

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ АЗОТИРОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ВАНАДИЙ-ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti–6Al–4V

© 2025 г. В. Л. Воробьев^а *, В. С. Гладышева^а, С. Г. Быстров^а,
П. В. Быков^а, В. Я. Баянкин^а, А. Л. Ульянов^а

^аУдмФИЦ УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: Vasily_L.84@udman.ru

Поступила в редакцию 02.09.2024 г.

После доработки 13.11.2024 г.

Принята к публикации 02.12.2024 г.

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследованы особенности формирования морфологии поверхности, химического и фазового состава приповерхностных и поверхностных слоев при ионно-плазменной обработке сплава Ti–6Al–4V (BT6) в плазме тлеющего разряда ионов N⁺ в зависимости от температуры обработки. Показано, что повышение температуры образцов от 300°C до 700°C в процессе обработки приводит к увеличению параметров шероховатости поверхности *Ra* и *Rz*, обусловленному формированием на поверхности сплава нитридов титана Ti₂N и TiN. На основании проведенных исследований предполагается, что формирование тонких приповерхностных слоев (~ 20 нм) при обработке в плазме азота без нагрева и с нагревом до 300°C определяется процессами окисления компонентов сплава, а при обработке с нагревом до 500°C и 700°C – процессами диффузии азота.

Ключевые слова: титановый сплав BT6, нитриды титана, азотирование, химический и фазовый состав, морфология поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0015323025020067, **EDN:** AYXDUC

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы титана широко применяются в различных областях техники из-за их высокой прочности, пластичности и низкой биотоксичности. Актуальной является проблема разработки технологий модификации поверхности титановых сплавов для повышения их твердости, износостойкости, коррозионной стойкости и биосовместимости [1, 2]. Одним из широко применяемых методов модификации титановых сплавов является ионно-плазменная обработка их поверхности. В частности, используются методы диффузионного насыщения азотом в плазме тлеющего и дугового разрядов [3–9], а также облучение потоками ионов N⁺ [10–12].

В большинстве случаев азотирование осуществляется при высоких (800–900°C) температурах в течение многих часов. Однако при высоких температурах (превышающих температуру полиморфного α→β-превращения) азотирование низколегированных сплавов титана

приводит к изменению микроструктуры, связанному с ростом зерен. Азотирование высоколегированных титановых сплавов, особенно легированных элементами, понижающими температуру полиморфного α→β-превращения, сопровождается изменениями фазового состава. Рост зерен, изменение структурного и фазового состава приводит к изменению свойств титановых сплавов и, как следствие, требует проведения дополнительных операций термической обработки для восстановления структуры и свойств в объеме изделий. Поэтому необходимо производить поиск решений, позволяющих проводить азотирование сплавов титана в мягких условиях (тлеющий разряд, малое время обработки, относительно низкие температуры). Также важна конструктивная простота установки для азотирования, чтобы в дальнейшем разработанную технологию можно было применить на производстве. Кроме этого, для понимания механизмов процесса азотирования и его целенаправленного регулирования актуальным

является исследование химического состояния и элементного состава поверхности сплавов титана до и после модификации. В связи с вышесказанным, целью работы являлись комплексные исследования морфологии поверхности, формирования химического и фазового состава поверхностных и приповерхностных слоев титанового сплава ВТ6 при азотировании в плазме тлеющего разряда в зависимости от температуры азотирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы титанового сплава ВТ6 представляли собой пластины длиной 10 мм, сечением 8×2 мм. Состав образцов в исходном состоянии: Ti – основа, Al – 6 вес.%, V – 4 вес.%. Поскольку образцы вырезали из прокатанного листа, то их поверхностные слои находились в наклепанном состоянии. Поэтому для того, чтобы снять внутренние напряжения и восстановить микроструктуру, образцы перед ионно-плазменным азотированием подвергали рекристаллизационному отжигу при температуре 800°C с временем выдержки 30 мин с последующим охлаждением вместе с печью. После этого поверхность образцов механически шлифовали на наждачной бумаге с зернистостью P120, P320 и P1200. Далее осуществляли полировку образцов на войлоке с последовательным нанесением суспензий с размерами абразивных частиц 9, 3 и 1 мкм. Последним этапом подготовки поверхности образцов являлась чистка в ультразвуковой ванне в органических растворителях.

Ионно-плазменную обработку образцов проводили в вакуумной установке на базе ВУП-4М. Образец помещали в кварцевый реактор внутри вакуумной камеры, и плазма зажигалась только в кварцевом реакторе. В кварцевый реактор подавался азот особой чистоты с объемной

долей концентрации азота 99.9999%. Состав газа представлен в табл. 1. После предварительной откачки до давления ~ 1 Па в камеру реактора напускался азот до остаточного давления 10 Па. Образец являлся катодом. Между анодом и катодом подавалось высокое напряжение постоянного тока 500 В. В камере реактора зажигалась плазма тлеющего разряда с током плазмы 40 мА.

Обработку образцов проводили как без нагрева, так и с нагревом с помощью встроенного нагревателя. Термопару из материала платина-родий-платина крепили к столику нагревателя. Время обработки каждого образца составляло 60 мин. Для удобства представления результатов введем обозначения образцов, которые приведены в табл. 2.

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ESC2401 с использованием MgK α -излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометров откалибрована по энергиям связи электронов Au 4f $_{7/2}$ (84.0 эВ) и Cu 2p $_{3/2}$ (932.8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовали, так как они обладали достаточной проводимостью. Значение полной ширины на полувысоте (параметр FWHM) пика Au 4f $_{7/2}$ составляет 1.0 эВ. Обработку спектральных данных и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы Casa XPS (Version 2.72-r22116). Послойный элементный анализ осуществляли в ходе травления поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см 2 . Скорость травления поверхности составляла ~1 нм/мин, а относительная погрешность определения концентрации элементов ± 3 ат.%.

Изучение морфологии поверхности исследуемых образцов проводили на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 PRO в контактном режиме. Обработку изображений проводили с помощью программы Image Analysis 3.5.0. Для каждого образца рассчитывали среднюю арифметическую шероховатость поверхности (R_a) и высоту неровностей профиля по десяти точкам (R_z)

Таблица 1. Состав газа азота особой чистоты, используемого для зажигания плазмы в камере реактора

№ п/п	Наименование показателя	Концентрация, об. %
1	Объемная доля азота	не менее 99.9999
2	Объемная доля кислорода	не более 0.00001
3	Объемная доля водяного пара в газообразном азоте	не более 0.00005
4	Объемная доля суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на CH $_4$	не более 0.00001
5	Объемная доля водорода	не более 0.00005

Таблица 2. Обозначение образцов

№ образца	Обработка
1	Исходный сплав ВТ6
2	ВТ6 в плазме N $^+$
3	ВТ6 в плазме N $^+$ с нагревом 300°C
4	ВТ6 в плазме N $^+$ с нагревом 500°C
5	ВТ6 в плазме N $^+$ с нагревом 700°C

по изображениям 9 участков с базовым размером 2×2 мкм. Была рассчитана погрешность измерений Ra и Rz (среднеквадратическое отклонение, СКО). Рассчитаны средние размеры блоков на поверхности образцов с помощью подпрограммы Grain Watershed (рисунки boundaries of grains и average size) для кадров 5×5 мкм. Получены рисунки с профилями сечения поверхности образцов вдоль выбранной линии (рисунки section analysis и height profile) для кадров 5×5 мкм.

Исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили на дифрактометре MINIFLEX-600 с применением $CoK\alpha$ -излучения. Рентгенофазовый анализ проводили в пакете программ [13]. Глубина анализа ~ 9 – 10 мкм.

Измерения микротвердости образцов проводили методом индентирования на приборе PMT-3М с нагрузкой на индентор 10 г и выдержке при данной нагрузке 10 с. В качестве индентора использовали алмазную пирамиду с углом при вершине 136° . При выбранной нагрузке глубина проникновения индентора составляла ~ 3 мкм. Количество измерений на каждом образце составляло не менее 20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, проведенные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), свидетельствуют

о том, что ионно-плазменная обработка исследуемого сплава в плазме ионов N^+ , особенно при более высоких температурах, приводит к изменению морфологии поверхности. Морфология поверхности исходного образца представляет собой типичный пример состояния поверхности после механической шлифовки и полировки (рис. 1а). Значительных изменений в морфологии поверхности образцов, обработанных в плазме ионов N^+ без нагрева и с нагревом до $300^\circ C$, не наблюдается. После ионно-плазменной обработки в плазме ионов N^+ в условиях нагрева образцов до температур 500 и $700^\circ C$ в морфологии поверхности наблюдаются некоторые особенности (рис. 1в, г). Эти особенности проявляются в появлении по всей поверхности блоков округлой формы. Изменения в морфологии поверхности в процессе ионно-плазменной обработки с ростом температуры образцов также проявляются в значениях параметров шероховатости поверхности Ra и высоты неровностей профиля Rz , вычисленных по десяти точкам (табл. 3). Значения указанных параметров для исходной поверхности и поверхности после обработки в плазме ионов N^+ без нагрева и с нагревом образцов до температуры $300^\circ C$ в пределах ошибки эксперимента соответствуют друг другу. После обработки в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до температур 500 и $700^\circ C$ наблюдается

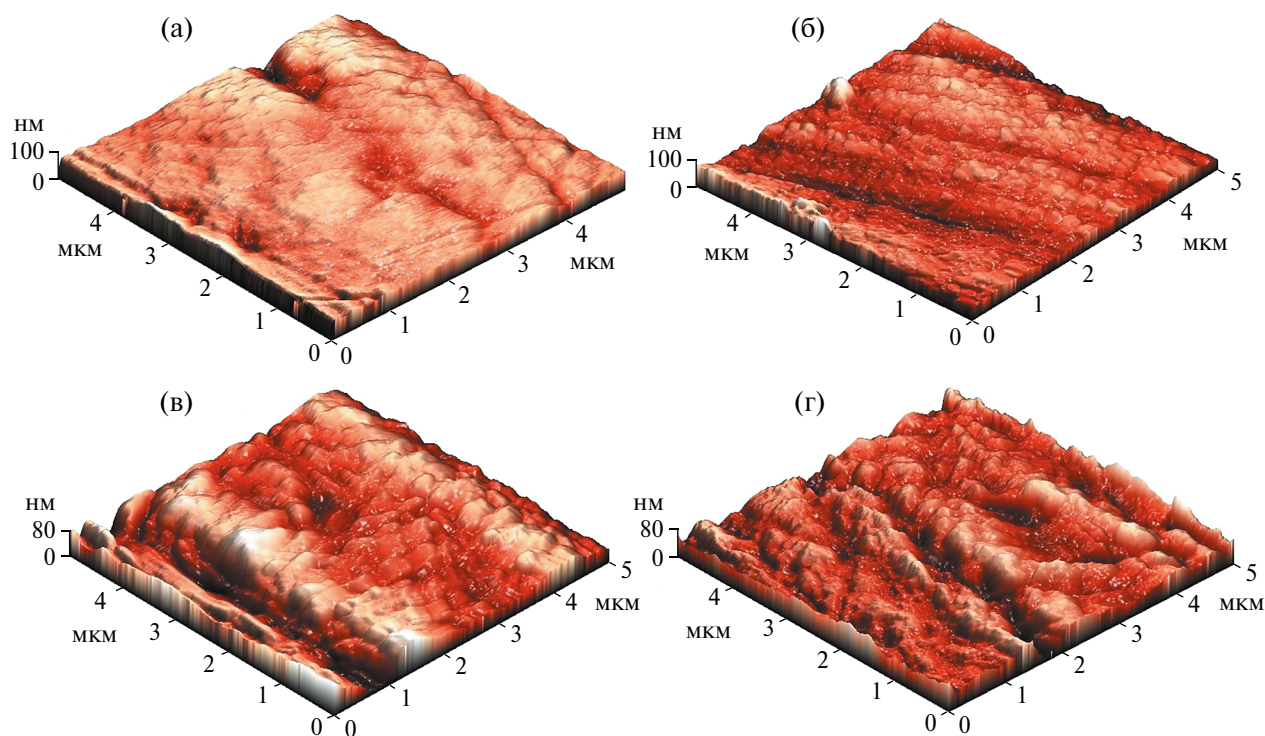


Рис. 1. АСМ-изображения морфологии поверхности исследуемых образцов: (а) — исходный образец; (б) — плазма N^+ с нагревом образцов до $300^\circ C$; (в) — плазма N^+ с нагревом образцов до $500^\circ C$; (г) — плазма N^+ с нагревом образцов до $700^\circ C$.

Таблица 3. Средняя арифметическая шероховатость Ra и высота неровностей профиля по десяти точкам Rz поверхности исследуемых образцов: исходный образец (1), плазма N^+ без нагрева образцов (2) и с нагревом до температур 300°C (3), 500°C (4) и 700°C (5)

№ образца	Ra , нм	Rz , нм
1	10.6 ± 2.4	72 ± 13
2	10.0 ± 2.6	55 ± 11
3	7.7 ± 2.5	14.3 ± 8.1
4	15.3 ± 4.9	83 ± 30
5	35 ± 11	142 ± 30

рост этих параметров. Например, параметр шероховатости Ra после обработки при температуре 700°C увеличился примерно в 3 раза (табл. 3).

Можно предположить, что наблюдаемые изменения морфологии поверхности являются следствием структурно-фазовых превращений, протекающих в приповерхностных и поверхностных слоях образцов в условиях ионно-плазменной обработки. К другому механизму, приводящему к изменениям морфологии поверхности, можно отнести распыление поверхности [14, 15]. Однако вследствие низкой энергии ионов N^+ (около 500 эВ), их малой массы и, исходя из особенностей формирования химического и фазового состава, речь о которых пойдет ниже, можно предположить, что процесс распыления является второстепенным механизмом формирования морфологии поверхности в данных условиях обработки. Например, рост шероховатости поверхности и появление блоков начинает явно проявляться только при повышенных температурах обработки.

РФЭС-исследования элементного и химического состава тонких поверхностных слоев образцов показали, что исходная поверхность характеризуется достаточно глубоким, до ~ 20 нм, слоем естественных оксидов титана (рис. 2а). Наличие толстой пленки оксида титана на поверхности исследуемого сплава является следствием высокой взаимной химической активности атомов титана и кислорода [16]. После обработки в плазме ионов N^+ без нагрева образцов наблюдается увеличение концентрации кислорода в приповерхностных слоях по сравнению с концентрацией кислорода в исходном образце (рис. 2б). Распределение элементов в приповерхностных слоях образцов, обработанных при различных температурах, представлены на рис. 3. Следует обратить внимание на изменения профилей распределения азота и кислорода. Эти профили, сведенные в один график, отдельно представлены на рисунке 4. Из приведенных

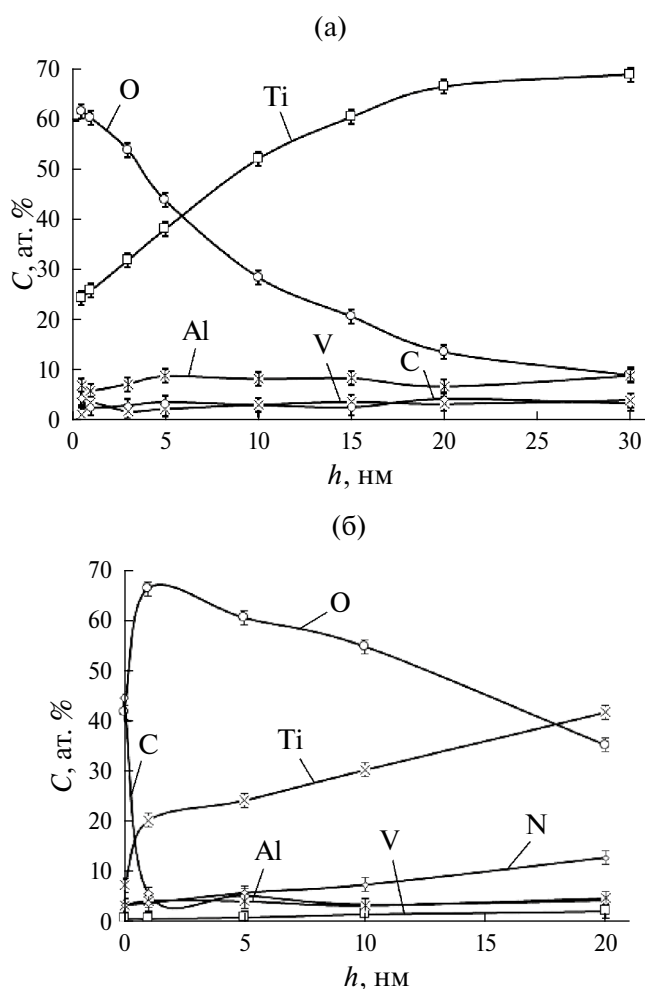


Рис. 2. Профили распределения элементов в образцах титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и после обработки в плазме азота без нагрева (б).

данных следует, что при обработке в плазме ионов N^+ без нагрева и с нагревом образцов до 300°C накопление азота в приповерхностных слоях не наблюдается. Максимум концентрации, до которой происходит его накопление, составляет не более 15 ат. % (рис. 4а). После обработки образцов в плазме ионов N^+ с более высокими температурами нагрева, особенно при 700°C, происходит интенсивное насыщение поверхности азотом (рис. 4а). Концентрация азота при 700°C достигает ~37–40 ат. %. При этом, начиная с глубины ~5 нм, концентрационный профиль распределения азота, как и в образце, обработанном при температуре 500°C, выходит на значения, которые далее с глубиной меняются незначительно.

Следовательно, начиная с этой глубины и при данных условиях обработки, концентрационные профили распределения азота выходят на насыщение. Из распределений кислорода (рис. 4б), напротив, следует, что при обработке в плазме

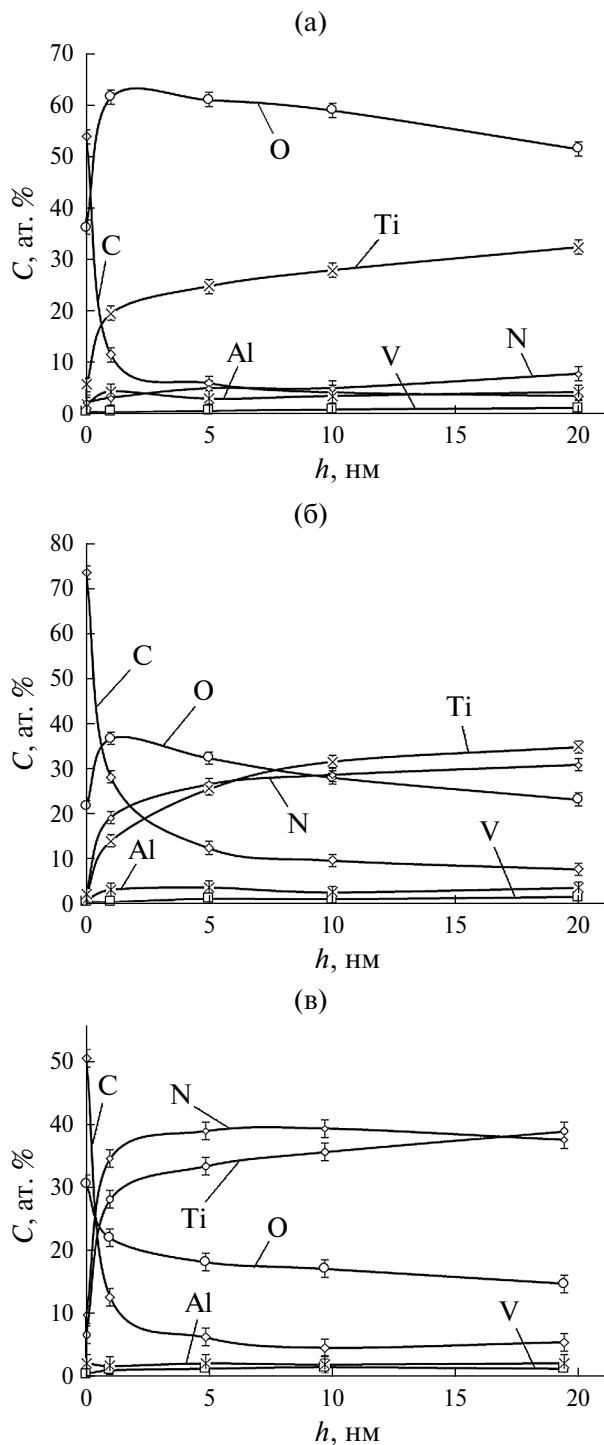


Рис. 3. Профили распределения элементов в титановом сплаве ВТ6 после обработки в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до 300°C (а); 500°C (б); 700°C (в).

без нагрева и с нагревом образцов до 300°C происходит увеличение в приповерхностных слоях концентрации кислорода, связанное с процессами окисления компонентов сплава. С увеличением температуры азотирования концентрация кислорода снижается и в образце, обработанном

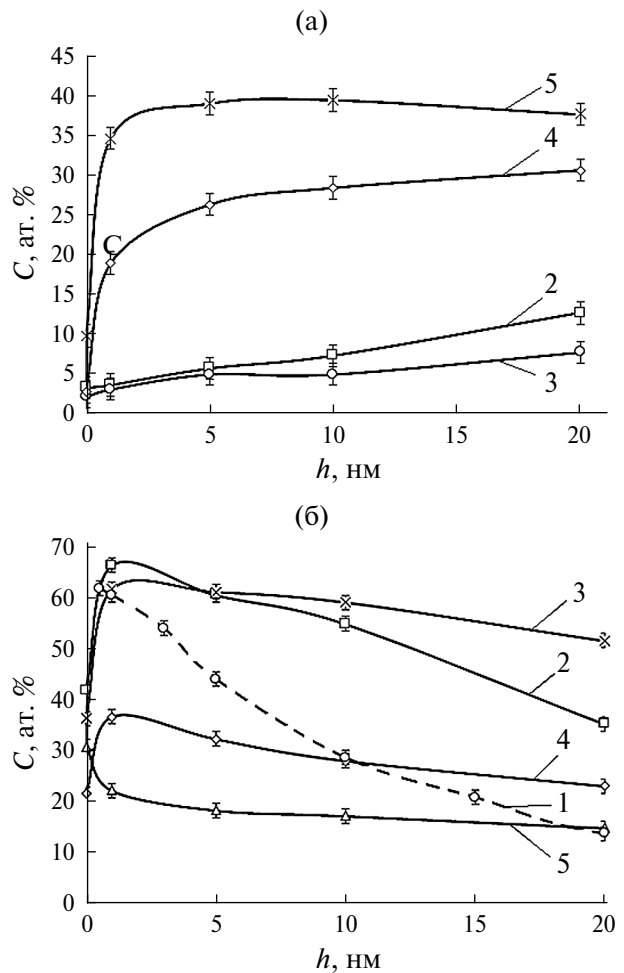


Рис. 4. Профили распределения азота (а) и кислорода (б) в образцах ВТ6, обработанных в плазме ионов N^+ при различных режимах: исходный образец (1), плазма ионов N^+ без нагрева образцов (2) и с нагревом до температур 300°C (3); 500°C (4); 700°C (5).

при температуре 700°C, становится даже меньше концентрации кислорода в исходном образце (рис. 4б).

Также из распределений элементов, представленных на рис. 3, можно отметить, что в приповерхностных слоях образцов после ионно-плазменной обработки наблюдается увеличение концентрации углерода. На исходной поверхности концентрация углерода на глубинах от ~1 нм и более составляет ~3–5 ат.%. После ионно-плазменной обработки, особенно при более высоких температурах (500°C и 700°C), наблюдается увеличение концентрации углерода (рис. 2б и рис. 3а–в). На поверхности концентрация углерода достигает значений 50–70 ат.%. Однако это является типичным случаем для металлической поверхности после нахождения на воздухе. Увеличение содержания углерода в приповерхностных слоях является следствием

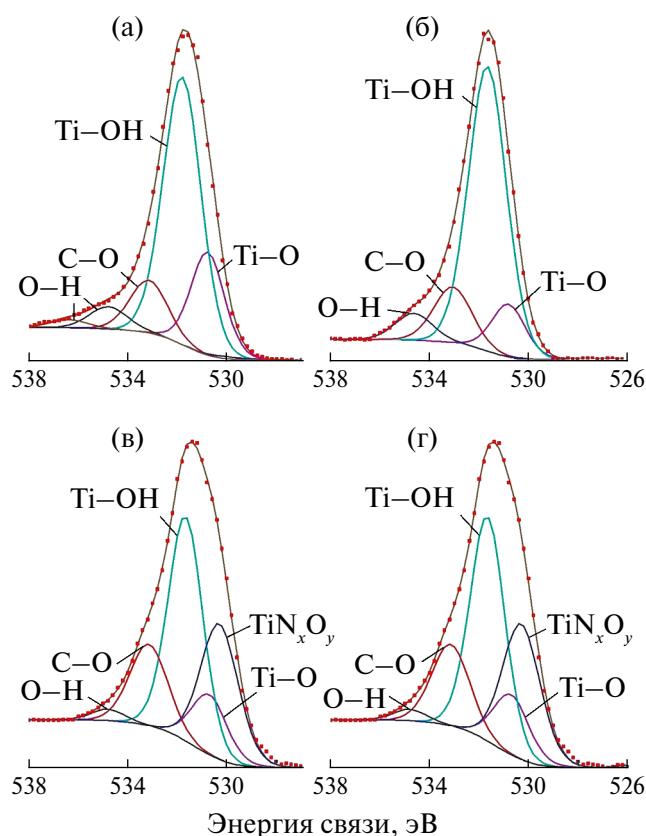


Рис. 5. РФЭ-спектр $O1s$, полученный с глубины ~ 20 нм, в образце ВТ6 после обработки плазмой без нагрева (а); с нагревом 300°C (б); 500°C (в); 700°C (г).

адсорбции и диффузии углерода из остаточной атмосферы вакуумной камеры в процессе ионно-плазменного азотирования. Углерод в остаточную атмосферу вакуумной камеры попадает из масляной системы откачки прибора. Например, на глубинах от ~ 5 нм и более концентрация углерода в зависимости от режима обработки колеблется в интервале 4–10 ат. % (рис. 3а–в). Это примерно в два раза больше, чем на исходной поверхности. Однако это существенно ниже, чем концентрация азота, титана и кислорода, которые и определяют формирование поверхностных слоев.

Из анализа представленных данных можно сделать выводы о следующих особенностях формирования элементного и химического состава тонких приповерхностных слоев титанового сплава ВТ6 в условиях обработки в плазме тлеющего разряда ионов N^+ . При обработке в плазме ионов N^+ без нагрева и с низкотемпературным нагревом образцов до 300°C формирование поверхностных слоев глубиной ~ 20 нм определяются, в большей степени, процессами окисления компонентов сплава, которые можно отнести к процессам химической природы.

Атомы кислорода вследствие высокой химической активности к компонентам сплава, и особенно к атомам титана, вступают с ними в химическое взаимодействие с образованием их оксидов. В этом процессе участвует кислород, который был исходно адсорбирован на поверхности сплава, а также кислород, проникающий в приповерхностные слои в процессе ионно-плазменной обработки из остаточной атмосферы вакуумной камеры. При повышенных температурах обработки (500 и 700°C) формирование химического состава приповерхностных слоев определяется процессами диффузии азота. Процессы диффузии азота можно отнести к процессам физической природы. С увеличением температуры обработки повышается подвижность атомов компонентов сплава в узлах кристаллической решетки и диффузионная подвижность атомов азота. Это приводит к тому, что азот по дефектам и границам зерен проникает в приповерхностные, а далее в поверхностные слои и накапливается в них. Как будет показано ниже, этот процесс сопровождается образованием нитридов титана Ti_2N и TiN .

Анализ РФЭ-спектров $O1s$ с применением методики разложения спектров на составляющие свидетельствует о том, что кислород входит в состав оксидов титана, гидрооксидов титана с незначительными долями кислорода в $C-O$ и $O-H$ -связях (рис. 5).

Эти состояния кислорода выявляются практически во всех образцах. Следует отметить, что в образцах, обработанных при более высоких температурах (500 и 700°C), есть некоторые наплывы со стороны меньших энергий связи электронов (рис. 5в, г). Эти наплывы проявляются не только на спектрах $O1s$, но и на спектрах $N1s$ (рис. 6в, г). Это обусловлено тем, что к указанным выше химическим соединениям добавляется состояние, соответствующее оксинитриду титана TiN_xO_y . В целом, подробный анализ РФЭ-спектра $N1s$ показывает, что преимущественное состояние атомов азота во всех образцах соответствует химической связи азота с атомами титана $Ti-N$ (рис. 6). Энергия связи электронов для $Ti-N$ -связи на $N1s$ -спектре приходится на 397 эВ. Вклад в этот спектр дают нитриды титана Ti_2N , TiN , а также атомы азота, находящиеся в окружении титана, из твердого раствора исследуемого сплава.

Таким образом, РФЭС-данные свидетельствуют о том, что образование химических соединений, характерных для нитридов титана, происходит уже в приповерхностных слоях исследуемых образцов в условиях ионно-плазменного воздействия при всех режимах обработки.

Образование нитридов титана подтверждается анализом $Ti2p$ -спектров (рис. 7). В исходном

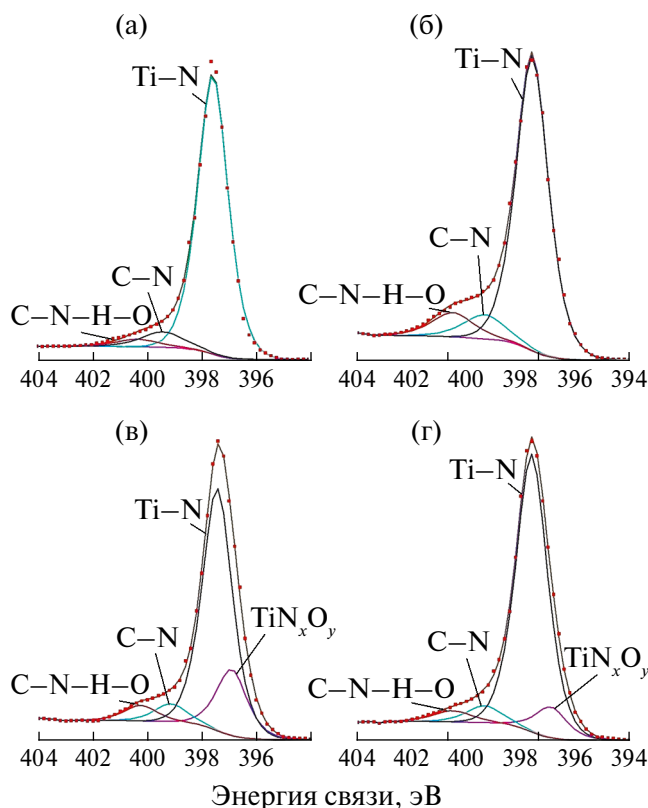


Рис. 6. РФЭ-спектр N1s, полученный с глубины ~20 нм, в образце BT6 после обработки плазмой без нагрева (а); с нагревом 300°C (б); 500°C (в); 700°C (г).

состоянии максимум линии Ti 2p_{3/2} на глубине анализа ~20 нм приходится на 454 эВ, а его дуплет Ti 2p_{1/2} отстоит от него примерно на расстоянии 6.1 эВ (рис. 7, спектр 1). Это свидетельствует о металлическом состоянии атомов титана в исходном образце на данной глубине. В этом состоянии они находятся в узлах кристаллической решетки твердого раствора. После обработки при всех режимах азотирования в большей или меньшей степени наблюдается, во-первых, сдвиг максимумов линий дуплетов Ti 2p_{3/2} и Ti 2p_{1/2} в сторону больших энергий и, во-вторых, уменьшение расстояния между ними (рис. 7, спектры 2–5). Это свидетельствует об изменении степени окисления атомов титана и является следствием образования указанных выше соединений оксидов, нитридов, оксинитридов и гидрооксидов титана.

Исследования, проведенные методом рентгеноструктурного анализа, позволили получить информацию об изменении структурно-фазового состава образцов. Они показали, что в исходном состоянии структурно-фазовый состав образцов представлен в основном фазой α-Ti с ГПУ кристаллической решеткой (рис. 8, рентгенограмма 1). После обработки в плазме азота без

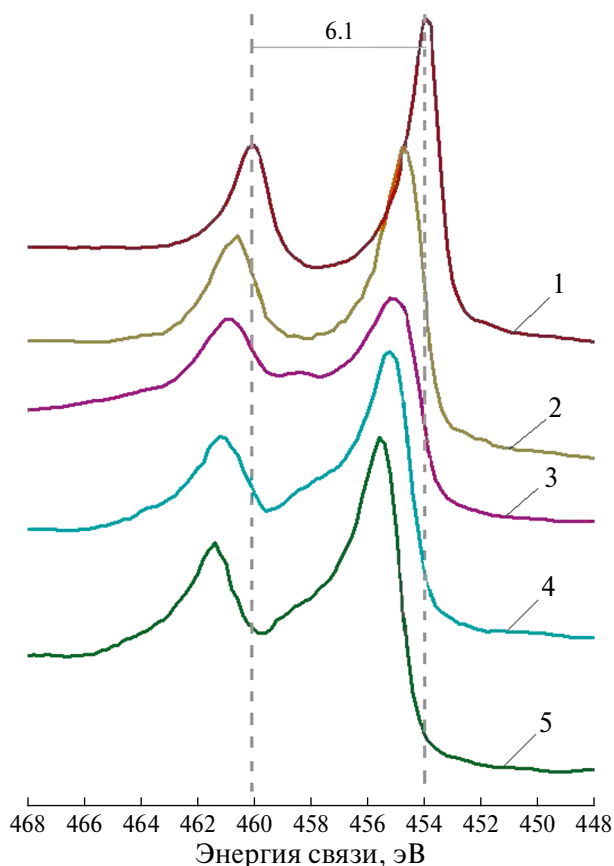


Рис. 7. РФЭ-спектры Ti2p образцов BT6, полученные с глубины ~20 нм, в исходном состоянии (1); после обработки плазмой без нагрева (2); с нагревом образцов до 300°C (3); 500°C (4); 700°C (5).

нагрева и с нагревом образцов до 300°C видимых изменений в рентгенограммах не наблюдается (рис. 8, рентгенограммы 2 и 3). Это свидетельствует о том, что фазовый состав образцов, обработанных при данных режимах, существенных изменений не претерпевает. После обработки в плазме азота при более высоких температурах (500 и 700°C) к фазе α-Ti добавляется фаза нитрида титана Ti₂N с объемной долей 8 и 17 об.% соответственно (рис. 8, рентгенограммы 4 и 5). Кроме этого, в образце, обработанном при самой высокой из выбранных температуре азотирования (700°C), к фазовому составу с долей ~ 2 об.% добавляется фаза нитрида титана TiN (рис. 8, рентгенограммы 5).

Ранее нами в работе [17] исследовано влияние имплантации ионов N⁺ с дозой облучения 1018 ион/см² на формирование структурно-фазового состояния поверхностных слоев сплава BT6. В данных условиях обработки температура разогрева образцов под ионным пучком не превышала 300°C. Накопление азота осуществляется до концентраций ~ 32 ат.%, что соответствует его

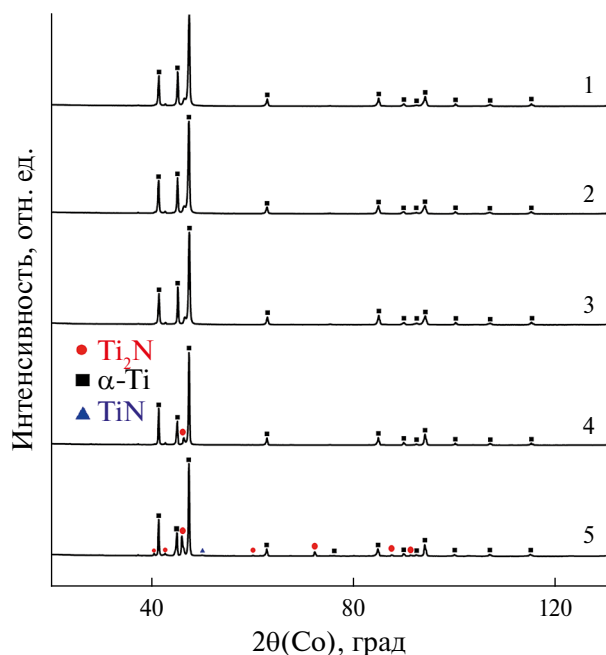


Рис. 8. Дифрактограммы образцов титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (1); после обработки в плазме ионов N^+ без нагрева (2), и с нагревом образцов до температур 300°C (3), 500°C (4), 700°C (5).

накоплению в образце после ионно-плазменной обработки с температурой 700°C.

Однако в случае ионной имплантации наблюдается преимущественное формирование фазы TiN до ~ 19 об.%, а доля фазы Ti_2N , напротив, составляет ~ 2 об.%. Эти отличия связаны с тем, что модификация структурно-фазового состава определяется процессами внедрения ионов, химическим взаимодействием азота с атомами титана, формированием радиационных дефектов и полей напряжений, под действием которых протекает радиационно-стимулированная, а не термическая диффузия ионов азота.

Таким образом, из РСА исследований следует, что диффузионное насыщение азотом при обработке в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до 500°C и 700°C происходит не только в приповерхностных, но и в поверхностных слоях и сопровождается образованием нитридов титана Ti_2N и TiN в виде фазовых включений. Обработка в плазме ионов N^+ без нагрева и с нагревом образцов до температуры 300°C не приводит к накоплению азота в поверхностных слоях и формированию нитридов титана таких размеров, которые достаточны для идентификации частиц методом РСА, что является следствием низкой диффузионной подвижности азота и компонентов сплава, а также процессов окисления компонентов сплава. Образование нитридов титана Ti_2N и TiN в образце, обработанном

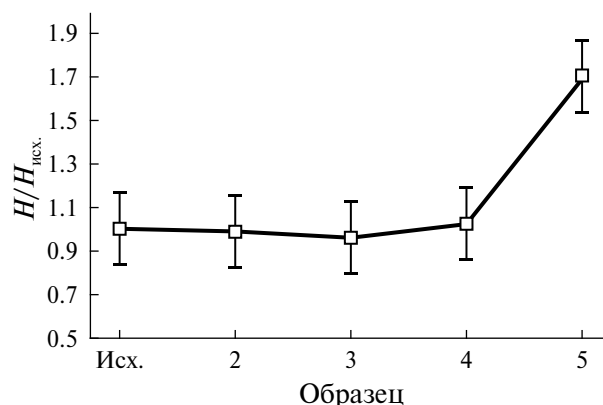


Рис. 9. Относительное изменение микротвердости образцов титанового сплава ВТ6 в результате обработки в плазме ионов N^+ без нагрева (2); с нагревом образцов до температур 300°C (3), 500°C (4), 700°C (5).

при температуре 700°C, сопровождается ростом микротвердости образцов примерно в 1.7 раза (рис. 9). При плазменной обработке с другими режимами азотирования значения микротвердости в пределах ошибки эксперимента не отличается от микротвердости образца в исходном состоянии.

ВЫВОДЫ

Установлено, что поверхность титанового сплава ВТ6, обработанного в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до 500°C и 700°C, состоит из блоков округлой формы. Предполагается, что данная морфология поверхности формируется в результате образования в поверхностных слоях образцов нитридов титана Ti_2N и TiN .

Показано, что при азотировании сплава ВТ6 в плазме тлеющего разряда без нагрева и с нагревом образцов до 300°C наблюдается незначительное (до ~15 ат.%) насыщение азотом поверхностных слоев, что обусловлено низкой диффузионной подвижностью азота при данных температурах и процессами окисления компонентов сплава.

При более высоких температурах азотирования 500 и 700°C происходит насыщение поверхности азотом до концентраций ~35 ат.%, сопровождающееся образованием нитридов титана Ti_2N и TiN , что обусловлено преобладающей ролью диффузионных процессов в формировании поверхностных слоев в данных условиях обработки.

Ионно-плазменное азотирование при наибольшей из выбранных температур обработки (700°C) приводит к увеличению микротвердости образцов в 1.7 раза.

Проведенные исследования показывают возможность целенаправленной модификации

морфологии, механических свойств, химического и фазового состава поверхности и поверхностных слоев сплава ВТ6 путем обработки в плазме ионов N^+ в мягких условиях (при температурах до 700°C).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 124021900017-1. В части проведения исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УРО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bai H., Zhong L., Kang L., Liu J., Zhuang W., Lv Z., Xu Y. A review on wear-resistant coating with high hardness and high toughness on the surface of titanium alloy // *J. Alloys Compounds*. 2021. V. 882. P. 160645.
2. Liu X., Chu P., Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng.: R: Reports*. 2004. V. 47. P. 49–121.
3. Li Y., Wang Z., Shao M., Zhang Z., Wang C., Yan J., Lu J., Zhang L., Xie B., He Y., Qiu J.X. Characterization and electrochemical behavior of a multilayer-structured Ti–N layer produced by plasma nitriding of electron beam melting TC4 alloy in Hank's solution // *Vacuum*. 2022. V. 208. P. 111737.
4. Jiang X.J., Wang S.Z., Feng Z.H., Qi H.B., Fu H., Liu R.P. Improving vacuum gas nitriding of a Ti-based alloy via surface solid phase transformation // *Vacuum*. 2022. V. 197. P. 110860.
5. Ахмадеев Ю.Х., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Лопатин И.В., Щанин П.М. Азотирование титана ВТ1-0 в несамостоятельном тлеющем разряде низкого давления в различных газовых средах // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008. № 2. С. 108–112.
6. Поболь И.Л., Олешук И.Г., Дробов А.Н., Фун С., Лин В. Исследование формирования упрочненных слоев на титановых сплавах методом ионноплазменного азотирования // *Вестник Национальной академии наук Белоруссии. Серия физико-технических наук*. 2019. Т. 64. № 1. С. 25–34.
7. Zhevtun I.G., Gordienko P.S., Yarusova S.B., Silant'ev V.E., Yudakov A.A. Producing a microporous structure on titanium alloys by means of plasma surface treatment // *Protection Metals Phys. Chem. Surfaces*. 2017. V. 53. P. 100–104.
8. Tyunkov A.V., Golosov D.A., Zolotukhin D.B., Nikonenko A.V., Oks E.M., Yushkov Yu.G., Yakovlev E.V. Nitriding of titanium in electron beam excited plasma in medium vacuum // *Surface Coatings Techn.* 2020. V. 383. P. 125241.
9. Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом // *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31. № 13. С. 24–30.
10. Vlcek P., Sepitka J., Drahokoupil J., Tomas Horazdovsky T., Tolde Z. Structural characterization and mechanical properties of a titanium nitride-based nanolayer prepared by nitrogen ion implantation on a titanium alloy // *J. Nanomaterials*. 2016. V. 5. P. 1–7.
11. Vorobyev V.L., Bykov P.V., Bystrov S.G., Kolotov A.A., Bayankin V.Ya. The effect of the chemical activity of the implanted element to metal alloy components on the formation of surface layers under ion irradiation // *Diagnostics, Resource Mechanics Mater. Structures*. 2023. V. 3. P. 29–43.
12. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Журавлева П.Л. Упрочнение поверхности титановых сплавов методом ионной имплантации и ионного модифицирования // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. Т. 2. С. 33–39.
13. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2000. № 8. С. 16–19.
14. Поплавский В.В., Поболь И.Л., Дробов А.Н. Исследование процессов фазообразования при ионно-плазменном азотировании сплавов титана / Тезисы докладов 15-ой Международной конференции “Взаимодействие излучений с твердым телом”, Минск, Беларусь. 2023. С. 102–104.
15. Дробов А.Н., Босяков М.Н., Поболь И.Л. Влияние ионно-плазменного азотирования на износостойкость и характер изменения шероховатости поверхности титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ОТ4-1 // *Литье и металлургия*. 2022. № 2. С. 78–83.
16. Болгар А.С., Литвиенко В.Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова Думка, 1980. С. 282.
17. Воробьев В.Л., Быков П.В., Колотов А.А., Гильмутдинов Ф.З., Аверкиев И.К., Баянкин В.Я. Особенности формирования поверхностных слоев нержавеющей стали и титанового сплава имплантацией ионов N^+ // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 12. С. 1302–1308.

THE EFFECT OF NITRIDING TEMPERATURE ON THE FORMATION OF SURFACE LAYERS OF VANADIUM-TITANIUM ALLOY Ti–6Al–4V

V. L. Vorobyev^{1,*}, V. S. Gladysheva¹, S. G. Bystrov¹, P. V. Bykov¹,
V. Ya. Bayankin¹, and A. L. Ulyanov

¹*Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia*

**e-mail: Vasily_L.84@udman.ru*

In this work, using the methods of atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction analysis (XRD), the features of the formation of surface morphology, chemical and phase composition of near-surface and surface layers during ion-plasma processing of the Ti–6Al–4V (VT6) alloy in a glow discharge plasma of N⁺ ions were studied, depending on the temperature of the samples. It has been shown that increasing the sample temperature from 300 to 700°C during processing leads to an increase in the surface roughness parameters *Ra* and *Rz*, due to the formation of titanium nitrides Ti₂N and TiN on the surface of the alloy. Based on the conducted research, it is assumed that the formation of thin near-surface layers (~20 nm) during treatment in nitrogen plasma without heating and with heating to 300°C is determined by the oxidation processes of alloy components, and when processing with heating to 500 and 700°C by nitrogen diffusion processes.

Keywords: titanium alloy VT6, titanium nitrides, nitriding, chemical and phase composition, surface morphology, X-ray photoelectron spectroscopy