ данных рис. 1 свидетельствует о том, что с точки зрения механических свойств в этом случае имеет место отрицательный градиент тангенциальной прочности $d\tau/d\rho < 0$ (ρ — расстояние от поверхности) и может негативно сказываться на эксплуатационных показателях и возможности более эффективного упрочнения методами ППД.

Практика показала, что заметным резервом в этом направлении может служить двойная термическая обработка, включающая газонасыщение и последующий вакуумный отжиг. На второй стадии технологическими параметрами являются температура в печи, время выдержки и давление (степень разряжения), происходит перераспределение продуктов диффузии в области с меньшей концентрацией диффундирующего вещества. Экспериментальное определение воздействия технологических факторов можно оценить, например, по результатам измерения распределения микротвердости по глубине модифицированного слоя или измерением такого параметра как концентрация кислорода в периферийной зоне. Можно констатировать, что такой подход при его достаточной достоверности характеризуется большой трудоемкостью и более целесообразен для окончательного подтверждения расчетных методов.

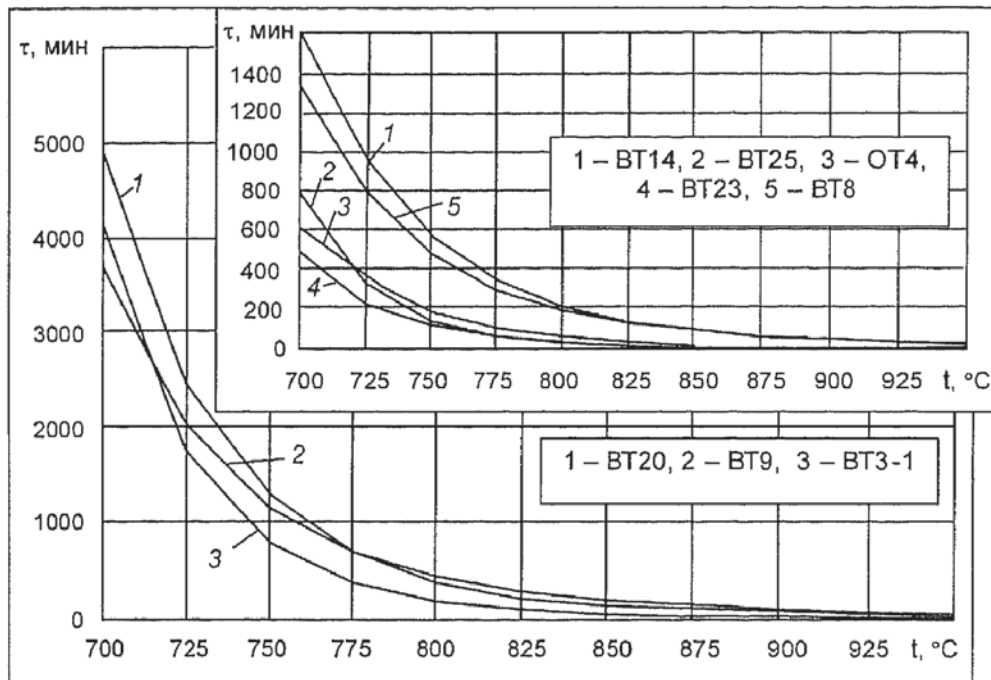


Рис. 2. Зависимость времени τ для формирования диффузионного слоя глубиной 150 μm от температуры t для различных сплавов титана

Теоретический расчет и прогнозирование результатов процесса вакуумного отжига сводится к решению задачи по диффузии вещества в материале с заранее известным законом распределения концентрации в среде с меньшей (нулевой) концентрацией. Определенная сложность в реализации поставленной задачи заключается в отсутствии четких теоретических и в большей степени практических подходов применительно к рассматриваемому случаю. Главная сложность заключается в том, что имеем дело с концентрацией вещества, известным образом распределенного в поверхностном слое. Вполне очевидно, что в процессе теплового воздействия и при имеющемся перепаде концентрации кислорода последний будет стремиться в области с меньшей концентрацией. Важно отметить, что исходные параметры в этом случае не являются статичными и будут изменяться во времени по определенному закону перераспределения.

Поставленная задача может решаться при постановке различных граничных условий. Можно предположить, что на поверхности раздела происходит массообмен и окисная пленка проницаема, т.е. рассматривать задачу о диффузии из слоя конечной толщины, диффузию в неограниченный образец ($-\infty < x < \infty$) с нулевой начальной концентрацией ($C_{x,0} = 0$) из бесконечно тонкого слоя [6, 7] (мгновенный источник мощностью Δm_0 в точке x_0), модель для полуограниченного тела.

Для практических целей наиболее приемлемой можно считать диффузию из мгновенного источника мощностью Δm_0 в точке x_0

$$C_{(x,\tau)} = \frac{\Delta m_0}{2\sqrt{\pi D_b \tau_b}} \exp \left[\frac{-(x-x_0)^2}{4D_b \tau_b} \right],$$

где $C_{(x,\tau)}$ – распределение концентрации после диффузии из мгновенного источника; Δm_0 – мощность мгновенного источника в точке x_0 ; D_b – коэффициент диффузии при вакуумном отжиге; τ_b – время вакуумного отжига.

Рассматривая процесс диффузии вещества при вакуумном отжиге как суммарный результат от диффузии из серии независимых мгновенных источников, расположенных по оси x с мощностью $\Delta m_{x,i}$ и изменяющейся пропорционально распределению концентрации после ГНС, то количество газов (кислорода), поглощенных в процессе газонасыщения, можем выразить так:

$$\Delta m = \sum_{i=0}^i \Delta m_{x,i} = \sum_{i=0}^i C_{(x,i)} \Delta x; \left[\frac{\Gamma}{\text{см}^3} \text{см} = \frac{\Gamma}{\text{см}^2} \right], \quad (8)$$

где Δm — удельная масса (см. формулу (2)); $C_{(x,i)}$ — текущая концентрация после ГНС; Δx — протяженность мгновенного источника; i — количество участков, на которые производится

разбиение $i = \frac{x_p}{\Delta x}$; x_p — глубина проникновения диффундирующего вещества (рис. 3).

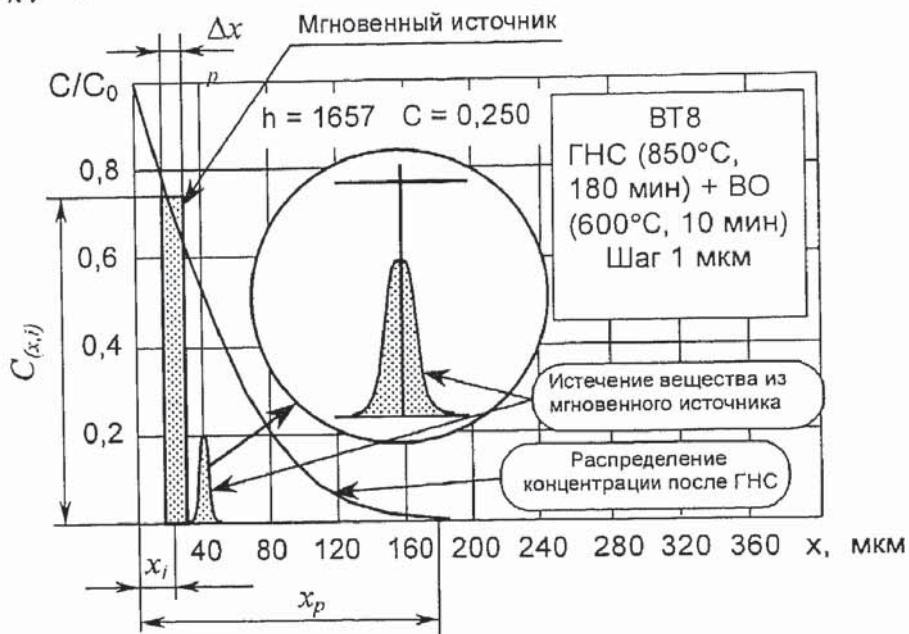


Рис. 3. Расчетные зависимости распределения $C_{(x,i)}/C_0$ при истечении из мгновенного источника (параметры расчета указаны на рис.)

Формула (8) отражает условие равенства площади под кривой исходной концентрации сумме площадей мгновенных источников.

Мощность мгновенного i -го источника в точке x равна

$$\Delta m_{x,i} = C_{(x,i)} \Delta x. \quad (9)$$

Из (8) следует, что $\Delta x = \frac{\Delta m}{\sum_{i=0}^i C_{(x,i)}}$.

Подставляя последнее выражение для Δx в (9), получаем

$$\Delta m_{x,i} = \Delta m \frac{C_{(x,i)}}{\sum_{i=0}^i C_{(x,i)}}.$$

Тогда

$$C_{в(x,\tau_b)} = \frac{\Delta m_{x,i}}{2\sqrt{\pi D_b \tau_b}} \exp\left[\frac{-(x)^2}{4D_b \tau_b}\right], \quad (10)$$

где $C_{в(x,\tau_b)}$ — распределение концентрации при диффузии из мгновенного источника в вакууме; D_b — коэффициент диффузии при вакуумном отжиге

$$D_b = \frac{\pi}{4C_{(x,i)}^2} \left[k_1 \exp\left(-\frac{Q}{RT_b}\right) \right]^2;$$

τ_b — длительность вакуумного отжига; T_b — температура вакуумного отжига.

Расчет $C_{в(x,\tau_b)}$ сводился к разбиению исходной кривой $C_{(x,\tau)}$ на мгновенные источники с шагом Δx , например $\Delta x = 0,1$ мкм, по оси x , расчетом и суммированием результатов диффузии из этих источников. Определение Δm может осуществляться по (2). Тогда (10) запишется так:

$$C_{в(x,\tau_b)} = \frac{C_0}{\pi} \frac{C_{(x,i)}}{\sum_{i=0}^i C_{(x,i)}} \sqrt{\frac{D\tau}{D_b \tau_b}} \exp\left[\frac{-(x)^2}{4D_b \tau_b}\right].$$

В результате выполненных расчетов, в частности, установлено, что после вакуумного отжига глубина упрочнения поверхностного слоя увеличивается с некоторым падением микротвердости на периферии в результате диффузии вещества во внешнюю среду и имеет место положительный градиент механических свойств (рис. 4).

Важно, в частности, тот факт, что повтор режима газонасыщения при вакуумном отжиге исключает возможность обработки методами ППД, основанными на трении скольжении (рис. 5), а также эффективную эксплуатацию титановых деталей в узлах подвижных соединений. При правильном выборе параметров процесса вакуумного отжига дальнейшая обработка алмазным выглаживанием может проводиться с усилием, в 1,5...2 раза большем, чем при одноступенчатой термообработке, что в итоге положительно сказывается на ресурсе деталей из титановых сплавов после такой финишной обработки. Наиболее оптимальным режимом термической обработки при вакуумном отжиге можно считать тот, при котором температура t_b примерно на 100 °С меньше (рис. 5), чем температура формирования ГНС в воздушной атмосфере. Время вакуумной термообработки τ_b целесообразно снизить на 30 % по сравнению со временем газонасыщения.

Таким образом, можно заключить, что используемый математический аппарат и предлагаемые методики позволяют эффективно оптимизировать параметры поверхностного слоя деталей из титановых сплавов при газонасыщении и обеспечивают необходимый уровень эксплуатационных показателей в узлах подвижных соединений.

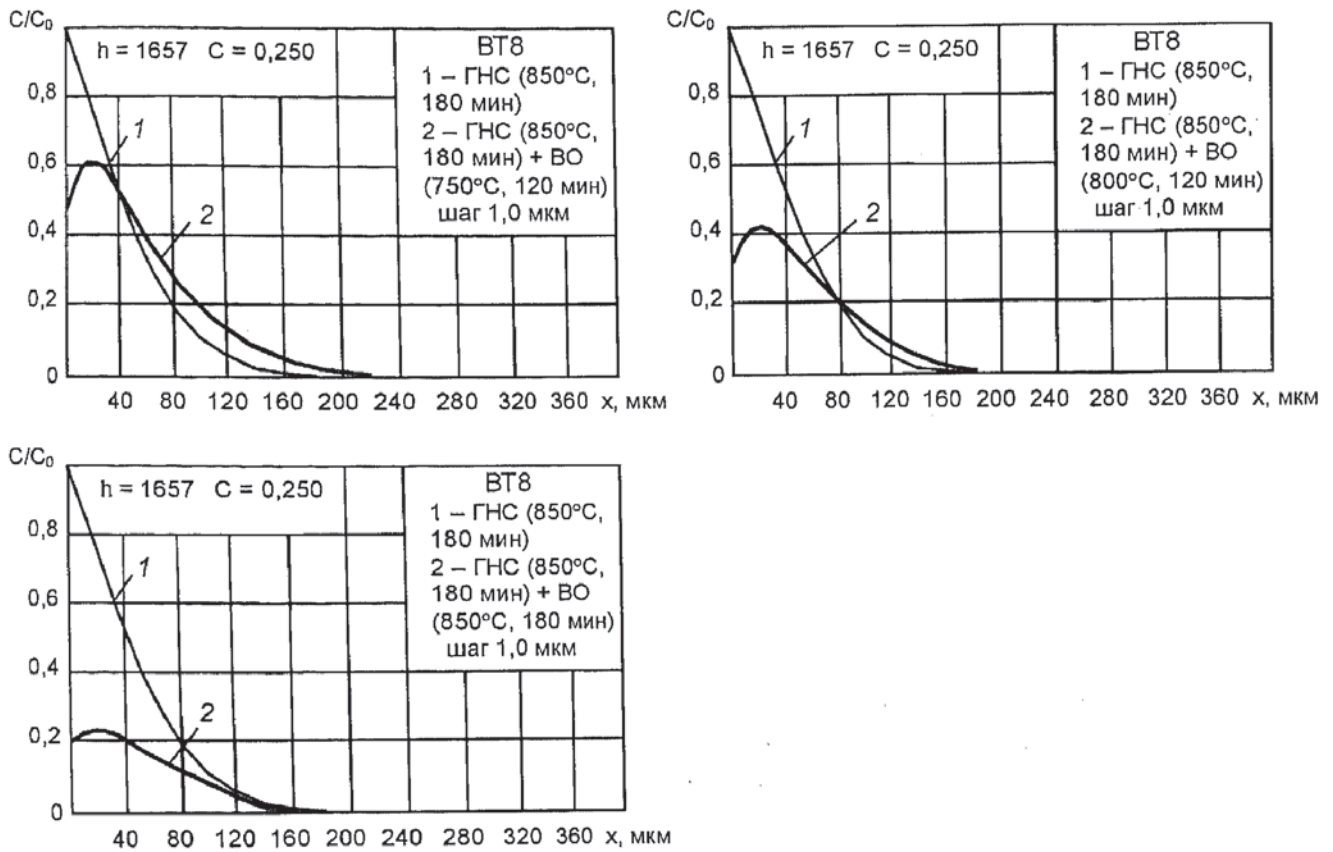


Рис. 4. Расчетные зависимости распределения $C_{n(x,t)}/C_0$ по глубине поверхностного слоя x для титанового сплава ВТ8 при коэффициенте диффузии D_p , зависящем от координат (параметры расчета указаны на рис.)

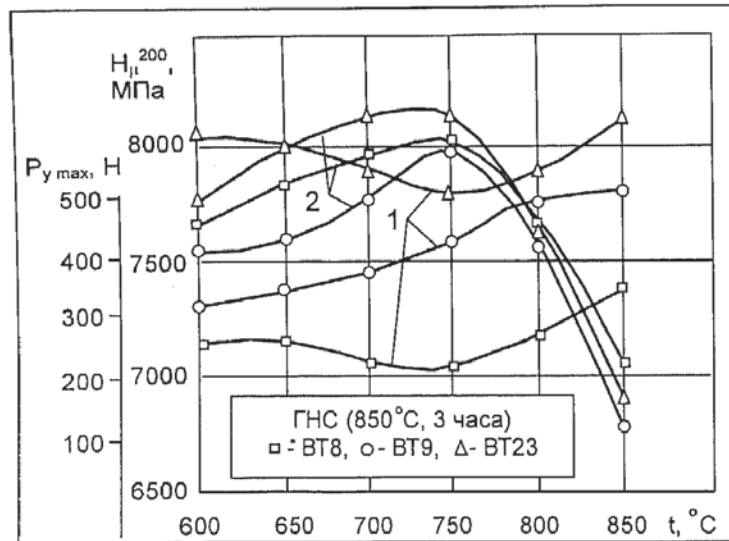


Рис. 5. Изменение поверхностной микротвердости H_μ (1) и предельной нагрузки на индентор $P_{y,max}$ (2) от температуры вакуумного отжига титановых сплавов с газонасыщенным слоем

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Ковтун В. И. Механизм трения и изнашивания металлов // Физико-химическая механика материалов. — № 3. — 1975. — С. 38—41.
2. Оценка сопротивляемости схватыванию различных сплавов / Н.А. Буше, К.М. Раков, В.Я. Берент и др. // Вестник машиностроения. — № 4. — 1974. — С. 39—41.
3. Алгинов В. М., Марков А. А. К вопросу полуэмпирического определения поверхностной энергии твердых металлов и сплавов. Сб.: Поверхностные явления в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1968. — С. 488.
4. Кунин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. — М.: Metallurgizdat, 1955. — 492 с.
5. Кашеев В. Н. Процессы в зоне фрикционного контакта металлов. — М.: Машиностроение, 1978. — 214 с.
6. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В. Азотирование тугоплавких металлов. — М.: Metallurgia, 1978. — 160 с.
7. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. — М.: Metallurgia, 1978. — 248 с.
8. Ковалев А. П. Кинетика и основные закономерности газонасыщения титановых сплавов / Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского. — Вып. 4 (76). — М.: Изд-во «ЛАТМЭС», 2001. — С. 335—339.

620.10

ТЕМПЕРАТУРА В КОНТАКТНОЙ ЗОНЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ ДЕТАЛЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫМ ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ

Канд. техн. наук Я.Н. ОТЕНИЙ

Рассматривается влияние всех составляющих, определяющих изменение температур в контактной зоне при пластическом деформировании.

Решается задача учета таких составляющих.

Question of Influence of all components defining modification of temperatures in a contact zone at plastic deforming is examined.

The problem of counting all these components is solved.

Тепловые процессы при обработке деталей поверхностным пластическим деформированием (ППД) роликами могут существенно повлиять на качество поверхностного слоя. Однако это будет происходить тогда, когда тепловое воздействие на контакт между роликом и деталью превысит определенный предел, при котором начнут возникать фазовые и структурные изменения в поверхностном слое. Существуют различные мнения о значениях температур, возникающих в контактной зоне при обработке ППД. Температура зависит от многих факторов: усилия деформирования, формы и размеров контактной зоны, скорости деформирования, проскальзывания, формы и размеров деформирующих роликов, характера и количества подводимой смазывающе-охлаждающей технологической среды. Учет всех составляющих на температуру в контактной зоне представляет собой сложную математическую задачу. Одним из путей ее решения является установление мощности тепловыделения через кинематику точек деформируемой поверхности с последующей связью кинематики с деформациями и напряжениями в контакте.

Будем предполагать, что: контактная зона представляет собой полосовой источник с геометрическими размерами, равными произведению полуширины контакта z_k на длину контактной зоны L_k ; почти вся расходуемая при упруго-пластическом деформирова-