

13.1;13.3

Воздействие дуплексной обработки на механические свойства нержавеющей стали марки 316L

© А.С. Гренадёр, А.А. Соловьёв, К.В. Оскомов

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия
E-mail: 1711Sasha@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 июля 2020 г.

В окончательной редакции 3 июля 2020 г.

Принято к публикации 24 июля 2020 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по модифицированию поверхностного слоя стали марки 316L дуплексной обработкой, включающей в себя ионно-плазменную обработку в атмосфере азота с последующим нанесением углеродородных пленок, легированных кремнием и кислородом ($a\text{-C:H:SiO}_x$), методом плазмохимического осаждения. Механические свойства поверхности стали (твердость, модуль упругости, индекс пластичности, сопротивление пластической деформации) определялись методом наноиндентирования, а адгезия пленок оценивалась методом скретч-теста. Установлено, что наибольшее улучшение механических свойств системы пленка–подложка наблюдалось после нанесения пленки $a\text{-C:H:SiO}_x$ на предварительно упрочненную посредством ионно-плазменной обработки в плазме азота поверхность.

Ключевые слова: плазменная обработка, алмазоподобный углерод, пленки $a\text{-C:H:SiO}_x$, твердость, адгезия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50189.18452

Для создания более 60% медицинских имплантатов используются металлические материалы (нержавеющая сталь, сплавы на основе титана и кобальта и т.д.) [1]. Это обусловлено их высокими прочностными характеристиками: предел текучести и предел усталости (по сравнению с керамикой и полимерами). Однако входящие в их состав химические элементы (Al, V, Ni, Co, Cr) вызывают токсические и аллергические реакции организма. Кроме того, низкая износостойкость этих материалов приводит к образованию металлических осколков в местах контакта трущихся деталей искусственного сустава. Для решения этих проблем на поверхность металлического материала наносят биосовместимые и износостойкие покрытия [2]. Для этой цели отлично подходят алмазоподобные углеродные пленки (DLC), обладающие высокой твердостью (до 50–70 GPa) и износостойкостью, а также биосовместимостью [2,3]. Однако недостатком DLC являются высокие внутренние напряжения (до 7 GPa), снижающие адгезию покрытий и срок их эксплуатации [4].

Углеродородные пленки, легированные кремнием и кислородом ($a\text{-C:H:SiO}_x$), являются одной из разновидностей алмазоподобного углерода. Это аморфный материал, состоящий из взаимопроникающих матриц $a\text{-C:H}$ и $a\text{-Si:O}$. Такой материал обладает низкими внутренними напряжениями (≤ 1 GPa), высокой твердостью до 20 GPa [5,6], низкими значениями скорости износа ($\sim 10^{-7}$ mm³/N·m) и коэффициента трения (~ 0.15) [7], а также совместимостью с биологической средой человека [8].

Недостатком твердых и сверхтвердых покрытий, наносимых на относительно „мягкие“ подложки, является их

высокая хрупкость. Она проявляется при существенной деформации основы в ходе эксплуатации. Поэтому для решения данной проблемы используется предварительное упрочнение поверхности за счет ее диффузионного насыщения углеродом или азотом. В работе [9] было показано, что после цементации нержавеющей стали марки AISI 316L твердость ее поверхности увеличилась более чем в 3 раза. Это позволило повысить адгезию наносимой затем пленки $a\text{-C:H}$, в частности увеличить критическую нагрузку при скретч-тесте с 12 до 49 N. В работе [10] твердость поверхности этой же стали перед нанесением DLC-покрытия была увеличена более чем в 2 раза посредством азотирования.

Цель настоящей работы заключается в исследовании изменений механических характеристик поверхности нержавеющей стали марки 316L в результате нанесения пленок $a\text{-C:H:SiO}_x$ и установлении влияния предварительной обработки в плазме азота на свойства данной системы пленка–подложка.

Для обработки образцов использовалась вакуумная установка объемом ~ 0.2 м³, подробно описанная в [11]. Установка оснащена плазмогенератором с накаливаемым катодом, генерирующим объемную плазму, используемую как для предварительной обработки образцов в плазме азота, так и для нанесения пленки $a\text{-C:H:SiO}_x$. В качестве подложек использовались пластины из нержавеющей стали марки 316L (российский аналог — сталь 03X17H14M3) размером $15 \times 15 \times 2$ мм. Поверхность подложек предварительно шлифовалась наждачной бумагой зернистостью P1000 (ISO-6344) и очищалась в ультразвуковой ванне, наполненной изопропиловым спиртом, а затем ацетоном и дистиллированной

Механические характеристики образцов стали марки 316L

Образец	H , GPa	E , GPa	H/E	H^3/E^2 , MPa	W_e , %
Исходный	5.50 ± 0.03	191 ± 5	0.030	4.7	25
После обработки в плазме азота	15.6 ± 0.4	213 ± 6	0.073	84	60
После нанесения пленки $a\text{-C:H:SiO}_x$	15.1 ± 0.3	152 ± 3	0.100	150	82
После дуэлексионной обработки	19.2 ± 0.6	163 ± 9	0.118	266	95

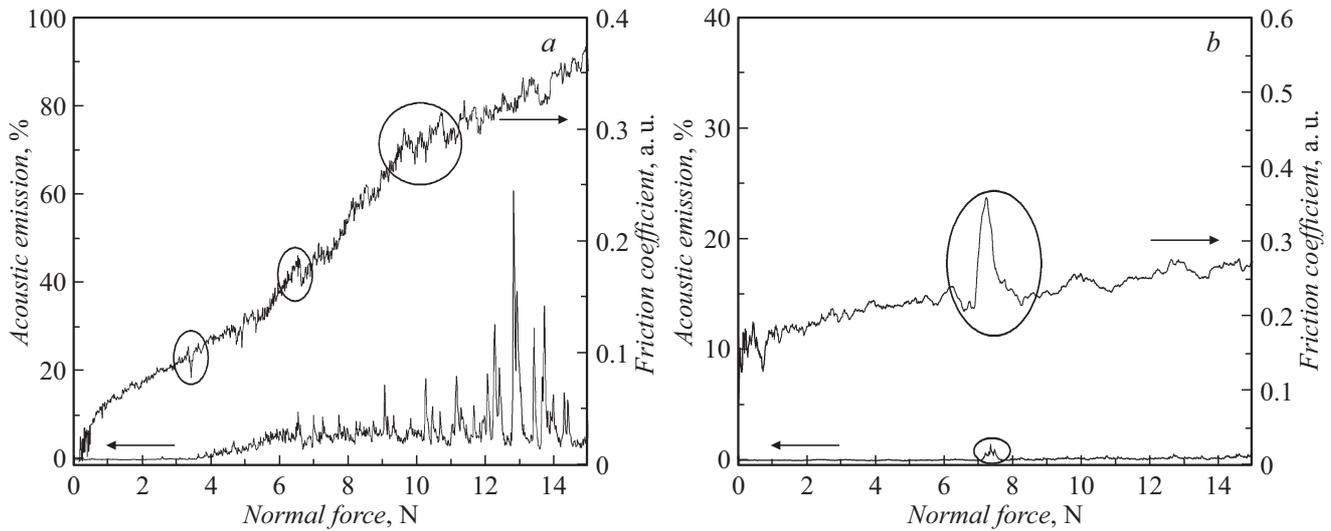


Рис. 1. Зависимости сигнала с датчика акустической эмиссии и коэффициента трения от приложенной нагрузки при скретч-тесте пленок $a\text{-C:H:SiO}_x$, нанесенных на образцы стали 316L. a — без предварительной обработки образцов в плазме азота, b — с предварительной обработкой в плазме азота.

водой. Время обработки в каждой жидкости составляло 10 min. После этого образцы устанавливались в вакуумную камеру, которая откачивалась до остаточного давления 10^{-2} Pa. Нанесение пленки $a\text{-C:H:SiO}_x$ толщиной $2\ \mu\text{m}$ осуществлялось при рабочем давлении 0.1 Pa в смеси аргона и паров полифенилметилсилоксана при температуре подложки не более 200°C . При этом на подложкодержатель подавалось импульсное биполярное напряжение смещения с амплитудой отрицательного импульса 300 V и частотой 100 kHz. Часть образцов перед нанесением покрытия обрабатывалась в плазме азота при давлении 0.3 Pa. В этом случае на подложкодержатель подавалось напряжение смещения с амплитудой отрицательного импульса 1000 V. Температура подложки в процессе ионно-плазменной обработки длительностью 1.5 h составляла $300 \pm 15^\circ\text{C}$.

Твердость H и модуль упругости E образцов определялись по методике Оливера–Фарра с использованием наноиндентора NanoTest 600 (Micro Materials Ltd., GB) при нагрузке на индентор 10 mN. Адгезия пленок $a\text{-C:H:SiO}_x$ измерялась методом скретч-теста на приборе Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000 (CSEM, Швейцария) с алмазным индентором, имеющим радиус острия $100\ \mu\text{m}$. Максимальная нагрузка на индентор составляла 15 N, а длина царапины 7 mm. Скорость нагру-

жения равнялась $3.75\ \text{N/min}$ при скорости перемещения $2.45\ \text{mm/min}$. Для исследования царапины использовался оптический микроскоп Полар 1 (Микромед, Россия). Коэффициент трения при скретч-тесте определялся как отношение тангенциальной компоненты силы трения к нормальной [12].

Эксперименты показали, что исходный образец стали обладает сравнительно небольшой твердостью (5.5 GPa) и низкими значениями индекса пластичности (H/E), сопротивления пластической деформации (H^3/E^2) и упругого восстановления (W_e) (см. таблицу). После обработки в плазме азота твердость поверхности стали увеличивается практически в 3 раза (до 15.6 GPa), что влечет за собой значительное увеличение H/E , H^3/E^2 и W_e (до 0.073, 84 MPa и 60% соответственно). Это связано с образованием на поверхности образца тонких нитридных, оксидных или оксинитридных слоев в результате бомбардировки ионами азота, а также взаимодействия поверхности с кислородом из остаточной атмосферы камеры и паров воды со стенок камеры. Нанесение пленки $a\text{-C:H:SiO}_x$ на необработанный в плазме азота образец приводит практически к такому же увеличению твердости (до 15.1 GPa). Но поскольку это сопровождается снижением модуля упругости поверхности до 152 GPa, то параметры H/E , H^3/E^2 и W_e после

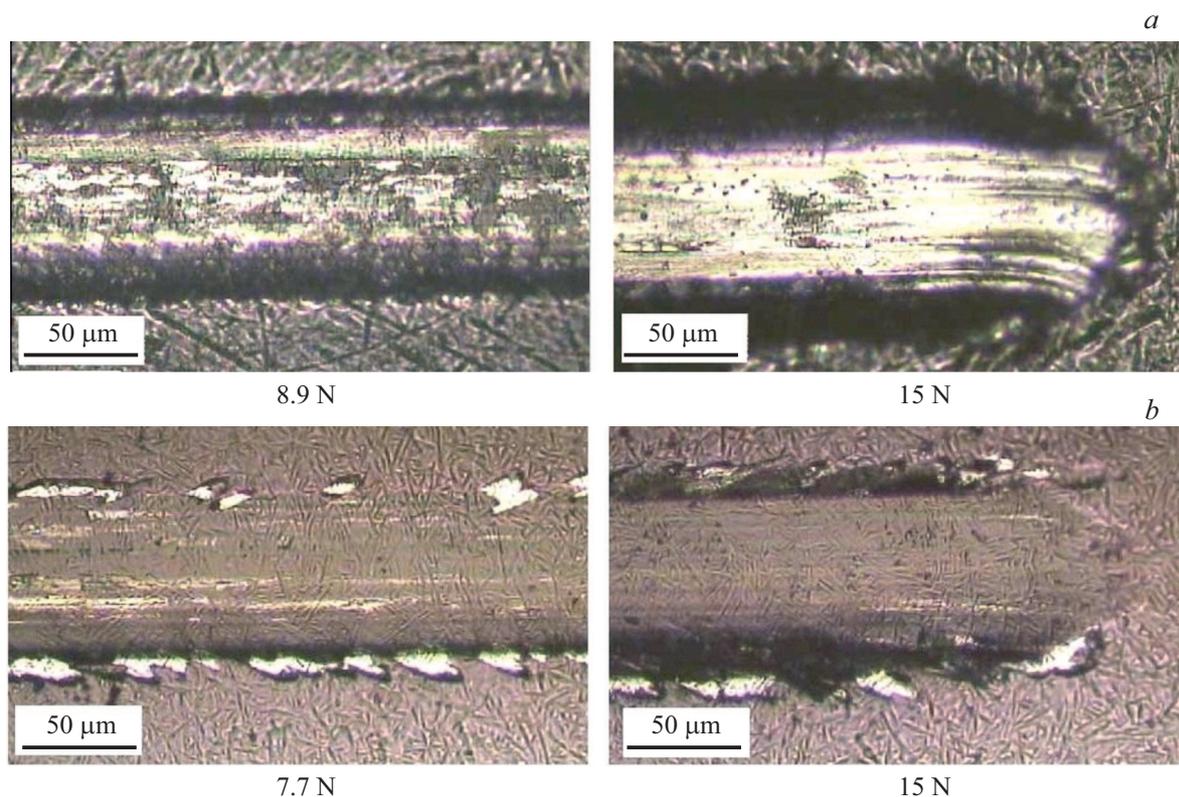


Рис. 2. Оптические изображения царапины после проведения скретч-теста на образцах пленки $a\text{-C}:\text{H}:\text{SiO}_x$, нанесенной на сталь марки 316L. *a* — без предварительной обработки образцов в плазме азота, *b* — с предварительной обработкой в плазме азота.

нанесения пленки увеличиваются в большей степени (до 0.1, 150 МПа и 82% соответственно).

Наибольшее улучшение механических характеристик поверхности стали 316L наблюдалось после дуплексной обработки, включающей в себя обработку плазмой азота и нанесение пленки на основе углерода. Если твердость поверхности в результате такой обработки увеличивается всего до 19 GPa, то параметры H/E , H^3/E^2 и W_e увеличиваются более заметно (до 0.118, 266 МПа и 95% соответственно).

Для тонких пленок и покрытий одним из важнейших параметров является адгезия к подложке. При измерении адгезии методом скретч-теста основное внимание уделяется исследованию царапины и области ее разрушения, а также поведению сигнала акустической эмиссии и коэффициента трения [12]. На рис. 1 и 2 представлены результаты скретч-теста пленки $a\text{-C}:\text{H}:\text{SiO}_x$, нанесенной на исходный образец стали марки 316L и образец, предварительно обработанный в плазме азота. Из рис. 1, *a* видно, что увеличение нагрузки на индентор приводит к непрерывному росту коэффициента трения образца без предварительной обработки плазмой азота (до 0.4 при 15 N). При нагрузке около 10 N покрытие практически полностью стирается с подложки. Из рис. 1, *b* видно, что у образца с дуплексной обработкой поверхности сигнал акустической эмиссии слабо изменяется в исследуемом интервале нагрузок

на индентор. При нагрузке 15 N полного разрушения пленки не происходит, о чем свидетельствуют низкие значения коэффициента трения при этой нагрузке и фотографии царапины (рис. 2). Предварительная обработка поверхности в плазме азота способствует значительному повышению адгезии пленок $a\text{-C}:\text{H}:\text{SiO}_x$. Это обусловлено тем, что твердость поверхности, на которую наносится защитное покрытие, в 3 раза выше и равна твердости пленки.

Таким образом, данные наноиндентирования и скретч-теста однозначно демонстрируют преимущества дуплексной обработки медицинской стали марки 316L с точки зрения улучшения механических свойств поверхности и повышения адгезии защитных пленок $a\text{-C}:\text{H}:\text{SiO}_x$. Данная обработка приводит к повышению твердости поверхности до 19.2 GPa, увеличению индекса пластичности (до 0.118), сопротивления пластической деформации (до 266 МПа) и упругого восстановления (до 95%).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект МК-1234.2020.8).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Golish S.R., Mihalko W.M. // *J. Bone Joint Surg. Am.* 2011. V. 93. P. 207–212.
DOI: 10.2106/00004623-201101190-00013
- [2] Lepicka M., Gradzka-Dahlke M., Pieniak D., Paserbiewicz K., Niewczas A. // *Wear.* 2017. V. 382–383. P. 62–70. DOI: 10.1016/j.wear.2017.04.017
- [3] Chen Y., Nie X., Leyland A., Housden J., Matthew A. // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 237. P. 219–229.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.029
- [4] Constantinou M., Pervolaraki M., Koutsokeras L., Prouskas C., Patsalas P., Kelires P., Giapintzakis J., Constantinides G. // *Surf. Coat. Technol.* 2017. V. 330. P. 185–195. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.048
- [5] Batory D., Jedrzejczak A., Szymanski W., Niedzielski P., Fijalkowski M., Louda P., Kotela I., Hromadka M., Musil J. // *Thin Solid Films.* 2015. V. 590. P. 299–305.
DOI: 10.1016/j.tsf.2015.08.017
- [6] Zavedeev E.V., Zilova O.S., Barinov A.D., Shupegin M.L., Arutyunyan N.R., Jaeggi B., Neuenschwander B., Pimenov S.M. // *Diamond Relat. Mater.* 2017. V. 74. P. 45–52.
DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.003
- [7] Jedrzejczak A., Kolodziejczyk L., Szymanski W., Piwonski I., Cichomski M., Kisieleska A., Dudek M., Batory D. // *Tribol. Int.* 2017. V. 112. P. 155–162.
DOI: 10.1016/j.triboint.2017.03.026
- [8] Dearnaley G., Arps J.H. // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. P. 2518–2524. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.07.077
- [9] Boromei I., Ceschini L., Marconi A., Martini C. // *Wear.* 2013. V. 302. P. 899–908. DOI: 10.1016/j.wear.2013.01.086
- [10] Azzia M., Paquette M., Szpunar J.A., Klemberg-Sapieha J.E., Martinu L. // *Wear.* 2009. V. 267. P. 860–866.
DOI: 10.1016/j.wear.2009.02.006
- [11] Grenadyorov A.S., Solovyev A.A., Oskomov K.V., Oskirko V.O. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2019. V. 37. P. 061512. DOI: 10.1116/1.5118852
- [12] Kataria S., Kumar N., Dash S., Ramaseshan R., Tyagi A.K. // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 205. P. 922–927.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.060