

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ

Белый А.В.¹⁾, Кукареко В.А.²⁾, Шаркеев Ю.П.³⁾

¹⁾Физико-технический институт НАН Беларуси (г. Минск),

²⁾Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (г. Минск),

³⁾Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

Функциональная надежность изделий, применяющихся в ортопедии и травматологии, в значительной мере зависит от выбора материала для их изготовления. Наряду с механическими свойствами сплавов внимание должно уделяться биологической совместимости (нетоксичность, коррозионная стойкость и др.) материалов с живым организмом, что стимулирует постоянный поиск новых материалов и методов инженерии поверхностей. Формирование высокопрочного состояния обычно требует создания в объеме материала субмикроструктурной или нанокристаллической структуры. Перспективными считаются способы упрочнения объемных заготовок с применением интенсивной пластической деформации в частности, методами равноканального углового прессования и всестороннейковки [1, 2].

Перспективным способом повышения механических свойств поверхности титановых и циркониевых сплавов является формирование субмикроструктурной или нанокристаллической структуры путем ионно-лучевой обработки азотом [3-5].

В качестве материалов для исследования использовались технически чистый титан марки ВТ1-00, йодидный цирконий и сплав Zr-2,5% Nb (Zr-97,40; Nb-2,55; Fe-0,05 масс. %).

Триботехнические испытания проводили на автоматизированном трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения призматического образца. Средняя скорость перемещения образца относительно контртела составляла 0,05-0,07 м/с, а контактное давление – 1 МПа. В качестве модельного материала костной ткани (материал контртела) при испытаниях биокompозита использовалась пористая керамика на основе диоксида циркония. Во всех остальных случаях – закаленная сталь У8. Триботехнические испытания проводили в режиме трения без смазки и в стандартном физиологическом растворе.

Ионно-лучевое азотирование сплавов на основе титана и циркония проводилось на модернизированном вакуумном оборудовании ВУ-1А с использованием ионного источника типа УАС и системы механического сканирования. Температуры обработки составляли 620, 670, 720, 770, 820, 870 и 890 К и контролировались термопарой с погрешностью $\pm 5^\circ$. В указанном температурном диапазоне не происходит существенных изменений структуры обрабатываемых образцов.

В исходном состоянии титан марки ВТ1-00 имеет гексагональную кристаллическую решетку (пространственная группа $P6_3/mmc$) с параметрами $a=0,2951$ нм, $c=0,4689$ нм, $c/a=1,589$. Средний размер зерна составляет 30 мкм. Твердость в исходном состоянии титана ВТ1-00 равняется HV 1600 МПа (микротвердость $H_u=1650$ МПа).

Йодидный цирконий в исходном состоянии имеет твердость HV 720 МПа. Кристаллическая решетка циркония ГПУ (пространственная группа $P6_3/mmc$) с параметрами $a=0,3233$ нм, $c=0,5150$ нм, $c/a=1,594$.

Сплав Zr-2,5%Nb в исходном состоянии поставки имеет двухфазную структуру, включающую в себя α -Zr ($P6_3/mmc$; $a=0,3227$ нм; $c=0,5141$ нм; $c/a=1,593$) и β -Zr ($Im3m$; $a=0,3537$ нм). Пониженные значения параметров кристаллической решетки α - и β -Zr связаны с легированностью этих фаз атомами ниобия, имеющими меньший атомный радиус по сравнению с атомами циркония. деформации твердость сплава увеличивается до HV=2650 МПа.

Микроструктура титана в исходном неимплантированном состоянии приведена на электронно-микроскопической фотографии (рис. 1).

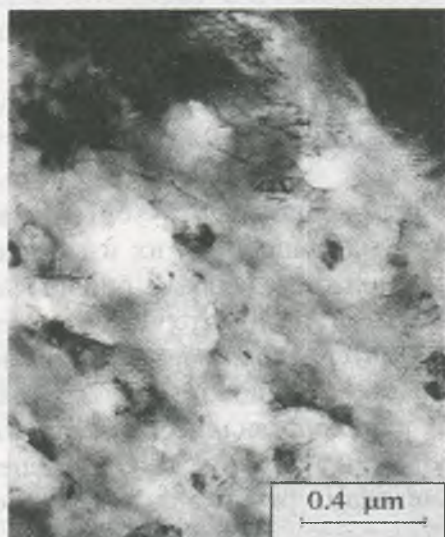


Рисунок 1 – Микроструктура титана VT1-00 в исходном неимплантированном состоянии

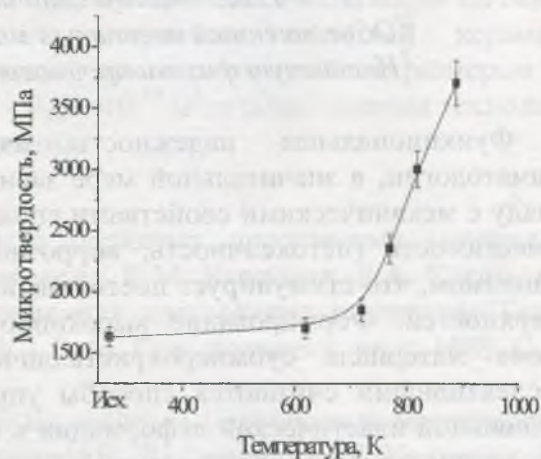


Рисунок 2 – Микротвердость титана VT1-00 в зависимости от температуры ионной имплантации

Видно, что в исходном состоянии титан VT1-00 содержит малое количество линейных дефектов кристаллической решетки. Микротвердость сплава в исходном состоянии составляет 1600 МПа. Ионная имплантация титана VT1-00 азотом при температурах 620 – 720 К приводит к незначительному увеличению микротвердости поверхностного слоя образцов до $H_{\mu}=1700$ и 1850 МПа соответственно (рис. 2). Фазовый состав титана, обработанного ионами азота при 620 – 720 К, практически не изменяется по сравнению с исходным состоянием. На рентгеновских дифрактограммах от поверхностных слоев образцов, обработанных при 620 и 720 К не регистрируется появление линий от новых фаз. В связи с этим можно полагать, что увеличение микротвердости модифицированного при 620 и 720 К титана связано с образованием в тонких поверхностных слоях твердого раствора азота в α -Ti [6]. Вследствие малой толщины легированного слоя, составляющей 1 – 3 мкм, на рентгеновских дифрактограммах практически не регистрируется изменение профиля дифракционных линий.

Увеличение температуры ионно-лучевой обработки титана VT1-00 до 770 и 820 К приводит к возрастанию глубины проникновения ионов азота в поверхностные слои. На дифрактограммах вблизи дифракционных линий матричной α -фазы со стороны малых углов рассеяния регистрируется появление асимметричного диффузного распределения, связанного с образованием более глубоких (8 – 15 мкм) модифицированных азотом слоев, состоящих из твердого раствора азота в ГПУ α -Ti. Микротвердость модифицированного при 770 и 820 К титана возрастает до $H_{\mu}=2350$ и 3000 МПа (рисунок 2). Обработка при 770 и 820 К сопровождается увеличением параметра с решетки [7].

Увеличение температуры обработки до 890 К приводит к существенному изменению фазового состояния модифицированного слоя. На дифрактограмме от имплантированного азотом при 890 К титана регистрируются дифракционные линии от α -Ti и нитридов титана. Микротвердость поверхностного слоя после высокотемпературной ионной обработки возрастает до $H_{\mu}=3600$ – 3700 МПа. Таким образом, высокотемпературная обработка приводит к образованию модифицированного слоя, содержащего различные нитридные фазы и имеющего повышенную твердость.

Ионно-лучевая обработка йодидного циркония при 820 К приводит к образованию модифицированного слоя твердого раствора внедрения азота в ГПУ решетке α -Zr). Толщина модифицированного слоя, согласно проведенным металлографическим исследованиям, составляет приблизительно 10 мкм. Микротвердость насыщенного азотом поверхностного слоя возрастает до 2400 МПа.

Низкотемпературная обработка ионами азота цирконий-ниобиевого сплава при 670 и 770 К приводит к формированию на его поверхности модифицированного слоя, глубина которого, по данным металлографических исследований, составляет 5 – 10 мкм. Микротвердость азотированной поверхности возрастает до 3000 МПа (рисунок 3). Прирост микротвердости поверхности сплава Zr-2,5%Nb связан с образованием твердого раствора внедрения азота в ГПУ α -Zr и выделением дисперсных частиц ниобия в результате распада пересыщенного твердого раствора ниобия в α -Zr [8]. Повышение температуры азотирования до 820 – 870 К приводит к увеличению глубины проникновения азота в поверхностные слои облученного материала. В частности, толщина модифицированного слоя возрастает до 5 – 20 мкм после имплантации при 870 К. В результате увеличения глубины модифицированного азотом слоя его микротвердость возрастает примерно до 500 МПа [9].

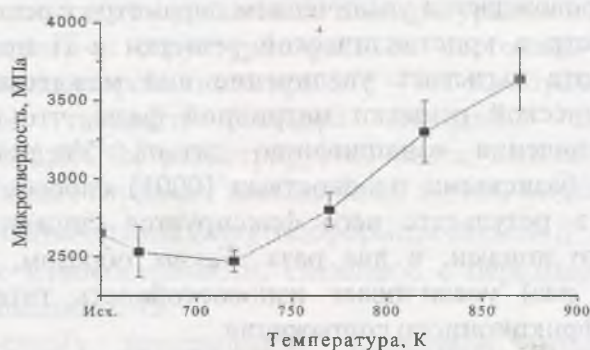


Рисунок 3 – Микротвердость поверхностного слоя сплава Zr-2,5%Nb в зависимости от температуры ионной имплантации азота.

Фазовый состав поверхностного слоя изменяется по сравнению с составом модифицированной поверхности сплава после имплантации азотом при более низких температурах. В частности, параметры кристаллической решетки α -Zr вследствие его легирования азотом возрастают и достигают значений $a=0,3233$ нм и $c=0,5152$ нм. Отношение c/a увеличивается до 1,594. При температуре 820 К в азотированном слое регистрируется переходная метастабильная фаза β' с ОЦК решеткой ($a=0,3517$ нм). С возрастанием температуры ионно-лучевой обработки сплава Zr-2,5%Nb до 870 К метастабильная фаза трансформируется в высокотемпературную модификацию β -Zr с параметром $a=0,3532$ нм. На дифрактограммах от имплантированных образцов не регистрируется частиц ниобия. Факт можно объяснить растворением ниобия в β и β' фазах, в которых Nb имеет неограниченную растворимость. Интересно отметить, что температура фазового α -Zr \rightarrow β -Zr превращения составляет для сплавов системы Zr-2,5%Nb 870 – 880 К. Появление в модифицированном при 820 К слое β' - фазы изоморфной β -Zr свидетельствует о существенном понижении температуры фазового α -Zr \rightarrow β -Zr превращения при облучении сплава Zr-2,5%Nb ионами азота.

Наноструктурный титан в режиме трения без смазки демонстрирует интенсивный износ и высокий коэффициент трения в паре с диоксидом циркония [10, 11]. С увеличением пути трения наблюдался практически линейный износ наноструктурного титана. Поверхность трения при этом имеет бороздчатую структуру, которая образуется в результате пластического оттеснения материала частицами износа.

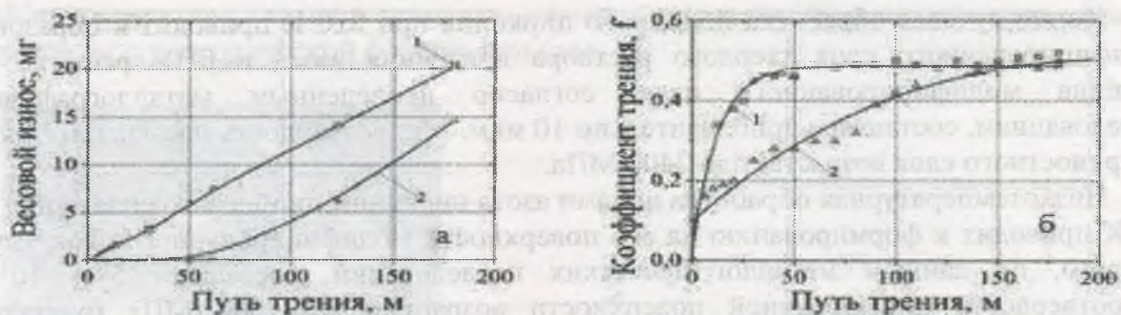


Рисунок 4 – Зависимость весового износа (а) и коэффициента трения (б) от пути трения для титана VT1-00 в исходном состоянии (кривая 1) и после ионной имплантации при $T=820$ К (кривая 2)

Коэффициент трения необработанного ионами азота титана находится на уровне 0,6, что существенно ниже коэффициента трения для металлов с ГЦК кристаллической структурой [8]. Указанный факт объясняется присутствием для кристаллов с ГПУ решеткой облегченным сдвигом в базисных плотноупакованных плоскостях (0001). Ионно-лучевая обработка титана сопровождается увеличением параметра c решетки с 0,4689 нм до 0,4718 нм. При этом параметр a кристаллической решетки α -Ti практически не изменяется. Внедрение ионов азота вызывает увеличение сил межатомных связей и появление искажений кристаллической решетки матричной фазы, что обеспечивает возрастание твердости и сопротивления изнашиванию титана. Увеличение расстояния между плотноупакованными базисными плоскостями (0001) способствует уменьшению в них напряжения сдвига, в результате чего фиксируется снижение коэффициента трения титана, обработанного ионами, в два раза. Таким образом, ионно-лучевая обработка существенно (до 30 раз) увеличивает износостойкость титана и на 40% понижает коэффициент трения фрикционного сопряжения.

На рисунке 5 приведены триботехнические характеристики йодидного циркония.

Имплантация на начальных стадиях испытаний обеспечивает низкую интенсивность изнашивания и пониженный уровень коэффициента трения. При увеличении пути трения интенсивность изнашивания и коэффициент трения возрастают до уровня значений характерных для исходного материала.

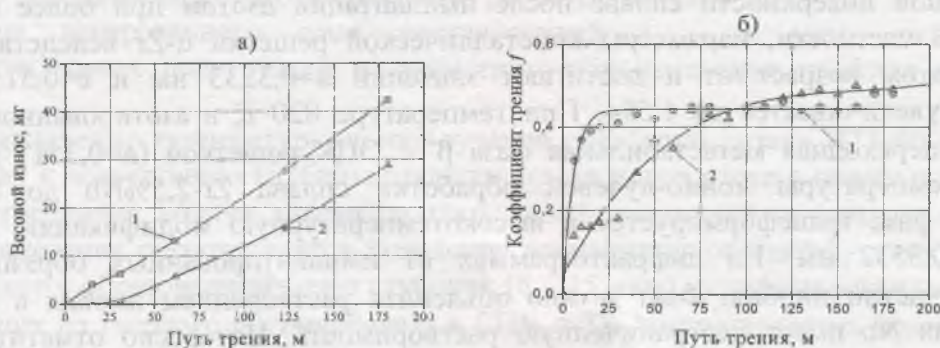


Рисунок 5 – Зависимость весового износа (а) и коэффициента трения (б) от пути трения для йодидного циркония в исходном состоянии (кривая 1) и после ионной имплантации при $T=820$ К (кривая 2).

На рис. 6 представлены зависимости износа и коэффициента трения цирконий-ниобиевого сплава. Модифицированный сплав Zr-2,5%Nb на начальных стадиях испытаний имеет пониженные значения интенсивности изнашивания и коэффициента трения. По мере истирания модифицированного слоя интенсивность изнашивания исследуемого материала увеличивается, а коэффициент трения возрастает до значений, характерных для исходного состояния. С ростом температуры обработки интенсивность

изнашивания уменьшается и достигает минимального значения после азотирования при 820 К. Модифицирование при 870 К приводит к снижению износостойкости.

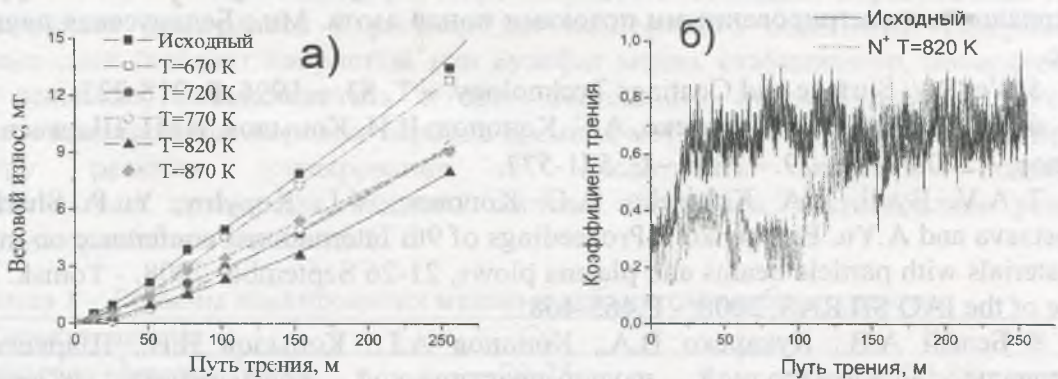


Рисунок 6 – Весовой износ (а) и коэффициент трения (б) сплава Zr-2,5%Nb после различных температур ионной имплантации.

Различие в величине износа при различных температурах ионно-лучевой обработки можно связать с изменениями в структурно-фазовом состоянии материала. Прирост износостойкости сплава, имплантированного при 670 – 770 К, обусловлен образованием в его поверхностных слоях твердого раствора внедрения азота. Максимальная износостойкость сплава Zr-2,5%Nb, регистрируется после имплантации при 820 К, и достигается за счет образования глубоких насыщенных азотом модифицированных слоев, а также формирования метастабильной упругодеформированной β' фазы. Обработка при 870 К вызывает снижение износостойкости, связанное с переходом метастабильной β' фазы в стабильную модификацию β -Zr.

Результаты выполненных исследований позволили предложить следующие рекомендации по инженерии поверхностей элементов медицинских имплантатов на основе титановых и циркониевых сплавов:

1) Оптимальная температура для VT1-00 при ионно-лучевой имплантации азота находится в интервале 820 – 890 К. При данных режимах обработки образуется α -Ti, нитриды титана $TiN_{0,26}$, Ti_2N , Ti_3N_{2-x} и оксинитрид $TiO_{0,34}N_{0,74}$. Формирующиеся нитридные фазы обеспечивают повышение микротвердости в 2 – 2,2 раза, износостойкости в 30 раз при уменьшении коэффициента трения на 40 %.

2) В случае йодидного циркония оптимальным температурным режимом ионно-лучевого азотирования является 820 К, при котором обеспечивается повышение микротвердости поверхностного слоя материала с 700 МПа до 2400 МПа, износостойкости в 25 раз и снижение коэффициента трения на 40 % за счет образования твердого раствора азота в ГПУ α -Zr. Толщина модифицированного слоя, согласно проведенным металлографическим исследованиям, составляет приблизительно 10 мкм.

3) Для сплава Zr-2,5%Nb максимальные значения глубины азотированного слоя (15 – 20 мкм) и его микротвердости (3600 МПа) достигаются в результате ионно-лучевой обработки при 870 К. Оптимальное сочетание триботехнических и прочностных свойств сплава формируются в результате обработки ионами азота при 820 К. Износостойкость сплава возрастает в примерно 3 раза.

Список литературы

1 Сегал В.М., Резников В.М., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Новые технологии, 1994, 232с.

2 В.И. Копылов, В.Н. Чувильдеев. // Наноструктурные материалы: получение и свойства. Минск: НАНБ, 2000, с.13-17.

- 3 Белый А.В., Кукареко В.А., Лободаева О.В. и др. Ионно-лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов. Мн.: ФТИ, 1998. – 220 с.
- 4 Белый А.В., Кукареко В.А., Патеюк А. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота. Мн.: Белорусская наука, 2007. – 244 с.
- 5 Wei R. // Surface and Coatings Technology. – Т. 83. – 1996. P. 218-227.
- 6 А.В. Белый, В.А. Кукареко, А.Г. Кононов, В.И. Копылов, Ю.П. Шаркеев. // Трение и износ. – 2008. – Т. –29. – № 6. –С. 571-577.
- 7 A.V. Byeli, V.A. Kukareko, A.G. Kononov, V.L. Kopylov, Yu.P. Sharkeev, E.V. Legostaeva and A.Yu. Eroshenko // Proceedings of 9th International conference on modification of materials with particle beams and plasma plows, 21-26 September 2008. - Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. - P.465-468.
- 8 Белый А.В., Кукареко В.А., Кононов А.Г., Копылов В.И., Шаркеев Ю.П. // Материалы международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы трансплантологии», 8-10 октября 2008 г. - Минск: Белорусская наука, 2008. - С.142-147.
- 9 Белый А.В., Кукареко В.А., Кононов А.Г. Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Поликомтриб-2009», 22-25 июня 2009 года, г. Гомель, Беларусь. – С.25
- 10 Шаркеев Ю.П., Поленичкин В.К., Кукареко В.А., Легостаева Е.В., Ерошенко А.Ю. Материалы международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы трансплантологии», Минск: Белорусская наука, 2008. - С. 136-141.
- 11 Е.В. Легостаева, Ю.П. Шаркеев, В.А. Кукареко, А.Г. Кононов, Т.В. Толкачева // Материалы первой международной конференции «Наноструктурные материалы-2008», 22-25 апреля 2008г. - Минск: Белорусская наука, 2008. - С.92.

СОПРОТИВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ В СТРУКТУРАХ SiC-Co, SiC-Cu.

Лалетин В.М., Сарасеко М.Н.

ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», Витебск, Беларусь.

E-mail: saraseko@rambler.ru

Введение

Сопротивление порошка зависит от многих факторов. Это – размер частиц, их форма и структура, состояние поверхности, плотность порошка, природа материала [1]. Вследствие этого любые изменения в технологии получения порошка будут влиять на его удельное сопротивление. В настоящее время достаточно много внимания уделено исследованию проводимости металлических порошковых систем [2]. Однако, практически не исследовались порошки структуры диэлектрик-металл. Хотя в настоящее время они применяются в газодинамике для получения проводящих и защитных покрытий. Целью данной работы являлось исследование влияния плотности композиционных порошковых систем SiC-Co и SiC-Cu, полученных при различных технологических режимах, на их удельное сопротивление.

Эксперимент. Композиционные электропроводящие порошки были получены, используя технологию плакирования в растворах, описанных в работе [3]. Продолжительность реакции плакирования составляла для кобальтирования (SiC-Co) 30, 60, 90 и 120 минут, для меднения (SiC-Cu) 20, 40, и 60 минут.

Исходными материалами для формирования композитов являлась карбидная керамика SiC с размерами частиц от 20 до 40 мкм. Поверхность порошков подвергалась