

Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантатов

© Д.В. Штанский, М.И. Петржик, И.А. Башкова,
Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко, Е.А. Левашов

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет),
119049 Москва, Россия

E-mail: shtansky@shs.misis.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 13 октября 2005 г.)

Выполнен сравнительный анализ физических, механических и трибологических характеристик покрытий Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P), включающий определение твердости, модуля упругости, упругого восстановления, адгезионной прочности, коэффициента трения и скорости износа. Описаны особенности деформации и разрушения покрытий, осажденных на различные подложки, при проведении адгезионных испытаний. Показано, что совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе царапания, позволяет различать пороговые значения критической нагрузки, приводящие к различным типам когезионного и адгезионного разрушения покрытий. Обсуждаются фрикционные характеристики покрытий при трибологических испытаниях, проведенных как на воздухе, так и в физиологическом растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-04-08034-офи_а), Американского фонда гражданских исследований (грант RUE1-2653-MO-05), Федерального агентства по образованию (программа „Развитие научного потенциала высшей школы“, проекты № 65 и 15530), Федерального агентства по науке и инновациям (Федеральная целевая научно-техническая программа „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники“ на 2002–2006 г., тема ИН-22.1/001 и Европейская программа научно-технической интеграции „Эврика“, грант E13412-EUROSURF BIOMUCOAT).

PACS: 68.35.Dv, 68.35.Np, 68.35.Gy

Одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка новых биосовместимых покрытий для медицины. Многофункциональные тонкопленочные материалы на поверхности ортопедических и зубных имплантатов, работающих под нагрузкой, должны обладать высокой адгезионной и усталостной прочностью, низким коэффициентом трения, износо- и коррозионной стойкостью. Многокомпонентные наноструктурные покрытия вызывают большой интерес благодаря уникальным свойствам, присущим наномасштабу [1–4]. Перспективными материалами в качестве имплантатов, работающих под нагрузкой, являются многокомпонентные наноструктурные покрытия в системе Ti–(Ca,Zr)–(C,O,N), которые сочетают высокие механические и трибологические свойства с биосовместимостью и отсутствием токсичности [5–9].

Количественное измерение и интерпретация свойств наноструктурных покрытий требуют использования новых сертифицированных методов анализа поверхностных слоев на субмикронном и нанометровом уровне. Изучение деформационных характеристик в процессе непрерывного вдавливания индентора в последние годы получило широкое развитие благодаря методу наноиндентирования (для покрытий стандарт ISO/CD 14577-4 [10]) при малых нагрузках, позволяющему определять твердость, модуль упругости и упругое восстановление покрытий [11,12]. Целью настоящей работы является определение адгезионной прочности,

фрикционных и деформационных характеристик покрытий в системе Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P), осажденных на различные подложки, при проведении стандартных адгезионных (стандарт ISO DIS 20502) и трибологических (стандарт ISO 20808) испытаний [13] как на воздухе, так и в физиологическом растворе (ФР).

Осаждение тонких пленок осуществлялось путем магнетронного распыления композиционных мишеней $\text{TiC}_{0.5} + 10 \text{ wt.}\% \text{ Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{TiC}_{0.5} + 20 \text{ wt.}\% (\text{CaO} + \text{TiO}_2)$ в атмосфере аргона или в газовой смеси аргона с азотом ($\xi = \text{N}_2/(\text{N}_2 + \text{Ar}) = 0.14$) при варьировании напряжения смещения на подложке. В качестве подложек использовались различные материалы медицинского назначения: Al_2O_3 , никелевый сплав Целлит-Н, кобальтовый сплав Целлит-К, а также сплав TiNi (табл. 1). Общее давление в вакуумной камере составляло 0.1–0.2 Па, а температура подложки поддерживалась постоянной в интервале 200–250°C. Параметры процесса магнетронного распыления приведены в табл. 2. Покрытия Ti–Zr–C–O–(N) получались путем магнетронного распыления композиционной мишени $\text{TiC}_{0.5} + 10 \text{ wt.}\% \text{ ZrO}_2$ при одновременной бомбардировке высокоэнергетическими ионами титана. Для осуществления процессов магнетронного распыления и ионной имплантации в одном технологическом цикле в вакуумной камере поддерживалось давление 0.05 Па. Ускоряющее напряжение V и ток I составляли соответственно 30 kV и 10 mA, что обеспечивало среднюю

Таблица 1. Элементный состав и характеристики материалов-подложек

Подложка	Элементный состав, at. %								H, GPa	E, GPa	W _e , %
	Ni	Co	Ti	Cr	Mo	Si	Редкоземельные металлы	MgO			
Al ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	0.6	31	380	59
Целлит-К	–	70	–	23.5	5	1	< 0.5	–	8.2	230	24
Целлит-Н	65	–	–	25	10	–	< 0.5	–	8.0	170	27
TiNi	50	–	50	–	–	–	–	–	4.8	66	41

Таблица 2. Основные параметры осаждения и характеристики покрытий

Номер покрытия	Мишень	Подложка	T, °C	U _{bias} , V	N ₂ /(N ₂ +Ar)	P, Pa	t, min	h, μm	H, GPa	E, GPa	W _e , %	μ	
												на воздухе	в ФР
1	TiC _{0.5} + 10 wt.% Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Целлит-Н	200	0	0	0.2	60	0.8	33 ± 2	300 ± 10	66	0.22	0.24
2		Целлит-Н	250	0	0.14	0.2	60	0.8	28 ± 2	240 ± 10	66	0.21	0.22
3		Целлит-К	240	–250	0	0.1	90	1.2	24 ± 3	250 ± 15	59	0.20	0.20
4		Целлит-К	240	–250	0.14	0.1	90	1.2	22 ± 3	230 ± 25	61	0.24	0.28
5	TiC _{0.5} + 20 wt.% (CaO + TiO ₂)	Целлит-Н	250	0	0	0.2	60	0.8	31 ± 3	300 ± 15	64	0.28	0.40
6		Целлит-Н	250	0	0.14	0.2	60	0.8	23 ± 3	230 ± 20	61	0.20	0.32
7		Целлит-К	240	–250	0.14	0.1	90	1.2	17 ± 2	200 ± 15	60	0.18	0.30
8		Целлит-К	240	–250	0	0.1	90	1.1	27 ± 2	280 ± 20	64	0.18	0.40
9	TiC _{0.5} + 10 wt.% ZrO ₂	TiNi	200	–250	0.14	0.05	90*	–	26 ± 3	190 ± 15	70	0.20	0.34
10		TiNi	200	0	0.14	0.05	90*	–	29 ± 3	210 ± 10	73	0.18	0.25

*Импламентация ионами Ti²⁺ в течение 10 min до и 10 min после начала магнетронного распыления (V = 30 kV, I = 10 mA).

энергию ионов титана Ti²⁺ порядка 60 keV [14]. Ионная имплантация проводилась в течение 10 min до и 10 min после начала магнетронного распыления. Общее время осаждения покрытий составляло 60–90 min. Синтез композиционных мишеней осуществлялся по технологии силового компактирования методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [15].

Твердость H и модуль упругости E определялись с помощью нанотвердомера (Nano Hardness Tester, CSM Instruments, Швейцария) по методу Оливера и Фара [16] с использованием индентора Берковича. Суть метода подробно изложена, например, в работе [12]. Величина упругого восстановления W_e покрытий рассчитывалась по кривым нагружение–разгрузка по формуле $W_e = (h_{max} - h_r)/h_{max}$, где h_{max} — максимальная глубина проникновения индентора, а h_r — остаточная глубина после снятия нагрузки. Коэффициент трения и скорость износа покрытий измерялись с помощью машины трения (Tribometer, CSM Instruments) по схеме „шарик–диск“ при нагрузке 1 N и линейной скорости 10 cm/s. Испытания проводились как на открытом воздухе, так и в ФР (100 ml H₂O + 0.9 g NaCl). В качестве контртела использовался неподвижный шарик из спеченного Al₂O₃ диаметром 3 mm. Адгезионные испытания проводились на скратч-тестере REVETEST фирмы CSM Instruments.

Элементный состав покрытий Ti–Ca–(P)–C–O–(N) по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроско-

пии (РФЭС) приведен в табл. 3. Хотя сигнал от фосфора отсутствовал на спектрах РФЭС, его присутствие в покрытиях было подтверждено методом энергодисперсионной спектроскопии. Как следует из анализа соответствующих рентгенограмм и электронограмм, все покрытия имели кубическую структуру типа NaCl. Покрытия 1 и 5, осажденные в атмосфере Ar без напряжения смещения, обладали слабой текстурой (100) и состояли из крупных кристаллитов размером 40–100 nm. При введении азота в состав рабочего газа (покрытия 2 и 6) текстура менялась на (111), а размер кристаллитов, рассчитанный по темнопольным изображениям структуры, уменьшался до 4–12 nm. Состав и структура покрытий Ti–Zr–C–O–N, полученных путем магнетронного распыления мишени TiC_{0.5} + 10 wt.% ZrO₂, подробно описаны в работах [5,6].

Таблица 3. Элементный состав покрытий

Номер покрытия	Элементный состав покрытий, at. %					
	Ti	Ca	C	O	P	N
1	44.5	1.5	35.5	16.5	< 0.5	1.5
2	42.0	2.0	16.5	12.5	< 0.5	26.5
4	47.0	0.6	22.0	7.0	–	23.4
5	44.5	3.0	30.0	21.0	–	1.5
6	33.5	3.5	23.5	19.0	–	20.5

1. Адгезионная прочность и разрушение покрытий при царапании

Для определения адгезионной прочности покрытия на поверхность алмазным индентором типа Роквелла наносились царапины при непрерывно нарастающей нагрузке (рис. 1). В процессе испытаний осуществлялась регистрация физических параметров при различных приложенной нагрузке и длине царапины. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировался после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению одного из пяти параметров: акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения индентора и остаточной глубины царапины. В результате испытаний определялась минимальная (критическая) нагрузка L_c , которая приводила к разрушению покрытия. Следует отметить, что не все регистрируемые события, связанные с разрушением покрытия, описывают собственно адгезию покрытия к подложке. Так, L_{c1} обозначает момент появления первой трещины, L_{c2} — отслаивание участков покрытия, L_{c3} — пластичное истирание покрытия до подложки. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки.

На рис. 2, *a* показано изменение четырех параметров — акустической эмиссии (АЕ), коэффициента трения μ , глубины проникновения индентора h и остаточной глубины царапины после снятия нагрузки h_r — при царапании с увеличивающейся нормальной нагрузкой P_N для системы покрытие Ti-Zr-C-O-N (9)/подложка TiNi. Видно, что первая трещина длиной $60\ \mu\text{m}$ образуется при нагрузке $L_{c1} = 6.4\ \text{N}$ и глубине проникновения индентора $7\ \mu\text{m}$, что подтверждается соответствующим оптическим изображением области разрушения покрытия (рис. 2, *b*). Появление трещины сопровождается пиком акустической эмиссии. Следует отметить,

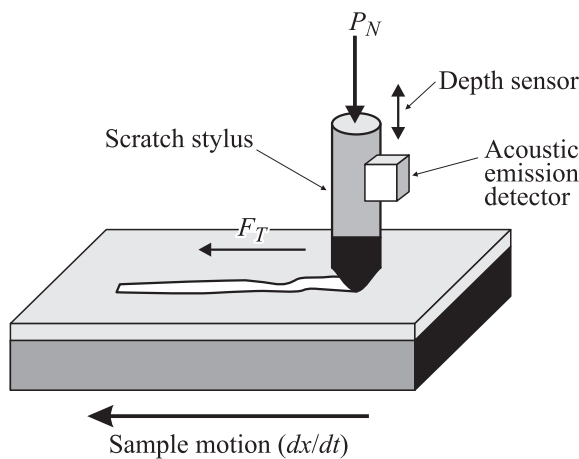


Рис. 1. Схема проведения адгезионных испытаний.

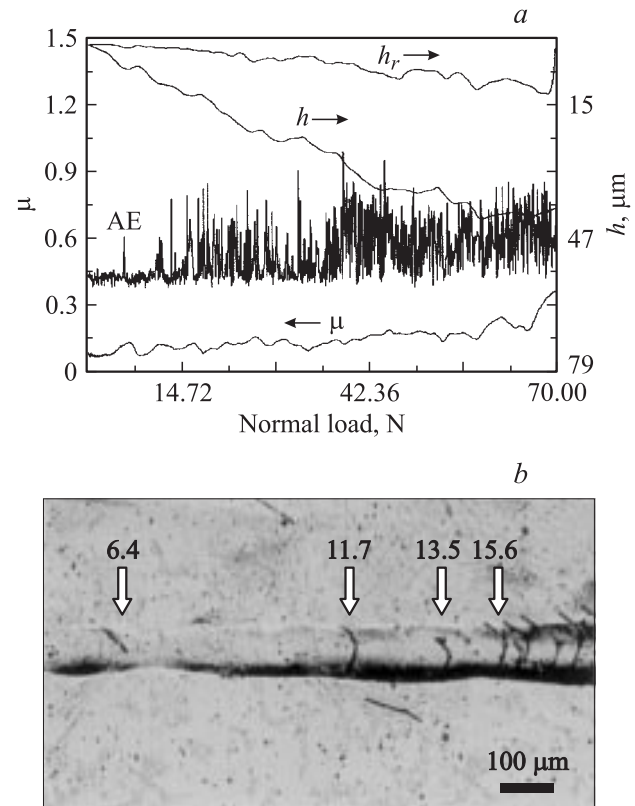


Рис. 2. Результаты адгезионных испытаний системы покрытие Ti-Zr-C-O-N (9)/подложка TiNi. *a* — зависимости АЕ, μ , h и h_r от приложенной нагрузки, *b* — структура покрытия в зоне разрушения в диапазоне нагрузок 5–18 N.

что при увеличении нагрузки кривая, описывающая зависимость коэффициента трения от нагрузки P_N , имеет осциллирующий характер: увеличение коэффициента трения сопровождается резким всплеском акустической эмиссии и замедлением проникновения индентора в глубь материала. Никелид титана TiNi имеет твердость $H = 4.8\ \text{GPa}$ и модуль упругости $E = 66\ \text{GPa}$ (табл. 1). При царапании материала с низким значением E/H естественно ожидать установления упругого контакта в паре трения, тогда как протекание пластической деформации менее вероятно [17]. По мере поступательного движения индентора происходит выдавливание некоторого объема материала перед индентором, на что указывает уменьшение глубины проникновения индентора h (рис. 2, *a*) и уменьшение ширины царапины (рис. 2, *b*). При выдавливании материала наружу нельзя исключить вклад обратной пластической деформации, о чем, в частности, свидетельствует слабый пик на кривой h_r . Преодоление индентором образовавшегося бугорка сопровождается ростом коэффициента трения. Накопление и релаксация энергии упругой деформации приводят к образованию трещины, момент появления которой отмечен пиком акустической эмиссии. В момент времени, соответствующий локальному максимуму на кривой $h(P_N)$, происходит понижение коэффициента

трения до первоначального значения. Далее процесс продолжается с определенной цикличностью. Каждое образование шевронной трещины (рис. 2, *b*) сопровождается соответствующим пиком акустической эмиссии (рис. 2, *a*). Появление материала подложки на дне царапины отмечалось лишь после достижения нагрузки $L_{c3} > 50$ N, что свидетельствует о высокой адгезионной прочности покрытия. Поскольку глубина погружения индентора при нагрузке 50 N составляла $h = 38.8 \mu\text{m}$, а остаточная глубина $h_r = 6.2 \mu\text{m}$, величина упругого восстановления после снятия нагрузки достигала 82.7%.

Аналогичные кривые получены при адгезионном испытании покрытия Ti–Zr–C–O–N (10), осажденного на подложку из TiNi при отсутствии напряжения смещения. Резкое увеличение коэффициента трения после достижения нагрузки $L_{c3} = 46$ N связано с появлением материала подложки на дне царапины, что согласуется с ранее полученными результатами [18].

Для системы покрытие/подложка TiNi следует отметить высокие значения упругого восстановления при царапании, которые коррелируют с высоким упругим восстановлением никелида титана по данным наноиндентирования (табл. 1). Как известно, TiNi проявляет эффект памяти формы (ЭПФ) [19], поэтому причиной высоких значений W_e может быть псевдоупругость материала подложки вследствие искажения кристаллической решетки и протекания обратимого мартенситного превращения, которое может быть вызвано как изменением температуры, так и приложением-снятием внешней нагрузки [19]. Псевдоупругость металлических сплавов, т.е. способность обратимо возвращать при снятии нагрузки несколько процентов накопленной деформации (которая на порядок выше, чем у традиционных сплавов), представляет собой одно из проявлений ЭПФ. Низкое значение $E \approx 66$ GPa у никелида титана (табл. 1) является необычным для конструктивных металлических сплавов и характерно для сплавов с ЭПФ вследствие формирования особого фазово-структурного состояния вблизи температурного интервала мартенситного превращения [20].

Регистрация различных параметров в процессе тестирования, как и ранее, позволяет зафиксировать различные этапы разрушения покрытия Ti–Ca–P–C–O–N (2) на подложке из сплава Целлит-Н (рис. 3, *a*). Появление шевронных трещин наблюдается уже при нагрузке $L_{c1} = 3$ N, которая приводит к проникновению индентора на глубину $2.1 \mu\text{m}$. Поскольку значение модуля упругости сплава Целлит-Н почти в три раза превосходит модуль Юнга сплава TiNi, он обладает более высокой жесткостью, поэтому при адгезионном испытании естественно ожидать минимальную упругую и интенсивную пластическую деформацию. На кривой зависимости глубины проникновения индентора от нагрузки хорошо видны характерные ступени, соответствующие сдвигу или вязкому течению материала [21]. Как следует из результатов, представленных на рис. 3, *a*, величина упругого восстановления после снятия нагрузки

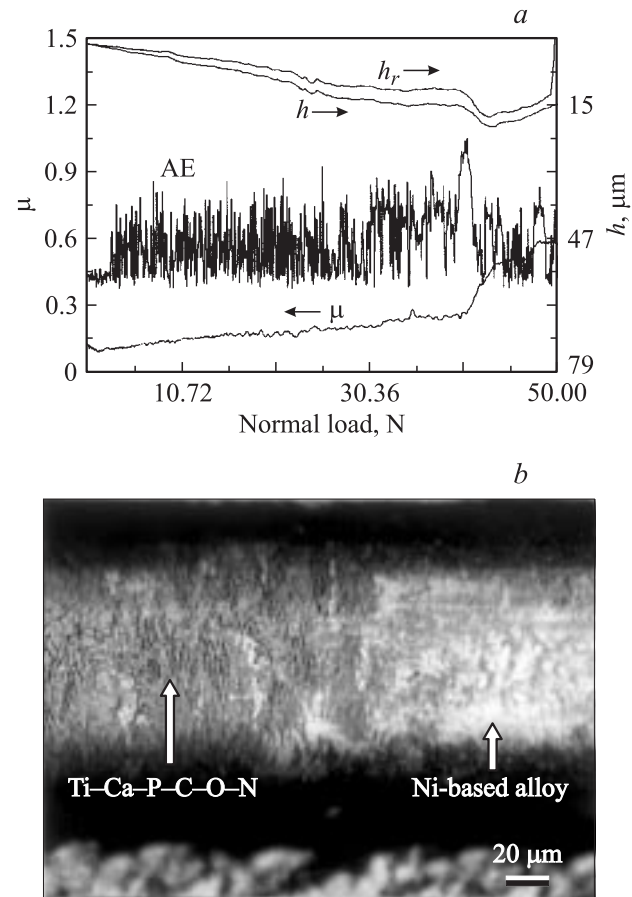


Рис. 3. Результаты адгезионных испытаний системы покрытие Ti–Ca–P–C–O–N (2)/подложка Целлит-Н. *a* — зависимости AE, μ , h и h_r от приложенной нагрузки, *b* — структура покрытия в зоне разрушения при нагрузке 40 N.

составляла 19–27%, что также свидетельствует в пользу предположения о пластическом характере деформации. По мере нарастания нагрузки покрытие вдавливается в материал подложки, что сопровождается интенсивным когезионным разрушением покрытия, проявляющимся в образовании множественных диагональных трещин на дне царапины, однако граничного скалывания или отслаивания покрытия не наблюдается. По мере постепенного вязкого (пластичного) истирания покрытия коэффициент трения плавно возрастает, а при нагрузке $L_{c3} = 40$ N наблюдается его резкий рост, сопровождающийся быстрым погружением индентора в глубь образца с 14.5 до $20 \mu\text{m}$ и пиком акустической эмиссии. Как и ранее, это связано с полным истиранием покрытия и достижением материала подложки (рис. 3, *b*). Такое поведение всех регистрируемых параметров свидетельствует о том, что твердое покрытие ($H = 27$ GPa) толщиной менее $1 \mu\text{m}$ на поверхности более мягкого материала ($H = 8$ GPa) оказывает существенное сопротивление алмазному индентору вплоть до его полного истирания при высоких нагрузках.

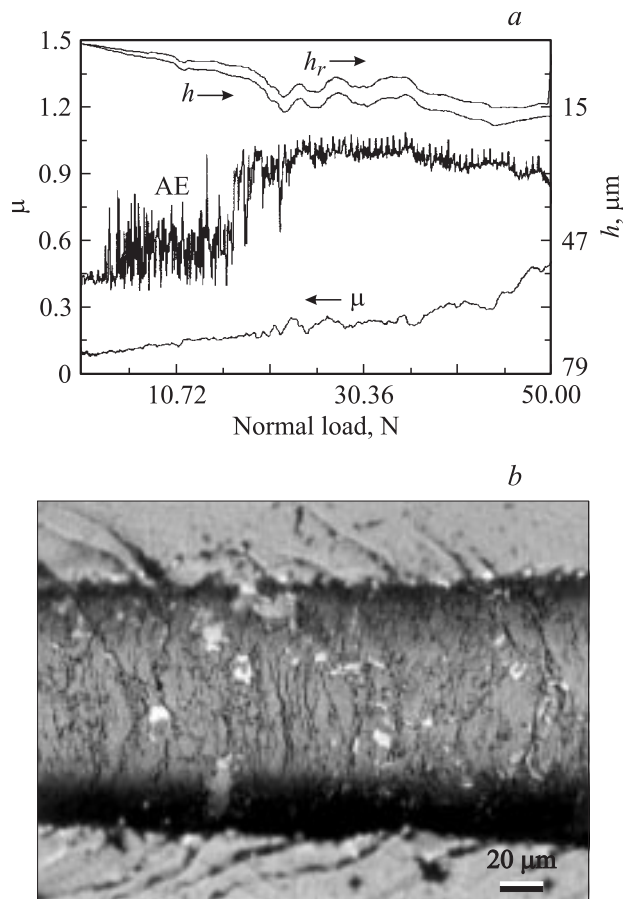


Рис. 4. Результаты адгезионных испытаний системы покрытие Ti–Ca–C–O–N (6)/подложка Целлит-Н. *a* — зависимости AE, μ , h и h_r от приложенной нагрузки, *b* — структура покрытия в зоне разрушения при нагрузке 19 N.

Отличительная особенность поведения системы покрытие Ti–Ca–C–O–N (6)/подложка сплав Целлит-Н — появление осциллирующих функций μ и h после достижения нагрузки $L_{c2} = 19$ N (рис. 4, *a*). Это связано с образованием локальных сколов покрытия и выдавливанием материала подложки (рис. 4, *b*), что приводит к уменьшению глубины проникновения индентора, увеличению коэффициента трения и замедлению процесса дальнейшего истирания покрытия вплоть до полного или частичного удаления материала подложки со дна царапины. Сплав Целлит-К при одинаковой твердости со сплавом Целлит-Н имеет модуль упругости $E = 230$ GPa, поэтому при равных нагрузках глубина царапины меньше, хотя уже при нагрузке 3.5 N величина h сопоставима с толщиной покрытия 0.8 μm .

В системе покрытие Ti–Ca–P–C–O–N (2)/подложка Al_2O_3 образование первых сколов покрытия наблюдалось при $L_{c2} = 24$ N. Появление флуктуаций сигнала акустической эмиссии при малых нагрузках не связано с разрушением покрытия, а, по-видимому, является следствием изменения формы и размера пор в материале подложки. Как следует из поведения кривых h

и h_r , между индентором и системой покрытие/подложка осуществляется полностью упругий контакт вплоть до $P_N = 29$ N; величина упругого восстановления составляет почти 100%, а истирание покрытия полностью отсутствует. Это согласуется с видом кривых нагружение–разгрузка для Al_2O_3 , полученных методом наноиндентирования, которые свидетельствовали о полностью упругой деформации на начальных этапах нагружения [22]. На оптическом изображении структуры покрытия в зоне царапания след от индентора практически не заметен вплоть до $P_N = L_{c2}$. При $P_N > L_{c2}$ после снятия нагрузки сохраняется незначительная остаточная деформация, а кривая h_r повторяет неровности на дне царапины вследствие образования сколов и отслаивания участков покрытия. Интенсивное разрушение покрытия сопровождается ростом коэффициента трения и возрастанием фона акустической эмиссии.

В случае мягких подложек (сплавы Целлит-К, Целлит-Н и TiNi) адгезионные испытания приводят к одновременному истиранию и вдавливанию более твердого покрытия в материал подложки. При тестировании покрытий можно четко выделить различные пороговые значения критической нагрузки, приводящие к различным типам разрушения, причем только L_{c2} и L_{c3} можно связать с адгезионным разрушением покрытий. Сопротивление царапанию системы покрытие/подложка принципиально различается для разных подложек, а различное сочетание их упругих и пластических характеристик приводит к одновременному протеканию нескольких процессов при истирании, поэтому сравнивать абсолютные значения критических нагрузок покрытий на разных подложках представляется не совсем корректным.

2. Физические и механические свойства

Значения твердости, модуля упругости и упругого восстановления покрытий приведены в табл. 2. Большинство покрытий имели твердость 22–23 GPa, модуль упругости 200–300 GPa и величину упругого восстановления 60–73%. Более низкий модуль упругости покрытий по сравнению с компактированными образцами TiC и TiN [23] и покрытиями на основе карбида и нитрида титана [24] предпочтителен как с точки зрения уменьшения напряжений между покрытием и имплантатом (подложкой) вследствие близости их модулей упругости [25], так и с точки зрения уменьшения повреждений между костью ($E = 30$ GPa) и поверхностью имплантата. Для оценки стойкости материалов к упругой деформации разрушения используют величину отношения твердости к модулю упругости H/E , называемую также индексом пластичности материала, а для оценки сопротивления материала пластической деформации — параметр H^3/E^2 [26]. Отсюда следует, что для повышения стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал должен обла-

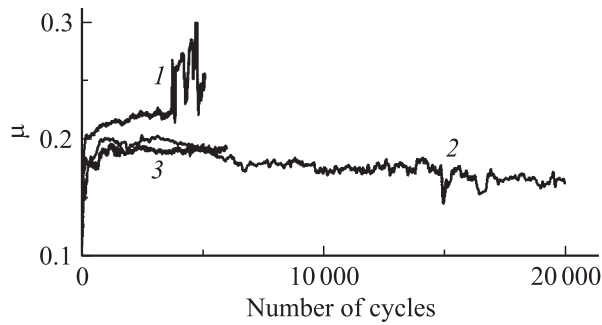


Рис. 5. Зависимости коэффициента трения μ покрытий Ti–Ca–P–C–O–N от количества циклов испытаний. 1 — покрытие 1 на воздухе, 2, 3 — покрытие 3 на воздухе и в ФР соответственно.

дать высокой твердостью при низком модуле упругости. У керамики (TiN, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SiC) значения параметра H^3/E^2 обычно не превышают 0.2 GPa, а у сплавов Целлит-К, Целлит-Н и TiNi они почти на порядок меньше (0.01–0.025 GPa). Полученные нами покрытия Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P) имели значение параметра H^3/E^2 в интервале 0.2–0.55. Для многих материалов высокие значения параметра H/E являются показателем высокой износостойкости, поэтому покрытия, имеющие как вы-

сокое значение параметра H/E , так и модуль упругости, близкий к модулю Юнга материала подложки, обнаруживают высокие эксплуатационные показатели в условиях абразивного, эрозийного и ударного износа [25].

3. Трибологические свойства

Средние значения коэффициентов трения покрытий за время испытаний в различных средах приведены в табл. 2. Покрытия Ti–Ca–P–C–O–N (мишень TiC_{0.5} + 10 wt.% Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), исследованные на воздухе, показали стабильно низкий коэффициент трения в интервале 0.2–0.25 на протяжении всего цикла испытаний (рис. 5). Начальный этап притирки пары трения, во время которого коэффициент трения выходил на насыщение, был достаточно коротким; длина пути, пройденного шариком, не превышала $l = 30–40$ м. После остановки испытаний на дне канавки износа наблюдались характерные микроцарапины, свидетельствующие об абразивном характере износа. Коэффициент трения материала подложки в контакте с шариком Al₂O₃ составлял 0.73.

Долговечность покрытий во многом зависела от подачи на подложку напряжения смещения. Покрытия Ti–Ca–P–C–O–N, осажденные без напряжения

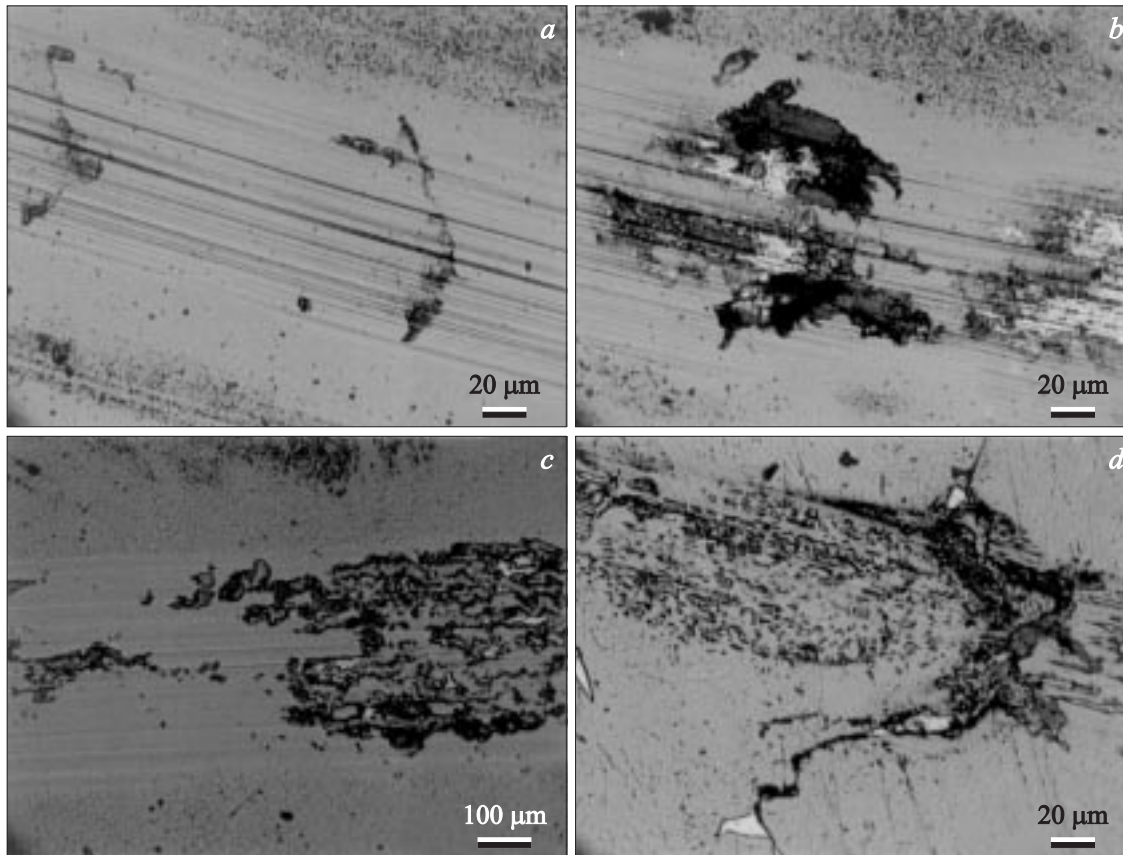


Рис. 6. Фотографии области износа покрытий Ti–Ca–P–C–O–N (3) (a–c) и Ti–Ca–C–O–N (8) (d) после 14 000 циклов испытаний на воздухе (a, b) и 6000 (c) и 15 700 (d) циклов испытаний в ФР.

смещения, полностью истирались на длине $l = 100$ м ($\xi = 0$) и 250 м ($\xi = 0.14$), тогда как покрытия 3 и 4 выдержали более 10^4 циклов ($l = 600-900$ м в зависимости от диаметра канавки износа). Наблюдался равномерный абразивный износ трущейся пары, сопровождающийся выносом продуктов износа из канавки и его накоплением в виде черного порошка по краям канавки. Характерные фотографии областей износа покрытия 3 после $1.4 \cdot 10^4$ циклов испытаний представлены на рис. 6, *a, b*. Хотя абразивный износ вследствие пластической деформации и последующего усталостного разрушения является основным механизмом износа, абразивный износ посредством хрупкого разрушения также имеет место, когда покрытие становится достаточно тонким. Разрушение покрытия начинается с появления отдельных шевронных трещин на дне канавки износа (рис. 6, *a*), что обуславливает увеличение локальных напряжений и силы трения. Это приводит к быстрому последующему истиранию покрытия (рис. 6, *b*).

Для того чтобы смоделировать условия трения во внутренней среде организма, трибологические испытания также были выполнены в ФР. Для всех покрытий Ti-Ca-P-C-O-N коэффициент трения находился в интервале 0.19–0.26, за исключением покрытия 4, у которого величина μ была несколько выше 0.23–0.31. На фотографии области износа покрытия 3, представленной на рис. 6, *c*, видно, что продукты износа размазаны по дну канавки, образуя самосмазывающийся слой. После пробега $l = 500$ м на шарике Al_2O_3 отсутствовали какие-либо признаки износа. Это хорошо согласуется с ранее полученными результатами, свидетельствующими о том, что промежуточный трибослой защищает шарик от износа [27]. Скорость износа покрытий определялась по формуле $V_w = \frac{2\pi r A}{P_N l}$, где r — радиус канавки износа, A — площадь поперечного сечения канавки износа. Покрытия Ti-Ca-P-C-O-N имели довольно низкую скорость износа в диапазоне $(3.3-5.2) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ на воздухе и $(3.7-9.9) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ в ФР, что существенно ниже, чем у сплавов на основе никеля на воздухе $(1.9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ и кобальта как на воздухе $(1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$, так и в ФР $(1.9 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$.

Покрытия Ti-Ca-C-O-N (мишень $TiC_{0.5} + 20 \text{ wt.}\% (\text{CaO} + \text{TiO}_2)$), испытанные на воздухе, показали коэффициент трения в диапазоне 0.12–0.25, причем покрытие 7 выдержало $3.5 \cdot 10^4$ циклов ($l = 1330$ м). Значения скорости износа составляли $(1.4-4.3) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. В ФР долговечность покрытий оказалась невысокой; коэффициент трения быстро возрастал до 0.25–0.4. Разрушение покрытий начиналось от границ зерен сплава TiNi, что может быть связано как с более низкой адгезией покрытия к границам зерен подложки, так и с интенсивной коррозией, которая обычно начинается от границ зерен. Хотя, как и ранее, основным механизмом износа был абразивный из-

нос, наблюдались признаки наличия химической реакции с образованием промежуточного слоя между элементами трущейся пары и коррозионного износа (рис. 6, *d*).

Покрытия Ti-Zr-C-O-N имели стабильно низкий коэффициент трения 0.25–0.17 как на воздухе, так и в ФР, а скорость износа была минимальной по сравнению с другими исследованными покрытиями и составляла $2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ на воздухе и $5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ в ФР. Испытания на воздухе приводили к интенсивному истиранию контртела (скорость износа шарика была максимальной) и образованию на шарике большого количества продуктов износа.

Таким образом, адгезионные и трибологические испытания позволили определить адгезионную прочность, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) на различных подложках. На основе измерения различных физических параметров в процессе адгезионных испытаний описаны процессы упругой и пластической деформации в системе покрытие/подложка, а также определены пороговые значения критической нагрузки, приводящие к различным типам когезионного и адгезионного разрушения покрытий. Покрытия имели высокие твердость, износостойкость и адгезию с подложкой, а также низкие модули упругости и коэффициент трения, что делает их перспективными тонкопленочными материалами для ортопедических и зубных имплантатов, работающих под нагрузкой.

Список литературы

- [1] Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore. ФТТ **45**, 6, 1122 (2003).
- [2] Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский, А.Н. Шевейко, Е.А. Левашов, И.В. Лясоцкий, Н.Б. Дьяконова. ФММ **97**, 3, 96 (2004).
- [3] D.V. Shtansky, S.A. Kulnich, E.A. Levashov, A.N. Sheveiko, F.V. Kiryuhancev, J.J. Moore. Thin Solid Films **C 420-421**, 330 (2002).
- [4] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, Д.В. Штанский. ФТТ **39**, 10, 1859 (1997).
- [5] D.V. Shtansky, N.A. Glushakova, A.N. Sheveiko, M.A. Khari-tonova, T.G. Moizhess, O.V. Malochkin, E.A. Levashov, F. Rossi. Biomaterials **26**, 2909 (2005).
- [6] D.V. Shtansky, E.A. Levashov, N.A. Glushankova, N.B. D'ya-konova, S.A. Kulinich, M.I. Petrzhik, F.V. Kiryukhantsev-Kor-neevev, F. Rossi. Surf. Coat. Technol. **182**, 101 (2004).
- [7] D.V. Shtansky. In: Nanostructured Thin Films and Nanodisper-sion Strengthened Coatings. NATO Ser. / Eds A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, J.J. Moore. Kluwer Acad. Publ. (2004). P. 155.
- [8] Д.В. Штанский, Е.А. Левашов, Н.А. Глушанкова, И.В. Ля-соцкий, F. Rossi. ФММ **97**, 5, 34 (2004).
- [9] Д.В. Штанский, Н.А. Глушанкова, И.А. Башкова, М.А. Ха-ритонова, Т.Г. Мойжесс, А.Н. Шевейко, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, М.И. Петржик, Е.А. Левашов, F. Rossi. Изв. вузов. Цв. металлургия, **6**, 66 (2004).
- [10] <http://www.iso.org>.
- [11] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, N. Hellgren, P. Sand-strom, Д.В. Штанский. ФТТ **42**, 9, 1624 (2000).

- [12] Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Швейко, И.А. Башкова, О.В. Малочкин, Е.А. Левашов, Н.Б. Дьяконова, И.В. Лясоцкий. ФТТ **47**, 2, 242 (2005).
- [13] М.И. Петржик, Д.В. Штанский, Е.А. Левашов. X Междунар. научно-техн. конф. „Высокие технологии в промышленности России“, XVI Междунар. симп. „Тонкие пленки в электронике“. ОАО ЦНИИТИ „ТЕХНОМАШ“, М. (2004). С. 311.
- [14] I.G. Brown. Rev. Sci. Instr. **65**, 3061 (1994).
- [15] Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Бинном, М. (1999). С. 134.
- [16] G.M. Pharr, W.C. Oliver, F.R. Brotzen. J. Mater. Res. **3**, 613 (1992).
- [17] I.M. Hutchings. Tribology: friction and wear of engineering materials. Edward Arnold, London (1992). P. 20.
- [18] J.L. Arias, M.B. Mayor, J. Pou, Y. Leng, B. Leon, M. Perez-Amor. Biomaterials **24**, 3403 (2003).
- [19] Сплавы с эффектом памяти формы / Под ред. Х. Фунакубо. Пер. с яп. Металлургия, М. (1990). 224 с.
- [20] M.I. Petrzhik, S.G. Fedorov. Proc. XVI Conf. on Applied Crystallography. World Sci. Publ. (1995). P. 273.
- [21] M. Pang, D.F. Bahr. J. Mater. Res. **16**, 9, 2634 (2001).
- [22] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
- [23] Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Металлургия, Челябинск (1989). 368 с.
- [24] L. Karlsson, L. Hultman, M.P. Johansson, J.-E. Sundgren, H. Ljungcrantz. Surf. Coat. Technol. **126**, 1 (2000).
- [25] A. Leyland, A. Matthews. Wear **246**, 1 (2000).
- [26] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, W.C. Oliver, C.S. Bhatia, R.L. White, S. Anders, A. Andres, I.G. Brown. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **383**, 447 (1996).
- [27] E. Badisch, G.A. Fontalvo, C. Mitterer. Wear **256**, 95 (2004).