

05.3;10

## Импульсное электронно-пучковое поверхностное легирование сплава ВТ6 цирконием путем перемешивания предварительно осажденной многослойной Zr/Ti пленки

© В.П. Ротштейн, А.Б. Марков, Н. Шевченко, Н. Reuther,  
К.В. Оскомов, В.А. Шулов

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск  
Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, FZD,  
01314, Dresden, Germany  
Московский авиационный институт  
E-mail: rvp@lve.hcei.tsc.ru

Поступило в Редакцию 14 февраля 2008 г.

Исследованы характеристики поверхностного легирования сплава ВТ6 (Ti–6Al–4V) цирконием, предпринятого с целью снижения концентрации Al и V вблизи поверхности. Легирование осуществлялось путем жидкофазного перемешивания многослойной пленки  $[Zr(20\text{ nm})/Ti(20\text{ nm})]_{12}$  общей толщиной 480 nm с подложкой (сплав ВТ6) низкоэнергетическим ( $\sim 20\text{ keV}$ ) сильноточным электронным пучком ( $2.5\text{ }\mu\text{s}$ ,  $3.5\text{ J/cm}^2$ ). Установлено, что в результате импульсного плавления происходит однородное перемешивание всех Ti/Zr нанослоев и диффузия Zr в подложку на глубину  $\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ . Поверхностный слой толщиной  $\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$  свободен от Al и V и имеет однофазную субмикроструктурную структуру твердого раствора  $\alpha\text{-Ti}_{70}\text{Zr}_{30}$ . Последующий вакуумный отжиг приводит к уменьшению среднего размера зерна до 90 nm вблизи поверхности и повышению нанотвердости в легированном слое.

PACS: 81.20.-n

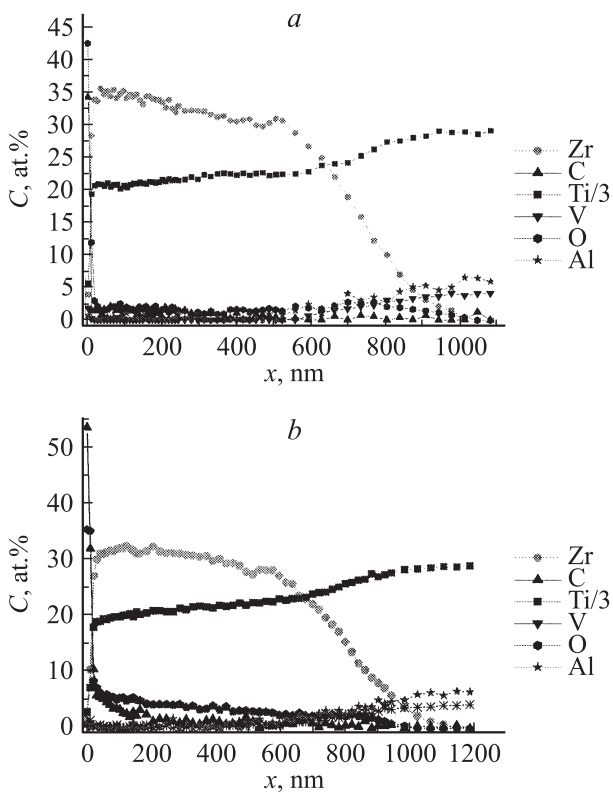
Титановый сплав ВТ6 (Ti–6Al–4V) относится к числу наиболее распространенных металлических биоматериалов [1]. Одним из важных факторов, ограничивающих длительную стабильность хирургических имплантантов, изготовленных из этого сплава, является опасность поступления в смежные ткани металлических частиц и ионов алюминия и, особенно, ванадия [2]. В [3–6] показано, что перспективным мето-

дом поверхностной модификации металлических материалов является поверхностное легирование, основанное на жидкофазном перемешивании систем пленка–подложка низкоэнергетическим ( $\sim 20$  keV) высокоточным электронным пучком (НСЭП) микросекундной длительности. В настоящей работе данный метод использован для поверхностного легирования сплава ВТ6 цирконием с целью снижения концентрации Al и V в поверхностном слое. Выбор Zr обусловлен тем, что этот металл, подобно Ti, обладает хорошей биосовместимостью [2], улучшает коррозионные и прочностные свойства Ti, неограниченно растворим в  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ti [7]. Последнее обстоятельство существенно упрощает задачу формирования поверхностного сплава Ti–Zr при импульсном плавлении.

Эксперименты проводили на системе многослойная пленка  $[\text{Zr}(20\text{ nm})/\text{Ti}(20\text{ nm})]_{12}$ –подложка (сплав ВТ6); общая толщина пленки составляла 480 nm. Осаждение нанослоев осуществляли магнетронным методом путем поочередного распыления Ti и Zr мишеней. Перед осаждением пленок механически полированные подложки в виде дисков диаметром 20 и толщиной 3 mm облучали НСЭП с длительностью импульса  $2.5\ \mu\text{s}$  при плотности энергии  $2.5 \div 3\ \text{J}/\text{cm}^2$  и числе импульсов  $N = 40$ . Назначение этой операции — эффективная очистка и гомогенизация поверхностного слоя с целью уменьшения вероятности локального отслоения пленки в результате кратерообразования, имеющего место при облучении металлов и сплавов НСЭП [3–5]. Образцы  $[\text{Zr}(20\text{ nm})/\text{Ti}(20\text{ nm})]_{12}/\text{ВТ6}$  однократно облучали НСЭП при  $3.5\ \text{J}/\text{cm}^2$ . Для уменьшения остаточных напряжений, формируемых в зоне термического влияния [3,5,8], часть облученных образцов отжигали ( $500^\circ\text{C}$ , 2 часа) в безмасляном вакууме ( $\sim 10^{-4}$  Pa). Исследования топографии поверхности, химического и фазового состава поверхностных слоев проводили с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновского микроанализа (РМА), Оже-электронной микроскопии (ОЭС) и рентгеноструктурного анализа (РСА, метод скользящего пучка).

Согласно расчетам, облучение исследуемой системы приводит к плавлению всех 24 нанослоев Ti/Zr совместно с подложкой. Общая толщина расплавленного слоя составляет  $\sim 1\ \mu\text{m}$ , а время его жизни  $\sim 3\ \mu\text{s}$ . Испарение поверхности при данных параметрах пучка пренебрежимо мало.

На рис. 1,а приведены ОЭС-профили элементов в поверхностном слое, образованном после облучения данной системы. Видно,



**Рис. 1.** Концентрационные ОЭС-профили элементов образцов  $[Zr(20\text{ nm})/Ti(20\text{ nm})]_{12}/VT6$ , подвергнутых импульсному плавлению: *a* — без отжига; *b* — с последующим отжигом.

что в результате импульсного плавления произошло равномерное по глубине перемешивание всех Ti/Zr нанослоев и диффузия Zr в подложку на глубину  $\sim 0.5\mu\text{m}$ . Общая толщина слоя, легированного Zr, составляет  $\sim 1\mu\text{m}$ , что согласуется с расчетной толщиной расплавленного слоя. На глубине до  $0.5\mu\text{m}$  сформировался поверхностный сплав Ti—(30 ÷ 35) at.% Zr, свободный от Al и V.

Однородное перемешивание нанослоев Ti и Zr и формирование переходного диффузионного слоя на границе с подложкой согласуется

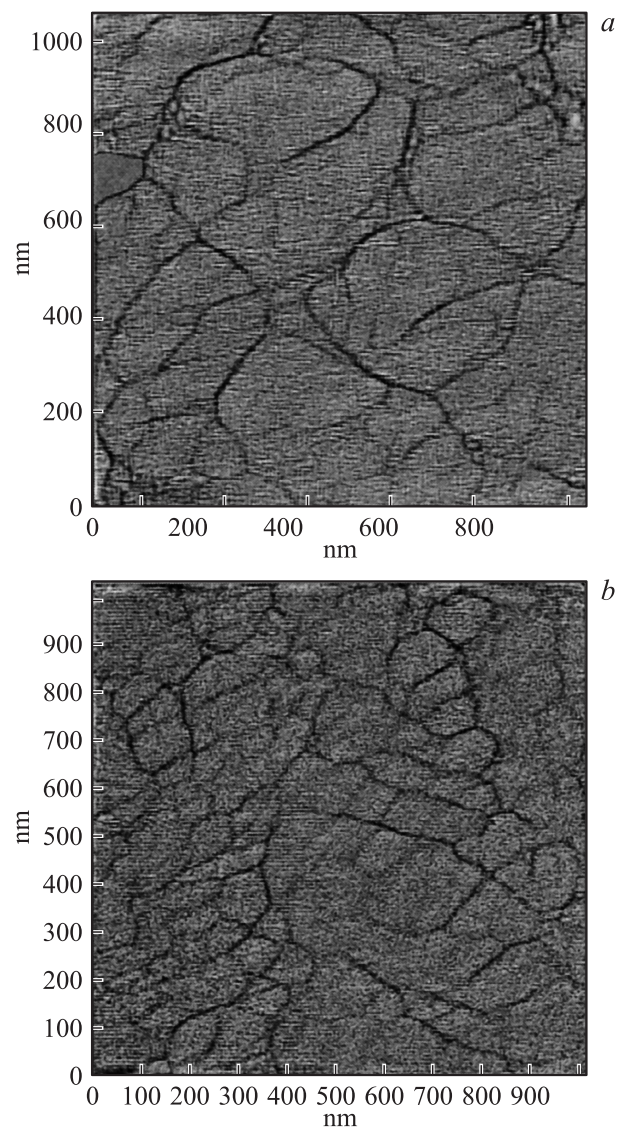
также с оценкой глубины жидкофазной диффузии этих элементов. Принимая во внимание, что, согласно расчетам, время жизни расплава системы пленка–подложка  $t_m \sim 10^{-6}$  s, а коэффициент жидкофазной диффузии  $D = 5 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, получим, что диффузионная длина  $l \sim (2D \cdot t_m)^{1/2} \sim 100$  nm, что в несколько раз больше толщины отдельных слоев Ti и Zr.

Последующий отжиг приводит к снижению концентрации Zr и Ti в поверхностном слое за счет диффузии примесей C и O из остаточной атмосферы вакуумной камеры и увеличению толщины легированного слоя до  $\sim 1.1$   $\mu$ m. При этом характер концентрационных профилей Zr и Ti не изменяется, а Al и V в поверхностном слое толщиной 0.5  $\mu$ m отсутствуют (рис. 1, b).

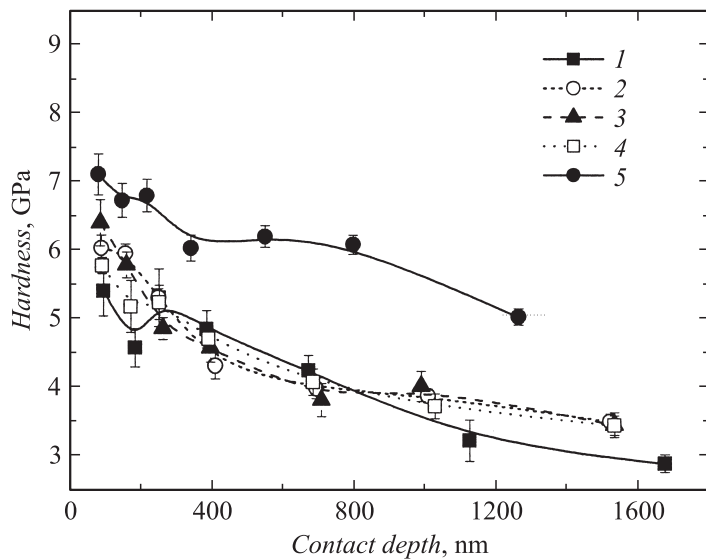
Согласно данным PCA, поверхностный сплав, сформированный в результате импульсного плавления нанослоев Ti/Zr, имеет однофазную структуру. Эта структура, с учетом результатов ОЭС, представляет собой твердый раствор  $\alpha$ -Ti<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub>. При последующем вакуумном отжиге однофазная структура сохраняется. По данным РЭМ/РМА признаки второй фазы до и после отжига также отсутствуют [6].

Исследования с помощью АСМ показали, что поверхностный сплав  $\alpha$ -Ti<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> имеет поликристаллическую структуру со средним размером зерна 110 nm (рис. 2, a). О наличии разориентации соседних зерен свидетельствуют данные PCA, согласно которым полуширина линий твердого раствора  $\alpha$ (Ti,Zr) больше полуширины линий Ti для исследуемой системы в исходном состоянии [6]. Ранее образование подобных наноразмерных структур наблюдали при импульсном электронно-пучковом плавлении углеродистых и легированных сталей, содержащих карбидные частицы, а также многослойных систем пленка–подложка Al/Si/Al/Si/Al/Si/Al и Al/C/Al/C/Al [3,5].

Последующий вакуумный отжиг приводит к уменьшению среднего размера зерна до 90 nm (рис. 2, b). Этот эффект может быть связан с процессами предкристаллизационной полигонизации [9]. Действительно, после окончания кристаллизации приповерхностные слои мишени подвергаются воздействию термоупругих квазистатических напряжений сжатия в плоскости поверхности, вызванных наличием больших температурных градиентов в процессе охлаждения. Вблизи поверхности формируется плоское напряженно-деформированное состояние, характеризующееся повышенной плотностью дислокаций и наличием остаточных напряжений растяжения [3,5,8]. Температура начала рекристаллизации титановых сплавов лежит в интервале 575 ÷ 700 °C. При этом



**Рис. 2.** АСМ-изображения поверхности образцов  $[\text{Zr}(20 \text{ nm})/\text{Ti}(20 \text{ nm})]_{12}/\text{VT6}$ , подвергнутых импульсному плавлению: *a* — без отжига; *b* — с последующим отжигом.



**Рис. 3.** Профили нанотвердости образцов: 1, 2 — подложка (сплав ВТ6) в исходном состоянии и после многократного импульсного плавления соответственно; 3, 4, 5 — система  $[\text{Zr}(20 \text{ nm})/\text{Ti}(20 \text{ nm})]_{12}/\text{ВТ6}$  в исходном состоянии, после облучения, после облучения и последующего отжига соответственно.

примеси кислорода и углерода, присутствующие в приповерхностном слое (см. 1, *b*), должны повышать температуру рекристаллизации [7]. С учетом этих обстоятельств можно предположить, что уменьшение размера зерна в поверхностном сплаве  $\alpha\text{-Ti}_{70}\text{Zr}_{30}$  при отжиге (рис. 2) происходит на начальной стадии первичной рекристаллизации (предкристаллизационная полигонизация). На этой стадии происходит перераспределение дислокаций, приводящее к формированию субграниц, служащих стенками ячеек, и превращению ячеек в субзерна, различно ориентированные друг относительно друга [9]. При этом рост субзерен может тормозиться за счет формирования дисперсных выделений оксидов и карбидов титана при отжиге.

Шероховатость поверхности образцов системы пленка–подложка в исходном состоянии, после импульсного плавления, в том числе с последующим отжигом, составляет  $30 \div 40 \text{ nm}$  (площадь  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ ),

что соответствует шероховатости предварительно облученной подложки.

Результаты наноиндентирования подложки (сплав ВТ6) и системы пленка–подложка в различных состояниях представлены на рис. 3. Видно, что предварительное (перед нанесением Ti/Zr пленки) многократное импульсное плавление подложки не приводит к поверхностному упрочнению сплава ВТ6 (кривые 1 и 2). Осаждение многослойной Ti/Zr пленки и их последующее однократное импульсное плавление, в результате которого сформировался поверхностный сплав  $\alpha$ -Ti<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub>, также не влияет на поведение профилей нанотвердости (кривые 3 и 4). И лишь последующий отжиг приводит к заметному упрочнению поверхностного слоя (кривая 5).

Отсутствие упрочнения как самой подложки, так и легированного поверхностного слоя может быть связано с формированием остаточных растягивающих напряжений в приповерхностных слоях облученного материала [8]. Рост нанотвердости в легированном слое при отжиге (кривая 5) можно объяснить формированием дисперсных частиц оксидов и карбидов, а также уменьшением остаточных растягивающих напряжений.

Таким образом, экспериментально установлено, что импульсное плавление многослойной Zr/Ti пленки совместно с подложкой из сплава ВТ6, осуществляемое с помощью НСЭП микросекундной длительности, позволяет формировать однофазный поверхностный сплав  $\alpha$ -Ti<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub>. Данный сплав свободен от Al и V, а после отжига он имеет нанокристаллическую структуру и повышенную твердость. Такая структура должна обладать повышенной коррозионной стойкостью за счет однородности и более равномерного распределения примесей вдоль границ субзерен. Данный метод поверхностной модификации может быть использован при финишной обработке медицинских имплантантов, изготовленных из сплава Ti–6Al–4V, с целью повышения его коррозионной стойкости и биосовместимости. Увеличение толщины легированного слоя до 5 ÷ 10  $\mu\text{m}$ , приемлемой для многих типов имплантантов, может быть достигнуто путем чередования операций осаждений Zr/Ti нанослоев и импульсного плавления.

Авторы благодарят В.А. Кагадея за напыление многослойной Ti/Zr пленки, К.В. Карлика за облучение образцов и Е.Ф. Дударева за обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 07-08-00709).

## Список литературы

- [1] *Niinomi M.* // Metallurgical and materials transactions A. 2002. V. 33A. P. 447.
- [2] *Steinemann S.G.* // In Evaluation of biomaterials. Eds Winter G.D., Leroy J.L., De Goot K. Wiley. Chichester. 1980. P. 1.
- [3] *Proskutovsky D.I., Royshtein V.P., Ozur G.E., Ivanov Yu.F., Markov A.B.* // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 49.
- [4] *Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B., Proskutovsky D.I., Karlik K.V., Oskomov K.V., Uglov B.V., Kuleshov A.K., Novitskaya M.V., Dub S.N., Pauleau Y., Shulepov I.A.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 6378.
- [5] *Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B.* // In Materials surface processing by directed energy techniques. Ed. Pauleau. Y. Elsevier. Amsterdam, 2006. P. 205.
- [6] *Ротштейн В.П., Марков А.Б., Шевченко Н., Ройтер Х., Шулов В.А.* // Изв. вузов. Физика. № 9. 2007. Приложение. С. 175.
- [7] *Цвиккер У.* // Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979.
- [8] *Ротштейн В.П., Гюнцель Р., Марков А.Б., Проскуровский Д.И., Фам М.Т., Рихтер Э., Шулов В.А.* // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 62.
- [9] *Горелик С.С.* // Рекристаллизация металлов и сплавов. 2-е изд. М.: Металлургия, 1978.