

УДК 669.295:621.785.062

**I.М. Погрелюк, В.С. Труш, О.Г. Лук'яненко**

**ВПЛИВ ОБРОБКИ В АЗОТОВМІСНОМУ ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ  
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ  
ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ**

**Погрелюк Ірина Миколаївна** – доктор технічних наук, професор, завідувач відділу високотемпературної міцності конструкційних матеріалів у газових та рідкометалевих середовищах, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 79060, м. Львів, вул. Наукова, 5, e-mail: iryna.pohrelyuk@gmail.com

**Труш Василь Степанович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник відділу високотемпературної міцності конструкційних матеріалів у газових та рідкометалевих середовищах, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 79060, м. Львів, вул. Наукова, 5. e-mail: trushvasyl@gmail.com.

**Лук'яненко Олександр Геннадійович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник відділу високотемпературної міцності конструкційних матеріалів у газових та рідкометалевих середовищах, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 79060, м. Львів, вул. Наукова, 5. e-mail: Agnslukyanenko@i.ua

*Наведено кінетичні закономірності взаємодії титанових сплавів (ВТ1-0, ОТ4-1, ВТ6с) із азотом в газовим середовищем. Зокрема, показано, що максимальна інтенсифікація процесу насичення титанових сплавів азотом в діапазоні розріджень активного газу  $10\dots10^{-1}$  Па спостерігається при встановленні динамічної рівноваги між адсорбованим і дифузійно відведеним в глибину титанової матриці азотом. Це досягається при певній температурі азотування відповідною величиною тиску азоту та його витратою і залежить від хімічного складу азотованого матеріалу, оскільки в залежності від інтервалу температур поліморфного перетворення сплав при відповідній температурі азотується в  $\alpha$ -,  $\alpha+\beta$ - чи  $\beta$ -областях. Із зниженням парціального тиску азоту до  $0,1\dots10$  Па гальмується нітридоутворення. Відсутність нітридної плівки на поверхні чи суттєво менша її товщина істотно послаблюють дифузійний бар'єр, а відтак проникнення азоту в титанову матрицю інтенсифікується.*

**Ключові слова:** титановий сплав, азотування, твердість, поверхня, приповерхневий шар.

## **ВСТУП**

Титан і його сплави знайшли широке застосування в техніці, зважаючи на свою високу механічну міцність, яка зберігається за високих температур, корозійну стійкість, жароміцність, питому міцність, малу щільність та інші корисні властивості. Висока вартість титану і його сплавів у багатьох випадках компенсується їхньою більшою роботоздатністю, а в окремих випадках вони є єдиним матеріалом, з якого можна виготовити обладнання або конструкції, здатні працювати за конкретних умов. Важливою особливістю титанових сплавів є висока спорідненість до елементів втілення [1–3]. При нагріванні титану в повітрі або в технологічному газовому середовищі, крім звичайної плівки оксидів (або нітридів) на його поверхні, у приповерхневому шарі металу утворюється шар твердого розчину (альфований шар) на основі  $\alpha$ -Ti, стабілізованого киснем (азотом), товщина якого залежить від температури й тривалості нагріву [4–6]. В зв'язку з цим виникає проблема цілеспрямованого керування інтенсивністю фізико-хімічних процесів в системі «титан (титановий сплав) – газове середовище» для формування необхідного фазово-структурного стану приповерхневого шару з метою забезпечення відповідних

експлуатаційних характеристик матеріалу (втомна міцність, довговічність, тощо). У свою чергу, це передбачає вивчення кінетичних закономірностей взаємодії титанових сплавів із газовим середовищем. Тому метою роботи є встановити вплив азотування на параметри приповерхневого шару титанових сплавів різних структурних класів.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА

Об'єктом для дослідження було вибрано промислові титанові сплави ВТ1-0, ВТ6с, ОТ4-1. Для азотування використовували газоподібний азот технічної чистоти (ГОСТ 9293-74), що містив, згідно з ТУ, кисню не більше 0,4 об. % і парів води не більше  $0,07 \text{ г}/\text{м}^3$ . Азот перед подачею в реакційну ампулу висушували та звільняли від кисню, пропускаючи через капсулу з силікагелем і титанову стружку, нагріту на  $\sim 50^\circ\text{C}$  вище температури азотування.

Для усунення природних оксидних плівок та унеможливлення утворення нових плівок на зразках нагрів до температури азотування  $T_A$  (рис. 1) виконували у вакуумі  $10^{-3} \text{ Па}$ . Для повного розчинення (дисоціації) поверхневих оксидних плівок, тобто ліквідації дифузійного бар'єру та активації поверхні титану, а також усунення залишків різноманітних забруднень поверхні, виконували витримки вакуумні протягом 0,5 год. за температур 350 і  $600^\circ\text{C}$ . При досягненні температури азотування в реакційну ампулу напускали робочий газ, встановлюючи необхідні параметри газового середовища. Після ізотермічного азотування зразки охолоджували до температури  $500^\circ\text{C}$  в азоті, а далі систему вакуумували і охолоджували з піччю.

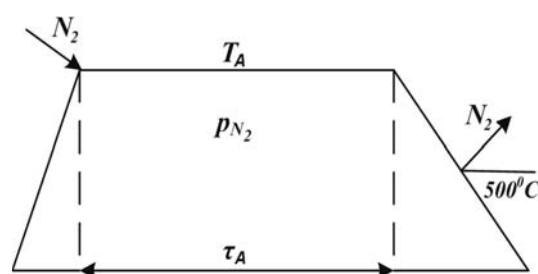


Рис. 1. Схема азотування титанових сплавів в азотовмісному газовому середовищі

Для усунення природних оксидних плівок та унеможливлення утворення нових плівок на зразках нагрів до температури азотування  $T_A$  (рис. 1) виконували у вакуумі  $10^{-3} \text{ Па}$ . Для повного розчинення (дисоціації) поверхневих оксидних плівок, тобто ліквідації дифузійного бар'єру та активації поверхні титану, а також усунення залишків різноманітних забруднень поверхні, виконували витримки вакуумні протягом 0,5 год. за температур 350 і  $600^\circ\text{C}$ . При досягненні температури азотування в реакційну ампулу напускали робочий газ, встановлюючи необхідні параметри газового середовища. Після ізотермічного азотування зразки охолоджували до температури  $500^\circ\text{C}$  в азоті, а далі систему вакуумували і охолоджували з піччю.

Сформований зміцнений поверхневий шар на титанових сплавах досліджували методом дюрометрії (мікротвердомір ПМТ-3М, навантаження 50 гр.) та металографічно.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зупинимось на висвітленні кінетики азотування титанових сплавів в розрідженні ( $10\ldots10^{-1} \text{ Па}$ ) динамічній атмосфері азоту. Розглянемо процес взаємодії титанових сплавів ВТ1-0, ОТ4-1 та ВТ6с з азотом за температури 850 та  $950^\circ\text{C}$  тривалістю до 25 годин. Приріст маси зразків досліджуваних сплавів (рис. 2) за тиску азоту 1 Па до 5 год експозиції дещо менший за приріст маси зразків, азотованих за тиску азоту 10 Па. Проте збільшення тривалості ізотермічної витримки до 10 год і більше активізує процес насичення й приріст маси зразків, якщо не перевищує, то в крайньому разі не поступається аналогічній величині, одержуваній за тиску азоту 10 Па.

Найактивніше поглинання азоту спостерігається в псевдо- $\alpha$ -сплаві ОТ4-1, у  $(\alpha+\beta)$ -сплаві ВТ6с цей процес досить пасивний. При розрідженні 10 Па кінетика поглинання азоту сплавами характеризується трьома яскраво вираженими ділянками: до 5 год витримки спостерігається різкий приріст маси зразків, далі відбувається деяке сповільнення процесу, а потім (після 10 год експозиції) – подальша його інтенсифікація. Швидкість поглинання азоту досліджуваними сплавами при розрідженні 1 Па до 10 год насичення практично

відповідає швидкості поглинання при тиску 10 Па до 5 год витримки. Після 10 год експозиції швидкість поглинання азоту сплавами дещо сповільнюється і для сплаву OT4-1 в основному відповідає швидкості при тиску 10 Па, для BT1-0 і BT6c – поступається їй. Зниження тиску азоту до  $10^{-1}$  Па сприяє більш плавній зміні приросту маси в процесі азотування. При цьому приріст маси азотованих зразків сплавів OT4-1 і BT6c при 1 і 25 год витримці перевищує, а при 5 і 10 год – відповідає приросту маси зразків, азотованих при 1 Па. Для нелегованого титану BT1-0 у всьому досліджуваному часовому діапазоні при тиску газу  $10^{-1}$  Па спостерігається менший приріст маси азотованих зразків, ніж за тиску 1 Па.

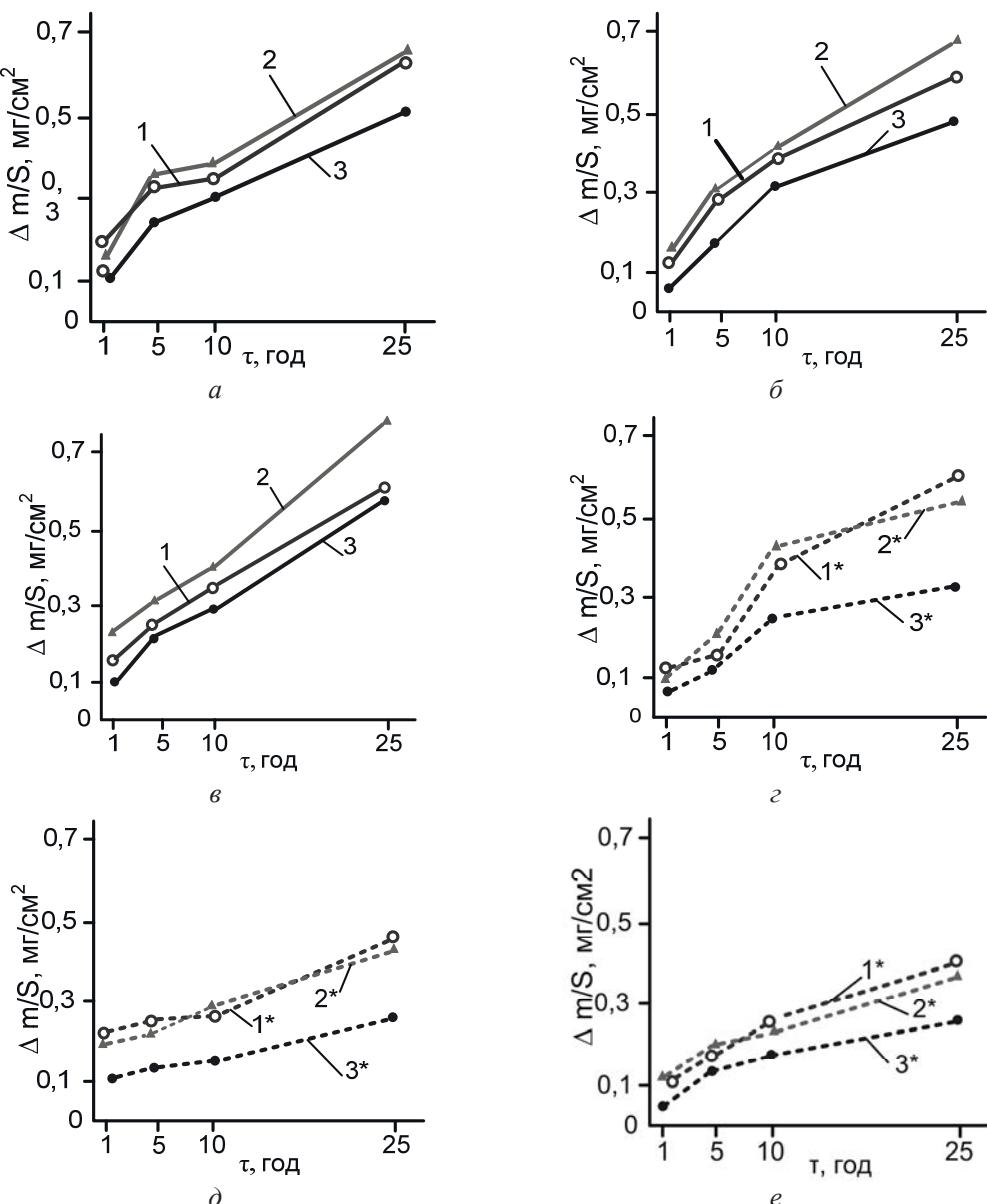


Рис. 2. Кінетика азотування титанових сплавів BT1-0 (1, 1\*), OT4-1 (2, 2\*) і BT6c (3, 3\*) за тисків азоту 10 Па (а, г), 1 Па (б, д) та 0,1 Па (в, е) і температур 850°C (1\*, 2\*, 3\*) та 950°C (1, 2, 3). Витрата газу 0,003 л/хв.

Поверхнева мікротвердість зразків при зниженні тиску азоту від 10 до  $10^{-1}$  Па помітно зменшується (рис. 3), що свідчить про зниження концентрації азоту в приповерхневих шарах азотованих сплавів.

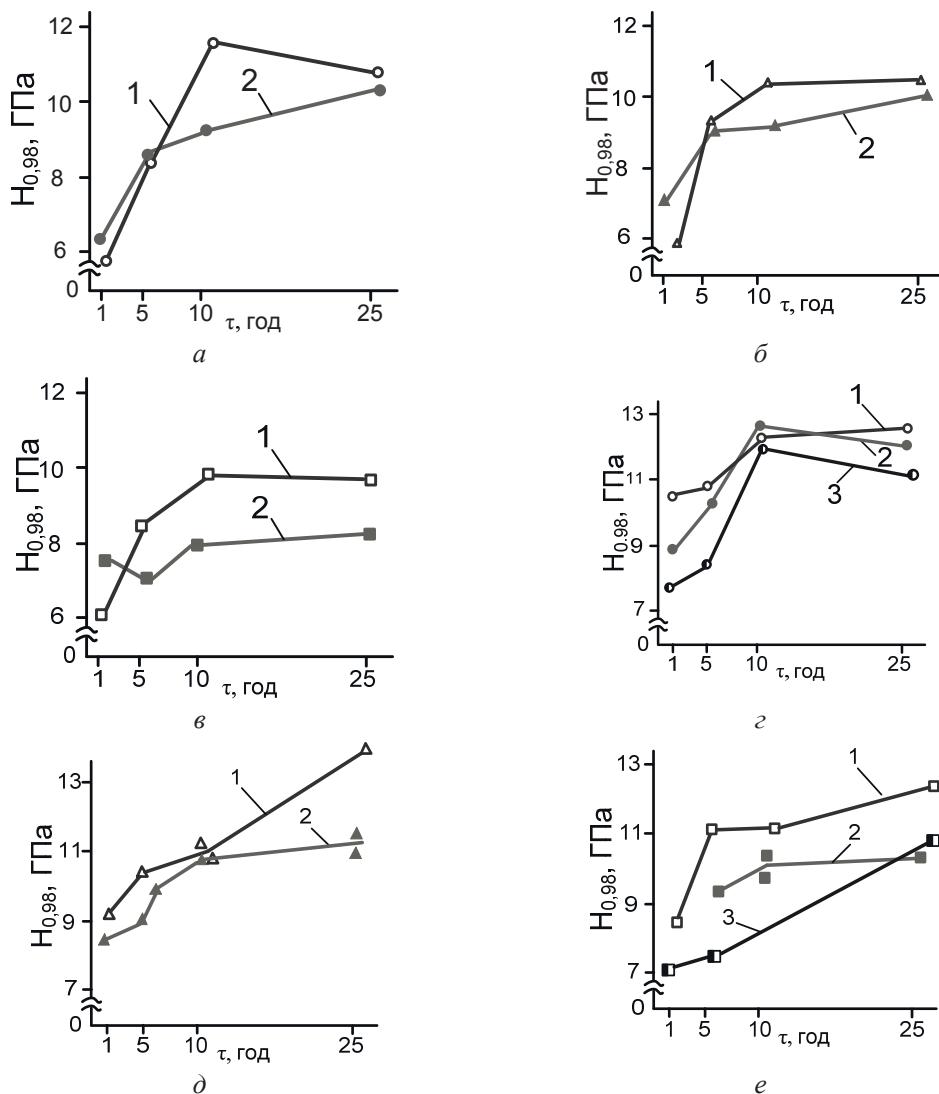


Рис. 3. Залежність мікротвердості поверхні титанових сплавів BT1-0 (а, г), OT4-1 (б, д), BT6c (в, е) від тривалості азотування при 850°C (а, б, в) та 950°C (г, д, е) в розрідженні динамічній атмосфері азоту з тиском 10 Па (1), 1 Па (2) та 0,1 Па (3).  
Витрата газу 0,003л/хв.

За тиску азоту 10 Па подовження ізотермічної витримки сприяє не перервному зростанню поверхневої мікротвердості технічно чистого титану BT1-0 і найсуттєвіше до 10 год експозиції ( $H_{0,96}^{\text{I}}$  (1 год) = 10,5 ГПа;  $H_{0,96}^{\text{I}}$  (10 год) = 12,3 ГПа). Зі збільшенням тривалості азотування спостерігається незначна зміна поверхневої мікротвердості сплаву ( $H_{0,96}^{\text{I}}$  (25 год) = 12,7 ГПа). Зниження тиску до 1 Па і тим більше до  $10^{-1}$  Па за витримки до 10 год супроводжується відчутним приростом поверхневої мікротвердості сплаву:  $\Delta H_{0,96}^{\text{I}} = H_{0,96}^{\text{I}}(10 \text{ год}) - H_{0,96}^{\text{I}}(1 \text{ год})$  складає 4,1 і 4,5 ГПа при 1 і  $10^{-1}$  Па відповідно. Проте зі збільшенням тривалості азотування до 25 год мікротвердість поверхні сплаву дещо зменшується і тим відчутніше, чим більшим є розрідження динамічної атмосфери азоту.

Характер зміни поверхневої мікротвердості сплаву BT1-0 в часі після азотування за температури 950 °C дозволяє стверджувати, що під час азотування на поверхні сплаву за тиску азоту 10 Па відбувається формування і ріст тонкої нітридної плівки. Поверхнева мікротвердість сплаву відповідає твердості змінених шарів з нітридною плівкою, товщина якої в часі

неперервно зростає, що обумовлює відповідно збільшення величини поверхневої мікротвердості. Зниження тиску в значній мірі сповільнює вказаний процес: до 10 год експозиції проходить тільки насичення азотом при поверхневого шару з утворенням твердого розчину, а лише згодом починається нітридоутворення (формування нітридної плівки), яке за більшого тиску азоту здійснюється швидше. Оскільки утворена плівка надзвичайно тонка, то інтегральна твердість поверхні нижча за мікротвердість насиченого твердого розчину і відповідає твердості поверхні сплаву з плівкою певної товщини.

Для сплавів OT4-1 і BT6c характерним є збільшення поверхневої мікротвердості в часі у всьому досліджуваному інтервалі розріджень динамічної газової атмосфери (рис. 2). Проте швидкість зміни поверхневої твердості після 10 год витримки за розріджень азоту 1 і  $10^{-1}$  Па набагато менша, ніж при тиску 10 Па. Незначне (на 0,4–0,6 ГПа) збільшення поверхневої мікротвердості при розрідженні  $10^{-1}$  Па відносно тиску 1 Па після 25 год експозиції для сплаву BT6c, очевидно, свідчить про утворення лише твердого розчину без формування щільної тонкої нітридної плівки на поверхні. Тобто, 25 год насичення сплаву BT6c за розрідження  $10^{-1}$  Па здійснюється практично без формування нітридної плівки на поверхні, що підтверджують і візуальні спостереження зразків сплаву: фіксується лише слабкий золотистий відблиск. Таким чином, зниження тиску азоту суттєво сповільнює насичення приповерхневих шарів сплавів азотом, а відтак, і зменшує швидкість нітридоутворення.

Глибина газонасичення сплавів (рис. 4) при тиску 10 Па суттєво перевищує аналогічну величину при розрідженнях азоту 1 і  $10^{-1}$  Па. Особливо яскраво це виявляється на сплавах OT4-1 і BT6c: глибина газонасиченої зони сплаву OT4-1 за тиску азоту 10 Па й витримках 5 год і більше на 20...30 мкм перевищує глибину зони, що формується при тисках 1 і  $10^{-1}$  Па, а для сплаву BT6c – на 15...20 мкм. Різниця у величині зон, що утворюються при розрідженнях динамічної атмосфери азоту 1 і  $10^{-1}$  Па, є незначною й складає ~10...15 мкм.

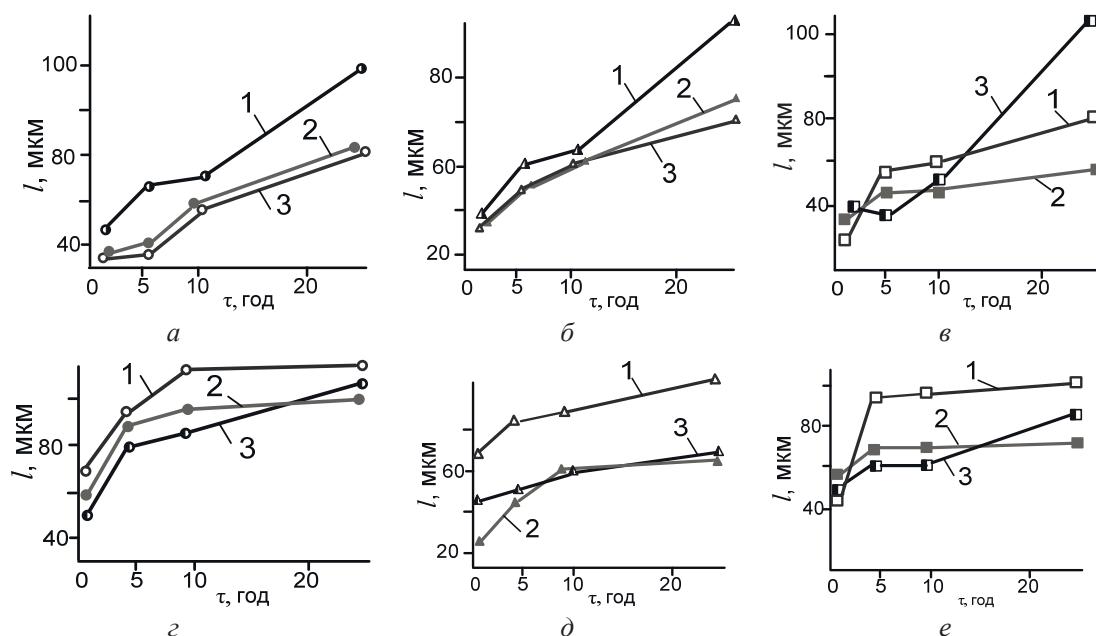


Рис. 4. Залежність глибини зміцненої зони сплавів BT1-0 (а,г), OT4-1 (б,д) і BT6c (в, е) від тривалості азотування при 850 °C (а, б, в) та 950 °C (г, д, е) в розріджений динамічній атмосфері азоту 10 Па (1), 1 Па (2) і 0,1 Па (3). Витрата газу 0,003 л/хв.

Розподіл мікротвердості по перерізу приповерхневих шарів сплаву ВТ1-0 після азотування за тиску 10 Па плавний, без різко виражених перепадів, як це спостерігалось при азотуванні за атмосферного тиску газу. Криві, що відповідають тривалішим витримкам, розташовані в області вищих значень твердості. Для сплавів ОТ4-1 і ВТ6с помітної різниці у величині зон з підвищеною мікротвердістю при різних експозиціях практично не спостерігаємо. За тиску 1 Па розрідженої атмосфери азоту характерним є яскраво виражений градієнт мікротвердості по перерізу приповерхневих шарів при помітній різниці в насиченості азотом зміцнених зон, сформованих за різних експозицій. Зі зниженням тиску до  $10^{-1}$  Па градієнт мікротвердості помітно зменшується.

Аналіз представлених результатів кінетики азотування титанових сплавів у розріджений динамічній атмосфері азоту в діапазоні тисків  $10^{-1} \dots 10$  Па за температури  $950^{\circ}\text{C}$  дозволяє стверджувати, що азотування за указаних умов сприяє формуванню задовільних зміцнених шарів зі збереженням високої якості поверхні азотованих деталей. Хоча поверхнева мікротвердість зі зниженням парціального тиску азоту дещо зменшується відносно азотування за атмосферного тиску газу (рис. 3), проте залишається досить високою (при 25 год експозиції в зазначеному діапазоні тисків досягає рівня 11-13 ГПа, до того ж це не твердість крихкого нітридного шару, а через мізерну товщину наявної нітридної плівки – твердість зміцнених приповерхневих шарів, що не потребують додаткової обробки).

Розглянемо кінетику процесу азотування титанових сплавів у зазначеному діапазоні розріження азоту за температури  $850^{\circ}\text{C}$ . Зниження температури суттєво змінює швидкість процесу азотування (рис. 2). За тиску 10 Па і витримці до 10 год спостерігається прискорення приросту маси азотованих зразків, яке зі збільшенням тривалості азотування суттєво сповільнюється. Для тиску розрідженої динамічної атмосфери азоту, що дорівнює 1 Па, при 1 год експозиції приріст маси зразків набагато більший за приріст маси при температурі насичення  $950^{\circ}\text{C}$  і аналогічному розрідженні. Але далі в процесі насичення проходить практично рівномірне збільшення маси на мінімальну величину для всіх досліджуваних сплавів. Для розріження азоту  $10^{-1}$  Па характерним є сповільнення поглинання азоту в досліджуваному часовому інтервалі.

На рентгенограмах, знятих з поверхні азотованих зразків, фіксуються слабкі поодинокі інтерференційні максимуми, які відповідають  $\epsilon$  та  $\delta$ -фазам титану (рефлекси ліній (200) TiN та (111), (200) і (002)  $\text{Ti}_2\text{N}$ ). Слід зазначити, що текстура  $\epsilon$ -фази до 25 год експозиції в зазначеному діапазоні тисків активного газу не фіксується, що, поряд з невеликою кількістю рефлексів даної фази, опосередковано свідчить про невелику кількість нітриду нижчої валентності на поверхні зразків. При тривалих експозиціях (25 год), навіть за значного розріження ( $10^{-1}$  Па), спостережуваний перерозподіл максимумів інтенсивності, що відповідають тетрагональній гратці  $\text{Ti}_2\text{N}$ , свідчить про збільшення  $\epsilon$ -фази на поверхні азотованих зразків.

Зниження температури зменшує мікротвердість поверхні азотованих сплавів (рис. 3). Для розрідженої динамічної атмосфери азоту з тиском 10 Па характерна різка зміна поверхневої твердості до 10 год витримки ( $\Delta H_{\mu}^{\text{P}}$  відносно вихідної складає  $4 \dots 6$  ГПа), після чого починається інтенсивне формування на поверхні суцільної тонкої нітридної плівки. З часом твердість поверхні практично не змінюється і стабілізується на рівні  $10 \dots 12$  ГПа в

залежності від сплаву, відображаючи ріст нітридної плівки. Азотування за тиску 1 Па сповільнює нітридоутворення, чим обумовлене плавне збільшення поверхневої мікротвердості. При цьому твердість поверхні дещо поступається одержуваній азотуванням за тиску азоту 10 Па з витримкою більше 5 год.

Своєрідно змінюється мікротвердість поверхні зразків досліджуваних сплавів при розрідженні атмосфери азоту  $10^{-1}$  Па (рис. 5): вона стрімко зростає у випадку 5 год експозиції до 10...12 ГПа, а далі зменшується до величини, що близька до одержуваної за 1 год витримки. Згодом, при 25 год експозиції, мікротвердість знову зростає, але, як правило, не перевищує твердості зразків, азотованих при менших розрідженнях (у сплаву ВТ6с вона більша за вказані величини).

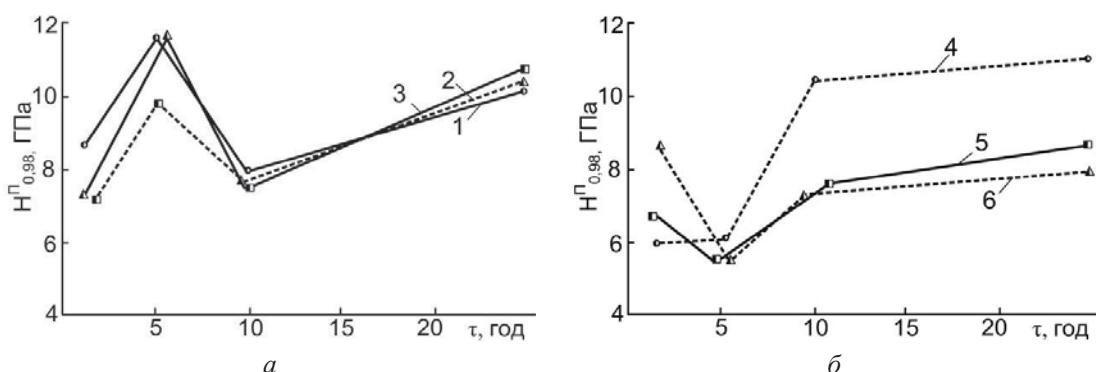


Рис. 5. Залежність поверхневої мікротвердості зразків сплавів ВТ1-0 (1, 4), ОТ4-1 (2, 6) і ВТ6с (3, 5) від тривалості ізотермічної витримки після азотування в розрідженні динамічній атмосфері азоту: а – 1, 2, 3 – 0,1 Па, 850 °C; б – 4, 5, 6 – 1 Па, 900 °C

Закономірності зміни глибини газонасиченої зони з часом в залежності від ступеня розрідження азоту при 850 °C докорінним чином відрізняються від тих, які ми спостерігали при температурі 950 °C (рис. 4). В той час, як при температурі 950 °C найбільша глибина зони формується при найменшому розрідженні в діапазоні тисків, що розглядається, то при 850 °C найбільша глибина газонасиченої зони утворюється за тиску  $10^{-1}$  Па і суттєво перевищує глибину зон, сформованих при меншому розрідженні (при 25-годинній витримці – на 30...70 мкм). Для сплавів ВТ1-0 і ОТ4-1 величина зон, що утворюються при тисках азоту 10 і 1 Па, мало відрізняється на всій часовій базі. Різниця у величині зміцненої зони на сплаві ВТ6с за вказаних розріджень складає 10-30 мкм, до того ж зона, що формується за тиску 10 Па, більша за зону, яка утворюється при розрідженні 1 Па. За тиску азоту  $10^{-1}$  Па до 5 год експозиції величина зони з підвищеною мікротвердістю сплаву не перевищує 30 мкм, проте зі збільшенням тривалості азотування ріст зони помітно активізується і її величина за 25 год витримки складає вже ~130 мкм.

При температурі 850 °C азотування технічно чистого титану здійснюється в  $\alpha$ -області [7]. Оскільки коефіцієнт дифузії азоту в  $\alpha$ -титані порівняно з  $\beta$ -фазою менший ( $D_{\alpha\text{-Ti}}^N=1,817\times10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_{\beta\text{-Ti}}^N=9,037\times10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с при 850 °C [8]), то при такій кількості азоту, що поступає до поверхні і адсорбується нею, яка перевищує можливості дифузійного відвodu азоту в глибину сплаву, досить скоро на поверхні зразків досягається критична концентрація азоту та утворюється нітридна плівка. Це ускладнює дифузію азоту ( $D_{\text{TiN}}^N=3,957\times10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с при 850 °C [8], що на два порядки менше, ніж в  $\alpha$ -Ti) до матриці і, як наслідок, сприяє різкому зменшенню глибини газонасичених шарів. Описана фізико-

хімічна ситуація складається, очевидно, за тиску азоту  $\sim 10$  Па. Зниження тиску до  $1 \dots 10^{-1}$  Па, що адекватно зменшенню кількості поступаючого до поверхні азоту, веде до встановлення динамічної рівноваги між кількістю айсорбованого і дифузійно відведеного в глибину матриці сплаву азоту. Результатом цього є формування глибоких зміцнених шарів при вказаних розрідженнях (рис. 4). Після певної експозиції ( $10 \dots 15$  год) концентрація азоту в приповерхневих шарах  $\alpha$ -титану збільшується до критичної, утворюється нітридна плівка і процес дифузійного насыщення сповільнюється (рис. 1). При температурах існування  $\beta$ - фази титану ( $950^\circ\text{C}$ ), внаслідок різниці коефіцієнтів дифузії азоту в  $\alpha$ - і  $\beta$ -фазах титану, динамічна рівновага між адсорбованим і дифузійно відведеним в глибину титанової матриці азотом зміщується в сторону більшого тиску активного газу ( $10$  Па), і при розрідженнях  $1 \dots 10^{-1}$  Па дифузійний відвід азоту в об'єм металу по інтенсивності, очевидно, вже перевищує адсорбцію, що відбувається на швидкості росту азотованих шарів: газонасычені шари, сформовані при розрідженні азоту  $10$  Па, за величиною суттєво перевищують утворені при тисках азоту  $1 \dots 10^{-1}$  Па (рис. 4).

При азотуванні титанових сплавів при збереженні загальних тенденцій відповідні корективи в процес насыщення вносить перерозподіл легувальних елементів, що відбувається на абсолютних величинах характеристик азотованих шарів.

Таким чином, максимальна інтенсифікація процесу насыщення титану та сплавів на його основі азотом у діапазоні розріджень активного газу  $10^{-1} \dots 10$  Па спостерігається при встановленні динамічної рівноваги між адсорбованим і дифузійно відведенним у глибину титанової матриці азотом, що досягається при певній температурі азотування відповідною величиною тиску азоту та його витратою і залежить від хімічного складу матеріалу, оскільки в залежності від інтервалу температур поліморфного перетворення сплав при відповідній температурі азотується в  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ - чи  $\beta$ -області [7].

### Формування приповерхневих зміцнених шарів

Кінетичні криві насыщення титанових сплавів азотом (рис. 2), перебудовані в подвійних логарифмічних координатах (рис. 6), показують, що при зменшенні розрідження газу змінюється кінетика азотування.

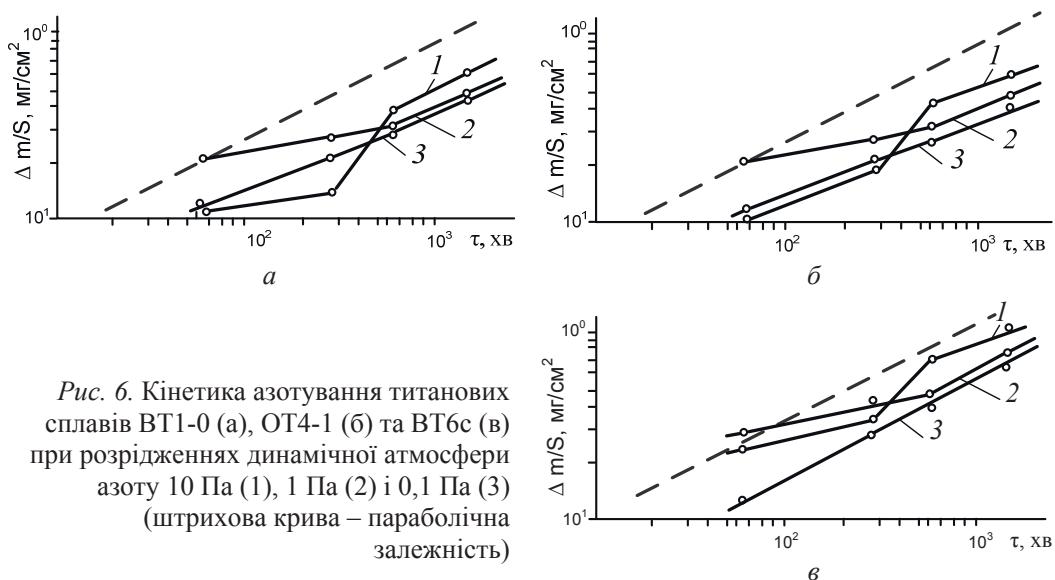


Рис. 6. Кінетика азотування титанових сплавів BT1-0 (а), OT4-1 (б) та BT6c (в) при розрідженнях динамічної атмосфери азоту  $10$  Па (1),  $1$  Па (2) і  $0,1$  Па (3) (штрихова крива – параболічна залежність)

При тиску 10 Па до 5 год експозиції спостерігається відхилення кінетичних кривих від закону параболи в сторону збільшення показника ступеня  $n$  у ступеневій залежності, що пов'язує приріст маси зразків при насиченні їх азотом з тривалістю процесу. При зниженні тиску динамічної атмосфери азоту до 1 Па проміжок часу, під час якого порушується параболічна залежність, збільшується до 10 год. Кінетичні криві, що відповідають процесу насичення за тиску  $10^{-1}$  Па, повністю відповідають параболічній залежності приросту маси від часу витримки ( $n = 2$ ). У часовому інтервалі, коли параболічна залежність зберігається при всіх досліджуваних розрідженнях атмосфери азоту (більше 10 год), приріст маси зразків більший при більшому тиску азоту; при витримці до 10 год указана закономірність порушується.

Спостережувані закономірності пов'язані із суттєвим уповільненням нітридоутворення зі зниженням тиску активного газу до  $10\dots10^{-1}$  Па й пояснюються зміною лімітуючої ланки процесу азотування й дифузії азоту в нітриді титану на дифузію азоту в металі (в  $\alpha$  чи  $\beta$  фазах титану): в певному часовому інтервалі нітридна плівка на поверхні титанових сплавів відсутня, тобто не існує бар'єру для дифузії азоту в глибину титанової матриці. Нітридна зона, що сповільнює дифузію азоту в глибину сплаву, формується через проміжок часу  $\tau^*$  і тим самим знову зміщує лімітучу стадію процесу і залежить як від ступеня розрідження азоту, так і від температури азотування при певній витраті газу.

Температура ізотермічної витримки в умовах зміни фізико-хімічної ситуації на межі «газ – метал» з фактора інтенсифікації процесу насичення за атмосферного тиску газу перетворюється на каталізатор процесу нітридоутворення в розрідженому середовищі азоту. Підвищення температури ізотермічної витримки пришвидшує ( $\tau_2^* < \tau_1^*$ ) досягнення в приповерхневих шарах сплавів критичної концентрації азоту, необхідної для проходження хімічної реакції і формування шару нітриду на поверхні, тобто прискорює створення бар'єру для дифузії азоту в глибину сплаву.

Таким чином, зі зниженням парціального тиску азоту до  $10^{-1}$  Па гальмується нітридоутворення. Відсутність нітридної плівки на поверхні чи суттєво мала її товщина істотно послаблює дифузійний бар'єр, а відтак проникнення азоту в титанову матрицю інтенсифікується. Азотування в розрідженому азоті порівняно з азотуванням за атмосферного тиску забезпечує рівномірніший розподіл твердості по глибині дифузійного шару і збільшує глибину проникнення азоту (у 1,3…2,3 рази).

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що азотування в діапазоні розріджень активного газу  $0,1\dots10$  Па та швидкості його подачі  $0,003$  л/хв забезпечує високу інтенсивність дифузійних процесів при загальованому нітридоутворенні за температур насичення  $850$  і  $950$  °C. Час до утворення плівки на поверхні титанових сплавів суцільної нітридної, яка є бар'єром для дифузії азоту в глибину титанової матриці, збільшується зі зниженням тиску азоту.

Приведены кинетические закономерности взаимодействия титановых сплавов (BT1-0, OT4-1, BT6C) с азотсодержащей газовой средой. В частности, показано, что максимальная интенсификация процесса насыщения титановых сплавов азотом в диапазоне разрежений активного газа  $10\ldots10^{-1}$  Па наблюдается при установлении динамического равновесия между адсорбированным и диффузионно отведенным в глубину титановой матрицы азотом. Это достигается при температуре азотирования соответствующей величине давления азота и его расходом и зависит от химического состава азотированного материала, поскольку в зависимости от интервала температур полиморфного превращения сплав при соответствующей температуре азотирование в  $\alpha$ -,  $\alpha + \beta$ - или  $\beta$ -областях. Со снижением парциального давления азота до  $0,1\ldots10$  Па тормозится нитридообразования. Отсутствие нитридное пленки на поверхности или существенно меньшее ее толщина существенно ослабляют диффузный барьер, а затем проникновения азота в титановую матрицу интенсифицируется

**Ключевые слова:** титановый сплав, азотирования, твердость, поверхность, приповерхностный слой.

*Kinetic regularities of the interaction of titanium alloys (BT1-0, OT4-1, BT6C) with a nitrogen-containing gas medium are presented. In particular, it was shown that the maximum intensification of the process of saturation of titanium alloys with nitrogen in the range of rarefactions of the active gas  $10\ldots10^{-1}$  Pa is observed when a dynamic equilibrium is established between the adsorbed and diffusely removed into the depth of the titanium matrix by nitrogen. This is achieved at a nitridation temperature corresponding to the value of the nitrogen pressure and its flow rate and depends on the chemical composition of the nitrided material, since, depending on the temperature range of the polymorphic transformation, the alloy at the appropriate temperature is nitriding in the  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ , or  $\beta$  regions. With the decrease in the partial pressure of nitrogen to  $0,1\ldots10$  Pa, nitride formation is inhibited. The absence of a nitride film on the surface or substantially less than its thickness substantially attenuates the diffuse barrier, and then the penetration of nitrogen into the titanium matrix is intensified.*

**Key words:** titanium alloy, nitriding, hardness, surface, near-surface layer.

1. Hideki F. Application of titanium and its alloys for automobile parts / Fujii Hideki, Takahashi Kazuhiro, Yamashita Yoshito // Nippon Steel Technical Report. – 2003. – No 88. – P. 70–75.
2. Горынин И.В. Титан в машиностроении / И.В. Горынин, Б.Б. Чечулин. – М.: Машиностроение, 1990. – 400 с.
3. Патон Б.Є. Основні напрямки наукових досліджень з титанової проблематики в Україні / Б.Є. Патон, А.П. Шпак, О.М. Івасишин // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – №3. – С. 5–17.
4. Moiseyev V.N. Titanium Alloys. Russian aircraft and aerospace applications / V.N. Moiseyev. – London-New York-Singapore: Taylor & Francis Group, 2006. – 2007 p.
5. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник / А.А. Ильин, Б.А. Колачёв, И.С. Полькин. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
6. Lutjering G. Titanium / Gerd Lutjering, James C. Williams // 2<sup>nd</sup> edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – 438 p.
7. Глазунов С.Г. Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы / С.Г. Глазунов, В.Н. Моисеев. – Москва: Металлургия, 1974. – 368 с.
8. Федірко В.М. Азотування титану та його сплавів / Федірко В.М., Погрелюк І.М. – Київ: Наук. думка, 1995. – 220 с.