https://doi.org/10.15350/17270529.2023.1.2

УДК 537:534:539.422.24:620.178.152.34

Влияние компонентов сплава ВТ6 на формирование поверхностных слоев в условиях поочередного облучения ионами Ar^+ и N^+

В. Л. Воробьёв, П. В. Быков, Ф. З. Гильмутдинов, В. Я. Баянкин

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

Аннотация. В работе выполнена имплантация ионов N^+ и поочередная имплантация ионов Ar^+ и N^+ в титановый сплав ВТ6 со следующими параметрами: энергия ионов – 30 кэВ, дозы облучений – 10^{18} ион/см^2, плотность ионного тока – 100 мкА/см^2. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проанализировано состояние компонентов в поверхностных слоях титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии, после имплантации ионов N^+ и поочередной имплантации ионов Ar^+ и N^+. Показано, что в условиях ионного облучения накопление азота и образование нитрида титана TiN сопровождается, особенно при поочередном облучении, окислением компонентов титанового сплава, в основном атомов титана, во всем анализируемом поверхностном слое. На основании литературных данных и результатов исследования обсуждаются причины окисления компонентов титанового сплава в условиях облучения.

Ключевые слова: титановый сплав ВТ6, имплантация ионов N^+, поочередное облучение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, поверхностные слои.

✉ *Василий Воробьёв, e-mail: Vasily_L.84@udman.ru*

Influence of VT6 Alloy Components on the Formation of Surface Layers by Ions Ar^+ and N^+ Alternating Irradiation

Vasily L. Vorobyov, Pavel V. Bykov, Faat Z. Gil'mutdinov, Vladimir Ya. Bayankin

Udmurt Federal Research Center UB RAS (34, T. Baramzina St., Izhevsk, 426067, Russian Federation)

Summary. A detailed analysis of the most informative RF spectra of the components of titanium alloy VT6 (Ti 2p, Al 2p and V 2p3/2) was carried out before and after irradiation. It is shown that the super-thin surface layer up to ~5 nm of the initial sample consists of mixed titanium, aluminum and vanadium oxides, and the deeper layers are mainly represented by atoms of the alloy components with a metallic bonding type. It is shown that under the conditions of irradiation with both N+ ions and alternately with Ar^+ and N^+ ions, the nitrogen accumulation and the formation of titanium nitride TiN is accompanied, especially at alternating irradiation, by the oxidation of the titanium alloy components throughout the analyzed surface layer. It is assumed that the implanted ions, bombarding the surface of the titanium alloy, transfer part of the kinetic energy to oxygen atoms from the natural oxide layer. This leads to partial atomization of the oxide film and to partial penetration of oxygen into deeper layers. Having a high chemical activity toward the alloy components, in particular, toward titanium and aluminum, oxygen atoms interact with them, forming various oxides. In addition, the irradiation is accompanied by the intensive formation of cascades of atomic collisions, their overlapping and, as a consequence, mixing of elements in the surface layers. This process is accompanied by an increase in temperature in the mixing zones and contributes to the oxidation of the alloy components and the penetration of oxygen from the residual vacuum atmosphere.

Keywords: titanium alloy, implantation of N^+ ions, alternate irradiation, X-ray photoelectron spectroscopy, surface layers.

✉ *Vasily Vorobyov, e-mail: Vasily_L.84@udman.ru*

ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация в металлы и их сплавы позволяет существенно изменить характеристики поверхностных слоев, повышая их твердость, прочность, коррозионную стойкость и другие свойства [1 – 10]. Однако следует отметить, что изменения структурно-фазового состояния происходят в основном в слое, соответствующем глубине проникновения имплантированных ионов [2 – 5]. Влияние имплантации ионов N^+ на титановые сплавы исследовалось во многих работах [6 – 11]. В работах [7, 8] методом

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) по сдвигу в спектрах Ti2p идентифицировали образование соединений азота с титаном – TiN_x, где x на максимумах профилей распределения меняется от 0.57 до 1.17. В работах [9, 10] методом рентгеноструктурного анализа и обратного Резерфордского рассеяния были выявлены в поверхностных слоях нитриды титана $TiN_{0.3}$, Ti_2N, TiN. В работе [11] нитрид титана TiN идентифицировался методом просвечивающей электронной микроскопии. Данные исследования свидетельствуют о том, что методом ионной имплантации возможно создать на поверхности титановых сплавов износостойкие фазы из нитридов титана. Однако в исследованиях практически не уделяется вниманию влиянию компонентов титановых сплавов в формировании состава поверхностных слоев. Кроме этого отмечается, что глубина модифицированного нитридами титана слоя не превышает сотни нанометров, что может быть недостаточно для ряда эксплуатационных свойств. В данной работе предлагается провести подробный анализ химического состояния компонентов титанового сплава до и после облучений. Предлагается провести поочередное облучение поверхности титанового сплава ВТ6 вначале ионами Ar^+, а после ионами N^+. Предварительное облучение ионами Ar^+ должно приводить к распаду поверхностных естественных оксидов [12, 13], увеличению концентрации радиационных дефектов [14] и уменьшению размеров зерен в приповерхностной области [15, 16], что должно привести к иному поведению азота при последующей его имплантации, чем в случае просто имплантации ионов N^+.

В связи с выше изложенным, целью данной работы являлись сравнительные исследования химического состояния компонентов титанового сплава ВТ6 до ионной имплантации, после имплантации ионов N^+ и после поочередной имплантации ионов Ar^+ и N^+.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титановые образцы ВТ6 представляли собой пластины с размерами 10×10 мм^2 и толщиной 2 мм, вырезанные из листа в состоянии поставки электроискровой резкой. Сплав ВТ6 системы Ti-Al-V относится к числу наиболее распространенных титановых сплавов [17]. Алюминий в этих сплавах повышает прочностные и жаропрочные свойства, а ванадий – прочностные свойства и пластичность. Поверхность образцов подвергалась механической шлифовке и полировке. После этого образцы очищались в органических растворителях с применением ультразвука. Перед ионной имплантацией осуществлялся отжиг образцов при температуре 800 ºС в течение 1 часа в высоком вакууме (~10^{-5} Па) с целью их рекристаллизации и получения равновесного состояния. После отжига проводилась финишная полировка поверхности на войлоке с использованием полирующих паст. Её цель – очистка от адсорбированных примесей, осаждаемых на поверхность из остаточной атмосферы вакуума в процессе отжига, в частности, кислорода.

Одна часть образцов подвергалась имплантации ионов N^+ с использованием источника на основе импульсной вакуумной дуги в импульсно-периодическом режиме (f = 100 Гц, t = 1 мс) при энергии ионов 30 кэВ, дозе облучения 10^{18} ион/см^2 и средней плотности тока ионного пучка 100 мкА/см^2. Вакуум в камере имплантера в процессе облучения составлял ~10^{-2} Па. Другая часть образцов подвергалась поочередному облучению вначале ионами Ar^+, а после ионами N^+. Параметры облучения как для ионов Ar^+, так и для ионов N^+ были одинаковыми и такими же, как при имплантации ионов N^+. Температура образцов контролировалась с помощью термопары и не превышала в процессе облучений 300 °С.

Химический состав поверхностных слоев исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС2401, с использованием MgK_α-излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометров откалибрована по энергиям связи $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовался, так как образцы обладали достаточной проводимостью. Значение полуширины на полувысоте (параметр FWHM) пика $Au4f_{7/2}$ составляет 1.0 эВ. Снимались спектры внутренних уровней Ti2p, Al2p, V2p3/2, N1s, Ar2p, O1s, C1s с шагом 0.2 эВ.

Разложение спектров, выделение в них фоновой части (по методу Ширли) и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы Casa XPS. Послойный элементный анализ осуществлялся травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см^2. Скорость травления поверхности при данных параметрах ионного пучка составляла ~ 1 нм/мин. Относительная погрешность определения концентрации элементов – ±3 ат.% от измеряемой величины.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены профили распределения элементов в поверхностных слоях образцов в исходном состоянии (рис. 1, *a*), после имплантации ионов N^+ (рис. 1, *b*) и после поочередного облучения ионами Ar^+ и N^+ (рис. 1, *c*). Основное отличие в профилях распределений элементов в образцах после облучений проявляется в том, что к ним добавляется профиль распределения азота. Кроме этого, обращает на себя внимание, что характер изменения профилей распределения титана и азота, как в образце после имплантации ионов N^+, так и после поочередного облучения ионами Ar^+ и N^+, совпадает. Это косвенно может свидетельствовать о том, что накопление азота и формирование соответствующих нитридов определяется атомами титана, а не другими компонентами сплава и, вероятнее всего, химическим взаимодействием титана и азота [8].

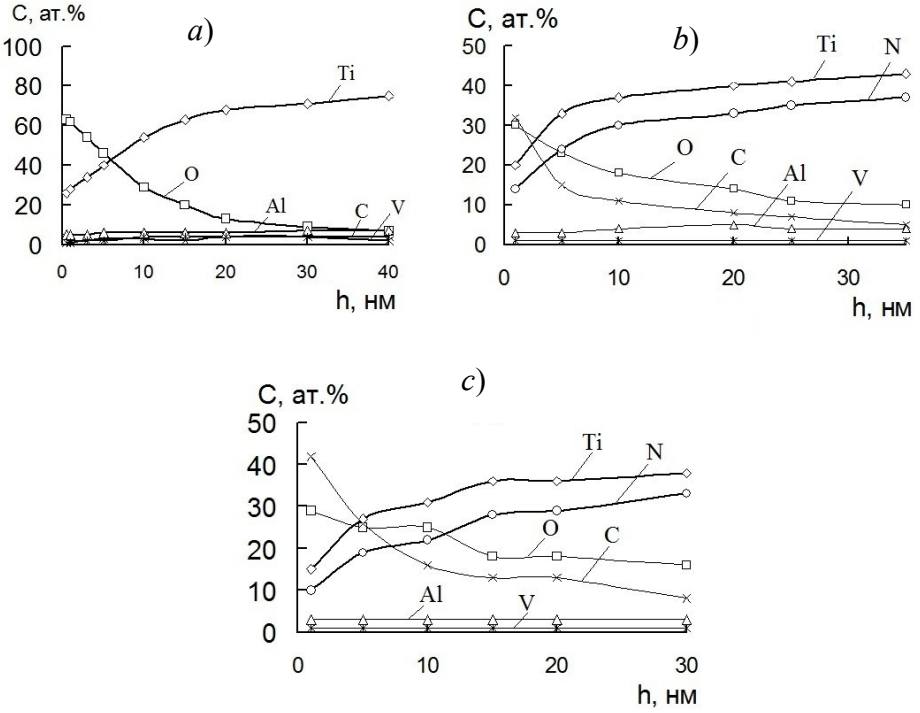


Рис. 1. Распределение элементов в поверхностных слоях сплава ВТ6 в исходном состоянии (*a*), после имплантации ионов N^+ (*b*) и после поочередной имплантации ионов Ar^+ и N^+ (*c*)

Fig. 1. Distribution of elements in the surface layers of the VT6 alloy in the initial state (a), after implantation of N+ ions (b) and after alternate implantation of Ar+ and N+ ions (c)

Чтобы более детально проанализировать особенности формирования элементного состава в результате облучений были совмещены в одни графические зависимости профили распределений титана, азота и кислорода в образцах до и после облучений (рис. 2). Из представленных зависимостей первое, на что следует обратить внимание – снижение концентрации азота в образце после поочередного облучения, по сравнению с образцом имплантированном только ионами N^+ (рис. 2, *a*). Т.е. накопление азота в этом случае не увеличивается, как следовало бы ожидать, а, напротив, уменьшается. Второе – уменьшение концентрации кислорода в слое до ~15 нм как в случае поочерёдного, так и в случае одиночного облучений по сравнению с исходным образцом (рис. 2, *b*), что, очевидно,

обусловлено распылением поверхности и разрушением естественной оксидной пленки в результате ионной бомбардировки [2, 14]. Кроме этого, хотелось бы обратить внимание на более высокие значения концентраций кислорода в слоях 20 нм и более в образце после поочередного облучения и на наличие промежуточного максимума на глубине ~10 нм для профиля распределения кислорода в этом образце (рис. 2, *b*).

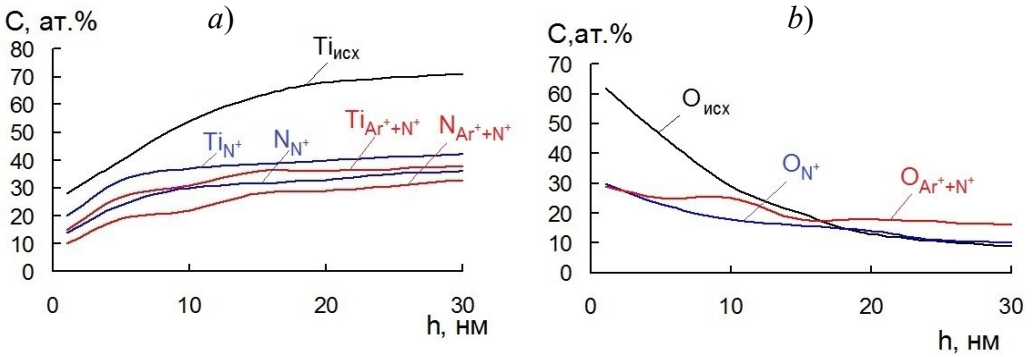


Рис. 2. Распределения титана и азота (*a*), кислорода (*b*) в образцах до и после облучений

Fig. 2. Distributions of titanium and nitrogen (a), oxygen (b) in samples before and after irradiation

Чтобы выявить особенности формирования химического состояния элементов были подробно проанализированы наиболее информативные РФЭ спектры Ti 2p, Al 2p и V 2p3/2 компонентов исследуемого сплава до и после облучений. На рис. 3 представлены спектры Ti 2p, Al 2p и V 2p3/2 для образца в исходном состоянии, полученные с разных глубин.

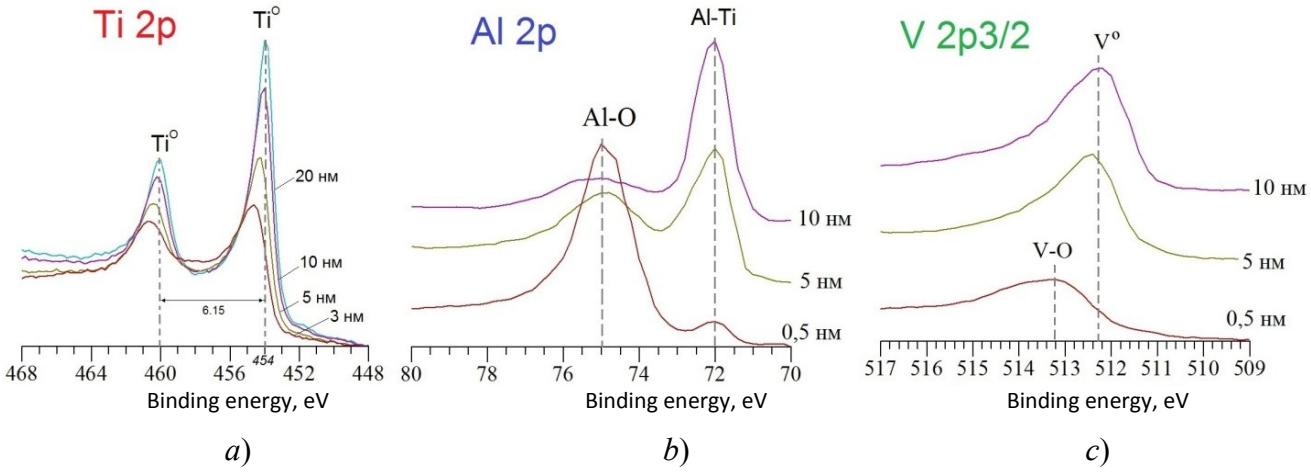


Рис. 3. РФЭ спектры Ti 2p (*a*), Al 2p (*b*), V 2p3/2 (*c*) с поверхности исходного образца ВТ6 в зависимости от глубины анализа

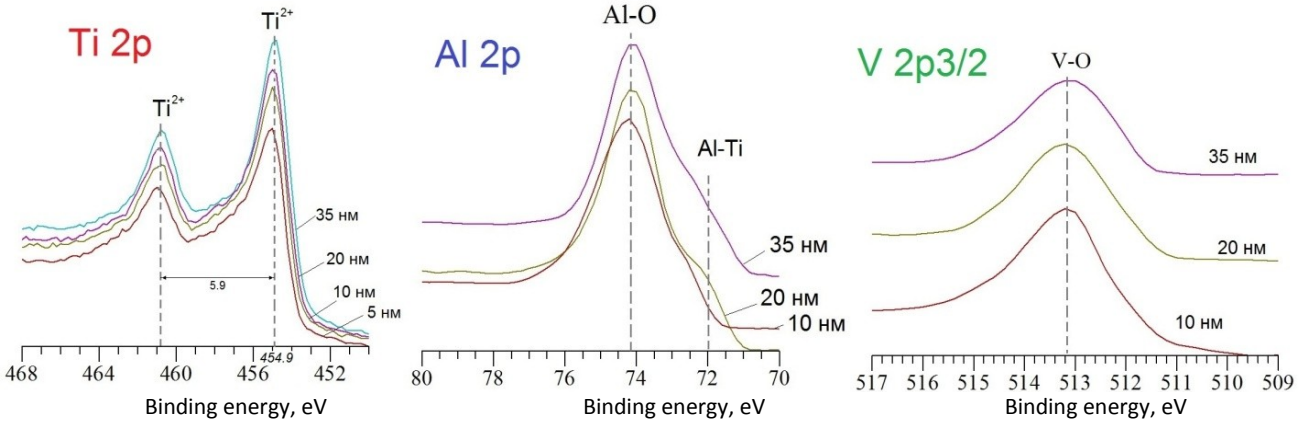
Fig. 3. XPS of Ti 2p (a), Al 2p (b), V 2p3/2 (c) from the surface of the initial sample in 6, depending on the depth of analysis

Из вида РФЭ спектра Ti 2p следует, что в тонких поверхностных слоях до глубины ~5 нм максимум спектра Ti 2p3/2 относительно энергии 454 эВ для атомов титана в металлическом состоянии сдвинут в сторону больших энергий примерно на 0.5 – 0.6 эВ (рис. 3, *a*). Это свидетельствует о преимущественном состоянии атомов титана на этих глубинах со степенью окисления Ti^{2+}. Судя по концентрационным профилям кислорода, а также по РФЭ спектру O 1s, который будет представлен ниже, наличие атомов титана со степенью окисления Ti^{2+} связано с образованием оксидов титана. В более глубоких слоях – 10 нм, 20 нм и более максимум спектра Ti 2p3/2 приходится на 454 эВ, а его дублет Ti 2p1/2 отстоит от него со стороны больших энергий на расстоянии 6.15 эВ (рис. 3, *a*). Данные значения свидетельствуют о преимущественном состоянии атомов титана с металлическим

типом связи. Из спектров Al 2p и V 2p3/2 также следует, что атомы алюминия и ванадия в приповерхностном слое до ~5 нм находятся в окисленном состоянии (рис. 3, *b*, *c*). Например, на глубине 0.5 нм спектр Al 2p содержит доминирующий интенсивный пик с максимумом положения 75 эВ, что обусловлено образованием Al-O связей. Судя по положению пика, возможно, происходит образование оксида алюминия AlO_x [18, 19] и гидрооксида алюминия $Al(OH)_3$ [20, 21]. Второстепенный пик при 72 эВ, который становится преобладающим на глубинах 5 нм и более, вероятнее всего, соответствует связи алюминия с атомами других металлов и, в основном, с атомами титана. Также хотелось бы обратить внимание на само значение энергии электронов 72 эВ в оболочке Al 2p. Дело в том, что в эталонном образце алюминия для Al-Al связи это значение энергии составляет 72.8 эВ. В эталонных образцах интерметаллидов TiAl и Ni_3Al – 72.4 эВ, в покрытии TiAl на поверхности титанового сплава ВТ6 – 72.22 эВ [22]. Т.е., энергия связи электронов на Al 2p уровне для атомов алюминия в инерметаллидах систем Ti-Al, Ni-Al и в титановом сплаве ВТ6 оказывается сдвинутым в сторону меньших энергий по сравнению с энергией электронов для Al-Al связи в чистом алюминии. Такой химический сдвиг возникает потому, что происходит изменение ближайшего окружения атомов алюминия на атомы других металлов [23]. Самый значительный сдвиг (на -0.8 эВ), наблюдаемый в титановом сплаве ВТ6, обусловлен тем, что изменение локального окружения атомов алюминия в этом случае происходит в большей степени. Спектр V 2p3/2 в приповерхностном слое ~0.5 нм имеет максимум положения 513.3 эВ, что свидетельствует об образовании V-O связей. Вероятнее всего, судя по положению спектра, образуется оксид VO, в котором атомы ванадия имеют степень окисления V^{2+} [24]. В более глубоких слоях, аналогично спектру Al 2p, происходит сдвиг спектра V 2p3/2 в сторону меньших энергий до 512.2 эВ, что свидетельствует о преимущественно металлическом состоянии атомов ванадия. Под металлическим состоянием атомов компонентов сплава понимается их положение в узлах кристаллической решетки твердого раствора. В ранее опубликованной работе [8] по данным рентгеноструктурного анализа было показано, что фазовый состав исследуемого сплава представлен в основном α-Ti с ГПУ кристаллической решеткой, в которой компоненты сплава находятся в виде твердого раствора.

Таким образом, подробный анализ спектров основных компонентов титанового сплава ВТ6 показал, что сверхтонкий поверхностный слой до ~5 нм состоит из смешанных оксидов титана, алюминия и ванадия, а более глубокие слои представлены, в основном, атомами компонентов сплава с металлическим типом связи.

Аналогичным образом были проанализированы РФЭ спектры компонентов титанового сплава после имплантации ионов N^+ (рис. 4). Из РФЭ спектров Ti 2p следует, что максимум положения линии Ti 2p3/2 сдвигается в сторону больших энергий приблизительно на 1 эВ (454.9 эВ), а ее дублет Ti 2p1/2 располагается относительно нее приблизительно на 5.9 эВ (рис. 4, *a*). Данные значения энергий свидетельствуют о преимущественном состоянии атомов титана в анализируемых слоях со степенью окисления Ti^{2+}. Прежде всего, это связано с образованием нитрида титана TiN. Соответствующий для него РФЭ спектр N 1s и доказательство образования фазы TiN подробно обсуждалось в работе [8] и в рамках данной работы не приводятся. Отличительной особенностью в спектрах Al 2p и V 2p3/2 является то, что положения их максимумов, соответствующие Al-O и V-O связям, во всем анализируемом диапазоне глубин не только сохраняются, но и является преобладающими. Это свидетельствует об окислении атомов алюминия и ванадия в условиях облучения ионами N^+. Положение максимума 513.2 эВ для спектров V 2p3/2, свидетельствующее об образовании двухвалентного оксида ванадия VO [24], во всем анализируемом диапазоне глубин. Более подробный анализ спектра Al 2p позволяет предположить об образовании таких оксидов алюминия, как Al_2O_3 и AlO_x (рис. 5). Кроме этого, со стороны меньших энергий (около 72 эВ) для всех спектров Al 2p, начиная с глубины 10 нм и более, проявляется наплыв со стороны меньших энергий, свидетельствующий о наличии атомов алюминия на этих глубинах в металлическом состоянии (рис. 4, *b*).



a) *b*) *c*)

Рис. 4. РФЭ спектры Ti 2p (*a*), Al 2p (*b*) и V 2p3/2 (*c*) с поверхности образца после имплантации ионов N^+

Fig. 4. XPS of Ti 2p (a), Al 2p (b) and V 2p3/2 (c) from the sample surface after implantation of N+ ions

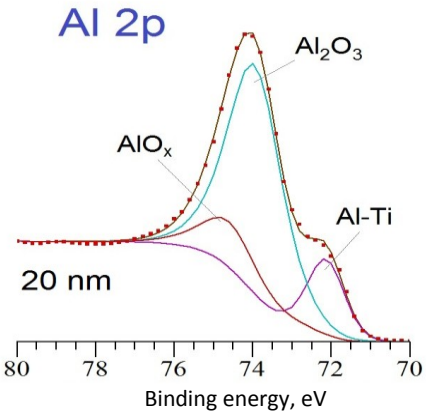


Рис. 5. РФЭ спектр Al 2p, полученный с глубины ~20 нм, образца имплантированного ионами N^+

Fig. 5. XPS of Al 2p obtained from a depth of ~20 nm of a sample implanted with N^+ ions

Таким образом, проведенное исследование показывает, что в условиях имплантации ионов N^+ происходит окисление компонентов сплава в поверхностных слоях. Предполагается, что ионы азота, бомбардируя поверхность титанового сплава, передают атомам кислорода из естественного оксидного слоя часть кинетической энергии. Это приводит к частичному распылению оксидной пленки и к частичному проникновению кислорода в более глубокие слои. Обладая высокой химической активностью к компонентам сплава, в частности, к титану и алюминию, атомы кислорода взаимодействуют с ними, образуя различные оксиды. Кроме этого, облучение сопровождается интенсивным образованием каскадов атомных столкновений, их перекрытиями и, как следствие, перемешиванием элементов в поверхностных слоях [2, 14]. Данный процесс сопровождается ростом температуры в зонах перемешиваний и способствует окислению компонентов сплава и проникновению кислорода из остаточной атмосферы вакуума.

Далее, аналогичным образом, были подробно проанализированы РФЭ спектры в образцах после поочередного облучения ионами Ar^+ и N^+ (рис. 6). Максимум спектра Ti 2p в этом случае сдвигается в сторону еще больших энергий до значения 455.3 эВ (рис. 6, *a*). Кроме этого, для всех спектров Ti 2p3/2 наблюдается их уширение – увеличение ширины спектра на его полувысоте FWHN (табл. 1). Для некоторых спектров, например, для Ti 2p3/2, полученного с глубины ~10 нм, уширение сопровождается появлением плеча в области энергий 457 – 459 эВ. Как указывалось выше, появление плеча отражается на профилях кислорода в виде промежуточного максимума на этой глубине (рис. 2, *b*). Сдвиг спектров Ti

2p3/2 в сторону больших энергий, их уширение и появление плеча свидетельствует о состоянии атомов титана не только со степенью окисления Ti^{2+}, но и с более высокими степенями окисления – Ti^{3+}, Ti^{4+}. На спектрах Al 2p максимум положения теперь приходится на 74.6 эВ, не изменяется с глубиной и в спектрах не проявляется наплыва со стороны металлического алюминия. Аналогичным образом проявляют себя и спектры V 2p3/2. Максимум положения остается на том же значении 513.2 эВ, что соответствует V-O связям со степенью окисления атомов ванадия – V^{2+}. Кроме этого, следует обратить внимание, что на спектре V 2p3/2 проявляется наплыв со стороны больших энергий и даже небольшой сдвиг максимума положения на глубине примерно 30 нм (рис. 6, *c*). Это говорит о том, что могут проявляться и атомы ванадия с более высокими степенями окисления. Подобное поведение спектров компонентов сплава свидетельствует о более интенсивном их окислении в условиях поочередного облучения, чем в случае имплантации ионов N^+.

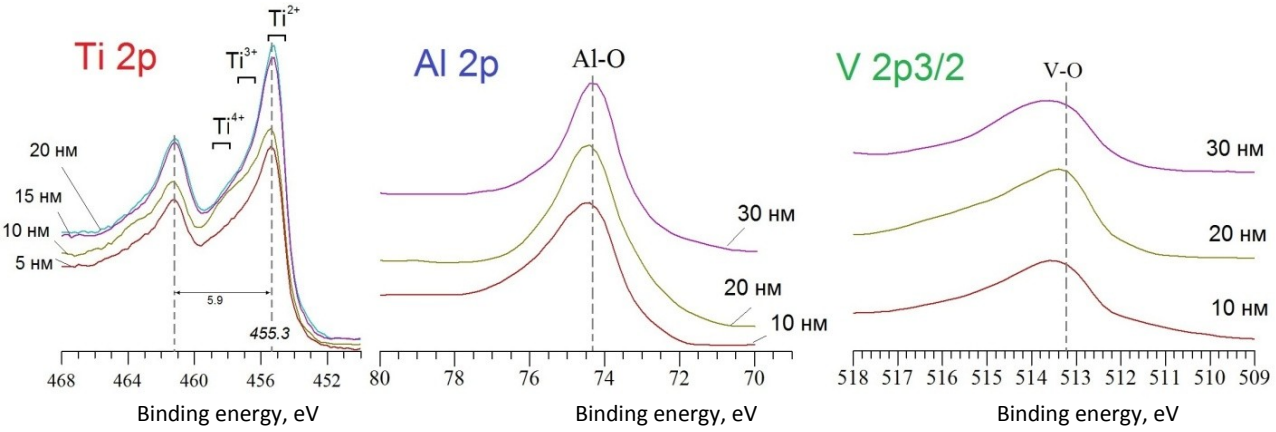


Рис. 6. РФЭ спектры Ti 2p (*a*), Al 2p (*b*) и V 2p3/2 (*c*) с поверхности образца ВТ6 поочередно облученном ионами Ar^+ и N^+

Fig. 6. X-ray spectra of Ti 2p (a), Al 2p (b) and V 2p3/2 (c) from the surface of the VT6 sample alternately irradiated with Ar^+ and N^+ ions

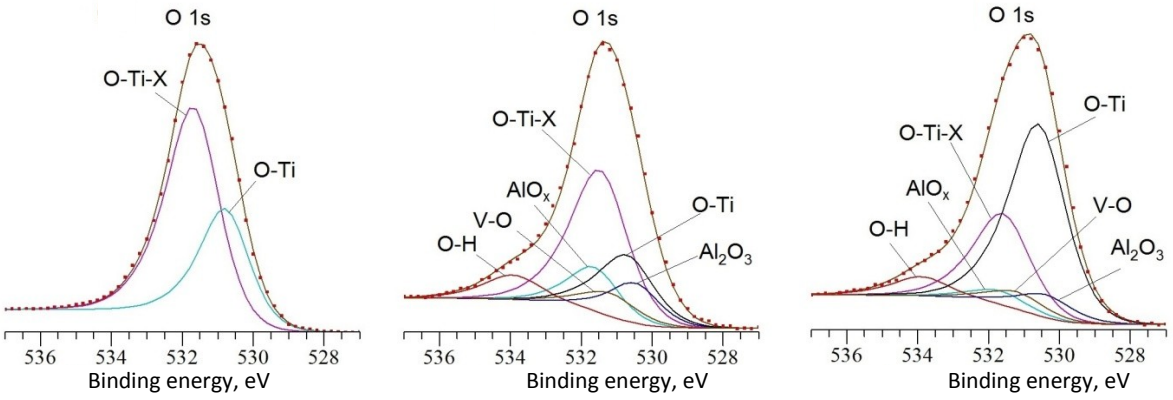
Таблица 1. Значения ширины спектров Ti 2p3/2 на их полувысоте (FWHN), полученных с глубин 5, 10 и 20 нм, в образцах до и после облучений

Table 1. Values of the width of the Ti 2p3/2 spectra at their half-height (FWHM) obtained from depths of 5, 10 and 20 nm in samples before and after irradiation

h, nm	**Исходное состояние** Initial state	**После имплантации ионов N^+** After implantation of N^+ ions	**После поочередного облучения ионами Ar^+ и N^+** After alternate irradiation with Ar^+ and N^+ ions
5	1.8	2.5	2.9
10	1.4	2.2	3.6
20	1.3	2.1	2.3

Анализируя O 1s спектры до и после облучений было выявлено, что в исходном состоянии спектр O 1s на глубине 10 нм и более представлен в основном связями O-Ti и O-Ti-X, где в качестве X могут выступать, например, O-H группы (рис. 7). После имплантации ионов N^+ наблюдается уширение спектра O 1s, что проявляется в увеличении параметра FWHN (табл. 2). Это свидетельствует о появлении дополнительных состояний атомов кислорода. Учитывая выше проведенный анализ спектров компонентов сплава вполне логично предположить о дополнении спектра O 1s компонентами Al_2O_3, AlO_x, VO и O-H связями. Учитывая концентрации алюминия и ванадия (4 и 1 ат.% соответственно) на этой глубине и их соотношения с кислородом в предполагаемых оксидах спектр O 1s можно описать так, как представлено на рис. 7, *b*. Из представленного анализа следует, что

преобладает состояние кислорода с O-Ti-X связями аналогично кислороду на исходной поверхности. После поочередного облучения ионами Ar^+ и N^+ спектр O 1s по величине параметра FWHN (табл. 2) и количеству компонент (рис. 7, *b*) соответствует спектру O 1s после имплантации ионов N^+. Однако, компонента соответствующая связи O-Ti в этом случае является преобладающей, что свидетельствует о более интенсивном окислении атомов титана в условиях поочередного облучения.



a) *b*) *c*)

Рис. 7. РФЭ спектры O 1s, полученные с глубины ~10 нм, для образца ВТ6 в исходном состоянии (*a*), после имплантации ионов N^+ (*b*) и после поочередного облучения ионами Ar^+ и N^+ (*c*)

Fig. 7. X-ray spectra of O 1s obtained from a depth of ~10 nm for the VT6 sample in the initial state (a), after implantation of N^+ ions (b) and after alternate irradiation with Ar^+ and N^+ ions (c)

Таблица 2. Значения ширины спектров O 1s на их полувысоте (FWHN), полученных с глубин 1, 5, 10 и 20 нм, в образцах до и после облучений

Table 2. Values of the width of the O 1s spectra at their half-height (FWHM) obtained from depths of 1, 5, 10 and 20 nm in samples before and after irradiation

h, нм	**Исходное состояние** Initial state	**После имплантации ионов N^+** After implantation of N^+ ions	**После поочередного облучения ионами Ar^+ и N^+** After alternate irradiation with Ar^+ and N^+ ions
1	1.9	2.3	2.3
5	2.0	2.5	2.3
10	2.0	2.5	2.5
20	2.0	2.5	2.4

Таким образом, при поочередном облучении ионами Ar^+ и N^+ происходит более интенсивное, чем при имплантации ионов N^+, окисление компонентов титанового сплава ВТ6. Естественно предположить, что из-за более высокой атомной массы аргона предварительная бомбардировка поверхности данными ионами придает атомам кислорода из естественного оксидного слоя больший импульс и приводит к более глубокому их проникновению. Кроме этого, более интенсивно происходят процессы образования каскадов атомных столкновений и перемешивание элементов. Указанные процессы с учетом высокой химической активности компонентов сплава и, в частности титана и алюминия, к кислороду обуславливают более интенсивное окисление поверхностных слоев. При последующей имплантации ионов N^+ из-за того, что часть атомов титана оказываются связанными с кислородом в оксидах с более высокими значениями энергии Гиббса, чем для нитрида титана TiN (табл. 3), поэтому меньшая их часть участвует в образовании нитридов титана и, как следствие, до меньших концентраций накапливается азот.

Таблица 3. Стандартная мольная энергия Гиббса образования (ΔG°) некоторых соединений титана [25]

Table 3. Standard molar Gibbs energy of formation (ΔG°) of some titanium compounds [25]

Химическое соединение Chemical compound	**ΔG°, kJ/mol**
Ti_2O_3	-1431
TiO_2 (anatase)	-883.3
TiO_2 (rutile)	-888.6
TiN	-394.4

ВЫВОДЫ

Поочередное облучение поверхности титанового сплава ВТ6 ионами Ar^+ и N^+ приводит к меньшему накоплению азота, чем в случае имплантации ионов N^+, что обусловлено более интенсивным окислением компонентов титанового сплава и, в основном, атомов титана в условиях облучения ионами Ar^+.

Предполагается, что в окислении компонентов титанового сплава участвуют, как атомы кислорода из естественного оксидного слоя, так и из остаточной атмосферы вакуума.

Показано, что формирование поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 в условиях ионной имплантации во многом определяется химическим взаимодействием компонентов сплава и имплантируемого иона.

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 в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации 121030100002-0).

Studies were performed using equipment of Core shared research facilities "Center of physical and physical-chemical methods of analysis, investigations of properties and characteristics surface, nanostructures, materials and samples" of UdmFRC UB RAS within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state registration number 121030100002-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Д. А., Крит Б. Л., Столяров В. В., Овчинников В. В. Ионно-лучевое модифицирование трибологических свойств хромистой стали // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 1. С. 50-53.

2. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.

3. Jin J., Chen Y., Gao K., Huang X. The effect of ion implantation on tribology and hot rolling contact fatigue of Cr4Mo4Ni4V bearing steel // Applied Surface Science, 2014, vol. 305, pp. 93-100. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.174

4. Сунгатулин А. Р., Сергеев В. П., Федорищева М. В., Сергеев О. В. Влияние обработки пучками ионов (Cr+B) поверхностного слоя стали 38ХН3МФА на износостойкость // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315, № 2. С. 134-137.

5. Bratushka S. N., Malikov L. V. Ion-plasma modification of titanium alloys // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 6. С. 126-140.

REFERENCES

1. Kozlov D. A., Krit B. L., Stolyarov V. V., Ovchinnikov V. V. Ionno-luchevoe modificirovanie tribologicheskih svoystv hromistoy staly [Ion-Beam modification of the chromium steel tribological behavior]. *Fizika i himiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Processing], 2010, no. 1, pp. 50-53. (In Russian).

2. Komarov F. F. *Ionnay impantacia v metally* [Ion implantation in metals]. M.: Metallurgiya Publ., 1990. 216 p.

3. Jin J., Chen Y., Gao K., Huang X. The effect of ion implantation on tribology and hot rolling contact fatigue of Cr4Mo4Ni4V bearing steel. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 305, pp. 93-100. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.174

4. Sungatulin A. R., Sergeev V. P., Fedorishcheva M. V., Sergeev O. V. Vliyanie obrabotki puchkami ionov (Cr+B) poverhnostnogo sloya stali 38KhN3MFA na iznosostoykost' [Influence of Beam Treatment of Ions (Cr+B) of Surface Layer of Steel 38ХН3МФА on Wear Resistance]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University], 2009, vol. 315. no. 2, pp. 134-137. (In Russian).

5. Bratushka S. N., Malikov L. V. Ion-plasma modification of titanium alloys. *Voprosy atomnoy nauki i tehniki* [Issues of Atomic Science and Technology], 2011, no. 6, pp. 126-140.

6. Rautray T. R., Narayanan R., Kim K.-H. Ion implantation of titanium based biomaterials // Progress in Materials Science, 2011, vol. 56, pp. 1137-1177. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.002

7. Höhl F., Berndt H., Mayr P., Stock H.-R. Implantation of N_2^+, O^+ and CO^+ ions into titanium and Ti-6Al-4V // Surface and Coatings Technology, 1995, vol. 74, pp. 765-769. https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)08274-3

8. Воробьёв 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+ // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122, № 12. С. 1302-1308. https://doi.org/10.31857/S0015323021120135

9. Itoh Y., Itoh A., Azuma H., Hioki T. Improving the terminological properties of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen-ion implantation // Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 111, pp. 172-176. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00728-2

10. Thair L., Mudali U. K., Rajagopalan S., Asokamani R., Raj B. Surface characterization of passive film formed on nitrogen ion implanted Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys using SIMS // Corrosion Science, 2003, vol. 45, pp. 1951-1967. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00027-1

11. Nath V. C., Sood D. K., Manory R. R. Ultramicrohardness and microstructure of Ti-6 wt.% Al-4 wt.% V alloy nitrided by ion implantation // Surface and Coating Technology, 1991, vol. 49, pp. 510-513. https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90109-A

12. Vasylyev M. A., Mordyuk B. N., Sidorenko S. I., Voloshko S. M., Burmak A. P., Kruhlov I. O., Zakiev V. I. Characterization of ZrN coating low-temperature deposited on the preliminary Ar+ ions treated 2024 Al-alloy // Surface and Coating Technology, 2019, vol. 361, pp. 413-424. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.010

13. Перинская И. В., Лясникова В. Н. Применение ионной имплантации аргона при создании ультрадисперсной наномодифицированной поверхности титановых дентальных имплантатов // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 45-49.

14. Комаров Ф. Ф., Новиков А. П., Буренков А. Ф. Ионная имплантация / Под ред. Ф.Ф. Комарова. Минск: Універсітэцкае, 1994. 303 с.

15. Вахний Т. В., Вершинин Г. А., Шаркеев Ю. П., Курзина И. А., Ерошенко А. Ю., Грекова Т. С., Гриценко Б. П. Роль размера зерна поликристаллического титана в формировании концентрационных профилей имплантируемых ионов алюминия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 4. С. 94-99.

16. Курзина И. А., Козлов Э. В., Шаркеев Ю. П. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц. Томск: Изд-во НТЛ, 2013. 260 с.

17. Hauert R., Patscheider J. From alloying to nanocomposites - improved performance of hard coatings // Advanced Engineering Materials, 2000, vol. 2, pp. 247-259. https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200005)2:5%3C247::AID-ADEM247%3E3.0.CO;2-U

6. Rautray T. R., Narayanan R., Kim K.-H. Ion implantation of titanium based biomaterials. *Progress in Materials Science*, 2011, vol. 56, pp. 1137-1177. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.002

7. Höhl F., Berndt H., Mayr P., Stock H.-R. Implantation of N_2^+, O^+ and CO^+ ions into titanium and Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*, 1995, vol. 74, pp. 765-769. https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)08274-3

8. Vorob'ev V. L., Bykov P. V., Kolotov A. A., Gilmutdinov F. Z., Averkiev I. K., Bayankin V. Ya. Formation of Surface Layers of Stainless Steel and Titanium Alloy by N+ Ion Implantation. *Physics of Metals and Metallography*, 2021, vol. 122, no. 12, pp. 1213-1219. https://doi.org/10.1134/S0031918X21120139

9. Itoh Y., Itoh A., Azuma H., Hioki T. Improving the terminological properties of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen-ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 111, pp. 172-176. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00728-2

10. Thair L., Mudali U. K., Rajagopalan S., Asokamani R., Raj B. Surface characterization of passive film formed on nitrogen ion implanted Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys using SIMS. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, pp. 1951-1967. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00027-1

11. Nath V. C., Sood D. K., Manory R. R. Ultramicrohardness and microstructure of Ti-6 wt.% Al-4 wt.% V alloy nitrided by ion implantation. *Surface and Coating Technology*, 1991, vol. 49, pp. 510-513. https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90109-A

12. Vasylyev M. A., Mordyuk B. N., Sidorenko S. I., Voloshko S. M., Burmak A. P., Kruhlov I. O., Zakiev V. I. Characterization of ZrN coating low-temperature deposited on the preliminary Ar+ ions treated 2024 Al-alloy. *Surface and Coating Technology*, 2019, vol. 361, pp. 413-424. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.010

13. Perinskaya I. V., Lyasnikova V. N. Primenenie ionnoy implantacii argona pri sozdanii ultradispersnoy nanomodificirovannoy poverhnosti titanovyh dental'nuh implanantov [Using of argon ion implantation for creation of ultradispersion nanomodified surface of titanium implants in stomatology]. *Perspektivnye materialy* [Promising Materials], 2009, no. 5. pp.45-49. (In Russian).

14. Komarov F. F., Novikov A. P., Burenkov A. F. *Ionnaya implantatsiya* [Ion implantation]. Ed. F.F. Komarov. Minsk: Universitetskae Publ., 1994. 303 p.

15. Vakhnii T. V., Vershinin G. A., Grekova T. S., Sharkeev Y. P., Eroshenko A. Y., Gritsenko B. P., Kurzina I. A. Role of polycrystalline titanium grain size in the formation of the concentration profiles of implanted aluminum ions. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2010, vol. 4, no. 2, pp. 353-358. https://doi.org/10.1134/S1027451010020321

16. Kurzina I. A., Kozlov E. V., Sharkeev Yu. P. *Gradientnue poverhnostnue sloi na osnove inermetallidnuh chastic* [Gradient surface layers based on intermetallic particles]. Tomsk: NTL Publ., 2013. 260 p.

17. Hauert R., Patscheider J. From alloying to nanocomposites - improved performance of hard coatings. *Advanced Engineering Materials*, 2000, vol. 2, pp. 247-259. https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200005)2:5%3C247::AID-ADEM247%3E3.0.CO;2-U

18. Kurdi J., Ardelean H., Marcus P., Jonnard P., Arefi-Khonsari F. Adhesion properties of aluminium-metallized/ammonia plasma-treated polypropylene Spectroscopic analysis (XPS, EXES) of the aluminium/polypropylene interface // Applied Surface Science, 2002, vol. 189, pp. 119-128. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00017-X

19. Ardelean H., Petit S., Laurens P., Marcus P., Arefi-Khonsari F. Effects of different laser and plasma treatments on the interface and adherence between evaporated aluminium and polyethylene terephthalate films: X-ray photoemission, and adhesion studies // Applied Surface Science, 2005, vol. 243, pp. 304-318. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.122

20. Lindsay J. R., Rose H. J., Swartz W. E., Watts P. H., Rayburn K. A. X-ray photoelectron spectra of aluminum oxides: structural effects on the chemical shift // Applied Spectroscopy, 1973, vol. 27, pp. 1-4. https://doi.org/10.1366/000370273774333876

21. Gougousi T., Barua D., Young E. D., Parsons G. N. Metal Oxide Thin Films Deposited from Metal Organic Precursors in Supercritical CO_2 Solutions // Chemistry Materials, 2005, vol. 17, pp. 5093-5100. https://doi.org/10.1021/cm0510965

22. Liu Y., Wang D., Deng C., Huo L., Wang L., Fang R. Novel method to fabricate Ti–Al intermetallic compound coatings on Ti–6Al–4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition // Journal of Alloys and Compounds, 2015, vol. 628, pp. 208-212. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.144

23. Vorob'ev V. L., Dobysheva L. V., Drozdov A. Yu., Bykov P.V., Bayankin V.Ya. Comparison of electron binding energies in Ni_3Al, Al, and Ni determined by X-ray photoelectron spectroscopy and quantum-mechanical calculation // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2021, vol. 252, 147124. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147124

24. Biesinger M. C., Leo L. W. M., Gerson A. R., Roger S. St. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // Applied Surface Science, 2010, vol. 257, pp. 887-898. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086

25. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е исп. и доп. Л.: Химия ЛО, 1978. 392 с.

18. Kurdi J., Ardelean H., Marcus P., Jonnard P., Arefi-Khonsari F. Adhesion properties of aluminium-metallized/ammonia plasma-treated polypropylene Spectroscopic analysis (XPS, EXES) of the aluminium/polypropylene interface. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 189, pp. 119-128. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00017-X

19. Ardelean H., Petit S., Laurens P., Marcus P., Arefi-Khonsari F. Effects of different laser and plasma treatments on the interface and adherence between evaporated aluminium and polyethylene terephthalate films: X-ray photoemission, and adhesion studies. *Applied Surface Science*, 2005, vol. 243, pp. 304-318. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.122

20. Lindsay J. R., Rose H. J., Swartz W. E., Watts P. H., Rayburn K. A. X-ray photoelectron spectra of aluminum oxides: structural effects on the chemical shift. *Applied Spectroscopy*, 1973, vol. 27, pp. 1-4. https://doi.org/10.1366/000370273774333876

21. Gougousi T., Barua D., Young E. D., Parsons G. N. Metal Oxide Thin Films Deposited from Metal Organic Precursors in Supercritical CO_2 Solutions. *Chemistry Materials*, 2005, vol. 17, pp. 5093-5100. https://doi.org/10.1021/cm0510965

22. Liu Y., Wang D., Deng C., Huo L., Wang L., Fang R. Novel method to fabricate Ti–Al intermetallic compound coatings on Ti–6Al–4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 628, pp. 208-212. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.144

23. Vorob'ev V. L., Dobysheva L. V., Drozdov A. Yu., Bykov P.V., Bayankin V.Ya. Comparison of electron binding energies in Ni_3Al, Al, and Ni determined by X-ray photoelectron spectroscopy and quantum-mechanical calculation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2021, vol. 252, 147124. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147124

24. Biesinger M. C., Leo L. W. M., Gerson A. R., Roger S. St. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 257, pp. 887-898. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086

25. Rabinovich V. A., Khavin Z. Ya. *Kratkiy himicheskiy spravochnik* [Brief Chemical Reference]. Izd. 2-e isp. i dop. Leningrad: Himiy LO Publ., 1978. 392 p.

Поступила 30.06.2022; принята к опубликованию 15.10.2022
Received June 30, 2022; accepted October 15, 2022

Информация об авторах

Воробьёв Василий Леонидович, *кандидат технических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация, e-mail: Vasily_L.84@udman.ru*

Быков Павел Владимирович, *кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация*

Гильмутдинов Фаат Залалутдинович, *кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация*

Баянкин Владимир Яковлевич, *доктор технических наук, главный научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация*

Information about the authors

Vasily L.Vorobyov, *Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation, e-mail: Vasily_L.84@udman.ru*

Pavel V. Bykov, *Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation*

Faat Z. Gil'mutdinov, *Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation*

Vladimir Ya. Bayankin, *Dr. Sci. (Eng.), Chief Scientific Officer, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation*