

УДК 669.295:621.785.53

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ИЗДЕЛИЯХ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

STRUCTURAL PECULIARITIES AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF NITRIDE COATINGS ON DETAILS FROM TITANIUM ALLOYS IN MEDICAL PRODUCTS

В.С. СПЕКТОР (*V. Spektor*), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

Е.А. ЛУКИНА (*E. Lukina*), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

С.М. САРЫЧЕВ (*S. Sarychev*), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

Н.Г. МИТРОПОЛЬСКАЯ (*N. Mitropolskaya*), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

А.И. САФАРЯН (*A. Safaryan*), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

The structure of nitride coating on heads of hip joint endoprosthesis from VT6 titanium alloy was studied by means of raster electron microscopy with energy dispersive and wave spectroscopy. It was shown that the coating had grain structure with TiN grain size of about 60 nm, and the thickness of the coating was about 300 nm after application of coating by condensation method during 5 minutes. It was stated that increase of nitriding process period up to 45 minutes led to the growth of nitride coating thickness and allowed to improve wear resistance and corrosion resistance properties of heads.

Ключевые слова: титановый сплав, азотирование, нитрид титана, структура, растровая электронная микроскопия, износостойкость.

Keywords: titanium alloy, nitriding, titanium nitride, structure, raster electron microscopy, wear resistance.

Применение вакуумного ионно-плазменного азотирования (ВИПА) с дополнительным нанесением защитного покрытия из термостабильного нитрида титана TiN является одним из наиболее эффективных технологических способов повышения эксплуатационных характеристик элементов конструкций из титановых сплавов, одновременно подвергающихся воздействию интенсивных фрикционных нагрузок и агрессивных сред. В МАТИ им. К.Э. Циолковского разработана комплексная технология обработки титановых элементов узлов трения, позволяющая формировать в изделиях градиентно-модифицированный азотом

упрочненный поверхностный слой большой глубины с нанометрическим нитридным покрытием высокой твердости [1]. Комплексная технология включает термоводородную обработку (ТВО) для создания субмикроструктурной структуры, обеспечивающей наиболее высокую твердость металла в объеме изделия или в его поверхностном слое толщиной до нескольких миллиметров. Это дает возможность максимально снизить деформации покрытия и модифицированного слоя при высоких контактных давлениях в паре трения и уменьшить тем самым вероятность разрушения упрочненного поверхностного слоя. С другой сто-



Рис. 1 Головка эндопротеза тазобедренного сустава с покрытием TiN. Выделена зона исследования структуры покрытия

роны, измельчение структуры способствует достижению бóльшей глубины диффузии азота при низкотемпературном ($< 600^{\circ}\text{C}$) азотировании [2]. Причем ТВО дает возможность получать мелкодисперсные структуры в заготовках изделий из титановых сплавов разных классов, включая низколегированные β -стабилизаторами и нетермоупрочняемые псевдо- α - и $(\alpha+\beta)$ -сплавы. Формирование субмикроструктурной структуры с размерами α -частиц от 0,1 до 0,5 мкм повышает твердость исходных заготовок деталей из таких сплавов, как ВТ20 или ВТ6 с 28–32 до 38–42 ед. НРС.

Низкотемпературное вакуумное ионно-плазменное азотирование с регламентированными энергетическими и концентрационными параметрами газовой и металлической плазмы формирует диффузионную зону твердых растворов азота в α - и β -фазах, содержащую также нитриды составов от Ti_2N до TiN и обеспечивающую микротвердость поверхности $\text{HV}_{0,05}$ до 4000–5000 МПа в зависимости от состава и структуры сплава. При этом чистота исходной (например, полированной) поверхности не ухудшается [1, 3]. Такая технология обеспечивает кардинальное повышение износостойкости титановых деталей в парах трения с полимерными материалами.

Дополнительное нанесение покрытия из нитрида титана TiN квазиэквивалентного состава конденсационным методом, как было установлено нами ранее [1], приводит как к положительным, так и к отрицательным эффектам. Исследования, проведенные на полированных головках эндопротеза тазобедренного сустава из сплава ВТ6, показали, что формирование на поверхности нанометрического (до 100 нм) слоя TiN в результате сравнительно кратковременного процесса осаждения (3–5 минут) приводит к росту микротвердости до 6500 МПа и кардинальному улучшению стойкости к электрохимической коррозии (повышению стационарного потенциала и снижению плотности тока пассивного состояния) [1]. Увеличение продолжительности процесса нанесения TiN -покрытия до 30–45 минут приводит к увеличению микротвердости до 7000–7300 МПа и дальнейшему росту стационарного потенциала и снижению плотности тока. Однако реализация процесса конденсации покрытия приводит и к образованию дефектов поверхности – капельной фазы и кратеров размерами до 1 мкм, количество и плотность которых также возрастают с увеличением продолжительности процесса [4]. Это приводит к ухудшению триботехнических характеристик головки

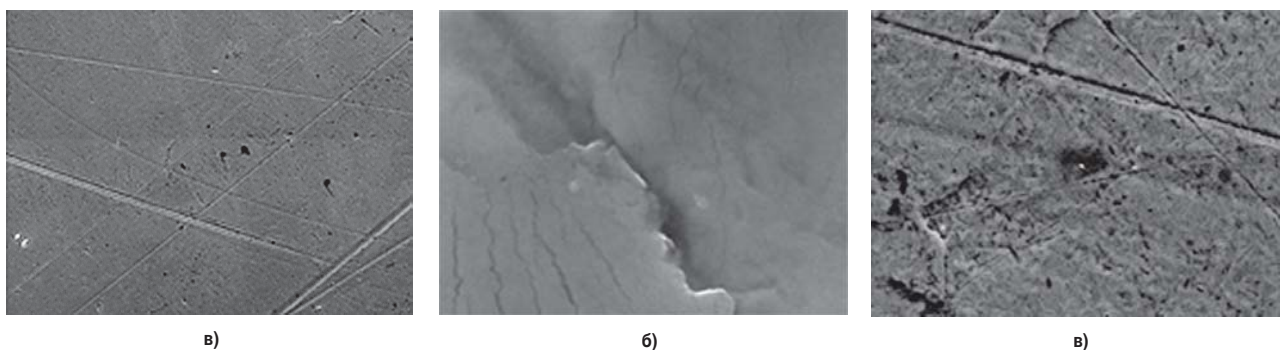


Рис. 2 Поверхность объекта исследования при увеличениях 1000 (а), 6000 (б) и 60000 (в) крат. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

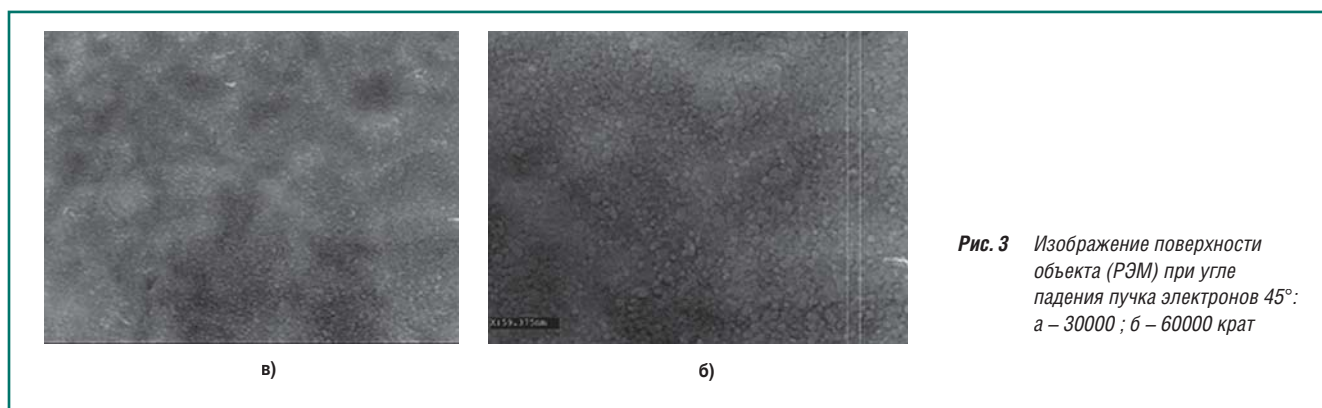


Рис. 3 Изображение поверхности объекта (РЭМ) при угле падения пучка электронов 45° : а – 30000 ; б – 60000 крат

в паре трения с полимерным материалом – увеличению момента трения и повышению износа компонентов. Причем удаление капельной фазы путем механической полировки не дает удовлетворительного решения проблемы, т.к. не устраняет кратеров и приводит к росту параметра шероховатости Ra с 0,03 до 0,05–0,07 мкм.

Выявленные недостатки описанной технологии вызвали необходимость проведения дополнительных исследований структурных особенностей и износостойкости нитридного покрытия на головках эндопротезов из сплава ВТ6. Исследования тонкой структуры поверхностного слоя были проведены на головке диаметром 28 мм (рис. 1), подвергнутой термоводородной обработке, механической полировке до $Ra = 0,02$ мкм, вакуумно-ионно-плазменному азотированию при температуре 550°C в течение 40 минут с постепенным увеличением концентрации азота в реакционной газовой азотно-аргонной плазме с 10 до 20%. Конденсационное осаждение нитрида титана TiN на головке для структурных исследований проводили в течение 5 минут.

Исследования проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-7001F (Jeol), РЭМ Quanta 200 (FEI) с приставками энергодисперсионного спектрометра ECON-6 (EDAX) и волнового спектрометра (EDAX), РЭМ Quanta 200 3D с системой фокусированного ионного пучка Ga⁺ Центра коллективного пользования ЦКП МФТИ.

На рис. 2 приведены изображения поверхности головки при увеличениях от 1000 до 60000 крат. На приведенных снимках на фоне достаточно гладкой поверхности выявляются редкие следы кольцевых бороздок от полировочных материалов, следы кратеров разных размеров, а также нанометрические расслоения и линейные «нано-

трещины» покрытия. Для увеличения разрешающей способности РЭМ были получены изображения поверхности при ее наклоне по отношению к оси электронного пучка на 45° (рис. 3). При этом выявляется зеренная структура нитридного покрытия, причем средняя величина зерна TiN составляет порядка 60 нм.

Для оценки толщины поверхностного слоя с нитридами титана TiN и Ti₂N на участке поверхности головки с помощью сфокусированного ионного пучка Ga⁺ на РЭМ Quanta 200 3D было выполнено отверстие глубиной 10 мкм. Далее в РЭМ JSM-7001F, имеющем лучшую разрешающую способность, были получены изображения структуры покрытия при угле падения электронного пучка к поверхности травления 45° (рис. 4). Снимки показали, что явной структурной границы покрытие-основа нет, однако удастся оценить размеры отдельных зерен покрытия. Пересчет проекции этих зерен (рис. 4б) дает примерную оценку толщины покрытия в 280–300 нм.

Элементный состав покрытия был определен на РЭМ Qanta 200 (FEI) с приставками энергодисперсионного и волнового спектрометров. При ускоряющем напряжении 10 кВ и токе пучка 200 пА с поверхности головки с помощью энергодисперсионного спектрометра был получен рентгеновский спектр (рис. 5). Наличие в спектре кроме характеристических пиков титана и азота линий алюминия и ванадия указывает на то, что ввиду малой толщины покрытия электронный пучок проникает сквозь него и возбуждает атомы металла-основы. Наличие пика углерода связано, по-видимому, с поверхностным загрязнением. На рис. 5а выделена область перекрытия пиков TiL и NKα. Для их разрешения был использован волновой спектрометр EDAX при токе пучка электро-

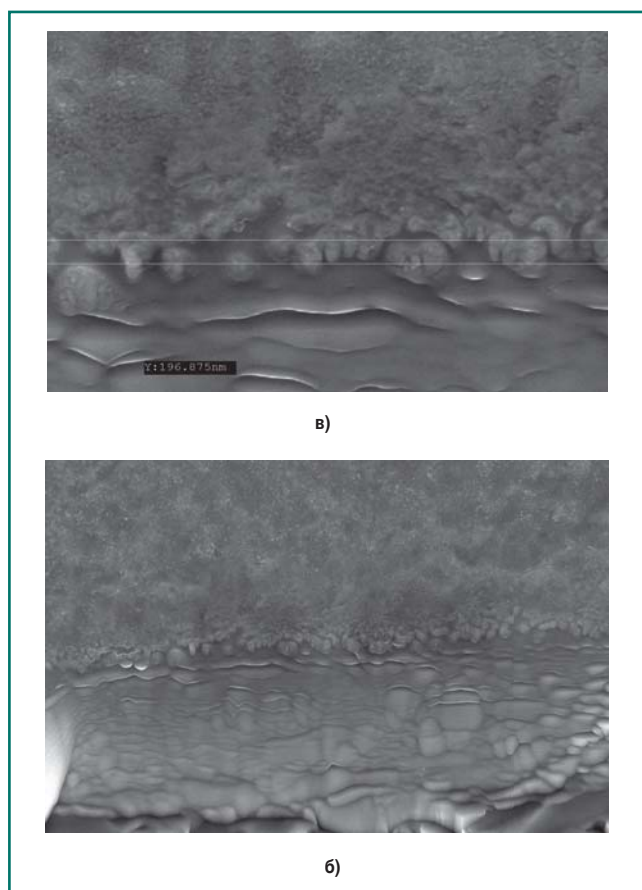


Рис. 4 Участок поверхности объекта, протравленного ионным пучком. Наклон поверхности к направлению электронного пучка при получении изображения – 45°: увеличение – 30000 (а), 60000 (б). Линиями выделена проекция толщины пленки TiN

нов 100 нА. Полученный спектр показан на рис. 5б черным цветом. На нем выявляются пики TiL1 или NKα, TiLα и OKα. Малоинтенсивный пик кислорода может быть связан с наличием оксидной пленки под нитридным покрытием или с частичным замещением азота кислородом в нитридах TiN и Ti2N. Для возможности разделения пиков TiL1 и NKα при тех же параметрах электронного пучка был снят спектр с образца чистого титана (см. рис. 5б, красный спектр). По данным работы [5] полученный на волновом спектрометре пик TiL1 + NKα в нитриде титана интенсивнее пика TiLα, а пик TiLα в чистом титане интенсивнее пика TiL1. Аналогичное соотношение пиков наблюдается и в нашем исследовании. Максимальная интенсивность пика кислорода связана с наличием на поверхности чистого титана оксидной пленки TiO2. Таким образом зеренная структура толщиной 300 нм на поверхности головки представляет собой нитрид титана с размером зерна около 60 нм.

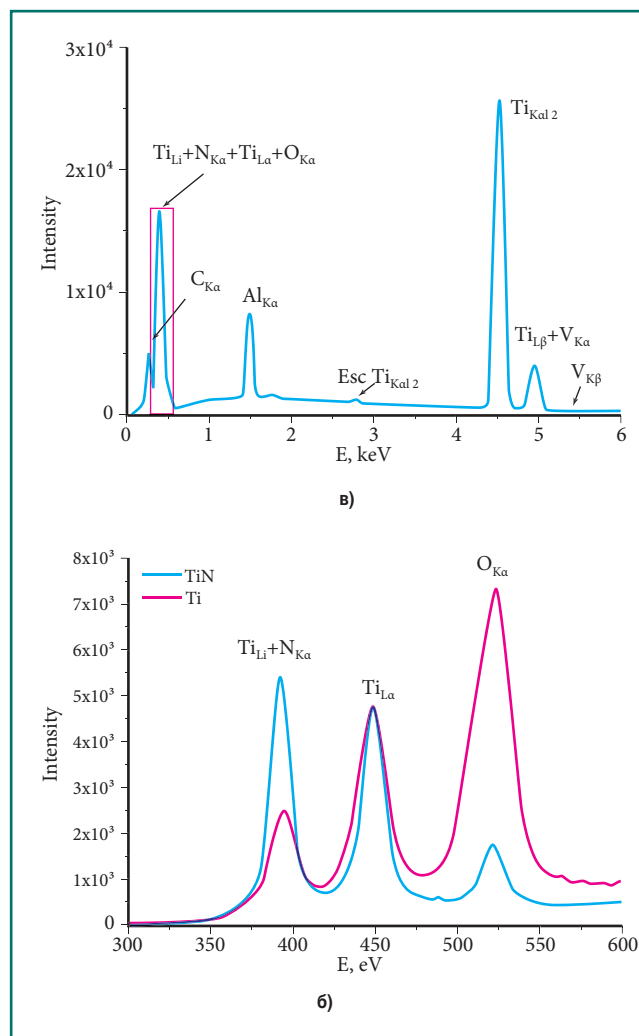


Рис. 5 Рентгеновские спектры поверхности объекта, полученные при ускоряющем напряжении 10 кВ на энергодисперсионном (а) и волновом (б) спектрометрах. На рис. 5б красным показан спектр с чистого титана

Для определения влияния продолжительности осаждения покрытия и, соответственно, толщины нитридного слоя на износостойкость покрытия при трении в паре с полимерным материалом были проведены испытания головок в паре со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом марки «Хирулен» по ГОСТ Р 52640-2006 на стандартной и увеличенной в 10 раз базах испытаний (число оборотов головок в сферической впадине, соответственно 300 и 3000). На рис. 6а, б показан внешний вид поверхности головок, подвергнутых нанесению нитрида в течение 5 (головка 1) и 45 (головка 2) минут, соответственно, и прошедших испытания на базе 300 оборотов. На поверхности первой головки можно отметить меньшую плотность дефектов в виде кратеров. На поверхности второй головки вследствие большего количества кратеров в процессе испытаний образуются кольцевые полосы, представляющие собой

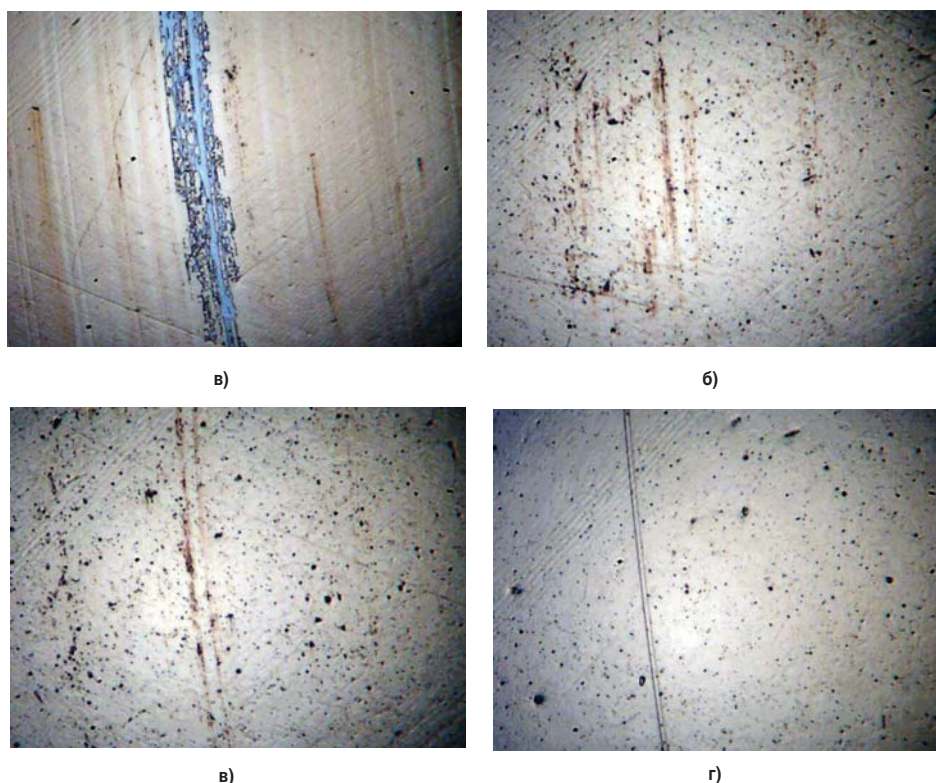


Рис. 6 Внешний вид поверхности головок с нитридным покрытием, нанесенным конденсационным способом в течение 5 мин. (а, в) и 45 мин (б, г), после испытаний на износостойкость на базе 300 (а, б) и 3000 (в, г) оборотов головки в сферической впадине из полимерного материала

следы «наволакивания» полиэтилена, которые легко удаляются протиркой этиловым спиртом. При увеличении базы испытаний до 3000 оборотов более тонкое покрытие головки 1 подвергается частичному разрушению (рис. 6в). Внешний вид второй головки при этом качественно не изменяется, при продолжающемся процессе износа полиэтилена разрушения самого покрытия не наблюдается.

Таким образом, увеличение толщины нитридного покрытия даже при возрастании на нем плотно-

сти точечных дефектов в виде кратеров приводит к росту износостойкости. Возможно, это связано с ростом и глубины диффузионной зоны твердых растворов азота вследствие более продолжительной его диффузии вглубь металла-основы, термодинамическими стимулами которой являются градиент концентрации азота и отклонения состава нитрида титана от стехиометрического соотношения.

Литература

1. Мамонов, А.М. Принципы построения комплексных технологических процессов производства имплантатов из титановых сплавов, включающих вакуумные ионно-плазменные нанотехнологии / А.М. Мамонов, С.В. Скворцова, В.С. Спектор, А.П. Нейман, Е.А. Лукина, Н.Г. Митропольская // Титан. – 2012. – №3(37). – С. 45-50.
2. Ильин, А.А. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов [Текст] / А.А. Ильин, С.Я. Бецоффен, С.В. Скворцова, Л.М. Петров // Металлы. – 2002. – №3. – С. 6-12.
3. Ильин, А.А. Низкотемпературное вакуумное ионно-плазменное азотирование титановых сплавов разных классов / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, В.С. Спектор, Е.А. Лукина, Л.М. Петров // Технология легких сплавов. – 2008. – №3. – С. 103-110.
4. Плихунов, В.В. Структурные особенности титановых покрытий, формируемых в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки / В.В. Плихунов, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук, И.В. Соколов, А.Н. Смирнова // Сборник трудов Международной конференции «Ti-2009 в СНГ» . – 2009. – , с. 336-432.
5. W. Lengauer, J. Bauer, A. Guillou, D. Ansel, J. -P. Bars, M. Bohn, E. Etchessahar, J. Debuigne and P. Ettmaye. WDS-EPMA nitrogen profile determination in TiN/Ti diffusion couples using homotypic standard materials. MICROCHIMICA ACTA, Volume 107, Numbers 3-6, 303-310, DOI: 10.1007/BF01244485.