

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. Воробьёв^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. Баранзиной, 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 (ВТ6) 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 ВТ6, нитриды титана, азотирование, химический и фазовый состав, морфология поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

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

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 приводят 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 BT6 при азотировании в плазме тлеющего разряда в зависимости от температуры азотирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы титанового сплава BT6 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 супензий 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

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

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 ЭС2401 с использованием MgKa-излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометров откалибрована по энергиям связи электронов Au 4f/2 (84.0 эВ) и Cu 2p3/2 (932.8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовали, так как они обладали достаточной проводимостью. Значение полной ширины на полуысоте (параметр FWHM) пика Au 4f/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/см². 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 2. Обозначение образцов

№ образца	Обработка
1	Исходный сплав BT6
2	BT6 в плазме N ⁺
3	BT6 в плазме N ⁺ с нагревом 300°C
4	BT6 в плазме N ⁺ с нагревом 500°C
5	BT6 в плазме N ⁺ с нагревом 700°C

по изображениям 9 участков с базовым размером 2×2 мкм. Была рассчитана погрешность измерений R_a и R_z (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 (PCA) проводили на дифрактометре MINIFLEX-600 с применением СоKa-излучения. Рентгенофазовый анализ проводили в пакете программ [13]. Глубина анализа ~ 9 – 10 мкм.

Измерения микротвердости образцов проводили методом индентирования на приборе ПМТ-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 (ACM), 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°C , не наблюдается. После ионно-плазменной обработки в плазме ионов N^+ в условиях нагрева образцов до температур 500 и 700°C в морфологии поверхности наблюдаются некоторые особенности (рис. 1б, 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 R_a и высоты неровностей профиля R_z , 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°C в пределах ошибки эксперимента соответствуют друг другу. После обработки в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до температур 500 и 700°C наблюдается

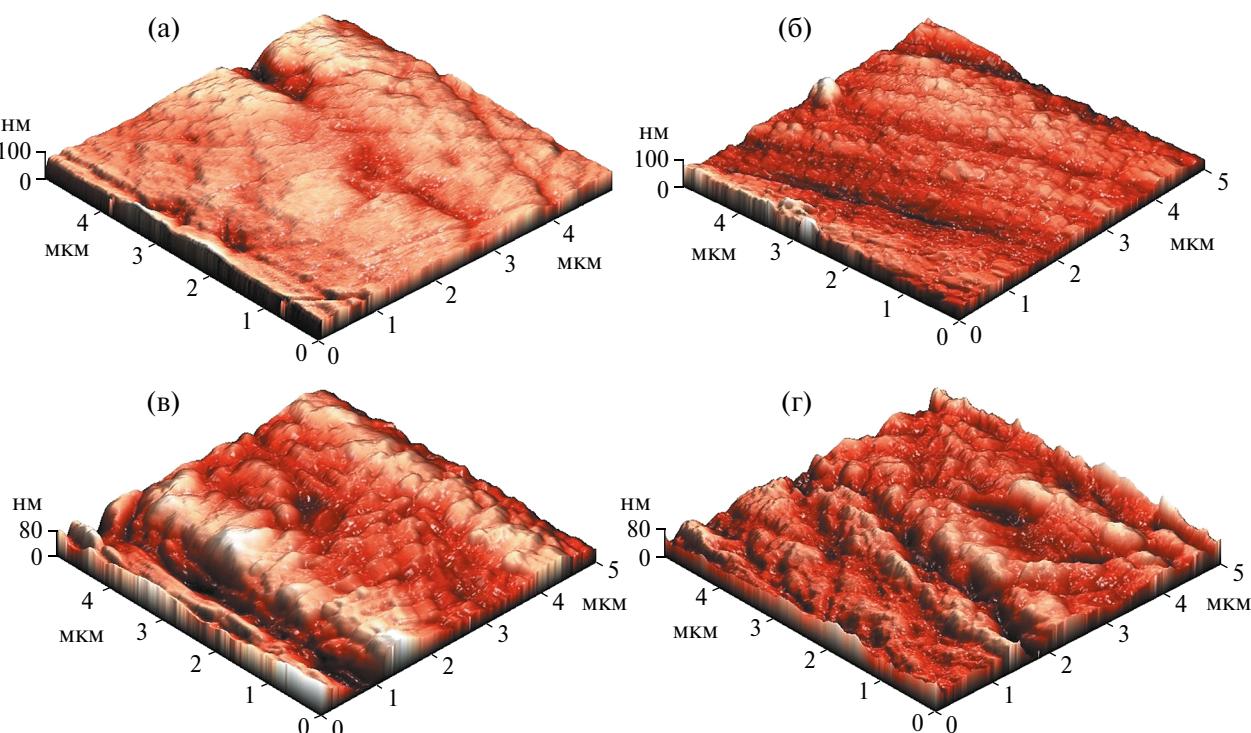


Рис. 1. ACM-изображения морфологии поверхности исследуемых образцов: (а) – исходный образец; (б) – плазма N^+ с нагревом образцов до 300°C ; (в) – плазма N^+ с нагревом образцов до 500°C ; (г) – плазма N^+ с нагревом образцов до 700°C .

Таблица 3. Средняя арифметическая шероховатость R_a и высота неровностей профиля по десяти точкам R_z 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	R_a , нм	R_z , 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 R_a 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

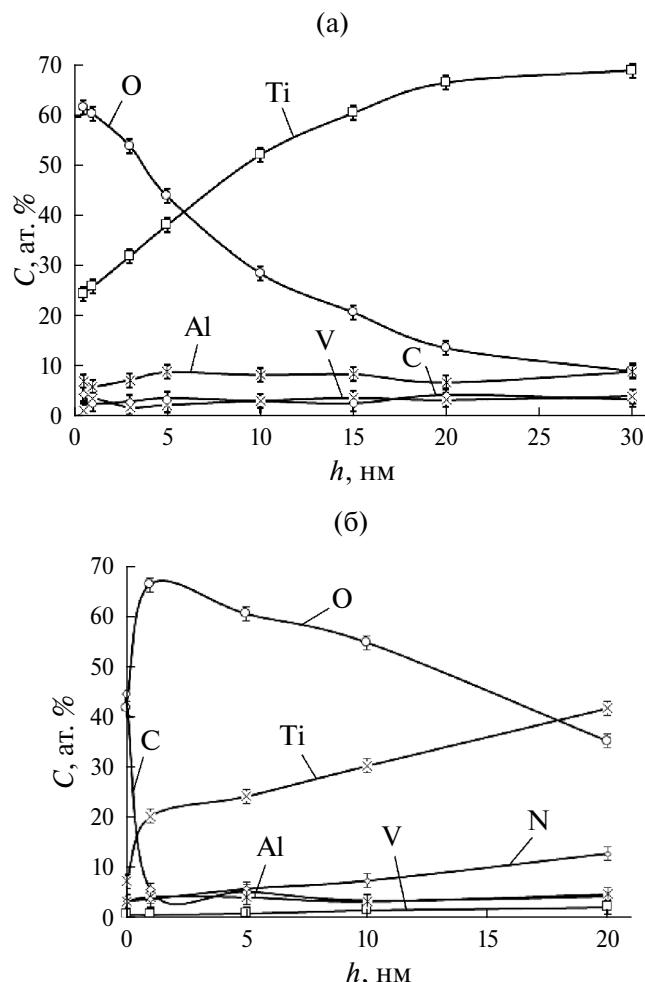


Рис. 2. Профили распределения элементов в образцах титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и после обработки в плазме азота без нагрева (б).

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

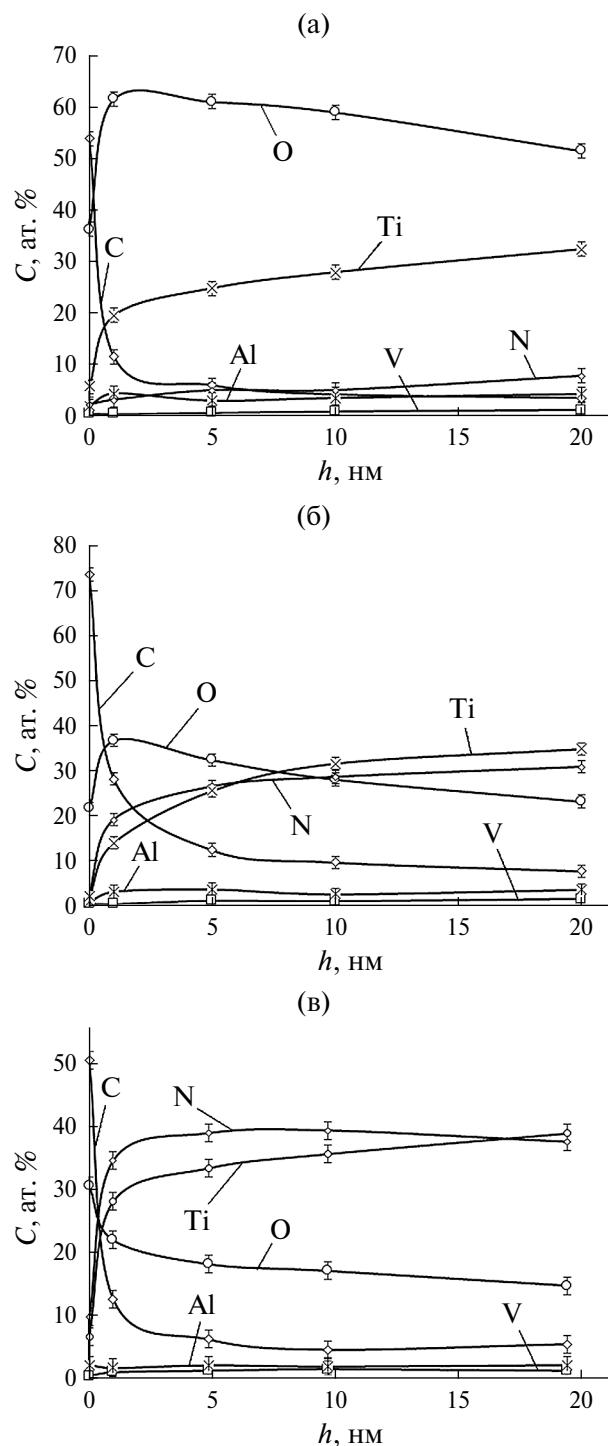


Рис. 3. Профили распределения элементов в титановом сплаве ВТ6 после обработки в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до 300°C (а); 500°C (б); 700°C (в).

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

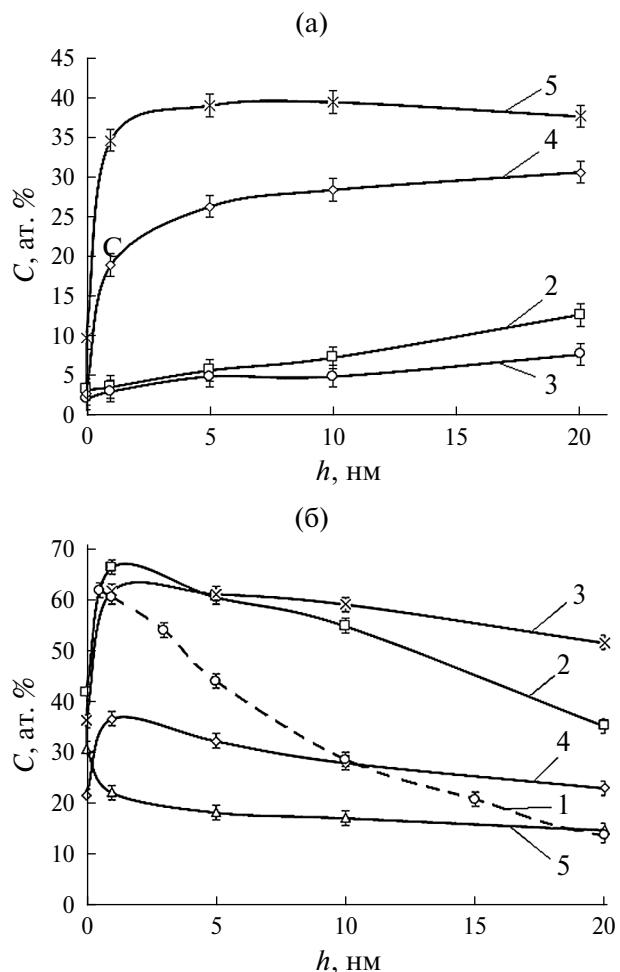


Рис. 4. Профили распределения азота (а) и кислорода (б) в образцах ВТ6, обработанных в плазме ионов N^+ при различных режимах: исходный образец (1), плазма ионов N^+ без нагрева образцов (2) и с нагревом до температур 300°C (3); 500°C (4); 700°C (5).

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 содержание углерода в приповерхностных слоях является следствием

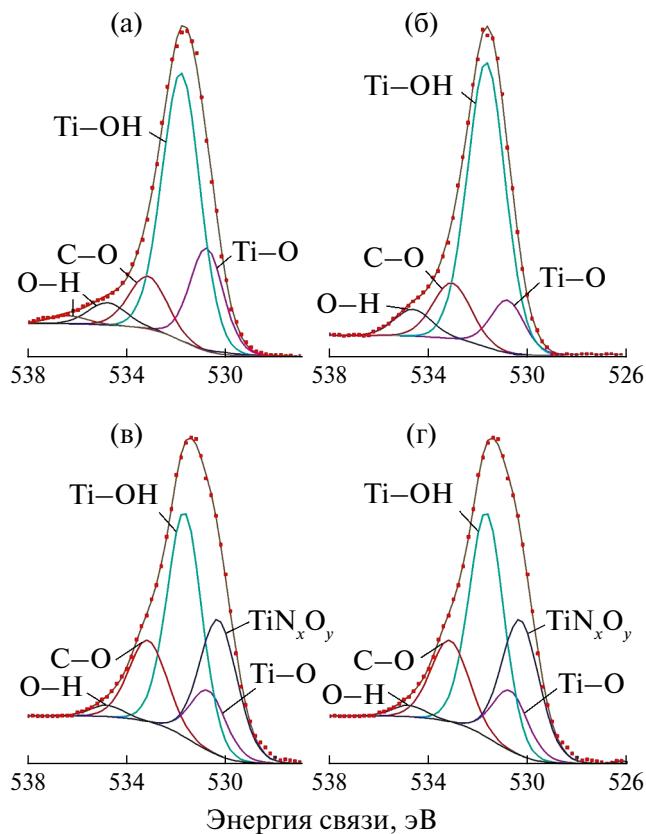


Рис. 5. РФЭ-спектр O1s, полученный с глубины ~20 нм, в образце ВТ6 после обработки плазмой без нагрева (а); с нагревом 300°C (б); 500°C (в); 700°C (г).

адсорбции и диффузии углерода из остаточной атмосферы вакуумной камеры в процессе ионно-плазменного азотирования. Углерод в остаточную атмосферу вакуумной камеры попадает из масленой 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 приповерхностных 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 приповерхностных 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 T₂N 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 Ti₂N, 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

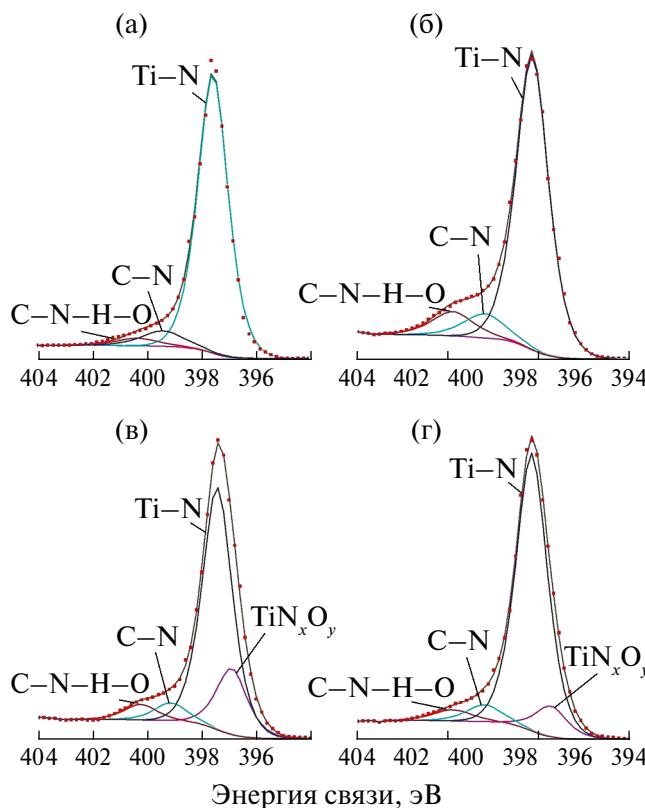


Рис. 6. РФЭ-спектр N1s, полученный с глубины ~20 нм, в образце BT6 после обработки плазмой без нагрева (а); с нагревом 300°C (б); 500°C (в); 700°C (г).

состоянии максимум линии Ti 2p3/2 на глубине анализа ~20 нм приходится на 454 эВ, а его дуплет Ti 2p1/2 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 2p3/2 и Ti 2p1/2 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

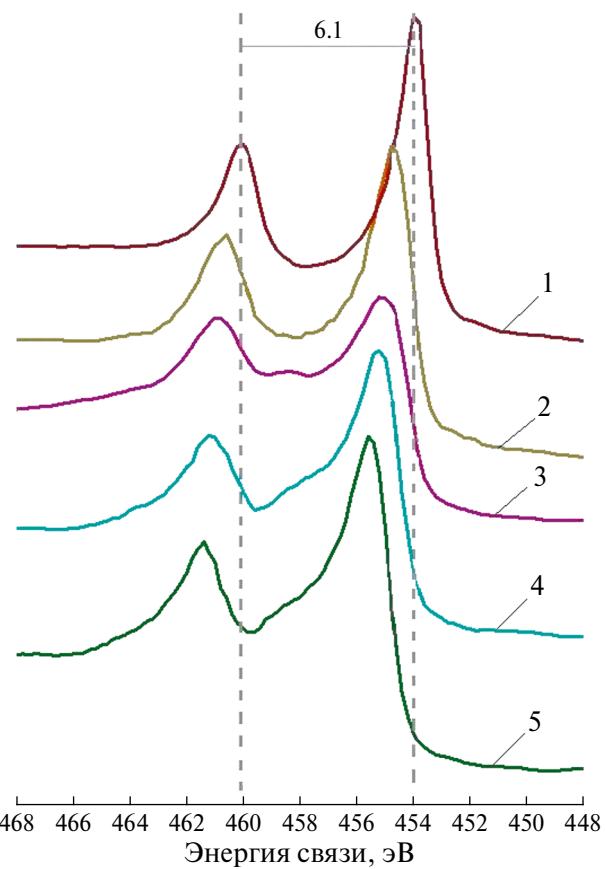


Рис. 7. Рентгеновские спектры Ti2p образцов BT6, полученные с глубины ~20 нм, в исходном состоянии (1); после обработки плазмой без нагрева (2); с нагревом образцов до 300°C (3); 500°C (4); 700°C (5).

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

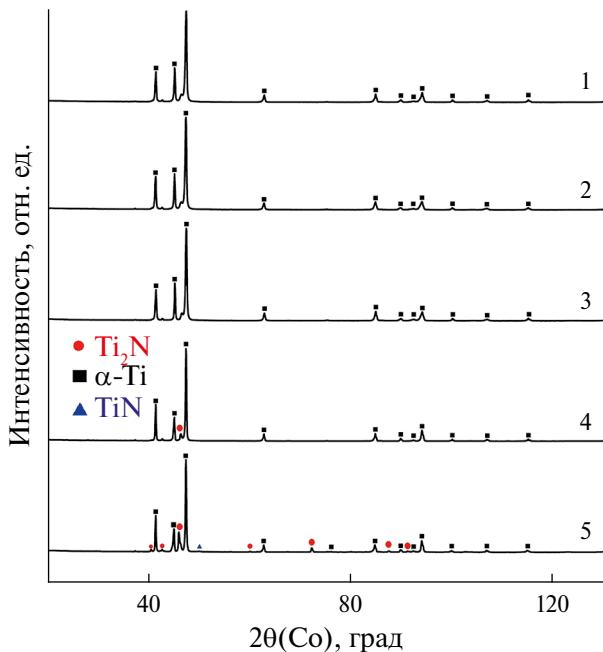


Рис. 8. Дифрактограммы образцов титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (1); после обработки в плазме ионов N^+ без нагрева (2), и с нагревом образцов до температур 300°C (3), 500°C (4), 700°C (5).

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 PCA 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 PCA, 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

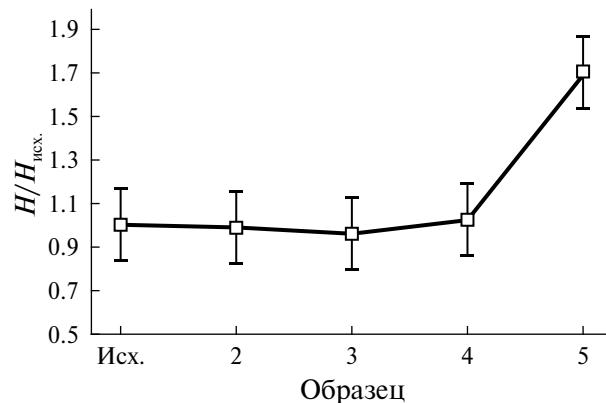


Рис. 9. Относительное изменение микротвердости образцов титанового сплава ВТ6 в результате обработки в плазме ионов N^+ без нагрева (2); с нагревом образцов до температур 300°C (3), 500°C (4), 700°C (5).

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, nanoструктур, 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., Линин 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. *Zhev tun 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. *Ilcak 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 R_a and R_z , 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