

05

Сверхтвердые оксидные покрытия, получаемые на титане при обработке токами высокой частоты

© А.А. Фомин¹, М.А. Фомина¹, И.В. Родионов¹, В.А. Кошуро¹,
Е.Ю. Пошивалова¹, А.Ю. Щелкунов¹, А.А. Скапцов²,
А.М. Захаревич², В.С. Аткин²

¹ Саратовский государственный технический университет
им. Гагарина Ю.А.

² Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: afominalex@rambler.ru

Поступило в Редакцию 21 апреля 2015 г.

Исследованы твердость и модуль упругости оксидных покрытий рутила TiO_2 , полученных на поверхности технического титана ВТ1-00 при обработке токами высокой частоты (ТВЧ). Выявлен механизм формирования сверхтвердых оксидных покрытий, которые характеризуются толщиной около 2–3 μm , субмикрометровой структурой, имеющей зерна призматической формы размером около 200–400 нм. Установлено, что в высокотемпературной области от 1000 до 1200 °С и при малой продолжительности обработки ТВЧ от 30 до 300 с оксидные покрытия характеризуются твердостью около 61–78 GPa и величиной модуля упругости от 330 до 680 GPa.

Технический титан и его высокопрочные сплавы широко используются для получения металлических конструкций, например, медицинского назначения. Эти материалы используются при изготовлении внутрикостных имплантатов, ортопедических остеофиксаторов и отдельных конструктивных элементов эндопротезов крупных суставов. Особенностью функционирования данных конструкций является опасность возникновения чрезмерных механических напряжений, приводящих к износу, отделению и растрескиванию приповерхностного слоя или биосовместимого покрытия. Эти напряжения могут возникать при установке имплантата с натягом в кость (костное ложе) или в процессе эксплуатации сложнагруженных пар трения („металл–металл“, „керамика–керамика“ и др.) компонентов эндопротезов тазобедренного,

коленного и других суставов [1,2]. Таким образом, физико-механические характеристики поверхности различных имплантационных конструкций, в частности твердость и модуль упругости, должны находиться на высоком уровне, который многократно превышает аналогичные показатели для плотной (кортикальной) костной ткани с наибольшей величиной твердости минеральных включений гидроксиапатита — около 0.6–1.1 GPa [2]; а при трении, возникающем в высоконагруженном контакте сферических и сложнопольных сопрягаемых элементов пары „металл–керамика“ у эндопротезов, твердость мягкого металлического элемента должна приближаться или находиться на уровне более твердой керамики. Для высококачественных эндопротезов крупных суставов, как правило, используется керамика на основе диоксида циркония, твердость которого составляет 12–13 GPa и модуль упругости 200–210 GPa, а в паре трения эндопротеза височно-нижнечелюстного сустава используются высокопрочные сплавы. Их поверхность характеризуется наличием износостойкого металлокерамического слоя с твердостью не менее 10 GPa или сверхтвердой алмазоподобной пленки — от 30 до 100 GPa [3].

Закономерности окисления титана и титановых сплавов подробно рассмотрены в работах Кофстада П., Лайнера Д.И., Войтовича Р.Ф. Более современные исследования, выполненные Солнцевым К.А. и рядом других ученых, касаются изучения процессов структурообразования керамических изделий [4]. В ходе ранее проведенных экспериментов было установлено, что при индукционно-термической обработке можно получить твердые и морфологически гетерогенные оксидные покрытия, которые успешно применяются для повышения функциональных характеристик имплантатов [2,5]. Таким образом, цель данного исследования заключается в определении механизма и условий формирования сверхтвердых оксидных покрытий TiO_2 за счет обработки токами высокой частоты (ТВЧ) технического титана, а также в определении соответствующих температурных и временных значений модифицирующего воздействия.

Экспериментальные образцы представляют собой диски из технического титана ВТ1-00 диаметром 14 mm и толщиной 2.5 mm. Подготовка их поверхности включала в себя механическую обработку с получением шероховатости $R_a = 0.4 \mu m$ и промывку в этиловом спирте. Оксидные покрытия формировали на поверхности титана при обработке ТВЧ в воздушной среде на лабораторной установке индукционного нагрева [6].

При этом определялось влияние основных параметров обработки титановой основы на величину кристаллов и физико-механические характеристики оксидного покрытия. Температура изменялась в диапазоне от 1000 до 1200°С, длительность термообработки от 1 до 300 s.

Исследование морфологии поверхности и структуры покрытий, в том числе величины кристаллов и их формы, выполнено с использованием растровой электронной микроскопии на микроскопе MIRA II LMU. Химический анализ состава оксидных покрытий титановых образцов был произведен методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием детектора INCA PentaFETx3.

Физико-механические характеристики покрытий оценивались методом наноиндентирования при использовании тестера механических свойств NANOVEA Ergonomic Workstation. Основными определяемыми величинами являлись твердость и модуль упругости, которые исследуются при выбранной нагрузке, равной 10, 100 и 200 mN, прикладываемой к индентору Берковича (ГОСТ 8.748-2011, ISO 14577-1:2002).

При высокотемпературной обработке ТВЧ около 1000°С образцов из технического титана и продолжительности от 1 до 300 s на поверхности формируются толстослойные оксидные покрытия — от 1–2 до 30–40 μm. Остаточные напряжения, возникающие при последующем охлаждении образцов с покрытиями, начинают сказываться при обработке длительностью не менее 150–180 s и приводят к самопроизвольному отделению оксидного слоя при незначительных внешних воздействиях. Аналогичный эффект проявляется также при температуре около 1200°С — оксидные покрытия около 8–10 μm уже формируются при выходе на заданную температуру, а при продолжительности нагрева от 30 до 300 s их толщина составляет от 20 до 70 μm соответственно. Данные оксидные покрытия характеризуются умеренной твердостью (4.5–5.1 GPa), невысокой стойкостью к царапанию и по этой причине не могут быть использованы при изготовлении вышеуказанных медицинских изделий [2].

Одновременно с ростом толстого оксидного покрытия при данных параметрах обработки ТВЧ происходит также образование оксидного подслоя, характеризуемого небольшой толщиной до 1.5–4 μm. Оксидный подслей характеризуется высокой морфологической гетерогенностью при температуре обработки от 1000 до 1200°С и продолжительности воздействия от 30 до 90–120 s (рис. 1, *a, b*). Размер кристаллов рутила в среднем составляет 200–400 nm, отмечается также наличие

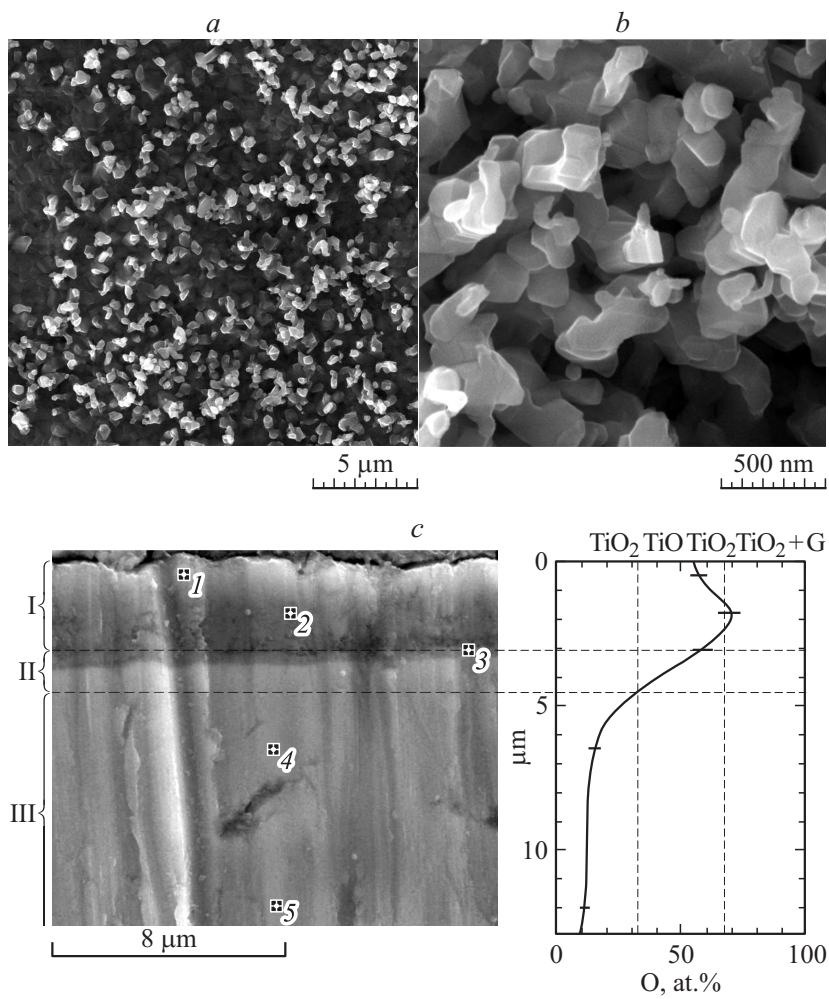


Рис. 1. Морфология микро- (*a*) и субмикрометровой (*b*) структуры поверхности сверхтвердого оксидного покрытия, а также микрошлиф с данными по концентрации кислорода (*c*) в покрытии (I), кислородно-насыщенном (II) и приповерхностном (III) слоях титанового образца, подвергнутого обработке ТВЧ при температуре 1000°C и продолжительности 120 с.

как мелких кристаллов около 130–180 nm, так и более крупных — 500–700 nm. Химический состав покрытий соответствует фазе рутила TiO_2 , что подтверждается данными по содержанию кислорода в области покрытия — около 58–71 at.% (рис. 1, с). Несколько повышенное значение концентрации относительно значения 66.7 at.% соответствует области рутила с растворенным кислородом в твердой фазе. Пониженное количество кислорода связано с уменьшением содержания рутила и возрастанием доли исходной металлической фазы — титана. Прочих оксидных фаз, например TiO , Ti_2O_3 , при обработке ТВЧ титана выявлено не было, что показано в ранее проведенных исследованиях фазового состава [2,6].

Увеличение продолжительности обработки ТВЧ до 180–300 s приводит к сглаживанию морфологии оксидного подслоя, что сопровождается увеличением размера кристаллов рутила до 1–2 μm . В структуре подслоя создаются значительные внутренние напряжения, что приводит к раскалыванию кристаллических зерен и ускоренному росту дефектного непрочного покрытия. Данный слой становится подобным ранее описанному самопроизвольно отделяемому толстому оксидному слою. Таким образом, толщина механически устойчивого оксидного покрытия ограничивается на уровне 2–3 μm .

Формируемый оксидный подслоем имеет значительно более высокие физико-механические характеристики, в частности твердость и модуль упругости, по сравнению с вышележащим оксидным покрытием. При малой нагрузке индентирования, составляющей 10 mN, величина твердости для данных оксидных покрытий достигает 78 ± 28 GPa, а модуля упругости — около 330–670 GPa. При нагрузке 100 и 200 mN, используемой в общепринятом методе измерения микротвердости согласно ГОСТ 9450-76, получены данные по средней величине твердости 61 ± 34 GPa и модуля упругости от 345 до 680 GPa.

Разница в твердости, определенная при различных нагрузках, связана с размерным фактором. Его влияние обусловлено тем, что при нагрузке в 10 mN индентору противостоит единичное субмикрометровое зерно рутила. Зерно оксидного подслоя, полученное в условиях обработки ТВЧ, имеет минимальное число разупрочняющих дефектов. При повышенной нагрузке, равной 100 и 200 mN, проникновение индентора соизмеримо с размером зерна и составляет около 400–500 nm. Наличие дефектов в виде нанометровых пор и межзеренных границ неизбежно сказывается на твердости (рис. 2).

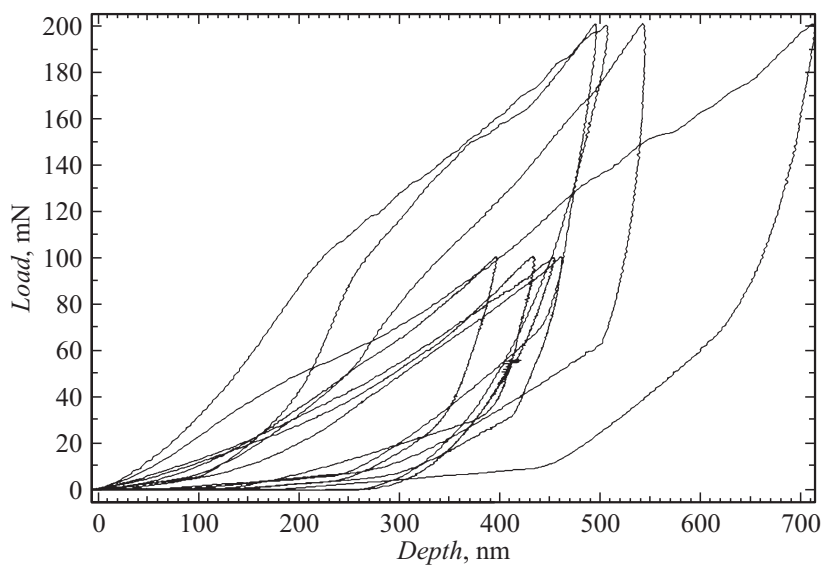


Рис. 2. Характерные графики для определения твердости и модуля упругости сверхтвердых оксидных покрытий, полученных обработкой ТВЧ технического титана при температуре 1200°C и продолжительности 30 s.

Таким образом, полученные числовые значения абсолютной твердости соизмеримы или превышают известные значения для многих твердых и сверхтвердых керамических материалов: карбидов вольфрама, титана, кремния и бора, оксидов циркония и алюминия, а также кубического нитрида бора. Данные материалы используются для придания трущимся поверхностям высокой износостойкости, что нашло применение в высокотехнологичных имплантационных конструкциях. Предлагаемый метод получения сверхтвердых оксидных покрытий рутила существенно упрощает создание различных типов внутрикостных имплантатов и конструктивных элементов пар трения эндопротезов крупных суставов. Перспективной также считается возможность создания медико-технических изделий из технического титана вместо умеренно токсичных хромоникелевых сталей, кобальтохромовых и высоколегированных титановых сплавов. Высококачественное изделие (имплантат) будет представлять собой конструктивную основу из

технического титана с морфологией поверхности, обусловленной его назначением, т. е. функционированием в костной ткани или паре трения различных эндопротезов, и наличием биосовместимого сверхтвердого оксидного покрытия.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00898 „а“, стипендии президента РФ № СП-617.2015.4, гранта президента РФ № МД-3156.2015.8, а также проекта № 1189 в рамках базовой части государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки РФ, в сфере научной деятельности.

Список литературы

- [1] Лапай Л., Маркушевский Я., Рыбак Т., Бритько А.А., Аносов В.С., Веруш-Козловская М. // Трение и износ. 2013. Т. 34. № 1. С. 43.
- [2] Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Родионов И.В., Фомина М.А., Захаревич А.М., Скапцов А.А., Грибов А.Н., Карсакова Я.Д. // Трение и износ. 2014. Т. 35. № 1. С. 43.
- [3] Catledge S.A., Fries M., Vohra Y.K. // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2003. V. 10. P. 1.
- [4] Солнцев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Стецовский А.П. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 8. С. 969.
- [5] Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Родионов И.В., Фомина М.А., Захаревич А.М. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 21. С. 70.
- [6] Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Родионов И.В., Калганова С.Г., Захаревич А.М., Петрова Н.В., Грибов А.Н., Разумов К.А. // Индукционный нагрев. 2013. № 2. С. 44.