

УДК 537:534

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 В УСЛОВИЯХ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ N⁺

© 2023 г. В. Л. Воробьев^а*, П. В. Быков^а, Ф. З. Гильмутдинов^а,
А. Л. Ульянов^а, В. Я. Баянкин^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
Ижевск, 426067 Россия

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

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

В работе исследовано влияние имплантации ионов N⁺ на химический состав и атомную структуру поверхностных слоев титанового сплава ВТ6. Показано накопление азота в поверхностных слоях до концентраций 30 ат. % и более и образование химических соединений нитрида титана TiN в виде фазовых включений. Предположительно, это обусловлено процессами химической природы, в частности, химической активностью атомов титана, их склонности к взаимодействию с атомами азота. Кроме этого, несмотря на то, что в условиях ионной бомбардировки интегральная концентрация кислорода в поверхностных слоях снижается из-за распыления, тем не менее в более глубоких слоях наблюдается окисление компонентов титанового сплава ВТ6. Предположительно, в окислении компонентов титанового сплава участвуют как кислород из естественного оксидного слоя, так и из остаточной атмосферы вакуумной камеры, проникающий в более глубокие поверхностные слои в процессе облучения. Накопление азота, образование нитридов титана и окисление компонентов титанового сплава ВТ6 свидетельствуют о существенной роли процессов химической природы в формировании структурно-фазового состояния поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 в условиях имплантации ионов N⁺.

Ключевые слова: титановый сплав ВТ6, имплантация ионов N⁺, нитриды и оксиды титана, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, процессы химической природы.

DOI: 10.31857/S1028096023100217, **EDN:** PQWWDR

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]. Влияние имплантации ионов N⁺ на титановые сплавы исследовано во многих работах [6–11], в которых различными методами показано образование износостойких фаз из нитридов титана на их поверхности. Однако, несмотря на продолжающиеся исследования в этом направлении, в указанных выше работах практически не уделено внимание влиянию компонентов металлических сплавов, в частности титановых сплавов, и их склонности к образованию соединений с имплантируемым элементом на формирование химического и фазового состава поверхностных слоев. В то время как это влияние может быть определяющим в накоплении имплантируемого элемента, образовании химических соединений и фаз, а, следовательно, и свойств металлических сплавов [12, 13].

Поэтому целью настоящей работы являлось исследование влияния компонентов титанового сплава ВТ6 на особенности формирования химического и фазового состава, а также атомной структуры поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 в условиях ионной имплантации азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титановые образцы ВТ6 представляли собой пластины с размерами 10 × 10 мм и толщиной 2 мм. Сплав ВТ6 системы Ti–Al–V относится к числу наиболее распространенных титановых сплавов. Алюминий в этих сплавах повышает прочностные и жаропрочные свойства, а ванадий — прочностные свойства и пластичность. Поверхность образцов подвергали механической шлифовке и полировке. После этого образцы очищали в органических растворителях с применением ультразвука.

Перед ионной имплантацией образцы подвергали рекристаллизационному отжигу при темпе-

ратуре 800°C в течение 1 ч в высоком вакууме $\sim 10^{-5}$ Па. После отжига проводили финишную полировку поверхности войлоком с использованием полирующих паст с целью очистки от адсорбированных примесей, осаждаемых на поверхность из остаточной атмосферы вакуума в процессе отжига.

Имплантацию ионов N^+ проводили с использованием источника на основе импульсной вакуумной дуги в импульсно-периодическом режиме ($f = 100$ Гц, $t = 1$ мс) при энергии ионов 30 кэВ, средней плотности тока ионного пучка 100 мкА/см² и при дозе облучения 10^{18} ион/см². Вакуум в камере имплантера в процессе облучения составлял $\sim 10^{-2}$ Па. Температура образцов, контролируемая с помощью термопары, не превышала в процессе облучений 300°C. Дополнительно, для сравнения, в аналогичных условиях облучали образцы нержавеющей стали 03X17H12M2T и ARMCO-железа (технически чистого).

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС2401, с использованием MgK_{α} -излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометра откалибрована по энергиям связи 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. Получены спектры внутренних уровней Ti $2p$, Al $2p$, V $2p_{3/2}$, N $1s$, O $1s$, C $1s$ с шагом 0.2 эВ. Обработку спектральных данных и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы Casa XPS (Version 2.72-r22116). Первым этапом обработки являлось сглаживание пиков, позволяющее увеличить отношение сигнал—шум, далее проводили вычитание фона по методу Ширли и определение интегральной интенсивности сигнала (площадь под кривой). Определив интегральную интенсивность фотоэлектронных пиков, находили состав исследуемого сплава по формуле:

$$C = \frac{C_a/S_a}{\sum(C_i/S_i)},$$

где C — концентрация, C_a — интегральная интенсивность сигнала фотоэлектронной линии, S_a — фактор относительной чувствительности в РФЭС для данного вещества; $\sum C_i/S_i$ — сумма отношений интегральных интенсивностей к факторам относительной чувствительности для всех элементов, входящих в состав твердого тела. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла 3 ат. %. Послойный элементный анализ осуществлялся травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью

тока 30 мкА/см². Скорость травления поверхности при данных параметрах ионного пучка составляет ~ 1 нм/мин. Относительная погрешность определения концентрации элементов 3 ат. % от измеряемой величины.

Рентгеновские дифрактограммы получены с использованием CoK_{α} -излучения на дифрактометре MINIFLEX-600. Рентгенофазовый анализ проводили в пакете программ, предложенном авторами [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены профили распределения элементов в поверхностных слоях образцов в исходном состоянии (рис. 1а) и после имплантации ионов N^+ (рис. 1б). Из представленных распределений следует, что поверхностный слой исходного образца глубиной до ~ 30 нм состоит в основном из атомов кислорода и титана. Это свидетельствует о достаточно глубоком адсорбированном оксидном слое на исходной поверхности. Основное отличие профиля распределения элементов в образце после ионной имплантации от исходного проявляется в добавлении профиля распределения азота с концентрацией атомов 30 ат. % и более. Следует отметить, что изменение концентрационных профилей распределения титана и азота одинаково. Увеличение концентрации азота в поверхностных слоях сопровождается одновременным ростом концентрации атомов титана. Это свидетельствует о том, что накопление азота и формирование его профиля распределения определяется атомами титана. Вероятнее всего, это обусловлено химической активностью атомов титана, его склонности к образованию соединений с азотом. Это подтверждается низкими значениями энергии Гиббса образования $\Delta G^\circ = -294.4$ кДж/моль и стандартной энтальпии образования $\Delta H^\circ = -323$ кДж/моль нитрида титана TiN [15, 16]. Отрицательный знак значений при ΔG° и ΔH° указывает на возможность протекания реакции при стандартных условиях и чем ниже это значение, тем вероятнее образования данного соединения. Для сравнения стандартная энтальпия образования ΔH° для нитрида железа Fe_2N составляет -3.8 кДж/моль, для Fe_4N — 10.9 кДж/моль [16]. Из указанных значений видно, что стандартная энтальпия образования нитридов железа в десятки раз выше, чем для нитридов титана, например для TiN. Это свидетельствует о том, что химическая активность железа при образовании соединений с азотом существенно ниже, чем титана. По всей видимости, это является причиной того, что при имплантации ионов N^+ с аналогичными параметрами в образцы ARMCO-железа и нержавеющей стали 03X17H12M2T накопление азота до столь высоких значений концентраций,

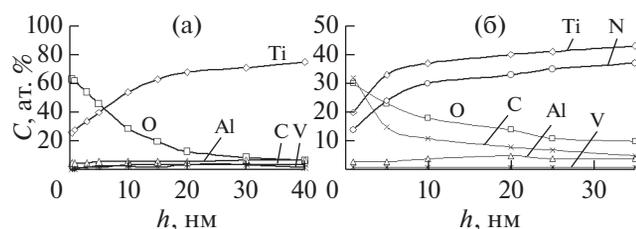


Рис. 1. Профили распределения элементов в поверхностных слоях титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и после имплантации ионов N^+ (б).

как в титановом сплаве, не происходит (рис. 2). Кроме этого, если сравнить профили распределения азота в образцах ARMCO-железа и нержавеющей стали (рис. 2, профили 2 и 3), то, видно, что накопления азота в нержавеющей стали выше, чем в армко-железа. Естественно предположить, что это также связано с наличием в нержавеющей стали атомов хрома с более высокой химической активностью при образовании соединений с азотом, чем у атомов железа. Это подтверждается, например, более низкими значениями $\Delta G^\circ = -103.5$ кДж/моль и $\Delta H^\circ = -123.4$ кДж/моль для нитрида хрома CrN , чем для нитридов железа [15, 16]. Таким образом, сравнительный анализ выше приведенных результатов свидетельствует о существенной роли процессов химической природы в формировании поверхностных слоев металлов при ионной имплантации.

Подробный анализ наиболее информативных РФЭ-спектров компонентов исследуемого сплава в исходном состоянии показал, что в тонких поверхностных слоях до глубины ~ 5 нм максимум спектра $Ti\ 2p_{3/2}$ приходится на энергию связи 454.6 эВ (рис. 3а). Это свидетельствует о состоянии атомов титана на этих глубинах со степенью окисления Ti^{2+} , что обусловлено наличием оксидов титана [17, 18]. В более глубоких слоях – 10, 20 нм и более максимум спектра $Ti\ 2p_{3/2}$ сдвигается в сторону меньших энергий – 454 эВ и его дублет $Ti\ 2p_{1/2}$ отстоит от него на расстоянии 6.15 эВ (рис. 3а). Данные значения энергий свидетельствуют о преимущественном состоянии атомов титана с металлическим типом связи, что подтверждается эталонными спектрами $Ti\ 2p$ для чистого титана и литературными данными [17, 18]. Из спектров $Al\ 2p$ и $V\ 2p_{3/2}$ также следует, что атомы алюминия и ванадия в приповерхностном слое до ~ 5 нм находятся в окисленном состоянии (рис. 3б, 3в). Например, на глубине 0.5 нм спектр $Al\ 2p$ содержит доминирующий интенсивный пик с положением максимума при 75 эВ, что обусловлено образованием $Al-O$ связей. Возможно, алюминий находится в соединениях AlO_x [19, 20] и $Al(OH)_3$ [21, 22]. Второстепенный пик при 72 эВ, который становится преобладающим на глубинах

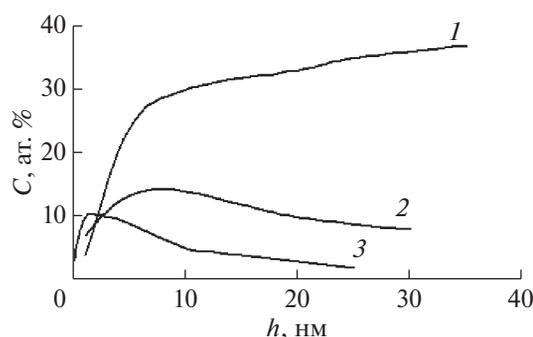


Рис. 2. Распределение азота в образцах титанового сплава (1), нержавеющей стали (2) и ARMCO-железа (3) после имплантации ионов N^+ .

5 нм и более, вероятнее всего, соответствует связи алюминия в окружении атомов металлов и, в основном, атомов титана. Следует обратить внимание на само значение энергии электронов 72 эВ в оболочке $Al\ 2p$. Дело в том, что в эталонном образце алюминия 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 [23]. Таким образом, энергия связи электронов на $Al\ 2p$ уровне в интерметаллидах систем $Ti-Al$, $Ni-Al$ и в титановом сплаве ВТ6 оказывается сдвинутым в сторону меньших энергий по сравнению с энергией электронов для связи $Al-Al$ в эталонном алюминии. Такой сдвиг возникает потому, что происходит изменение ближайшего окружения атомов алюминия на атомы других металлов [24]. 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 (по сравнению с эталонным алюминием, интерметаллидам $TiAl$ и Ni_3Al). Спектр $V\ 2p_{3/2}$ в приповерхностном слое ~ 0.5 нм имеет максимум при 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+} [25]. В более глубоких слоях, аналогично спектру $Al\ 2p$, происходит сдвиг спектра $V\ 2p_{3/2}$ в сторону меньших энергий до 512.2 эВ, что свидетельствует о преимущественно металлическом состоянии атомов ванадия. Под металлическим состоянием атомов понимается расположение атомов в узлах кристаллической решетки твердого раствора.

Таким образом, подробный анализ РФЭ-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

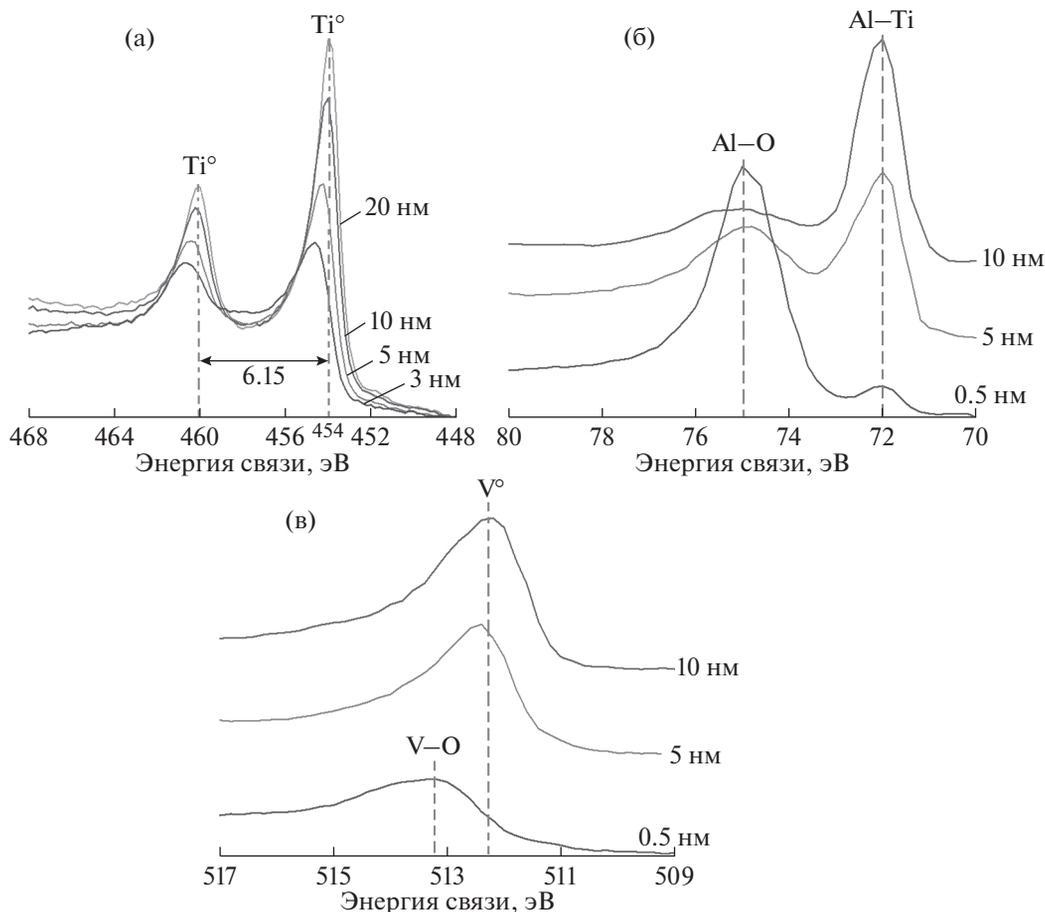


Рис. 3. РФЭ-спектры Ti 2*p* (а), Al 2*p* (б), V 2*p*_{3/2} (в) с поверхности исходного образца ВТ6 в зависимости от глубины расположения анализируемой области.

представлены, в основном, атомами компонентов сплава с металлическим типом связи.

Далее, аналогичным образом, были проанализированы РФЭ-спектры компонентов титанового сплава после имплантации ионов N⁺ (рис. 4). Из РФЭ-спектров Ti 2*p* следует, что после облучения ионами азота максимум положения спектра Ti 2*p*_{3/2} сдвигается в сторону больших энергий приблизительно на 1 эВ (454.9 эВ), а его дублет Ti 2*p*_{1/2} располагается относительно него приблизительно на 5.9 эВ (рис. 4а). Данные значения энергий свидетельствуют о преимущественном состоянии атомов титана в анализируемых слоях со степенью окисления Ti²⁺ [17]. Однако это связано не с наличием оксидов титана TiO, как для исходной поверхности, а с образованием нитрида титана TiN [17]. Это подтверждается РФЭ-спектром N 1*s*, а именно пиком с наибольшей интенсивностью на данном спектре, приходящимся на энергию 397.2 эВ (рис. 5). Описать спектр N 1*s* только состоянием от соединения TiN и компонентами от C–N и C–N–H связей не удалось. Поэтому в спектре N 1*s* выделена еще одна ком-

понента с энергией связи 397.5 эВ, которая, вероятнее всего, также предполагает связь между азотом и титаном Ti–N. Это могут быть кластеры нитридов титана промежуточного состава с нестехиометрическим соотношением компонентов, например TiN_{0.7} или TiN_{0.81} [17]. Кроме этого, рентгеноструктурные исследования позволяют утверждать, что соединение TiN выделяется в виде фазовых включений. Об этом свидетельствует слабоинтенсивный пик на дифрактограмме образца после облучения от фазы TiN (рис. 6). Фазовый состав исходного образца представлен, в основном, α-фазой титана с ГПУ кристаллической решеткой. После имплантации ионов N⁺ к α-фазе добавляется фаза TiN.

Отличительной особенностью в спектрах Al 2*p* и V 2*p*_{3/2} в образцах после облучения является то, что положения их максимумов, соответствующие связям Al–O и V–O, во всем анализируемом диапазоне глубин не только сохраняются, но и являются преобладающими. Это свидетельствует об окислении атомов алюминия и ванадия в условиях облучения ионами N⁺. Положение максимума

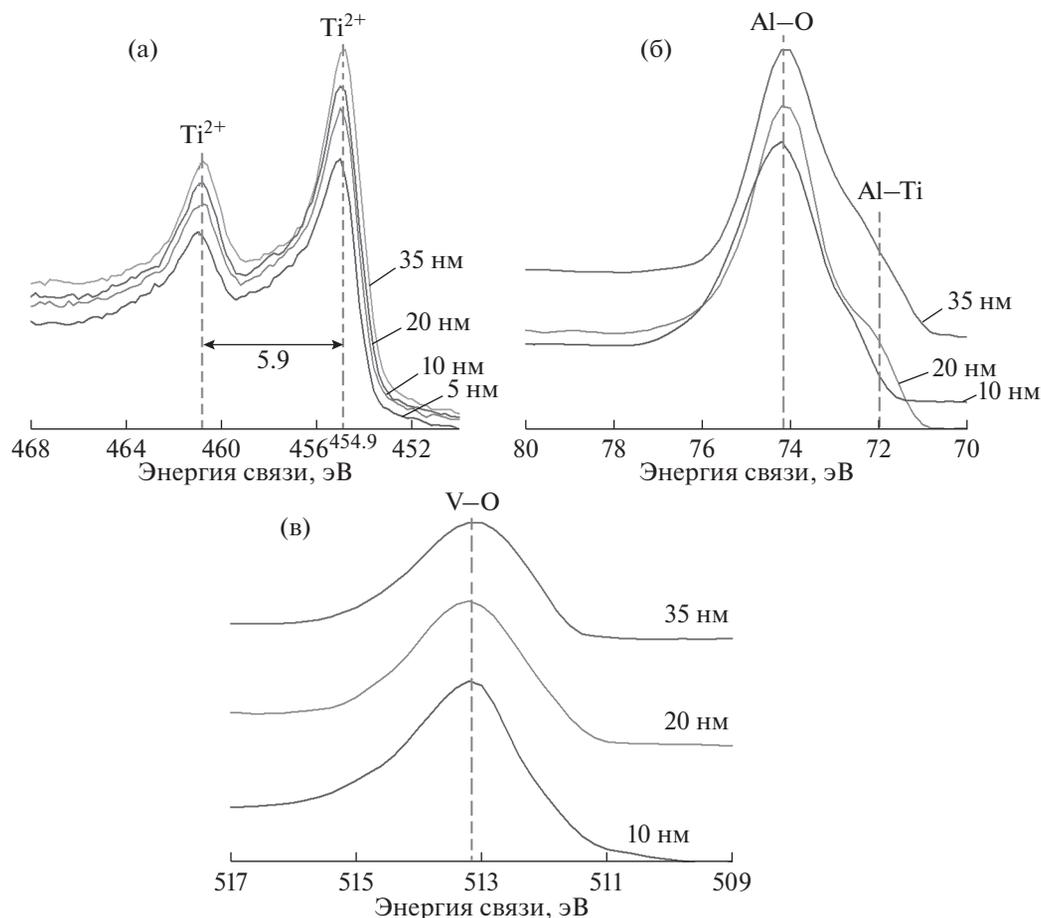


Рис. 4. РФЭ-спектры Ti 2p (а), Al 2p (б) и V 2p_{3/2} (в) с поверхности образца после имплантации ионов N⁺.

при 513.2 эВ для спектров V 2p_{3/2} (рис. 4в) свидетельствует об образовании оксида двухвалентного ванадия VO [25], во всем анализируемом диапазоне глубин. Более подробный анализ спектра Al 2p позволяет предположить об образовании таких оксидов алюминия, как Al₂O₃ и AlO_x (рис. 7) [24]. Кроме этого, со стороны меньших энергий (около 72 эВ) для всех спектров Al 2p, начиная с глубины 10 нм и более, проявляется уширение пика со стороны меньших энергий, свидетельствующее о наличии атомов алюминия на этих глубинах в металлическом состоянии (рис. 4б).

Анализируя O 1s спектры до и после облучения было выявлено, что в исходном состоянии спектр O 1s на глубине 10 нм и более представлен в основном связями O–Ti и O–Ti–Y, где в качестве Y могут выступать, например, O–H группы [26] (рис. 8). После имплантации ионов N⁺ наблюдается уширение пиков спектра O 1s, что проявляется в увеличении параметра FWHM (табл. 1). Это свидетельствует о появлении дополнительных состояний атомов кислорода. Учитывая выше проведенный анализ спектров компонентов сплава вполне логично предположить дополнение спек-

тра O 1s компонентами, соответствующими соединениям Al₂O₃, AlO_x, VO и связям O–H. Учитывая концентрации алюминия и ванадия (4 и 1 ат. % соответственно, согласно РФЭС) на этой глубине и их соотношения с кислородом в предполагае-

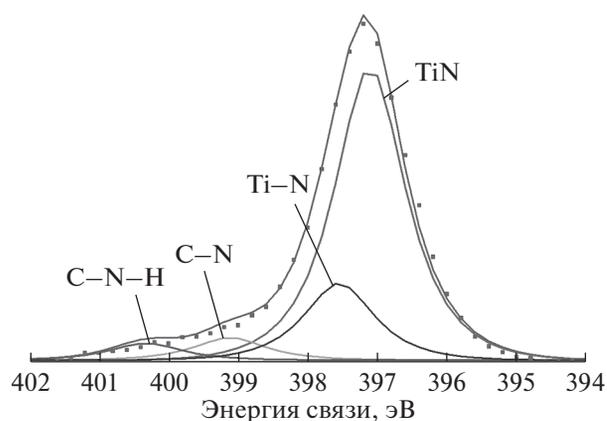


Рис. 5. РФЭ-спектры N 1s образца ВТ6 после имплантации ионов N⁺, полученный с глубины ~10 нм.

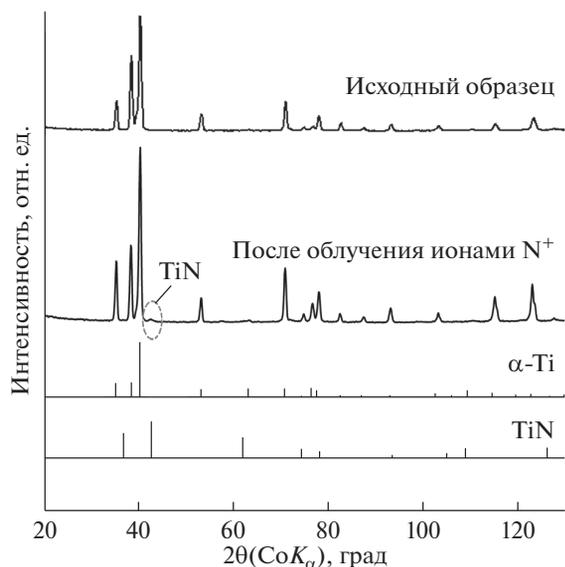


Рис. 6. Дифрактограммы титанового сплава VT6 в исходном состоянии и после имплантации ионов N^+ . Снизу приведены штриховые диаграммы, соответствующие фазам α -Ti и TiN.

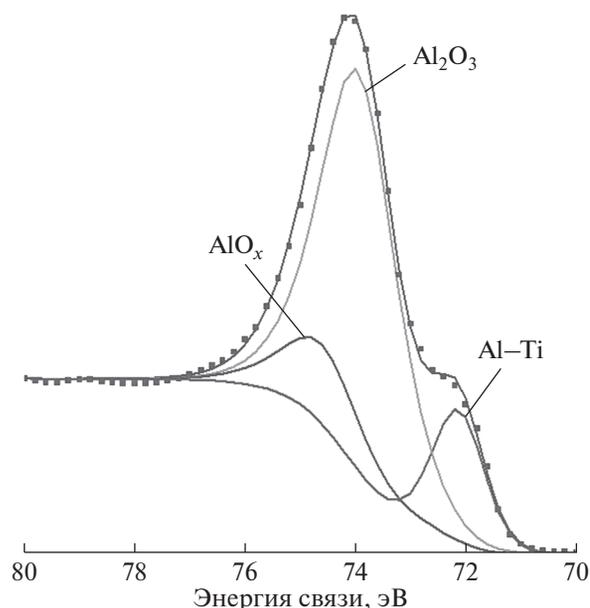


Рис. 7. РФЭ-спектр Al 2p, полученный с глубины ~ 20 нм, образца, после имплантации ионов N^+ .

мых оксидах спектр O 1s можно описать так, как представлено на рис. 8б. Из представленного анализа следует, что преобладает состояние кислорода с O–Ti–Y связями аналогично кислороду на исходной поверхности.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в условиях имплантации ионов N^+ происходит накопление азота в поверхностных слоях титанового сплава VT6 до концентраций более 30 ат. %. Накопление азота сопровождается образованием фазы нитрида титана TiN. По всей видимости, ионы азота, проникая в по-

верхностные слои исследуемого сплава, вступают с атомами титана в химическое взаимодействие, что приводит к их “удержанию” в приповерхностных слоях и, впоследствии, накоплению азота, а также образованию нитридов титана. Кроме этого, происходит окисление компонентов сплава в поверхностных слоях в условиях ионной имплантации. Естественно предположить, что в процессах окисления участвуют, как атомы кислорода из естественного оксидного слоя, которые проникают в более глубокие поверхностные слои при получении импульса от падающих на них

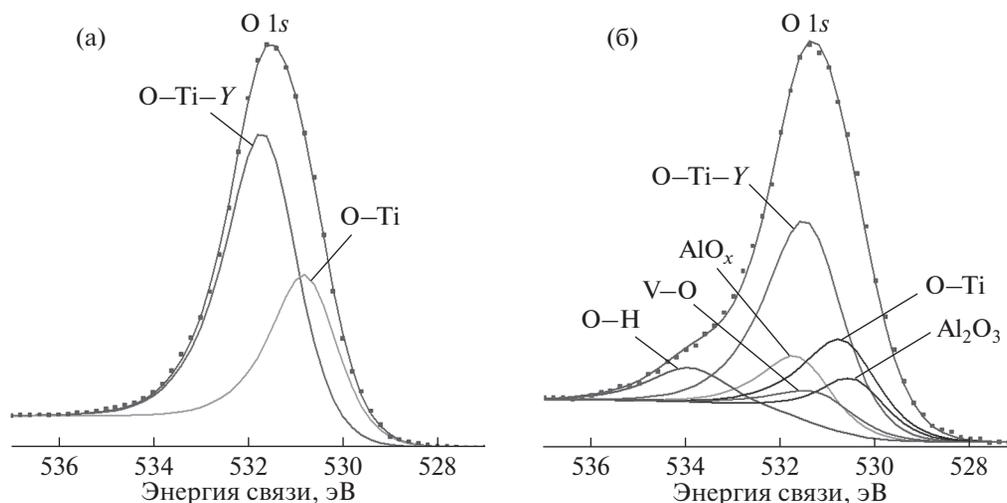


Рис. 8. РФЭ-спектры O 1s, полученные с глубины ~ 10 нм, образца VT6 в исходном состоянии (а) и после имплантации ионов N^+ (б).

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

<i>h</i> , нм	Исходное состояние	После имплантации ионов N ⁺
1	1.9	2.3
5	2.0	2.5
10	2.0	2.5

ионов N⁺, так и атомы кислорода из остаточной атмосферы вакуумной камеры. Накопление азота, образование нитрида титана TiN, одинаковый характер изменения профилей распределения титана и азота и окисление компонентов сплава в более глубоких слоях свидетельствуют о существенной роли процессов химической природы в формировании поверхностных слоев в условиях ионной имплантации азота в титановый сплав ВТ6.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0 и при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части проведения исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. 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.

Конфликт интересов: авторы утверждают, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Д.А., Крит Б.А., Столяров В.В., Овчинников В.В. // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 1. С. 50.
2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Энергоатомиздат, 1990. 262 с.
3. Jin J., Chen Y., Gao K., Huang X. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 305. P. 93. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.174>
4. Сунгатулин А.Р., Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В. // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. № 2. С. 134.
5. Братушка С.Н., Маликов Л.В. // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 6. С. 126.
6. Rautray T.R., Narayanan R., Kim K.-H. // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. Iss. 8. P. 1137. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.002>
7. Höhl F., Berndt H., Mayr P., Stock H.-R. // Surf. Coat. Technol. 1995. V. 74. P. 765. [https://www.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)08274-3](https://www.doi.org/10.1016/0257-8972(95)08274-3)
8. Воробьев В.Л., Быков П.В., Колотов А.А., Гильмутдинов Ф.З., Аверкиев И.К., Баянкин В.Я. // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 12. С. 1. <https://www.doi.org/10.31857/S0015323021120135>
9. Itoh Y., Itoh A., Azuma H., Hioki T. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 111. Iss. 2–3. P. 172. [https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00728-2](https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00728-2)
10. Thair L., Mudali U.K., Rajagopalan S., Asokamani R., Raj B. // Corrosion Sci. 2003. V. 45. Iss. 9. P. 1951. [https://www.doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00027-1](https://www.doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00027-1)
11. Nath V.C., Sood D.K., Manory R.R. // Surf. Coat. Technol. 1991. V. 49. Iss. 1–3. P. 510. [https://www.doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90109-A](https://www.doi.org/10.1016/0257-8972(91)90109-A)
12. Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В. и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2018. Т. 20. № 3. С. 355.
13. Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В. и др. // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 9. С. 903. <https://www.doi.org/10.1134/S0015323018090140>
14. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16. <https://www.doi.org/10.1007/BF02471306>
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Издание 2-е, исправленное и дополненное. Ленинградское отделение: Химия, 1978. 392 с.
16. Болгар А.С., Литвиенко В.Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. думка, 1980. 282 с.
17. NIST XPS Database (2012) NIST. <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx>
18. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
19. Kurdi J., Ardelean H., Marcus P., Jonnard P., Arefi-Khonsari F. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 189. Iss. 1–2. P. 119. [https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00017-X](https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00017-X)
20. Ardelean H., Petit S., Laurens P., Marcus P., Arefi-Khonsari F. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 243. Iss. 1–4. P. 304. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.122>
21. Lindsay J.R., Rose H.Jr., Swartz W.E.Jr., Watts P.H., Jr., Rayburn K.A. // Appl. Spectroscopy. 1973. V. 27. Iss. 1. P. 1. <https://www.doi.org/10.1366/000370273774333876>
22. Gougousi T., Barua D., Young E.D., Parsons G.N. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 20. P. 5093. <https://www.doi.org/10.1021/cm0510965>
23. Liu Y., Wang D., Deng C. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 628. P. 208. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.144>
24. Vorob'ev V.L., Dobyshva L.V., Drozdov A.Yu. et al. // J. Electron Spectroscopy Related Phenomena. 2021. V. 252. P. 147124. <https://www.doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147124>
25. Biesinger M.C., Lau Leo W.M., Gerson A.R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. Iss. 3. P. 887. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
26. Idriss H. // Surf. Sci. 2021. V. 712. P. 121894. <https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2021.121894>

Features of Formation of Surface Layers of Titanium Alloy VT6 under Conditions of N⁺ Ions Implantation

V. L. Vorobyov¹, *, P. V. Bykov¹, F. Z. Gilmutdinov¹, A. L. Ulyanov¹, V. Ya. Bayankin¹

¹*Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426067 Russia*

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

The effect of implantation of N⁺ ions on the chemical composition and atomic structure of the surface layers of titanium alloy VT6 is investigated. The accumulation of nitrogen in the surface layers up to concentrations of 30 at % and more and the formation of chemical compounds of titanium nitride TiN in the form of phase inclusions is shown. Presumably, this is due to processes of chemical nature, in particular, the chemical activity of titanium atoms, their tendency to interact with nitrogen atoms. In addition, despite the fact that in the conditions of ion bombardment, the integral oxygen concentration in the surface layers decreases due to sputtering, nevertheless, oxidation of the components of the titanium alloy VT6 is observed in deeper layers. Presumably, both oxygen from the natural oxide layer and from the residual atmosphere of the vacuum chamber, penetrating into deeper surface layers during irradiation, participate in the oxidation of titanium alloy components. The accumulation of nitrogen, the formation of titanium nitrides and the oxidation of the components of the titanium alloy VT6 indicate a significant role of chemical processes in the formation of the structural-phase state of the surface layers of titanium alloy VT6 under the conditions of implantation of N⁺ ions.

Keywords: titanium alloy VT6, implantation of N⁺ ions, titanium nitrides and oxides, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical processes.