

УДК 621.7856 539.219.3

## КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ АЗОТУВАННЯ ТИТАНУ, ЗУМОВЛЕНІ ФАЗОВО-СТРУКТУРНИМИ ПЕРЕТВОРЕННЯМИ

Я. С. МАТИЧАК

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

Аналітично змодельовано високотемпературне ( $T = 1000^\circ\text{C}$ ) азотування титану. Проаналізовано роль азоту як  $\alpha$ -стабілізатора у формуванні тришарової дифузійної зони. Розв'язано задачу про дифузію азоту в такому неоднорідному середовищі з урахуванням перемішень міжфазних границь. Розраховано константи параболічного росту шарів, що дало можливість передбачити розподіл азоту в дифузійній зоні. Зафіксовано еволюцію (після витримок 1 і 5 h) мікроструктури дифузійного шару, зумовлену структурно-фазовими перетвореннями під час дифузії азоту.

**Ключові слова:** *дифузія, моделювання, кінетика, титан, еволюція мікроструктури.*

Дифузія в твердих тілах часто супроводжується взаємозв'язаними та взаємозалежними структурними та фазовими перетвореннями, які вона може стимулювати. Причому структурні перетворення змінюють умови її протікання. На сьогодні такі процеси важко описати аналітично. Цікавим для таких досліджень і теоретично, і експериментально є титан, який зазнає поліморфного перетворення (зміна кристалічної ґратки з ГЦУ на ОЦК) при  $T_{\alpha\leftrightarrow\beta} = 882^\circ\text{C}$ . Щоб надати виробам із титанових сплавів функціональних властивостей, використовують хіміко-термічну обробку, зокрема азотування [1]. На відміну від багатьох легувальних елементів (V, Mo), які є  $\beta$ -стабілізаторами, азот, як і інші елементи втілення (кисень, вуглець), є  $\alpha$ -стабілізатором, що стимулює структурні перетворення під час азотування. Для створення методів прогнозування поверхневого зміцнення титанових сплавів після азотування необхідно мати детальну інформацію (експериментальну та теоретичну) про кінетику процесів взаємодії з урахуванням впливу параметрів обробки та стану матеріалу. Аналітично та експериментально досліджено кінетику азотування титану та  $(\alpha+\beta)$ -титанових сплавів за температур  $T < T_{\alpha\leftrightarrow\beta}$  [2, 3]. Звернуто увагу [4] на особливості морфології поверхневих шарів титанових сплавів різних структурних класів, азотованих за температур вище температури поліморфного перетворення. Описано [5] еволюцію їх мікроструктури під час  $\alpha\leftrightarrow\beta$  фазового перетворення внаслідок міграції  $\beta$ -стабілізаторів. Однак не враховано роль самого азоту у цих перетвореннях як  $\alpha$ -стабілізатора. Вивчено також [6] взаємозв'язок дифузії азоту та структурних перетворень під час високотемпературного азотування, зокрема, з розрідженої атмосфери, коли тривалий час відсутні умови для формування суцільного нітридного шару. Нижче розроблено фізико-математичну модель дифузійного насичення титану з середовища з високим азотним потенціалом за температур  $T > T_{\alpha\leftrightarrow\beta}$ ; виявлено кінетичні особливості цього процесу, зумовлені фазово-структурними перетвореннями в дифузійній зоні.

**Термодинамічний аналіз.** Відомо, що термодинаміка описує структури, характеристики яких відповідають умові мінімуму енергії системи. Діаграма стану

системи Ti–N дає підстави стверджувати про ймовірність тих чи інших стабільних станів залежно від температури та складу (рис. 1). Згідно з нею титан зазнає поліморфного перетворення при  $T_{\alpha\leftrightarrow\beta} = 882^\circ\text{C}$ . Низькотемпературна  $\alpha$ -фаза має гексагональну ґратку, тоді як високотемпературна  $\beta$ -фаза – об'ємцентровану кубічну [7].

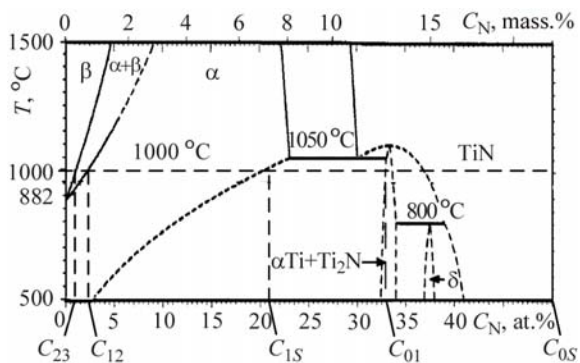


Рис. 1. Діаграма стану системи титан–азот [8].

Fig. 1. Ti–N phase diagram [8].

$\beta$ -фазі, тоді як у діапазоні  $C_{12} < C_N < C_{1S}$  – в  $\alpha$ -фазі, а в діапазоні  $C_{23} < C_N < C_{12}$  можуть співіснувати обидві фази. Зауважимо, що розчинність азоту в  $\alpha$ -фазі достатньо висока та при  $1000^\circ\text{C}$  може досягти 21,5 проти 0,95 at.% в  $\beta$ -фазі (рис. 1). Водночас коефіцієнт його дифузії в  $\alpha$ -фазі на два–три порядки менший, ніж у  $\beta$ -фазі [7] (див. таблицю), а концентрація на міжфазних границях така:  $C_{0S} = 50$  at.%,  $C_{01} = 33$ ,  $C_{1S} = 21,5$ ,  $C_{12} = 2,5$ ,  $C_{23} = 0,95$  at.%.

#### Коефіцієнти дифузії азоту в $\alpha$ -, $\beta$ -титані та нітриді титану [7, 8]

Матеріал	$D = D_0 \exp(-E/RT)$		1000°C, $D$ , cm <sup>2</sup> /s
	$D_0$ , cm <sup>2</sup> /s	$E$ , kJ/mol	
$\alpha$ -Ti	$1,2 \cdot 10^{-2}$	243 000	$1,9 \cdot 10^{-10}$
$\beta$ -Ti	$3,5 \cdot 10^{-2}$	190 000	$5,2 \cdot 10^{-8}$
TiN	0,8	142 000	$8,5 \cdot 10^{-11}$

поділу азоту в поверхневому шарі титану (рис. 2). Внаслідок взаємодії титану з азотом утворюється не тільки нітридний шар 0 ( $0 < x < Y_0(\tau)$ ), але й дифузійна зона, яка складається із трьох шарів. Перший I ( $Y_0(\tau) < x < Y_1(\tau)$ ), що межує з нітридним –  $\alpha$ -твердий розчин, збагачений азотом, який росте через дифузійне його розчинення та структурні перетворення у титані. Третій шар III ( $Y_2(\tau) < x < \infty$ ), який прилягає до основи за температури насичення – це  $\beta$ -фаза, збагачена азотом. Після азотування та охолодження до кімнатної температури цей шар в результаті  $\beta \leftrightarrow \alpha$  поліморфного перетворення матиме  $\alpha$ -модифікацію. Між першим і третім шарами знаходиться та росте перехідний шар II ( $Y_1(\tau) < x < Y_2(\tau)$ ) – дисперсна суміш  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз. Очевидні відмінності в структурі  $\alpha$ -фаз, сформованих під час дифузійного насичення та поліморфного  $\beta \leftrightarrow \alpha$  перетворення.

Для аналітичного опису азотування зробимо деякі модельні припущення. Дослідимо півпростір ( $0 \leq x < \infty$ ), у якому в початковий момент часу ( $\tau = 0$ ) азот відсутній. Температура під час азотування стала. Вважаємо, що нітриди утворюються миттєво на титановій підложці в нульовий момент часу, а поверхнева концентрація азоту не змінюється з часом і відповідає стехіометричному складу ні-

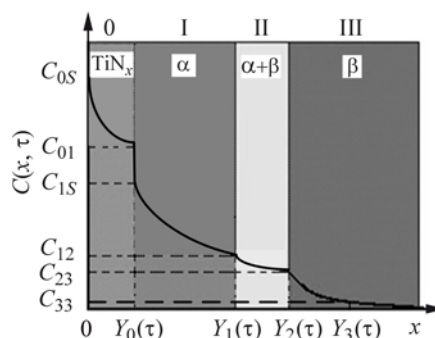
Вивчали високотемпературну взаємодію титану з газовим середовищем із великим вмістом азоту. Згідно з діаграмою стану (рис. 1), у такій системі стабільними є не лише нітриди титану ( $\text{TiN} + \text{Ti}_2\text{N}$ ) як продукти хімічних реакцій, але й розчини азоту в  $\alpha$ - і  $\beta$ -фазах внаслідок його дифузії в титановій матриці та структурні перетворення. Зокрема, в діапазоні концентрацій азоту  $0 < C_N < C_{23}$  стабільним є твердий його розчин у

**Фізико-математична модель.** Дослідимо ізотермічне насичення титану азотом за температур, що перевищують температуру поліморфного перетворення ( $T > T_{\alpha\leftrightarrow\beta}$ ). Тоді вихідна його мікроструктура має  $\beta$ -модифікацію. Використовуючи результати термодинамічного аналізу, пропонуємо таку схему роз-

триду титану (TiN). Міжфазні межі плоскі та на них підтримуються сталі концентрації азоту, які відповідають рівноважній діаграмі стану (див. рис. 1).

Рис. 2. Схема розподілів концентрацій азоту в титані та різних шарів (I–III) у ньому під час азотування за температур  $T > T_{\alpha\leftrightarrow\beta}$ .

Fig. 2. Scheme of the nitrogen distribution concentration in of titanium and different layers (I–III) in it during nitriding at temperatures of  $T > T_{\alpha\leftrightarrow\beta}$ .



Дифузію у такій неоднорідній системі описуємо системою рівнянь Фіка [9]:

$$D_i \partial^2 C_i(x, \tau) / \partial x^2 = \partial C_i(x, \tau) / \partial \tau, \quad i = 0, 1, 2, 3. \quad (1)$$

Тут  $C_i(x, \tau)$  і  $D_i$  – концентрація і коефіцієнти дифузії азоту; індекси “ $i$ ” відповідають нітридному шару  $\text{TiN}_x$  ( $i = 0, 0 < x < Y_0(\tau)$ );  $\alpha$ -титану ( $i = 1, Y_0(\tau) < x < Y_1(\tau)$ );  $(\alpha+\beta)$ -титану ( $i = 2, Y_1(\tau) < x < Y_2(\tau)$ );  $\beta$ -титану ( $i = 3, Y_2(\tau) < x < \infty$ ).

Початкові умови ( $\tau = 0$ )

$$C_i(x, 0) = 0, \quad Y_j(0) = 0 \quad (j = 0, 1, 2) \quad \text{для } x > 0, \quad (2)$$

а граничні ( $\tau > 0$ )

$$\begin{aligned} C_0(0, \tau) &= C_{0S}, \quad C_3(\infty, \tau) = 0; \\ C_0(Y_0(\tau) - 0, \tau) &= C_{01}, \quad C_1(Y_0(\tau) + 0, \tau) = C_{1S} \quad \text{для } Y_0(\tau); \\ C_1(Y_1(\tau) - 0, \tau) &= C_2(Y_1(\tau) + 0, \tau) = C_{12} \quad \text{для } Y_1(\tau); \\ C_2(Y_2(\tau) - 0, \tau) &= C_3(Y_2(\tau) + 0, \tau) = C_{23} \quad \text{для } Y_2(\tau). \end{aligned} \quad (3)$$

Якщо на міжфазних границях концентрація азоту стала, то їх рух можна задавати параболічними залежностями [9]:

$$Y_0(\tau) = 2 \cdot \beta_0 \cdot \sqrt{D_0 \cdot \tau}, \quad Y_1(\tau) = 2 \cdot \beta_1 \cdot \sqrt{D_1 \cdot \tau}, \quad Y_2(\tau) = 2 \cdot \beta_2 \cdot \sqrt{D_2 \cdot \tau}. \quad (4)$$

Тут  $\beta_j$  ( $j = 0, 1, 2$ ) – безрозмірні сталі (для конкретної температури насичення), які визначатимемо зі закону збереження маси на міжфазних границях. Тому для дифузійних потоків на міжфазних границях  $Y_j(\tau)$  задаємо:

$$\begin{aligned} -D_0 \frac{\partial C_0}{\partial x} \Big|_{x=Y_0(\tau)-0} + D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=Y_0(\tau)+0} &= (C_{01} - C_{1S}) \frac{dY_0(\tau)}{d\tau}, \\ D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=Y_1(\tau)-0} &= D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=Y_1(\tau)+0}, \quad D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=Y_2(\tau)-0} = D_3 \frac{\partial C_3}{\partial x} \Big|_{x=Y_2(\tau)+0}. \end{aligned} \quad (5)$$

Розв’язок рівнянь (1) подамо так [9]:

$$C_i(x, \tau) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i \tau}}\right), \quad i = 0, 1, 2, 3. \quad (6)$$

Сталі  $A_i$  та  $B_i$  знаходимо з крайових умов (3). Тоді

$$C_0(x, \tau) = C_{0S} - (C_{0S} - C_{01}) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 \tau}}\right)}{\operatorname{erf}(\beta_0)},$$

$$C_1(x, \tau) = C_{1S} - (C_{1S} - C_{12}) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1\tau}}\right) - \operatorname{erf}(\beta_0\gamma_0)}{\operatorname{erf}(\beta_1) - \operatorname{erf}(\beta_0\gamma_0)},$$

$$C_2(x, \tau) = C_{12} - (C_{12} - C_{23}) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2\tau}}\right) - \operatorname{erf}(\beta_1\gamma_1)}{\operatorname{erf}(\beta_2) - \operatorname{erf}(\beta_1\gamma_1)}, \quad C_3(x, \tau) = C_{23} \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_3\tau}}\right)}{\operatorname{erfc}(\beta_2\gamma_2)}, \quad (7)$$

де  $\gamma_0 = \sqrt{D_0/D_1}$ ,  $\gamma_1 = \sqrt{D_1/D_2}$ ,  $\gamma_2 = \sqrt{D_2/D_3}$ .

Використавши розв'язок (7) дифузійної задачі та співвідношення (5), одержимо систему трансцендентних рівнянь для визначення сталих  $\beta_j$  ( $j = 0, 1, 2$ ):

$$\frac{A_0}{\beta_0\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{f_0} - \frac{1}{A_1\gamma_0(f_1 - f_2)} \right) = 1, \quad \frac{f_3 - f_4}{A_2\gamma_1(f_5 - f_6)} = 1, \quad \frac{f_7 - f_8}{A_3\gamma_2(f_9 - f_{10})} = 1, \quad (8)$$

де  $f_0 = \exp(\beta_0^2) \operatorname{erf}(\beta_0)$ ;  $f_1 = \exp(\beta_0\gamma_0)^2 \operatorname{erf}(\beta_1)$ ;  $f_2 = \exp(\beta_0\gamma_0)^2 \operatorname{erf}(\beta_0\gamma_0)$ ;

$$f_3 = \exp(\beta_1^2) \operatorname{erf}(\beta_1); \quad f_4 = \exp(\beta_1^2) \operatorname{erf}(\beta_0\gamma_0); \quad f_5 = \exp(\beta_1\gamma_1)^2 \operatorname{erf}(\beta_2);$$

$$f_6 = \exp(\beta_1\gamma_1)^2 \operatorname{erf}(\beta_1\gamma_1); \quad f_7 = \exp(\beta_2^2) \operatorname{erf}(\beta_2); \quad f_8 = \exp(\beta_2^2) \operatorname{erf}(\beta_1\gamma_1);$$

$$f_9 = \exp(\beta_2\gamma_2)^2; \quad f_{10} = \exp(\beta_2\gamma_2)^2 \operatorname{erf}(\beta_2\gamma_2);$$

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

Одержати розв'язок рівнянь (8) аналітично нереально. Однак за допомогою програмного забезпечення Mathcad можна розрахувати безрозмірні сталі  $\beta_j$  ( $j = 0, 1, 2$ ), які б задовольняли систему рівнянь (8), задавши конкретні значення параметрів (відповідних коефіцієнтів дифузії та концентрацій на міжфазних границях). Зауважимо, що ці параметри залежать від температури азотування (див. рис. 1 і таблицю). Зокрема, беручи значення параметрів, що відповідають температурі насичення 1000°C, одержали такий розв'язок системи рівнянь (8):  $\beta_0 = 0,251$ ;  $\beta_1 = 0,756$ ;  $\beta_2 = 0,468$ . Прийняли, що коефіцієнти дифузії  $D_0 = D_{\text{TiN}}$ ,  $D_1 = D_\alpha$ ,  $D_2 = 10D_1$  (із міркувань, що  $D_1 < D_2 < D_3$ ),  $D_3 = D_\beta$ .

Тепер, врахувавши співвідношення (4), рух міжфазних границь опишемо так:

$$Y_0(\tau) = K_0\sqrt{\tau}, \quad Y_1(\tau) = K_1\sqrt{\tau}, \quad Y_2(\tau) = K_2\sqrt{\tau}, \quad (9)$$

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 росту нітридного шару та стабілізованих азотом  $\alpha$ -,  $(\alpha+\beta)$ -шарів дифузійної зони. Зокрема, для температури 1000°C

$$K_0 = 4,643 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}^{1/2}, \quad K_1 = 2,094 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}^{1/2}, \quad K_2 = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}^{1/2}. \quad (10)$$

Тепер легко описати кінетику переміщення міжфазних границь (рис. 3), росту товщин нітридного шару, а також  $\alpha$ -,  $(\alpha+\beta)$ - та  $\beta$ -шарів дифузійної зони:

$$\Delta Y_0(\tau) = Y_0(\tau), \quad \Delta Y_1(\tau) = Y_1(\tau) - Y_0(\tau) = \tilde{K}_1\sqrt{\tau}, \quad \Delta Y_2(\tau) = Y_2(\tau) - Y_1(\tau) = \tilde{K}_2\sqrt{\tau}, \quad (11)$$

де  $\tilde{K}_1 = K_1 - K_0$ ;  $\tilde{K}_2 = K_2 - K_1$ . Зауважимо, що  $\beta$ -шар дифузійної зони ідентифікували переміщенням умовної межі з конкретною концентрацією азоту, наприклад  $C_{33} = 0,25 \text{ at.}\%$ .

Згідно зі зробленим припущенням (4) з тривалістю витримки переміщення міжфазних границь (рис. 3) і, відповідно, ріст товщин (11) різних шарів дифузійної зони відбуваються за параболічною залежністю пропорційно до відповідних констант параболічного росту  $K_j$ . Якщо товщина нітридного шару ( $Y_0(\tau)$ ) стано-

вить 1% від загальної товщини газонасиченої зони ( $Y_3(\tau)$ ), то товщини  $\alpha$ -, ( $\alpha+\beta$ )- і  $\beta$ -шарів – відповідно 4; 5 і 90%. Оскільки тут міжфазні границі переміщуються в часі згідно з параболічними залежностями, то співвідношення між товщинами шарів не залежить від часу.

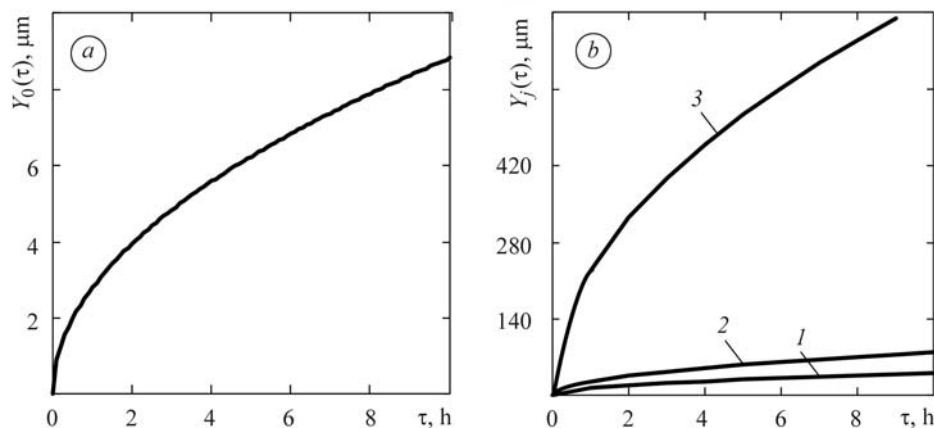


Рис. 3. Кінетика переміщення міжфазних границь під час азотування титану при 1000°C:  $a$  – межа нітридного шару  $Y_0(\tau)$ ;  $b$  – його межі між різними шарами ( $1$  – межа  $Y_1(\tau)$  між шарами  $\alpha$ -Ti і  $(\alpha+\beta)$ -Ti;  $2$  –  $Y_2(\tau)$  між шарами  $(\alpha+\beta)$ -Ti і  $\beta$ -Ti;  $3$  – межа  $Y_3(\tau)$  дифузійної зони).

Fig. 3. Kinetics of motion of interfaces during nitriding of titanium at  $T = 1000^\circ\text{C}$ :  $a$  – boundary of nitride layer  $Y_0(\tau)$ ;  $b$  – its interfaces between different layers ( $1$  – interface  $Y_1(\tau)$  between  $\alpha$ -Ti layer and  $(\alpha+\beta)$ -Ti layer;  $2$  – interface  $Y_2(\tau)$  between  $(\alpha+\beta)$ -Ti layer and  $\beta$ -Ti layer;  $3$  – interface  $Y_3(\tau)$  diffusion zone).

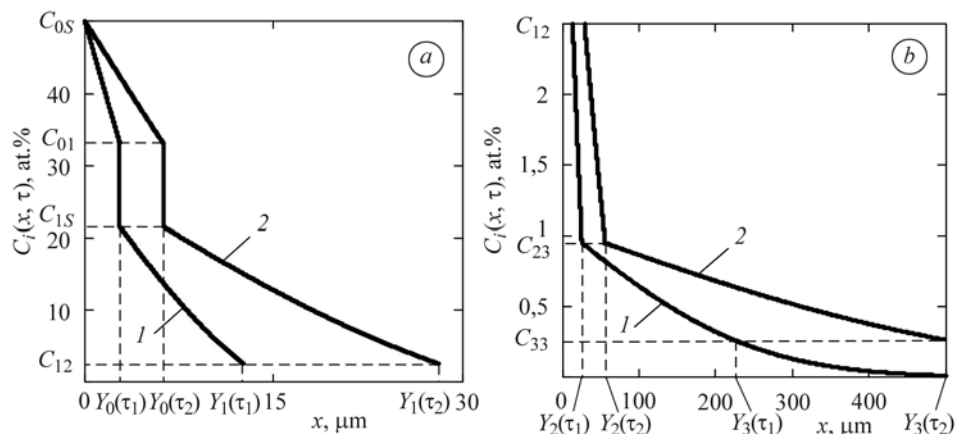


Рис. 4. Концентраційні профілі азоту в нітридному шарі та в  $\alpha$ - ( $a$ ),  $(\alpha+\beta)$ - та  $\beta$ -шарах дифузійної зони титану ( $b$ ) після азотування при 1000°C для двох часових витримок:  $1$  – 1 h;  $2$  – 5 h. Криві побудовані за співвідношеннями (7) ( $\beta_0 = 0,251$ ;  $\beta_1 = 0,756$ ;  $\beta_2 = 0,468$ ).

Fig. 4. Concentration profiles of nitrogen in nitride layer and in  $\alpha$ - ( $a$ ),  $(\alpha+\beta)$ - and  $\beta$ -layers of diffusion zone of titanium ( $b$ ) after nitriding at 1000°C for two isothermal exposures:  $1$  – 1 h;  $2$  – 5 h. The curves are plotted according to relations (7) ( $\beta_0 = 0.251$ ;  $\beta_1 = 0.756$ ;  $\beta_2 = 0.468$ ).

Так як коефіцієнт дифузії азоту в  $\beta$ -фазі на два–три порядки більший, ніж у  $\alpha$ -фазі та нітридному шарі, то і товщина  $\beta$ -шару набагато перевищує товщини інших шарів газонасиченої зони (рис. 3 і 4). Водночас на розподіл азоту в дифузійній зоні впливає різна його розчинність в  $\alpha$ - і  $\beta$ -фазах.

Якщо б у дифузійній зоні не протікали фазово-структурні перетворення, то профіль азоту тут мав би бути з малим градієнтом через малу його розчинність в  $\beta$ -фазі. Насправді ж азот як  $\alpha$ -стабілізатор стимулює структурні  $\beta \leftrightarrow \alpha$  перетворення в прилеглий до нітридного шару області дифузійної зони. Оскільки його розчинність в  $\alpha$ -фазі набагато більша, ніж у  $\beta$ -фазі, то можна передбачити, що в шарі I профіль азоту матиме великий градієнт, а отже, великий градієнт розподілу мікротвердості, що й підтверджують експериментальні результати[1].

## ВИСНОВКИ

Розроблено фізико-математичну модель дифузійного насичення титану з середовища з високим вмістом азоту. Проаналізовано роль азоту як  $\alpha$ -стабілізатора у формуванні тришарової дифузійної зони на основі  $\alpha$ -,  $(\alpha+\beta)$ - і  $\beta$ -фаз. Одержано аналітичний розв'язок задачі про дифузію азоту в такому неоднорідному середовищі з урахуванням переміщень міжфазних границь. Розраховано константи параболічного росту шарів, що дало можливість передбачити розподіл азоту в дифузійній зоні.

*РЕЗЮМЕ.* Аналитически смоделирован процесс высокотемпературного (1000°C) азотирования титана. Выявлена роль азота как  $\alpha$ -стабилизатора в формировании трехслойной диффузионной зоны. Решена задача о диффузии азота в такой неоднородной среде с учетом перемещений межфазных границ. Рассчитаны константы параболического роста слоев, что позволило предвидеть распределение азота в диффузионной зоне. Зафиксировано эволюцию (после выдержек 1 и 5 h) микроструктуры диффузионного слоя, обусловленную структурно-фазовыми превращениями при диффузии азота.

*SUMMARY.* The process of high-temperature ( $T = 1000^\circ\text{C}$ ) nitriding of titanium was modelled analytically. It the role of nitrogen as  $\alpha$ -stabilizer in forming the diffusion zone which contains three layers was shown. Within the framework of the reaction diffusion the solution of the problem on hydrogen diffusion in such heterogeneous medium taking into account the motion of interfaces was obtained. The constants of parabolic growth of layers were calculated. It allowed to foresee the kinetics of their growth and distribution of nitrogen in diffusion zone. The microstructural evolution (after processing times of 1 and 5 h) of the diffusion zone which is caused by the phase-structural transformations during diffusion of nitrogen was recorded.

1. Федірко В. М., Погрелюк І. М., Яськів О. І. Термодифузійне багатоконпонентне насичення титанових сплавів. – К.: Наук. думка, 2009. – 165 с.
2. Матичак Я. С., Погрелюк І. М., Федірко В. М. Термодифузійне насичення  $\alpha$ -титану азотом із розрідженої атмосфери // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – № 1. – С. 66–75.  
(Matychak Ya. S., Pohrelyuk I. M., and Fedirko V. M. Thermodiffusion saturation of  $\alpha$ -titanium with nitrogen from a rarefied atmosphere // Materials Science. – 2009. – № 1. – P. 72–83.)
3. Матичак Я. С., Погрелюк І. М., Федірко В. М. Кінетичні особливості азотування  $(\alpha+\beta)$ -титанових сплавів // Там же. – 2010. – № 5. – С. 82–88.
4. Погрелюк І. М., Федірко В. М. Морфологія азотованих шарів титанових сплавів різних структурних класів // Там же. – 1993. – № 5. – С. 35–41.  
(Pohrelyuk I. M. and Fedirko V. M. Morphology of Nitrated Layers in Titanium Alloys of Different Structural Classes // Materials Science. – 1993. – № 5. – P. 467–472.)
5. Katarov I., Malinov S., and Sha W. Finite element modeling of the morphology of  $\beta$  to  $\alpha$  phase transformation in Ti–6Al–4V alloy // Metall. and Mater. Trans. A. – 2002. – **33A**. – P. 1027–1040.
6. Modeling of diffusion saturation of  $(\alpha+\beta)$  titanium alloys by nitrogen under rarefied medium / Ya. Matychak, V. Fedirko, I. Pohrelyuk et al. // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – **277**. – P. 33–38.
7. Федірко В. М., Погрелюк І. М. Азотування титану та його сплавів. – К.: Наук. думка, 1995. – 221 с.
8. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
9. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. – М.: Наука, 1981. – 296 с.

Одержано 22.02.2012