

УДК 539.3620.194:621.795

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.010721.65.783

ДИФУЗІЙНЕ НАСИЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ α -ТИТАНУ КИСНЕМ, АЗОТОМ, ВУГЛЕЦЕМ

ТРУШ В. С.^{1*}, канд. техн. наук,
ПОГРЕЛЮК І. М.², докт. техн. наук, проф.,
ФЕДІРКО В. М.³, докт. техн. наук, проф.

^{1*} Відділ матеріалознавчих основ інженерії поверхні, Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, Львів, Україна, 79060, e-mail: trushvasyl@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-2264-3918

² Відділ матеріалознавчих основ інженерії поверхні, Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, Львів, Україна, 79060, e-mail: irynapohrelyuk@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-3009-2829

³ Відділ матеріалознавчих основ інженерії поверхні, Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, Львів, Україна, 79060, e-mail: fedirko@ipm.lviv.ua, ORCID ID: 0000-0002-4337-1691

Анотація. Мета дослідження – аналітично оцінити глибину газонасиченої зони у випадку однокомпонентного дифузійного насичення альфа-титану азотом, киснем і вуглецем із розрідженого контрольованого газового середовища. **Результати.** На основі аналізу літературних даних у статті схематично наведено взаємодію альфа-титану з елементами втілення і показано процеси з відповідними параметрами, що їх характеризують. Показано, що поверхнева концентрація домішки рівна рівноважній і встановлюється миттєво та не залежить від часу. Відтак, із запропонованої узагальненої нестационарної граничної умови у випадку відсутності дифузії домішки в об'єм металу наведено часову залежність її поверхневої концентрації, яка визначається інтенсивністю поверхневих процесів. Наведено залежність відносної зміни мікротвердості в дифузійній зоні титану за рахунок розчиненого азоту (без урахування вкладу нітридних включень). Аналітично розраховані концентраційні профілі азоту загалом добре корелюють із розподілом відповідних відносних змін мікротвердості в поверхневому шарі. Наведено аналітичні розрахунки концентраційних профілів кисню, азоту та вуглецю в титані за температури насичення 700 °С. **Практична значимість.** Отримані результати дадуть можливість попередньо оцінити розмір зміцненого приповерхневого шару залежно від параметрів хіміко-термічної обробки та підібрати оптимальні параметри термодифузійного оброблення для забезпечення формування зміцнених шарів на виробах з альфа-титану на основі елементів утілення з метою підвищення функціональних властивостей.

Ключові слова: титановий сплав; дифузійне насичення; газове середовище; приповерхневий шар; кисень; азот; вуглець

THERMODIFFUSION SATURATION OF THE SURFACE LAYERS OF α -TITANIUM BY OXYGEN, NITROGEN, CARBON

TRUSH V.S.^{1*}, *Cand. Sc. (Tech.)*,
POHRELIUK I.M.², *Dr. Sc. (Tech.)*, *Prof.*,
FEDIRKO V.M.³, *Dr. Sc. (Tech.)*, *Prof.*

^{1*} Department of Materials Science Fundamentals of Surface Engineering, Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, 5, Naukova Str., Lviv, Ukraine, 79060, e-mail: trushvasyl@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-2264-3918

² Department of Materials Science Fundamentals of Surface Engineering, Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, 5, Naukova Str., Lviv, Ukraine, 79060, e-mail: irynapohrelyuk@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-3009-2829

³ Department of Materials Science Fundamentals of Surface Engineering, Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, 5, Naukova Str., Lviv, Ukraine, 79060, e-mail: fedirko@ipm.lviv.ua, ORCID ID: 0000-0002-4337-1691

Abstract. The purpose of the study is to analytically assess the depth of the gas-saturated zone in the case of a single-component diffusion saturation of alpha-titanium with nitrogen, oxygen and carbon from a rarefied controlled gas environment. **Results.** Based on the analysis of the literature data, the work schematically shows the interaction of alpha titanium with the elements of implementation and presents the processes with the corresponding parameters that characterize. It is shown that the surface impurity concentration is equal to the equilibrium concentration and is established instantly and does not depend on time. Consequently, with the proposed generalized nonstationary boundary condition in the absence of diffusion of impurities into the volume of the metal, the time dependence of its surface

concentration is given, determined by the intensity of surface processes. The dependence of the relative change in the microhardness in the diffusion zone of titanium due to dissolved nitrogen (without taking into account the contribution of nitride inclusions) is presented. Analytically calculated concentration profiles of nitrogen generally correlate well with the distribution of the corresponding relative changes in microhardness in the surface layer. Analytical calculations of the concentration profiles of oxygen, nitrogen and carbon in titanium at a saturation temperature of 700 °C are presented. **Practical value.** The results obtained will make it possible to preliminarily estimate the size of the fortified near-surface layer depending on the parameters of chemical-thermal treatment and select the optimal parameters of thermal diffusion treatment to ensure the formation of reinforced layers on products made of alpha-titanium based on elements of interstitial in order to increase the functional properties.

Keywords: *titanium alloy; thermodiffusion saturation; gas environment; near-surface layer; oxygen; nitrogen; carbon*

Вступ. Досягнути високих експлуатаційних характеристик титану та сплавів на їх основі можна завдяки наданню поверхневим шарам функціональних властивостей за допомогою ефективних методів хіміко-термічної обробки, зокрема, шляхом дифузійного насичення поверхневих шарів елементами втілення (азотом, киснем, вуглецем) [1–5]. Цілком очевидно, що дифузійне насичення матеріалів двома і більше компонентами (багатокомпонентне насичення) дозволяє значно більшою мірою змінювати властивості поверхневих шарів порівняно з однокомпонентним насиченням з контрольованого газового середовища.

Але для його реалізації потрібна низка всебічних знань: про кінетику формування дифузійної зони, її склад і розподіл елементів у ній.

Все вищеперелічене створює потребу досліджень різного роду – як експериментальних, так і аналітичних. Звісно, що основою для розрахунків процесів дифузійного насичення титану елементами втілення слід розпочинати з описування процесів, які відбуваються за однокомпонентного насичення титану елементами втілення (кисень, азот, вуглець).

Мета дослідження – аналітично оцінити глибину газонасиченої зони у випадку однокомпонентного дифузійного насичення альфа-титану азотом, киснем і вуглецем із розрідженого контрольованого газового середовища та змодельовати процес дифузійного насичення α -титану елементом втілення за нестационарних умов масоперенесення з урахуванням особливостей взаємодії на інтерфейсі.

Результати та їх обговорення.

Дослідимо взаємодію α -титану з розрідженою газовою атмосферою (азот, вуглець або кисень) в температурному інтервалі, що не перевищує температуру поліморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення за нестационарних умов масоперенесення.

Термодинамічний та кінетичний аспекти високотемпературної взаємодії титану з елементами втілення. Серед теоретичних праць щодо опису високотемпературної взаємодії металів із газами слід відмітити монографію [6], в якій автори в комплексі розглянули як термодинамічний, так і кінетичний аспекти такої взаємодії. На разі в науково-технічній літературі є багато праць [7; 8] щодо експериментальних і теоретичних досліджень високотемпературної взаємодії титану та титанових сплавів з елементами втілення: киснем, азотом, вуглецем. Але слід зазначити, що більшість авторів основну увагу звертають на процеси фазоутворення в таких системах.

Однак відомо, що поряд із фазоутворенням велику роль відіграють процеси дифузійного розчинення елементів втілення в титані. У багатьох працях кінетику насичення титану елементами втілення обраховують за другим законом Фіка, задаючи постійне значення поверхневої концентрації (гранична умова першого роду) [9; 10]. Кроком уперед стало використання граничної умови третього роду, в якій поверхнева концентрація являє собою функцію часу [11; 12]. Однак для титану і така гранична умова адекватно не відображає реального процесу його взаємодії з елементами втілення, оскільки не враховує поряд із дифузійним розчиненням

домішки конкуруючий процес їх сегрегації на дефектах [13].

Феноменологія поверхневих явищ. Особливості взаємодії у системі α -титану з контрольованим середовищем кисню, азоту або вуглецю в температурному інтервалі, що не перевищує температуру поліморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення, проявляються передовсім на інтерфейсі за рахунок таких процесів: адсорбція, хемосорбція, сегрегація домішок на дефектів за рахунок хімічної взаємодії. Поряд із фазоутворенням, що охоплює ці процеси на поверхні, важливу роль відіграє відведення елемента втілення в глибину титану, тобто його дифузійне розчинення.

Експериментальні дані свідчать, що за певних параметрів хіміко-термічної на поверхні титану протягом досить тривалих часових витримок можуть не фіксуватися суцільні плівки новоутворених фаз (нітридна, оксидна плівки), а лише їх острівці, як, наприклад, нітридні [14]. За таких умов кінетика дифузійного насичення титану елементами втілення стає чутливою до їхньої зовнішньої подачі до поверхні, до інтенсивності поверхневих процесів. Відтак, поверхневі концентрації домішок залежать від часу.

Важливу роль відіграють також дефектність металу та її вплив на дифузійну та реакційну здатність домішок. Завдяки наявності в поверхневому шарі дефектів кристалічної ґратки, зокрема вакансій, дислокацій, структурно-фазових неоднорідностей зростає імовірність нерівноважних сегрегацій домішок за рахунок їх хімічної взаємодії з титаном. Таке сегрегування вносить корективи у процес дифузійного насичення титану елементами втілення. Тому не завжди адекватно аналітично описувати кінетику дифузійного розчинення елементів втілення в титані відомим рівнянням Фіка, задаючи постійні значення поверхневих концентрацій домішок (1-ша крайова задача). Це свідчить про актуальність і важливість вибору граничних умов для формулювання відповідних дифузійних задач. Для цього необхідно мати чіткі

уявлення про взаємозв'язок фізико-хімічних процесів взаємодії елементів втілення на уверхні титану та в його околі.

Схематично взаємодію титану з елементами втілення можна представити такими процесами з відповідними параметрами, що їх характеризують (рис. 1):

а) доставка молекул домішок до поверхні металу з наступною їх фізичною адсорбцією, дисоціацією та хемосорбцією (коефіцієнт масопередачі h , [см/с]);

б) сегрегація домішок на дефектах у контактному шарі (з масоємністю ω , [см]) за рахунок хімічної взаємодії з металом (швидкість реакції $-k$, [см/с]);

в) дифузія елементів втілення α титані (коефіцієнти дифузії D [см²/с]).

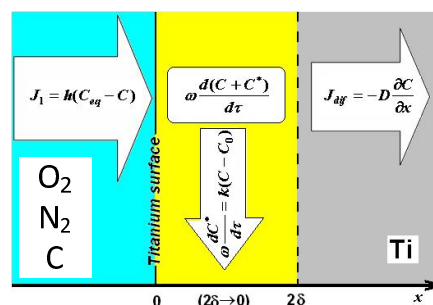


Рис. 1. Схема масових потоків у системі (Ti - N₂, Ti - O₂, Ti - C)

Перелічені в пункті а процеси можна подати як двостадійну реакцію, що складається з дифузійної стадії, яка описується константою швидкості h_D та стадії необоротної реакції (хемосорбції) з константою швидкості h_R . Тоді, згідно із законом складання кінетичних опорів $h^{-1} = h_D^{-1} + h_R^{-1}$. Уведені кінетичні параметри ($P_i = D, h, k$) модельного представлення характеризують згадані вище фізико-хімічні процеси, які є термоактивовані та характеризуються відповідними енергіями активації (E_i) згідно із залежністю $P_i = P_{0i} \exp(-E_i/RT)$.

Ефективні параметри h і k , крім залежності від температури, значною мірою залежать від парціального тиску та дефектності матеріалу, тому зазвичай визначаються з конкретних експериментальних даних про кінетику насичення. Згадані в пунктах а, б, в нерівноважні процеси далі будуть

відображені в рівнянні балансу маси через адекватне задавання граничної умови масообміну на поверхні в постановці дифузійної задачі.

Фізико-математична модель. Оскільки метою твердорозчинного насичення елементами втілення титанового зразка стало зміцнення передовсім його приповерхневого шару, за об'єкт аналітичного дослідження кінетики цього процесу вибрано півпростір ($0 \leq x < \infty$) із початковою ($\tau = 0$) концентрацією домішки $C(x, \tau = 0) = C_0$. Для знаходження концентрації розчиненої домішки в титановому зразку маємо дифузійну задачу [15]:

$$D\partial^2 C / \partial x^2 = \partial C / \partial \tau \quad \text{для:} \\ \tau > 0, \quad 0 < x < \infty, \quad C(x, 0) = C(\tau, \infty) = C_0, \quad (1)$$

$$\omega \cdot dC/dt = h(C_{eq} - C) - k(C - C_0) + D\partial C/\partial x \\ \text{для } x = +0. \quad (2)$$

Тут C_{eq} – квазірівноважна поверхнева концентрація домішки, яка визначається її парціальним тиском у середовищі.

Гранична умова (2) запропонована на основі уявлень про контактний шар (завтовшки 2δ) між металом і середовищем, в якому відбуваються процеси міграції домішки та хімічна реакція першого порядку (рис. 1). Шляхом певної математичної процедури [16] цей шар замінений уявним шаром нульової товщини $2\delta \rightarrow 0$ з масоємністю ω . За такого переходу були введені усереднені характеристики контактного шару, зокрема, усереднена поверхнева концентрація домішки $C(+0, \tau)$.

Зауважимо, що без урахування контактного шару ($\omega = 0$ і, відповідно, $k = 0$) з рівняння (2) одержимо типову граничну умову масообміну 3-го роду [12]:

$$-D\partial C/\partial x|_{x=0} = h[C_{eq} - C(0, \tau)], \quad (3)$$

або ще простішу ($D/h \rightarrow 0$) граничну умову 1-го роду:

$$C(0, \tau) = \lim_{x \rightarrow +0} C(x, \tau) = C_{eq} = \text{const.} \quad (4)$$

Укажемо на характерну особливість узагальненої граничної умови (2), що різнить її від квазістаціонарної граничної умови (4). Остання до певної міри відображає реальну ситуацію асимптотичного наближення поверхневої концентрації до її рівноважного значення. Водночас, відповідно до умови (4) усі атоми, які адсорбуються на поверхні, дифундують у метал, розподіляючись згідно із законом дифузії. Тому, згідно з умовою (4), коли ($D \rightarrow 0$), маємо $C(0, \tau) = C_{eq}$. Тобто поверхнева концентрація домішки тоді рівна рівноважній, встановлюється миттєво та не залежить від часу.

Відтак, із запропонованої узагальненої нестационарної граничної умови (2) у випадку відсутності дифузії ($D \rightarrow 0$) домішки в об'єм металу маємо часову залежність її поверхневої концентрації:

$$C(0, \tau) = \frac{hC_{eq} + kC_0}{h+k} - \frac{h(C_{eq} - C_0)}{h+k} \exp\left[-\frac{(h+k)\tau}{\omega}\right], \quad (5)$$

яка визначається інтенсивністю поверхневих процесів.

Ще одна особливість запропонованої нестационарної граничної умови (4) стосується дії оператора $d/d\tau$, яким описується кінетика накопичення домішки в околі інтерфейсу. Зокрема, різниця між потоком j_I домішки із середовища до поверхні ($x = -0$) і її дифузійним потоком $j = j_{diff}$ у метал ($x = +0$) визначає кінетику накопичення (сегрегації) домішки в околі міжфазної межі внаслідок хімічної взаємодії (рис. 1).

Таке накопичення відбувається в контактному шарі на дефектах, які змодельовані «пастками» для дифузанта. Тоді концентрацію домішки в поверхневому шарі у зв'язаному стані (у сполуках), а також її сумарну концентрацію (у твердому розчині та в сполуках) в околі поверхні визначатимемо відповідно зі співвідношень:

$$C^*(0, \tau) = \left(\frac{k}{\omega}\right) \int_0^\tau [C(0, t) - C_0] dt \\ C_\Sigma(0, \tau) = C(0, \tau) + C^*(0, \tau). \quad (6)$$

Отже, з усіх адсорбованих атомів елементів утілення тільки їх частка сегрегує

у вигляді сполук біля поверхні (рис. 1), решта розчиняється в металі й дифундує в об'єм.

Еволюцію просторового розподілу розчиненого елемента втілення в титані під

$$\bar{C}(x, \tau) = h(h+k)^{-1} \operatorname{erfc}\left[x/(2\sqrt{D\tau})\right] - h[q_2^{-1}F_2(x, \tau) - q_1^{-1}F_1(x, \tau)]/(D\Delta), \quad (7)$$

де:

$$\begin{aligned} F_1(x, \tau) &= \exp(q_1x + q_1^2D\tau) \operatorname{erfc}\left[q_1\sqrt{D\tau} + x/(2\sqrt{D\tau})\right], \\ F_2(x, \tau) &= \exp(q_2x + q_2^2D\tau) \operatorname{erfc}\left[q_2\sqrt{D\tau} + x/(2\sqrt{D\tau})\right], \\ q_1 &= (1+\Delta)/(2\omega), \quad q_2 = (1-\Delta)/(2\omega), \quad \Delta = \sqrt{1-4\omega(h+k)/D}. \end{aligned}$$

Зокрема, поверхнева концентрація елемента втілення:

$$\bar{C}(0, \tau) = h/(h+k) - [f_2(\tau)/q_2 - f_1(\tau)/q_1] \cdot h/(D\Delta), \quad (8)$$

де:

$$f_1(\tau) = \exp(q_1^2D\tau) \operatorname{erfc}(q_1\sqrt{D\tau}), \quad f_2(\tau) = \exp(q_2^2D\tau) \operatorname{erfc}(q_2\sqrt{D\tau}).$$

Тут $\bar{C}(x, \tau) = (C(x, \tau) - C_0)/(C_{eq} - C_0)$ – відносна зміна концентрації домішки в твердому розчині α -титану. Поверхневу концентрацію $C^*(0, \tau)$ домішки у зв'язаному стані та її сумарну концентрацію $C_\Sigma(0, \tau)$ визначають за формулами (6.14).

Далі апробуємо одержані результати для випадку дифузійного насичення титану азотом в умовах низького парціального тиску (1 Па) за температури 850 °С з використанням результатів експериментальних досліджень.

Відомо, що концентраційний профіль азоту в поверхневому шарі титану суттєво впливає на його фізико-механічні властивості. Для експериментальних досліджень зміцнених азотованих шарів широко використовують метод пошарового вимірювання мікротвердості, яка значною мірою залежить від умісту розчиненого азоту в титані. Використаємо відому лінійну залежність зміни величини мікротвердості від концентрації домішки втілення в титані [17]:

$$H(x, \tau) = H_0 + K \cdot [C(x, \tau) - C_0]. \quad (9)$$

Тоді відносна зміна мікротвердості в дифузійній зоні за рахунок розчиненого

азоту (без урахування вкладу нітридних включень) буде (10):

$$\begin{aligned} \bar{H}(x, \tau) &\equiv [H(x, \tau) - H_0]/[H_{max} - H_0] \equiv \\ &\equiv \bar{C}(x, \tau) = (C(x, \tau) - C_0)/(C_{eq} - C_0) \end{aligned} \quad (10)$$

Тут H_0 – мікротвердість вихідного титанового зразка, H_{max} – мікротвердість титану за максимальної концентрації розчиненого азоту ($C_{max} = C_{eq}$), K – коефіцієнт пропорційності. Вочевидь, співвідношення (10) свідчить про можливість суміщення на одній осі ординат розрахункових відносних концентрацій $\bar{C}(x, \tau)$ азоту та експериментальних даних $\bar{H}(x, \tau)$ про відносні зміни мікротвердості.

Роль часового параметра ілюструють аналітичні криві концентрацій азоту на поверхні (рис. 2 а) та в дифузійній зоні (рис. 2 б), які побудовані згідно з співвідношеннями (7), (8), а також даними експериментальних досліджень про відносні зміни мікротвердості з використанням співвідношення (9), (10). Аналітичні розрахунки проведені з використанням таких параметрів: для $T = 850$ °С – $D = 1 \cdot 10^{-10}$ см²/с [18], $h = 1 \cdot 10^{-7}$ см/с; $\omega = 10^{-5}$ см, $k/h = 0,002$.

Аналіз цих кривих дає підстави для наступних висновків. За ізотермічної ($T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$) витримки в азоті зі збільшенням тривалості насичення зростає як поверхнева концентрація розчиненого азоту $C(0, \tau)$ (крива 1), так і концентрація азоту в нітридних включеннях $C^*(0, \tau)$ (крива 2) і, відповідно, сумарна $C_{\Sigma}(0, \tau)$ його концентрація (крива 3, рис. 2 а).

Вміст азоту в поверхневому шарі та глибина дифузійної зони адитивно змінюються зі зміною часу експозиції (рис. 2 б). Аналітичні розрахунки концентраційних профілів азоту загалом добре корелюють із розподілом відповідних відносних змін мікротвердості в поверхневому шарі (рис. 2).

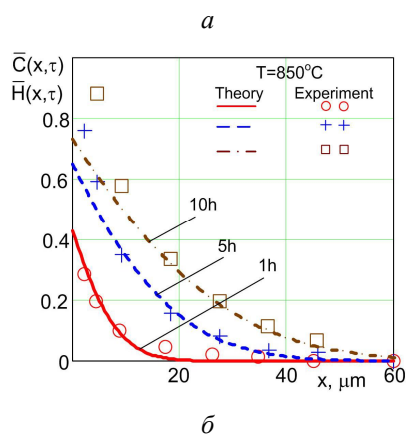
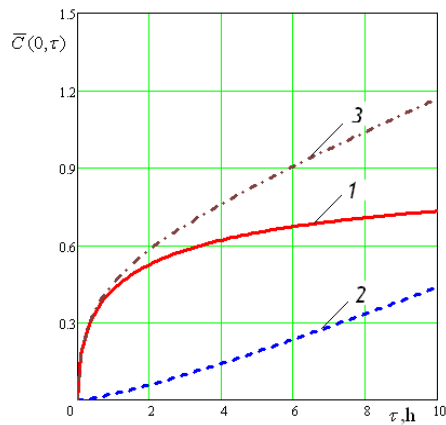


Рис. 2. Часові залежності поверхньої концентрації азоту (а: крива 1 – у твердому розчині $C(0, \tau)$, крива 2 – у нітридних включеннях $C^*(0, \tau)$, крива 3 – сумарна концентрація $C_{\Sigma}(0, \tau)$) та його розподіл у приповерхневому шарі титану (б) для різних часових витримок (крива 1 – $\tau = 1$ год., крива 2 – $\tau = 5$ год., криві 3, 4 – $\tau = 10$ год. (крива 4 – побудована за умови $C(0, \tau) = \text{const}$, $h \rightarrow \infty$) за температури азотування $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$

Відповідні криві мають монотонний характер; мікротвердість по перерізу зразка поступово зменшується в глибину металу, поки не досягає значень, характерних для титану. Водночас треба вказати на незначні розбіжності між теоретичними та експериментальними результатами. Зокрема, певна невідповідність між розрахунковим розподілом азоту та експериментальними даними зміни мікротвердості спостерігається біля поверхні, особливо зі збільшенням тривалості (рис. 2 б) обробки.

На нашу думку, це зумовлено впливом на мікротвердість нітридних включень, вміст яких збільшується зі збільшенням тривалості обробки. Водночас, використана залежність (10) не враховує цього впливу. Тому надалі доцільно видозмінити цю залежність з урахуванням такого впливу, а саме заміною концентрації $C(0, \tau)$ на сумарну концентрацію $C_{\Sigma}(0, \tau) = C(0, \tau) + C^*(0, \tau)$ з урахуванням азоту в нітридних включеннях.

Згідно з літературними даними, поверхнева концентрація елемента втілення в ізотермічних умовах насичення постійна та відповідає його максимальній розчинності, згідно з діаграмами стану для азоту, кисню та вуглецю. Найбільше розчиняється в титані кисень, його концентрація в температурному інтервалі $750\text{...}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ становить 33 ат. %. Розчинності азоту та особливо вуглецю чутливіші до зміни температури. Зокрема, для температур 750, 800 і $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ розчинність азоту становить 15, 16 та 17 ат. %, а вуглецю 0,96, 1,16 і 1,37 ат. % відповідно [8].

Розрахунок коефіцієнтів дифузії (рис. 3) азоту (D_N), кисню (D_O) та вуглецю (D_C) для температурного інтервалу $750\text{...}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ зроблений згідно із залежністю Арреніуса $D(T) = D_0 \exp(-E/RT)$ з використанням відповідних параметрів (див. табл. 6.1) [18].

В інтервалі температур $750\text{...}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ для азоту фіксується найменший коефіцієнт дифузії, для кисню на порядок більший, а для вуглецю він майже на три порядки більший, ніж для азоту ($D_N < D_O < D_C$).

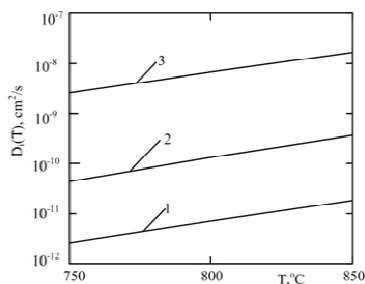


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії азоту (1), кисню (2) та вуглецю (3)

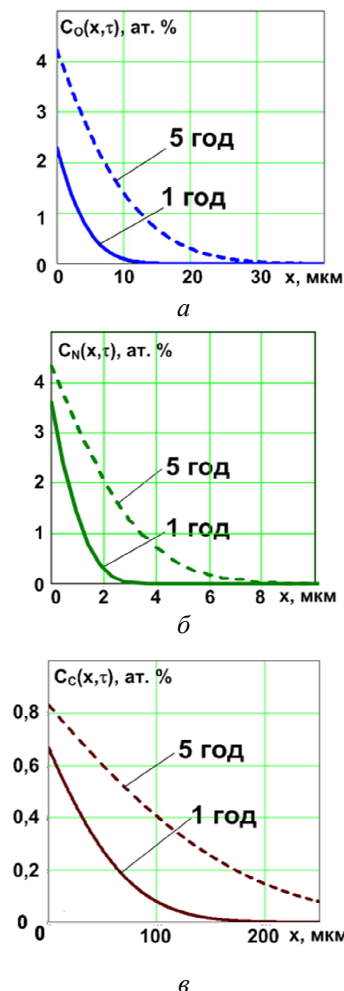


Рис. 4. Концентраційні профілі кисню (а), азоту (б) та вуглецю(в) в титані за температури насичення 700 °С

Роль часового параметра ілюструють також концентраційні профілі кисню, азоту та вуглецю по перерізу титанового зразка (рис. 4), які розраховані згідно із співвідношеннями (7).

Зі збільшенням тривалості насичення титану киснем, азотом і вуглецем збільшуються їх поверхневі концентрації та товщини дифузійних зон. Менший градієнт концентрації спостерігаємо для вуглецю через малу його розчинність. Оскільки коефіцієнт дифузії вуглецю найбільший, то й дифундує він глибше порівняно з киснем і азотом.

Висновки. У статті висвітлено взаємодію альфа-титану з елементами втілення і процеси з відповідними параметрами, що їх характеризують. Показано, що поверхнева концентрація домішки рівна рівноважній і встановлюється миттєво та не залежить від часу.

Відтак, із запропонованої узагальненої нестационарної граничної умови у випадку відсутності дифузії домішки в об'єм металу наведено часову залежність її поверхневої концентрації, яка визначається інтенсивністю поверхневих процесів.

Установлено залежність відносної зміни мікротвердості в дифузійній зоні титану за рахунок розчиненого азоту (без урахування вкладу нітридних включень).

Аналітично розраховано концентраційні профілі азоту загалом добре корелюють із розподілом відповідних відносних змін мікротвердості в поверхневому шарі.

Наведено аналітичні розрахунки концентраційних профілів кисню, азоту та вуглецю в титані за температури насичення 700 °С.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Hideki F., Kazuhiro T., Yoshito Ya. Application of titanium and its alloys for automobile parts. *Nippon Steel Technical Report*. 2003. № 88. Pp. 70–75.
- Moiseyev V. N. Titanium Alloys. Russian aircraft and aerospace applications. London – New-York – Singapore : Taylor & Francis Group, 2006. 207 p.
- Sha W., Malinov S. Modelling of Microstructure, Properties and Application Woodhead. Woodhead Publishing, 2019. P. 588.
- Lutjering G., Williams J. C. Titanium; 2nd edition. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 438 p.
- Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. *Progress in Materials Science*. 2009. Vol. 54. Pp. 397–425.
- Кунин Л. Л., Головин А. М., Суровой Ю. Н. Проблемы дегазации металлов. Москва : Наука, 1972. 327 с.

7. Kofstad P. High-temperature oxidation of metals. New-York : John Wiley & Son, 1966. 340 p.
8. Biplab Sarma. Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cyclic diffusion : a dissertation submitted to the faculty of the University of Utah in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, May 2011.
9. Kim Y. Z., Murakami T., Narushima T., Iguchi Y. and Ouchi C. Surface hardening treatment for c.p. titanium and titanium alloys in use of Ar–5 %CO gas. *ISIJ International*. 2006. Vol. 46, № 9. Pp. 1329–1338.
10. Malinov S., Zhecheva A., Sha W. Modelling the nitriding in titanium alloys. ASM International. OH : Materials Park, 2003. Pp. 344–352.
11. Райченко А. Й. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев : Наукова думка, 1981. 396 с.
12. Crank J. The Mathematics of Diffusion : 2nd edition. New-York : Oxford University Press, 1979. 424 p.
13. Matychak Yu. S., Pohrelyuk I. M., Fedirko V. M. Thermodiffusion saturation of α -titanium with nitrogen from a rarefied atmosphere. *Materials Science*. 2009. № 45 (1). Pp. 72–83.
14. Федірко В. М., Погредлюк І. М. Азотування титану та його сплавів. Київ : Наукова думка, 1995. 220 с.
15. Matychak Ya., Fedirko V., Prytula A., Pohrelyuk I. Modeling of diffusion saturation of titanium by interstitial elements under rarefied atmospheres. *Defect and Diffusion Forum*. 2007. Vol. 261–262. Pp. 47–54.
16. Prytula A. O., Fedirko V. M., Pohrelyuk I. M., Matychak Ya. S. Surface chemical reactions in processes of diffusion mass transfer. *Defect and Diffusion Forum*. 2005. Vol. 237–240. Pp. 1312–1318.
17. Коротаев А. Д., Тюменцев А. Н., Суховаров В. Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. Новосибирск : Наука, 1989. 211 с.
18. Фромм Е., Гибхардт Е. Газы и углерод в металлах. Под ред. Б. В. Линчевского; пер. с нем. В. Т. Бурцева. Москва : Металлургия, 1980. 711 с.

REFERENCES

1. Hideki F., Kazuhiro T. and Yoshito Ya. Application of titanium and its alloys for automobile parts. Nippon Steel Technical Report. 2003, no. 88, pp. 70–75.
 2. Moiseyev V.N. Titanium Alloys. Russian aircraft and aerospace applications. London – New-York – Singapore : Taylor & Francis Group, 2006, 207 p.
 3. Sha W. and Malinov S. Modeling of Microstructure, Properties and Application Woodhead. Woodhead Publishing, 2009, p. 588.
 4. Lutjering G. and Williams J.C. Titanium; 2nd edition. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2007, 438 p.
 5. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R. and Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. *Progress in Materials Science*. 2009, vol. 54, pp. 397–425.
 6. Kunin L.L., Golovin A.M. and Surovoy Yu.N. Problemi degazatsii metallov [Metal degassing problems]. Moscow : Nauka Publ., 1972, pp. 327. (in Russian).
 7. Kofstad P. High-temperature oxidation of metals. New-York : John Wiley & Son, 1966, 340 p.
 8. Biplab Sarma. Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cyclic diffusion : a dissertation submitted to the faculty of the University of Utah in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, May 2011.
 9. Kim Y.Z., Murakami T., Narushima T., Iguchi Y. and Ouchi C. Surface hardening treatment for c.p. titanium and titanium alloys in use of Ar– 5 %CO gas. *ISIJ International*. 2006, vol. 46, no. 9, pp. 1329–1338.
 10. Malinov S., Zhecheva A. and Sha W. Modelling the nitriding in titanium alloys. ASM International. OH : Materials Park, 2003, pp. 344–352.
 11. Raychenko A.Yu. *Matematicheskaya teoriya diffuzii v prilozheniyakh* [Mathematical theory of diffusion in applications]. Kyiv : Naukova Dumka Publ., 1981, 396 p. (in Russian).
 12. Crank J. The Mathematics of Diffusion : 2nd edition. New-York : Oxford University Press, 1979, 424 p.
 13. Matychak Yu.S., Pohrelyuk I.M. and Fedirko V.M. Thermodiffusion saturation of α -titanium with nitrogen from a rarefied atmosphere. *Materials Science*. 2009, vol. 45 (1), pp. 72–83.
 14. Fedirko V.M. and Pohrelyuk I.M. *Azotuvannya tytanu ta yoho splaviv* [Nitriding of titanium and its alloys]. Kyiv : Naukova Dumka Publ., 1995, 220 p. (in Ukrainian).
 15. Matychak Ya., Fedirko V., Prytula A. and Pohrelyuk I. Modeling of diffusion saturation of titanium by interstitial elements under rarefied atmospheres. *Defect and Diffusion Forum*. 2007, vol. 261–262, pp. 47–54.
 16. Prytula A.O., Fedirko V.M., Pohrelyuk I.M. and Matychak Ya.S. Surface chemical reactions in processes of diffusion mass transfer. *Defect and Diffusion Forum*. 2005, vol. 237–240, pp. 1312–1318.
 17. Korotayev A.D., Tyumentsev A.N. and Sukhovarov V.F. *Dispersnoye uprochneniye tugoplavkikh metallov* [Disperse hardening of refractory metals]. Novosibirsk : Nauka Publ., 1989, 211 p. (in Russian).
 18. Fromm Ye. and Gebkhardt Ye. *Gazy i uglerod v metallakh* [Газы и углерод в металлах]. Trans. from German by V.T. Burtseva, edited by B.V. Linchevskiy. Moscow : Metallurgiya Publ., 1980, 711 p. (in Russian).
- Надійшла до редакції : 09.06.2021.