

УДК 669.295:621.795

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ МОДИФІКУВАЛЬНОГО КИСНЕВМІСНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ОКСИНІТРУВАННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

I. М. ПОГРЕЛЮК¹, В. М. ФЕДІРКО¹, О. І. ЯСЬКІВ¹,
DONG-BOK LEE², О. В. ТКАЧУК¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Sungkyunkwan University, School of Advanced Materials Science & Engineering, Suwon, South Korea

Досліджено вплив параметрів модифікувального кисневмісного середовища (ступеня розрідження, температури та тривалості модифікування) на оксинітрування титанових сплавів. Показано, що зі збільшенням розрідження середовища та зниженням температури модифікування фазоутворення на поверхні титанових сплавів еволюціонує у бік оксинітридоутворення, в той час як тривалість модифікування не змінює структурно-фазового стану. Зі зменшенням вмісту кисню склад оксинітриду титану наближається до еквіатомного. Це забезпечує зростання поверхневої мікротвердості та поліпшення корозійної тривкості титанових сплавів у безкисневих кислотах.

Ключові слова: титанові сплави, інженерія поверхні, оксинітрування, параметри модифікування, оксинітриди, нітриди, оксиди, кисень, азот.

Завдяки повній взаєморозчинності ізоморфних TiO і TiN [1] вдається формувати оксинітриди титану TiN_xO_{1-x} , які не лише успадковують характеристики бінарних оксиду та нітриду, але й за певного складу перевищують їх [2–4]. Тому ці сполуки перспективні як функціональні покриття, в тому числі і на титанових сплавах.

Серед способів оксинітрування за термодифузійного насичення з контрольованого газового середовища переваги має технологічна схема, коли потрібну сполуку формують, модифікуючи нестехіометричний нітрид титану киснем: $TiN_{1-x} + O_2 \rightarrow TiN_xO_{1-x}$ [5, 6]. Ця схема передбачає термодифузійне насичення титану азотом (азотування) перед керованим модифікуванням його киснем (власне оксинітрування). Тоді ефект від такої обробки залежить і від параметрів насичення в азоті, і від характеристик модифікувального середовища.

Нижче досліджено вплив параметрів модифікувального кисневмісного середовища на оксинітрування титанових сплавів

Методика. Досліджували зразки розміром 10×15×1 mm технічно чистого титану VT1-0 і α -(ПТ-7М), псевдо- α -(BT20), (α + β)-(BT6с) титанових сплавів, які попередньо полірували (до $R_a = 0,4$ mm), промивали в спирті і висушували.

Фазовий склад поверхневих шарів визначали рентгенівським фазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3.0 в монохроматичному CuK_{α} -випромінюванні з фокусуванням за схемою Брега–Бретано. Напруга на аноді рентгенівської трубки 30 kV, а струм через неї 20 mA. Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix, Powder Cell 2.4 і FullProf, за допомогою яких встановлювали положення дифракційних максимумів відображення і періоди ґратки, ідентифікованих згідно з даними картотеки JCPDS-ASTM фаз.

Контактная особа: I. М. ПОГРЕЛЮК, e-mail: pohrelyuk@ipm.lviv.ua

Оксинітридну фазу ідентифікували за еталонною дифрактограмою оксинітриду титану еквіатомного складу. Її отримали, моделюючи структуру згідно з моделлю Levi [7], в якій, на відміну від поданої в довіднику Пірсона [8] для повністю неупорядкованої структури, допускають неупорядкування тільки в неметалевій підґратці (атоми N і O випадково займають позиції $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, тоді як атоми титану – обов'язково позиції $(0 0 0)$).

Мікротвердість по перетину приповерхневих шарів визначали приладом ПМТ-3М під навантаженням на індентор 0,49 і 0,98 N. Мікроструктуру приповерхневих шарів досліджували за допомогою металографічного “Eriquant” і растрового електронного EVO 40XVP мікроскопів зі системою мікроаналізу INCA Energy.

Оксинітрували, подаючи в систему на завершальній стадії азотування (під час охолодження) контрольоване кисневмісне середовище. Отже, від максимальної температури насичення до температури, коли титан ще активно взаємодіє з азотом і киснем (від T_M до 500°C), відбувається кероване окиснення сформованого нітриду (оксинітрування) (рис. 1).

Використовували технічно чистий ($\geq 0,4 \text{ vol.}\%$) молекулярний азот, який вивільняли від кисню і вологи (до $\leq 0,05 \text{ vol.}\%$), пропускаючи через капсулу з силікагелем і нагріту вище температури насичення титанову стружку. Для усунення природних оксидних плівок і запобігання утворенню нових зразки нагрівали у вакуумі 10^{-3} Pa до температури насичення T_N .

Побудоване так оксинітрування залежить як від параметрів азотування (температури T_N , тривалості ізотермічної витримки τ_N , тиску азоту p_{N_2}), так і від параметрів модифікування киснем (ступеня розрідження модифікувального середовища p_{O_2} , температури T_M і тривалості τ_M модифікування). Відомі [9, 10] результати оксинітрування залежно від параметрів азотування. Тут вивчаємо вплив параметрів модифікування киснем на оксинітрування, забезпечуючи $T_N = 950^\circ\text{C}$, $\tau_N = 1 \text{ і } 5 \text{ h}$, $p_{N_2} = 10^5 \text{ Pa}$.

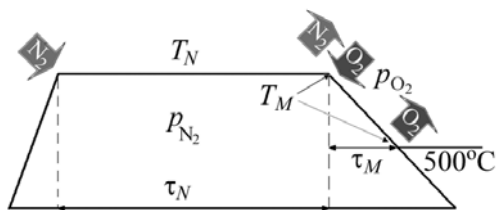


Рис. 1. Схема оксинітрування титанових сплавів.

Fig. 1. Scheme of oxynitriding of titanium alloys.

Результати та їх обговорення. Після реалізації схеми оксинітрування (рис. 1) під час розрідження кисневмісного середовища 100 Pa на поверхні зразків титанових сплавів утворюється матово-вапняна оксидна плівка. Некогерентність структур, сформованих на поверхні оксиду та нітриду титану, відмінність їх фізичних властивостей, зокрема коефіцієнтів термічного розширення [1], і значна товщина оксидної плівки зумовлюють критичні залишкові напруження в поверхневих шарах. Наслідком цього є розтріскування і сколюванням оксидної плівки. Зважаючи на це, прийшли до висновку, що ступінь розрідження модифікувального кисневмісного середовища нижче 100 Pa неприйнятний для оксинітрування.

Проілюструємо залежність оксинітрування за вказаною технологічною схемою від ступеня розрідження модифікувального кисневмісного середовища p_{O_2} , яке змінювали в діапазоні $0,001 \dots 10 \text{ Pa}$. Верхнє значення діапазону обумовлене технічними можливостями використовуваного устаткування.

Після модифікування азотованого шару в розрідженому до 10 Па кисневмісному середовищі на поверхні титанових сплавів утворюється оксидна плівка сіро-блакитного кольору. Тут нітрид титану окиснюється до оксиду TiO_2 в модифікації рутилу. На дифрактограмах, знятих з поверхні сплавів, крім значної кількості інтенсивних рефлексів оксидної фази, фіксуються лінії оксинітридної фази та менш інтенсивні лінії нижчого нітриду титану Ti_2N (рис. 2a). Вони містять також лінії α -титану зі збільшеними міжплощинними відстанями, що свідчить про формування перехідного шару твердого розчину елементів втілення в α -Ti, який відокремлює покрив від матриці.

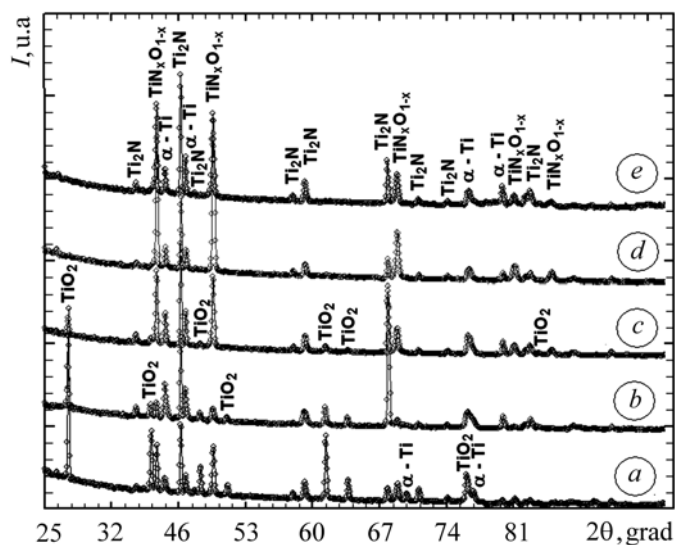


Рис. 2. Дифрактограми, зняті з поверхні технічно чистого титану ВТ1-0 після оксинітрування за розрідження модифікувального кисневмісного середовища (p_{O_2}), Па: $a - 10$; $b - 1$; $c - 0,1$; $d - 0,01$; $e - 0,001$.

Fig. 2. The diffraction patterns of c.p. titanium surface after oxynitriding under rarefaction of modifying oxygen-containing medium (p_{O_2}), Pa: $a - 10$; $b - 1$; $c - 0.1$; $d - 0.01$; $e - 0.001$.

Зі збільшенням розрідження середовища до 1...0,1 Па оксидування істотно гальмується, що проявляється у зменшенні інтенсивності дифракційних максимумів оксиду TiO_2 та їх кількості. Водночас зростає кількість та інтенсивність рефлексів оксинітридної фази (рис. 2b, c). Забарвлення поверхні зразків бузково-сіре чи темно-золотисте (ПТ-7М, ВТ20), що, як і дані РФА, підтверджує присутність оксинітридної фази [11]. Різниця у забарвленні поверхні зразків різних сплавів, очевидно, пов'язана з формуванням оксинітридів різного компонентного складу.

За розрідження кисневмісного середовища 0,01...0,001 Па переважає утворення оксинітридів титану (рис. 3). Тут на дифрактограмах рефлексів оксидної фази відсутні, а оксинітридна представлена повним спектром дифракційних максимумів (рис. 2d, e). Це свідчить про формування на поверхні гомогенного шару оксинітридів титану. Про переважання оксинітридоутворення свідчать і здебільш бузково-рожеві відтінки поверхні.

Період ґратки оксинітридів, сформованих на технічно чистому титані ВТ1-0, зі збільшенням розрідження модифікувального середовища від 10 до 0,001 Па зростає (рис. 4). Тому, враховуючи залежність періоду ґратки оксині-

тридів титану від вмісту кисню (азоту) [12], можна стверджувати, що за цих умов вміст азоту в потрібній сполуці зростає, а кисню, відповідно, зменшується. Склад сформованих на поверхні титану оксинітридів близький до еквіатомного – $\text{TiN}_{0,44\dots0,48}\text{O}_{0,56\dots0,52}$ (для VT1-0).

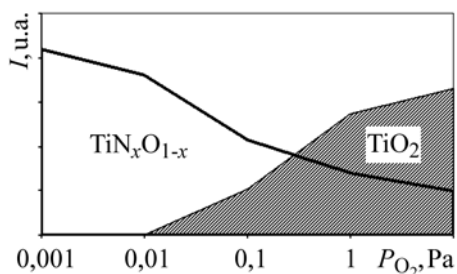


Рис. 3. Відносна інтенсивність дифракційних максимумів (110) фази TiO_2 та (111) фази $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ на дифрактограмах, знятих з поверхні зразків технічно чистого титану VT1-0, оксинітрованих при 950°C , залежно від розрідження модифікувального кисневмісного середовища.

Fig. 3. Relative intensity of diffraction maximums (110) of phase TiO_2 and (111) phase $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ on diffraction patterns of c.p. titanium surface, oxynitrided at 950°C depending on rarefaction of modifying oxygen-containing medium.

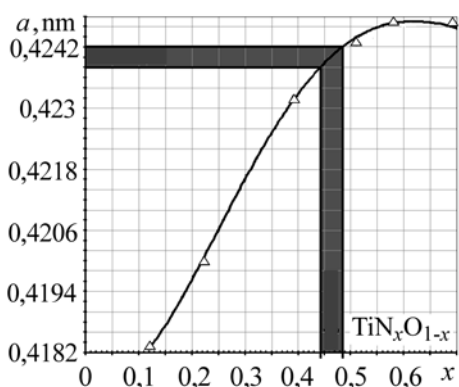


Рис. 4. Залежність періоду ґратки $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ від вмісту азоту (суцільна лінія – за даними [12]).

Fig. 4. Dependence of the lattice parameter $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ on nitrogen content (solid line – according to data in [12]).

У діапазоні $p_{\text{O}_2} = 0,1\dots10$ Pa, коли досягається такий ступінь окиснення нітриду, що оксинітриди перетворюються на оксиди титану (див. рис. 2), ефект оксинітрування істотно нижчий, або взагалі відсутній (рис. 5). Поверхнева мікротвердість титанових сплавів тоді залежить від якісних та кількісних характеристик оксидної плівки, що суттєво впливає на інтегральне значення мікротвердості модифікованої поверхні. Найефективнішим проти інших виявилось оксинітрування титанового сплаву VT20 (максимальне поверхнєве зміцнення).

Для вивчення впливу температури модифікування T_M на оксинітрування титанових сплавів модифікували киснем нітридний шар, сформований за таких режимів хіміко-термічної обробки: $T_N = 950^\circ\text{C}$, $\tau_N = 1$ h, $p_{\text{N}_2} = 105$ Pa. Температуру T_M змінювали в діапазоні $950\dots650^\circ\text{C}$ через кожні 100°C . Розрідження кисневмісного середовища $p_{\text{O}_2} = 0,01$ Pa.

Результати дюрOMETричного і рентгенівського фазового аналізів поверхневих шарів титанових сплавів після оксинітрування свідчать про те, що при $p_{\text{O}_2} = 0,001\dots0,01$ Pa, коли оксинітридоутворення преважує над оксидоутворенням, компонентний склад сформованого на поверхні оксинітриду визначає мікротвердість титанових сплавів. Саме в цьому діапазоні розрідження спостерігаємо максимальний зміцнювальний ефект оксинітрування $\Delta H = H_M^s - H_N^s$ (приріст поверхневої мікротвердості титанових сплавів після модифікування киснем порівняно з азотуванням) (рис. 5).

У діапазоні $p_{\text{O}_2} = 0,1\dots10$ Pa,

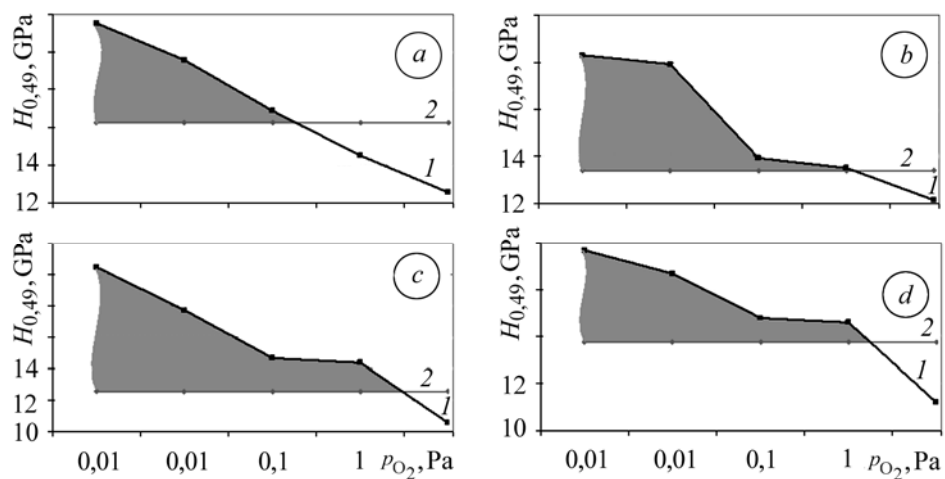


Рис. 5. Залежність поверхньої мікротвердості оксинітрованих титанових сплавів (лінія 1) від розрідження кисневмісного середовища: *a* – VT1-0; *b* – ПТ-7М; *c* – VT20; *d* – VT6с (лінія 2 – поверхня мікротвердість після азотування).

Fig. 5. Dependence of surface microhardness of oxynitrided titanium alloys (line 1) on rarefaction of oxygen-containing medium: *a* – VT1-0; *b* – ПТ-7М; *c* – VT20; *d* – VT6с (line 2 – surface microhardness after nitriding).

Як свідчать результати РФА, з ростом температури модифікування фазоутворення на поверхні сплавів зміщується до оксидування. Якщо на дифрактограмах, знятих з поверхні оксинітрованих зразків сплаву VT1-0 при $T_M = 650; 750$ і 850°C , рефлексів оксидних фаз не фіксували, то при $T_M = 950^\circ\text{C}$ у поверхневому спектрі присутня слабоінтенсивна лінія (110) оксиду титану TiO_2 (рутил) (рис. 6*a*).

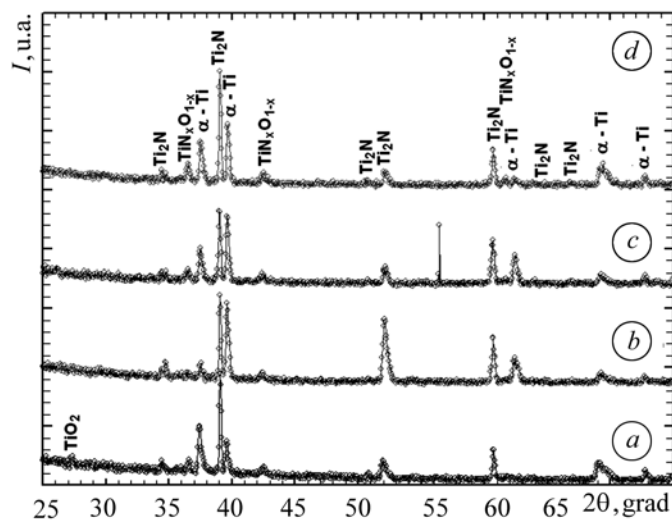


Рис. 6. Дифрактограми, зняті з поверхні технічно чистого титану VT1-0 після оксинітрування за температури модифікувального кисневмісного середовища (T_M): *a* – 950°C ; *b* – 850°C ; *c* – 750°C ; *d* – 650°C .

Fig. 6. The diffraction patterns of c.p. titanium surface after oxynitriding at the temperature of modifying oxygen-containing medium (T_M): *a* – 950°C ; *b* – 850°C ; *c* – 750°C ; *d* – 650°C .

Результати РФА корелюють з даними візуального та мікрорентгеноспектрального аналізів поверхні зразків. Забарвлення поверхні титану та його сплавів зі зниженням T_M змінюється, в основному, від фіолетового до золотистого, а концентрація кисню на модифікованій поверхні зменшується (азоту – збільшується) (рис. 7). При цьому при $T_M = 950^\circ\text{C}$ азот на поверхні відсутній, а концентрація кисню відповідає вмісту оксиду титану.

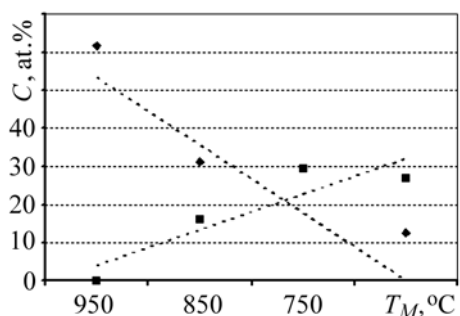


Рис. 7. Концентрація кисню та азоту на поверхні оксинітрованих зразків технічно чистого титану ВТ1-0 залежно від температури модифікування T_M (за даними мікрорентгеноспектрального аналізу): ■ – N; ♦ – O.

Fig. 7. Oxygen and nitrogen concentrations on the surface of oxynitrided samples of c.p. titanium depending on modification temperature, T_M , (according to data of micro X-ray spectrum analysis): ■ – N; ♦ – O.

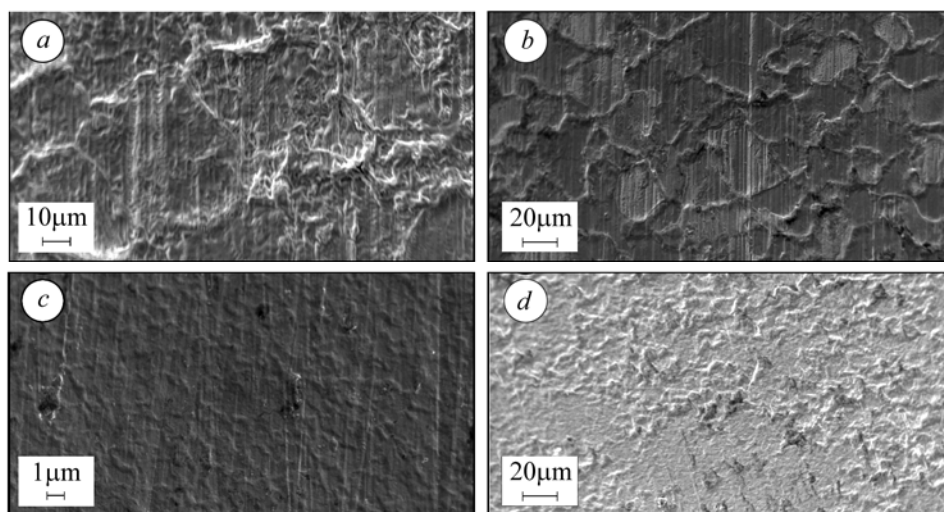


Рис. 8. Поверхня титанових сплавів ВТ1-0 (а), ПТ-7М (b), ВТ20 (c) та ВТ6с (d) після оксинітрування за температури модифікування $T_M = 650^\circ\text{C}$.

Fig. 8. Surface of titanium alloys ВТ1-0 (a), ПТ-7М (b), ВТ20 (c) and ВТ6с (d) after oxynitriding at modification temperature $T_M = 650^\circ\text{C}$.

Поверхнева мікротвердість титану після модифікування нітридного шару киснем при $T_M = 950^\circ\text{C}$ становить близько 10...13 GPa. Очевидно, на її значення впливають не лише оксинітридний та нітридний складники модифікованого шару, але й тонка поверхнева оксидна плівка. Зі зниженням температури модифікування внаслідок гальмування оксидоутворення поверхнева мікротвердість оксинітрованих сплавів зростає (табл. 1). Це пояснюють екстремальною залежністю твердості оксинітридів титану від вмісту кисню (азоту) [11, 14] з максимумом в області складу, наближеного до еквіатомного. Зі зниженням температури модифікування вміст кисню у сформованій на поверхні сплавів оксинітридній сполуці зменшується, і її склад наближається до еквіатомного. Поверхня сплавів, оксинітрованих за $T_M = 650^\circ\text{C}$, зображена на рис. 8.

Таблиця 1. Поверхнева мікротвердість $H_{0,98}$ (GPa) титанових сплавів після оксинітрування залежно від температури модифікування

Сплав	Температура модифікування $T_M, ^\circ\text{C}$			
	950	850	750	650
BT1-0	13,09	11,80	12,72	14,17
ПТ-7М	11,51	13,47	13,36	15,07
BT20	10,05	–	11,09	13,68
BT6с	11,02	–	11,48	12,53

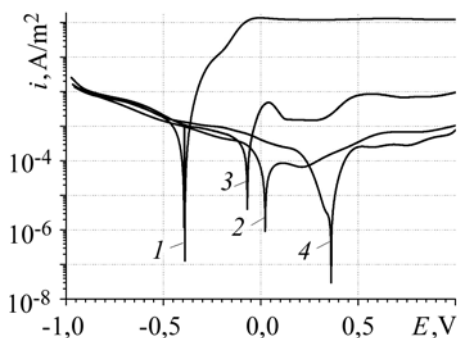
Таблиця 2. Потенціали E_{cor} і струми корозії i_{cor} титану BT1-0 після оксинітрування за різних температур T_M

$T_M, ^\circ\text{C}$	$i_{cor}, \text{A/m}^2$	E_{cor}, V
950	$1,5 \cdot 10^{-4}$	-0,39
850	$2 \cdot 10^{-5}$	0,02
750	$1 \cdot 10^{-4}$	-0,07
650	$2 \cdot 10^{-6}$	0,36

Зі зменшенням вмісту кисню в оксинітридній фазі за зниження температури модифікування частка іонного зв'язку у ній зменшується, що в результаті повинно забезпечувати кращі антикорозійні характеристики такого покриття у безкисневих кислотах [15]. Це підтверджують результати потенціодинамічного аналізу зразків оксинітрованого титану BT1-0 у 3%-му розчині NaCl (рис. 9).

Рис. 9. Поляризаційні криві, зняті у 3% NaCl на технічно чистому титані BT1-0 після оксинітрування за температури модифікування T_M ($^\circ\text{C}$):
1 – 950; 2 – 850; 3 – 750; 4 – 650.

Fig. 9. Polarization curves measured in 3% NaCl on s.p. titanium after oxynitriding at the modification temperature T_M ($^\circ\text{C}$):
1 – 950; 2 – 850; 3 – 750; 4 – 650.



Зокрема, анодній гілці поляризаційної кривої, знятої з поверхні азотованого титану, модифікованого киснем при $T_M = 950^\circ\text{C}$, притаманна найпротяжніша пасивна область (~ від 0 до 2 V). Проте потенціал E_{cor} і струм i_{cor} корозії порівняно з відповідними характеристиками покриттів, сформованих під час модифікування киснем за нижчих температур T_M , найменші (табл. 2). Слід зазначити, що струми пасивації на 3–5 порядків менші за відповідні для покриття, модифікованого при $T_M = 950^\circ\text{C}$. Серед покриттів, модифікованих киснем в інтервалі 850...650 $^\circ\text{C}$, найкращий антикорозійний захист поверхні забезпечує оксинітридний, модифікований при 650 $^\circ\text{C}$.

Проілюструємо залежність ефекту оксинітрування за вказаною технологічною схемою від тривалості модифікування τ_M киснем. Ізотермічну витримку за $T_M = 650^\circ\text{C}$ змінювали від 0 до 1,5 h. Згідно з РФА, тривалість модифікування при $T_M = 650^\circ\text{C}$ не впливає на структурно-фазовий стан приповерхневих шарів титанових сплавів. На дифрактограмах, знятих з поверхні оксинітрованих зразків, фіксуємо слабкі лінії оксинітриду та нітриду Ti_2N титану та інтенсивні піки α -титану зі зміщеними міжплощинними віддальми, що є свідченням формування шаруватого модифікованого шару з оксинітриду та нітриду титану, котрі відокремлені від титанової матриці шаром α -твердого розчину елементів втілення (азоту, кисню) в титані. Зі збільшенням тривалості модифікування на дифракційних спектрах спостерігаємо перерозподіл мак-

симумів інтенсивності оксинітридної фази, що підтверджує підвищення стехіометрії оксинітриду (заміна N на O у неметалевій підгратці). Перерозподіл максимумів інтенсивності нітриду Ti_2N підтверджує нівелювання текстури у напрямку (002) зі збільшенням τ_M .

Таблиця 3. Поверхнева мікротвердість $H_{0,98}$ та середнє арифметичне відхилення профілю поверхні R_a титану BT1-0 після оксинітрування залежно від тривалості модифікування при $T_M = 650^\circ C$

Характеристики	τ_M, h			
	0	0,5	1	1,5
$H_{0,98}, GPa$	14,17	14,03	15,24	14,64
$R_a, \mu m$	0,73	0,81	0,84	0,86

Таблиця 4. Потенціали E_{cor} і струми i_{cor} корозії титану BT1-0 після оксинітрування за різної тривалості модифікування τ_M при $T_M = 650^\circ C$

τ_M, h	$i_{cor}, A/m^2$	E_{cor}, V
0	$2 \cdot 10^{-6}$	0,36
0,5	$1,5 \cdot 10^{-4}$	-0,06
1,0	$1,5 \cdot 10^{-4}$	-0,08
1,5	$2 \cdot 10^{-4}$	-0,08

Ці структурні зміни у поверхневих шарах оксинітрованого титану обумовлюють зміни рівня поверхневого зміцнення та топографії поверхні (табл. 3): поверхнева мікротвердість та середнє арифметичне відхилення профілю поверхні зростають.

Зі збільшенням частки кисню у сформованих оксинітридах (частки іонного зв'язку) та шорсткості поверхні з тривалістю модифікування погіршуються антикорозійні характеристики поверхні оксинітрованого титану (рис. 10). Зокрема, потенціали корозії зміщуються в негативну область, а струми корозії збільшуються на два порядки (табл. 4).

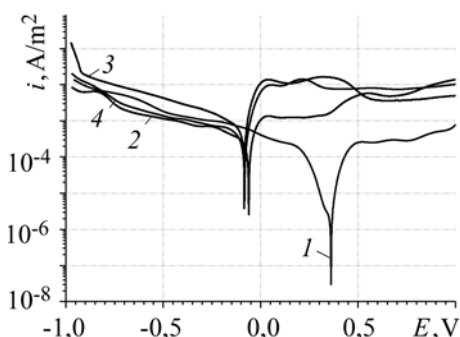


Рис. 10. Поляризаційні криві, зняті у 3% NaCl на технічно чистому титані BT1-0 після оксинітрування за витримки в модифікувальному кисневмісному середовищі $\tau_M (h)$: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 1,5.

Fig. 10. Polarization curves measured in 3% NaCl from c.p. titanium after oxynitriding under exposure to modifying oxygen-containing medium $\tau_M (h)$: 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 1.5.

ВИСНОВКИ

Під час модифікування титанових сплавів за розрідження кисневмісного середовища не нижче 100 Pa формується поверхнева оксидна плівка, схильна до сколювання і відшарування. Зі збільшенням ступеня розрідження від 10 до 0,001 Pa частка оксинітриду в покриві зростає, а оксиду зменшується; вміст азоту у потрійній сполуці збільшується, а кисню, відповідно, зменшується. За розрідження кисневмісного середовища 0,001...0,1 Pa збільшується поверхнева мікротвердість порівняно з азотуванням, яке інтенсивніше з наближенням складу оксинітриду до еквіатомного.

Зі зниженням температури модифікування від 950 до 650°C фазоутворення зміщується у бік оксинітридоутворення. При цьому вміст кисню в оксинітридній сполуці зменшується і її склад наближається до еквіатомного. Зі збільшенням тривалості модифікування зростають частка кисневого компо-

нента у сформованих оксинітридах та шорсткість поверхні сформованого покриття. Корозійна тривкість у 3%-му розчині NaCl після оксинітрування підвищується зі збільшенням вмісту азоту в оксинітриді.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние параметров модифицирующей кислородсодержащей среды (степени разрежения, температуры и длительности модифицирования) на оксинитрирование титановых сплавов. Показано, что с увеличением разрежения кислородсодержащей среды и понижением температуры модифицирования фазообразование на поверхности титановых сплавов смещается в сторону оксинитридообразования, в то время как длительность модифицирования не изменяет структурно-фазового состояния. С уменьшением содержания кислорода состав оксинитрида титана приближается к эквиатому, что повышает поверхностную микротвердость и улучшает коррозионную стойкость титановых сплавов в бескислородных кислотах.

SUMMARY. The influence of parameters of modifying oxygen-containing medium (degree of rarefaction, temperature and duration of modification) on the titanium alloys oxynitriding has been investigated. It has been shown that with increasing rarefaction of oxygen-containing medium and decreasing temperature of modification the phase formation on the surface of titanium alloys is shifted towards the oxynitride formation, while the duration of modification does not change the phase-structural state. The decrease of oxygen content approaches the titanium oxynitride composition to equiatomic one. It provides the increase of surface microhardness and improvement of corrosive resistance of titanium alloys in the oxygen-free acids.

Цю роботу підтримали KICOS of Korea та Міністерство освіти і науки України у рамках спільної Україно-Корейської дослідницької програми.

1. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения: в 2-х т. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 424 с; Т. 2. – 464 с.
2. Preparation of magnetron sputtered TiN_xO_y thin films / F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta et al. // Surface and Coatings Technology. – 2003. – **174–175**. – P. 197–203.
3. Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering / S. Venkataraj, D. Severin, S.H. Mohamed et al. // Thin Solid Films. – 2006. – **502**, Iss. 1–2. – P. 228–234.
4. Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process / Jean-Marie Chappé, Nicolas Martin, Jan Lintymer et al. // Appl. Surf. Sci. – 2007. – **253**, Iss. 12. – P. 5312–5316.
5. Bioactivity of TiN-coated titanium implants / S. Pisanec, L. Ciacchi, E. Vesselli et al. // Acta Materialia. – 2004. – **52**. – P. 1237–1245.
6. Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings / A. Glaser, S. Surnev, F. P. Netzer et al. // Surf. Sci. – 2007. – **601**. – P. 1153–1159.
7. Levi G., Kaplan W. D., and Bamberger M. Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN) // Material Letters. – 1998. – **35**. – P. 344–350.
8. Villars P. and Calvert L. D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for intermetallic Phases // American Society for Metals. – 1985. – 400 p.
9. Погрелюк И. Н., Ткачук О. В., Федирко В. Н. Поверхностное упрочнение титановых сплавов при оксинитрировании // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 6 (42). – С. 17–20.
10. Ткачук О. В., Погрелюк І. М., Сірик З. О. Контрольоване окиснення азотованих титанових сплавів // Наукові нотатки. – 2009. – Вип. 25. – С. 369–372.
11. Войтович Р. Ф. Окисление карбидов и нитридов. – К.: Наук. думка, 1981. – 192 с.
12. Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA групп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.
13. Соединения переменного состава и их твердые растворы / Г. П. Швейкин, С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнулин и др. – Свердловск: УНУ АН СССР, 1984. – 294 с.
14. Preparation and characterization of titanium oxynitride thin films / M. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu et al. // Appl. Surf. Sci. – 2007. – **253**. – P. 8210–8214.
15. Физико-химические свойства оксинитридов и карбонитридов титана / Г. Д. Богомолов, Г. П. Швейкин, С. И. Алямовский и др. // Неорганические материалы. – 1971. – **7**, № 1. – С. 67–72.

Одержано 07.08.2009