

УДК 625.871:539.612

АДГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ ПОКРИТТІВ TiN, ОСАДЖЕНИХ НА ТИТАН VT1-0 З РІЗНИМ СТАНОМ ПОВЕРХНІ

Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА¹, І. М. ПОГРЕЛЮК¹, Р. В. ПРОСКУРНЯК¹,
О. С. КУПРИН²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"

Досліджено покриття TiN, отримані вакуумно-дуговим напиленням на поверхні технічно чистого титану VT1-0 та термодифузійним насиченням в атмосфері азоту. Покриття оцінювали за товщиною, фазовим складом, шорсткістю поверхні, мікротвердістю та адгезійною міцністю. Випробуваннями на адгезію Роквелла встановлено, що покриття TiN, нанесені як на необроблений, так і на попередньо азотований титан, відповідають рівню адгезії HF2, який прийнятний для комерційного використання на виробах.

Ключові слова: титан VT1-0, вакуумно-дугове напилення, термодифузійне насичення, покриття TiN, адгезійна міцність.

The TiN coating obtained by vacuum-arc spraying on the surface of commercially pure VT1-0 titanium and thermodiffusion saturation in a nitrogen atmosphere was studied. The coating was evaluated by thickness, phase composition, surface roughness, its microhardness and adhesive strength. Rockwell adhesion tests showed that the TiN coatings applied to both untreated and pre-nitrided titanium meet HF2 adhesion level acceptable for commercial use on products.

Keywords: titanium VT1-0, vacuum-arc spraying, thermodiffusion saturation, TiN coating, adhesive strength.

Вступ. На сьогодні широко поширені різні методи нанесення покриттів, а найважливішою їх властивістю для практичного застосування є міцність зчеплення з матрицею – адгезія. Одним із варіантів таких покриттів є нітрид титану (TiN) [1–5], який поліпшує поверхню медичних імплантатів, позитивно впливаючи на їх біосумісність і трибологічні властивості, запобігає корозії та фретингу контактуючих елементів [6, 7] та має хороші властивості стосовно крові з відсотком гемолізу, близьким до нуля [8]. Тому такі покриття використовують у кардіології для шлуночкових допоміжних пристроїв для пацієнтів із серцевою недостатністю і для електродів кардіостимулятора [9].

Покриті TiN електроди досліджують також для можливості їх використання в імплантованих пристроях у неврології, зокрема для лікування, наприклад, травми спинного мозку [10]. Також їх застосовують у стоматології для виготовлення зубних імплантатів через хороші біологічні властивості і естетичний аспект (золотисте забарвлення) [11–13].

Подекуди знос внаслідок розшарування покриття, підвищене зношування поліетилену надвисокої молекулярної маси у медичних трибопарах та когезійне руйнування нітридного покриття пов'язують з формуванням покриттів, оскільки багато їх властивостей значною мірою залежать від складу (співвідношення між вмістом азоту/титану) та структури, на яку впливає спосіб отримання покриття

[14, 15]. Найтипівішим підходом для підвищення адгезії нітридного покриття є осадження пластичного металевого прошарку (зазвичай титану) між покриттям і підкладкою [16].

Мета роботи – встановити вплив стану поверхні титану VT1-0 на адгезійну міцність осаджених покриттів TiN.

Матеріали і методи випробувань. Нітридні покриття на поверхні технічно чистого титану VT1-0 формували вакуумно-дуговим осадженням, термодифузійним насиченням в атмосфері азоту (газове азотування), а також поєднуючи ці два способи.

Газове азотування реалізовували на установці для термічного та хіміко-термічного оброблення в контрольованих газових середовищах за режимом, який дозволив отримати на титані VT1-0 азотований шар з високими трибологічними характеристиками в парі з високомолекулярним поліетиленом (хірулен) у розчині Рінгера [17].

Покриття TiN осаджували вакуумно-дуговим методом на установці Булат-3Т, використовуючи титановий катод (99,9 %) діаметром 64 mm. Підкладки, які розміщували в тримачі на відстані ~ 250 mm від катода, виготовляли з титану VT1-0 та відполірували до шорсткості $R_a = 0,103 \mu\text{m}$ з подальшим їх промиванням і хімічним очищенням в ультразвуковій ванні та просушуванням на теплому повітрі. На першому етапі осадження покриття камеру відкачували до тиску $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Підкладку розпилювали йонами титану за потенціалу зміщення 1100 V впродовж 3 min. Сила струму дуги становила 85 A. На другому етапі, для покращення адгезії покриттів, на підкладку наносили шар чистого титану (завтовшки ~ 0,1 μm) за напруги зміщення 100 V впродовж 1 min. Третій етап – осаджували покриття TiN за тиску азоту 2 Pa та напруги зміщення підкладки 200 V впродовж 30 min.

За комбінованого оброблення зразки спочатку азотували, а далі на азотовану поверхню осаджували вакуумно-дугове нітридне покриття.

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи зразків титану після оброблення здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3.0 у монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням за схемою Бреґга-Брентано. Мікроструктуру досліджували на мікроскопі EPIQUANT, оснащеному цифровою камерою-окуляром eTREK DCM520 зі штатним програмним забезпеченням, та на сканувальному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy.

Мікротвердість поверхні зразків з нітридними шарами оцінювали мікротвердоміром ПМТ-3М з розрахованим навантаженням 0,49 N. Необхідне навантаження на індентор визначали, враховуючи товщину покриття та очікувану мікротвердість TiN, яка знаходиться в межах 18...21 GPa [18], з усередненням значень за шість вимірювань. За такого ж навантаження тестували й азотовану поверхню.

Міцність зчеплення покриття з основним металом (адгезію) оцінювали за методикою Daimler-Benz Rockwell-C, яка базується на сумісній пластичній деформації покриття і підкладки внаслідок втискання індентора (алмазного конуса) твердоміра Роквелла (Rockwell типу C) із прикладеним навантаженням 1500 N і тривалістю витримки 10 s [19–21]. Результати оцінено за допомогою оптичного мікроскопа. Адгезію нітридних покриттів оцінювали за результатами досліджень твердості HRC за Роквеллом на базі стандарту VDI 3198 [21].

Результати та їх обговорення. Газове азотування змінює морфологію поверхні титану VT1-0. На ній спостерігаємо нерівності, які утворюють сітку, яка, можливо, повторює сітку меж зерен матриці азотованого матеріалу. Її формування сприяє активніше нітридоутворення межами зерен (рис. 1а). При цьому середнє арифметичне відхилення профілю поверхні R_a зростає вдвічі (0,207 проти 0,103 μm) (погіршується на квалітет), як і мікротвердість азотованої поверхні (4,1

проти 2 GPa). Азотований шар завтовшки 4,5 μm (рис. 1*b*), відповідно до результатів рентгенівського фазового аналізу, складається зі зони нітридів (TiN , Ti_2N) (рис. 2*a*) та дифузійної зони ($\sim 50 \mu\text{m}$) [17].

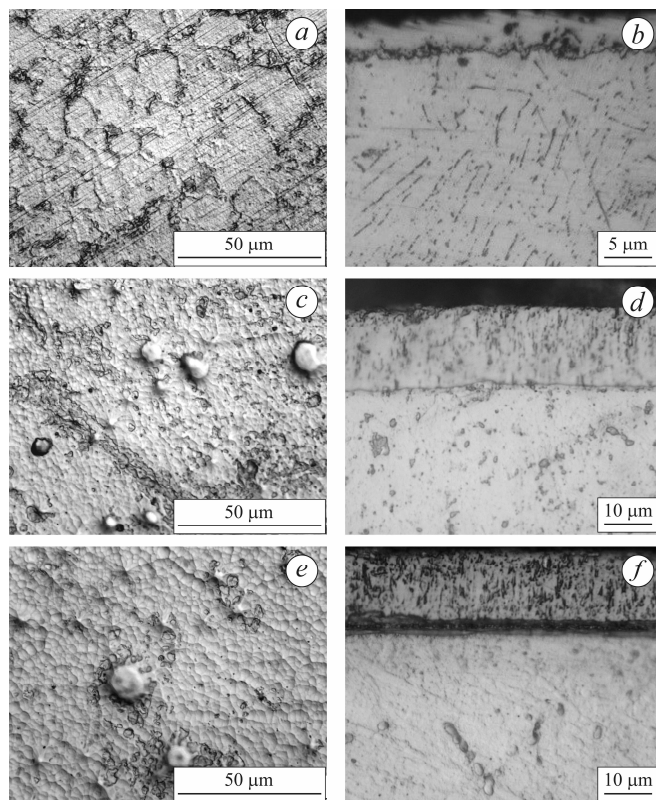


Рис. 1. Топографія поверхні покриття (*a, c, e*) та його мікроструктура в поперечному перерізі (*b, d, f*) після різних обробок титану VT1-0: *a, b* – азотування; *c, d* та *e, f* – вакуумно-дугове осадження покриття TiN на необроблену та попередньо азотовану поверхню, відповідно.

Fig. 1. Topography of the coating surface (*a, c, e*) and its microstructure in the cross-section (*b, d, f*) after various treatments of VT1-0 titanium: *a, b* – nitriding; *c, d* and *e, f* – vacuum-arc deposition of TiN coating on the untreated and a pre-nitrided surface, respectively.

Фазово-структурними дослідженнями встановлено, що після вакуумно-дугового осадження TiN як на вихідну, так і попередньо азотовану поверхню титану VT1-0 утворюється шар нітриду з переважною аксіальною орієнтацією вздовж напрямку (111) (рис. 2*b*). Появу такої структури в покритті пояснюємо ростом кристалів, де площини упаковки атомів орієнтовані паралельно напрямку тепловідведення. Така текстура формується, очевидно, на початкових етапах росту конденсату. За об'єднання зародків і формування суцільного шару конденсату відбувається найоптимальніше взаємне розташування внаслідок коалесценції частинок, за якої спостерігаємо найвигідніше орієнтування. Тому вісь текстури є перпендикулярною до поверхні (рис. 1*d, f*), оскільки коалесценція частинок не залежить від напрямку падіння плазмового пучка, а її визначає переміщення частинок паралельно до підкладки. Такий процес може відбуватися за низьких температур підкладки, оскільки конденсація здійснюється в умовах йонного бомбар-

дування, за якого локально розігрівається мікрооб'єм конденсату, що забезпечує високу швидкість міграції частинок паралельно до поверхні [22, 23].

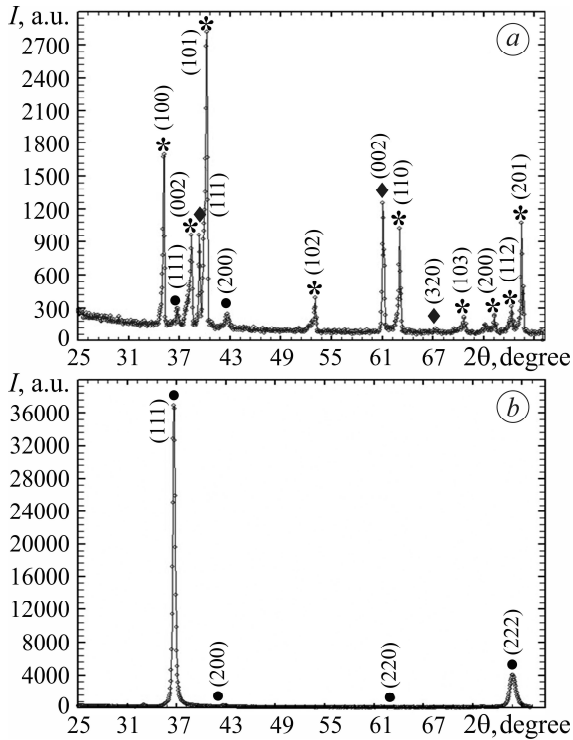


Рис. 2. Дифрактограми, зняті з поверхні титану VT1-0 після різних оброблень: *a* – азотування; *b* – вакуумно-дугове осадження покриття TiN на вихідну та азотовану поверхні: * – α -Ti; ◆ – Ti_2N ; ● – TiN.

Fig. 2. Diffraction patterns plotted from the surface of VT1-0 titanium after various treatments: *a* – nitriding; *b* – vacuum-arc deposition of TiN coating on the original and nitrided surfaces: * – α -Ti; ◆ – Ti_2N ; ● – TiN.

Покриття TiN як на необробленому титані, так і на попередньо азотованому, завтовшки $\sim 17 \mu m$, добре зчеплені з матрицею, золотистого забарвлення. На поверхні покриттів спостерігаємо дефекти у вигляді краплинної фази, що є особливістю вакуумно-дугового методу нанесення покриттів, а також окремі пори та округлі заглиблення – сліди, які залишилися на поверхні від відокремлення окремих елементів краплинної фази під час формування (рис. 1c, e) [24, 25]. При цьому шорсткість вихідної поверхні погіршується на два квалітети (R_a збільшується з 0,103 до 0,427...0,492 μm). Попереднє азотування перед осадженням вакуумно-дугового покриття суттєво не впливає на його структуру (рис. 1f).

Мікротвердість покриттів TiN, осаджених на необроблений та азотований титан, знаходиться на рівні 27,8...28,9 GPa.

Внаслідок втискання індентора під час визначення адгезійної міцності покриття TiN, осадженого на вихідну поверхню титану, виникають тонші радіальні тріщини, проте щільніше розташовані навколо відбитка (рис. 3a), ніж на осадженому на попередньо азотовану поверхню (рис. 3b). У зоні відбитка на межі “покриття TiN на азотованій поверхні–заглиблення” спостерігаємо утворення периферійних криволінійних тріщин та сколів покриття, що свідчить про дещо нижчу його адгезійну міцність.

Відбитки на покриттях TiN як на необробленому титані, так і на попередньо азотованому відповідають рівню адгезії HF2, який є допустимим для комерційного використання покриттів на виробках. При цьому не спостерігаємо ділянок відшарування по периметру кратерів втискань, що вказує на прийнятні схеми руйнування, відповідно до стандарту VDI 3198 [20].

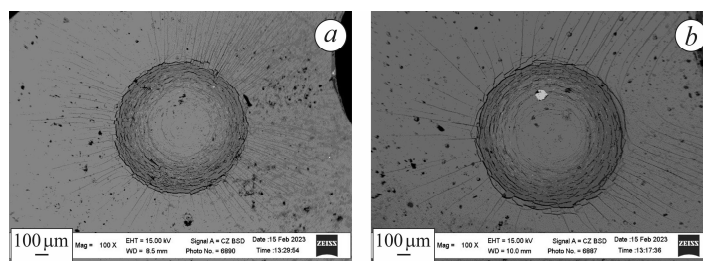


Рис. 3. Зображення відбитків твердоміра Роквелла на покриттях TiN, осаджених на вихідній (а) та попередньо азотованій поверхнях (б) титану VT1-0.

Fig. 3. Images of Rockwell hardness tester impressions on TiN coatings deposited on the original (a) and nitrided surfaces (b) of VT1-0 titanium.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що внаслідок термодифузійного насичення азотом поверхні титану VT1-0 її шорсткість R_a зростає вдвічі (0,207 проти 0,103 μm) (погіршується на квалітет), а після осадження покриття TiN – у 4 рази (0,103 проти 0,427... 0,492 μm) (на два квалітети). Попереднє азотування перед осадженням вакуумно-дугового покриття суттєво не впливає на його структуру та шорсткість поверхні. За випробувань на адгезійну міцність за методом Роквелла покриття TiN, осаджені як на необроблений титан, так і на попередньо азотований, відповідають рівню адгезії HF2.

1. Kamachimudali U., Sridhar T. M., and Raj B. Corrosion of bio implants. P. 3 & 4 // Sadhan. – 2003. – **28**. – P. 601–637. DOI: 10.1007/bf02706450
2. Pohrelyuk I. M., Tkachuk O. V., and Proskurnyak R. V. Corrosion resistance of the Ti–6Al–4V titanium alloy with nitride coatings in 0.9% NaCl // JOM. – 2011. – **63**. – P. 35–40.
3. Topography, hardness, elastic modulus and wear resistance of nitride coatings on titanium / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, S. M. Lavrys, A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and R. Kreivaitis // Proc. of 9th Int. Sci. Conf. BALTRIB'2017 (Kaunas, 16–17 November 2017). – P. 41–46.
4. Corrosion properties of titanium obtained by the method of powder metallurgy / I. M. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. S. Skrebtsov, Kh. S. Shvachko, R. V. Proskurnyak, and S. M. Lavrys // Materials Science. – 2017. – **52**, № 5. – P. 700–705.
5. Seahjani F. and Cimenoglu H. Nitriding of Cp titanium // Defect and Diffusion Forum. – 2011. – **312–315**. – P. 1010–1014.
6. Simultaneously improving surface mechanical properties and in vitro biocompatibility of pure titanium via surface mechanical attrition treatment combined with low-temperature plasma nitriding / J. Sun, Q. T. Yao, Y. H. Zhang, X. D. Du, Y. C. Wu, and W. P. Tong // Surf. Coating. Technol. – 2017. – **309**. – P. 382–389.
7. Sin D.-C., Kei H.-L., and Miao X. Surface coatings for ventricular assist devices // Expert Review of Medical Devices. – 2009. – **6**, № 1. – P. 51–60.
8. Hemocompatibility of titanium nitride / I. Dion, C. Baquey, B. Candelon, and J. R. Monties // Int. J. of Artificial Organs. – 1992. – **15**, № 10. – P. 617–621.
9. Titanium nitride cardiac pacemaker electrodes / M. Schaldach, M. Hubmann, R. Hardt, and A. Weigl // Biomedizinische Technik. – 1989. – **34**. – P. 185–190.
10. Cogan S. F. Neural stimulation and recording electrodes // Annual Review of Biomedical Eng. – 2008. – **10**. – P. 275–309.
11. Mezger P. R. and Creugers N. H. J. Titanium nitride coatings in clinical dentistry // J. of Dentistry. – 1992. – **20**, № 6. – P. 342–344.
12. Ko Y. M. and Choe H. C. Effects of TiN film coating on the electrochemical behaviors of dental implant screw surface // Materials Science Forum. – 2007. – **539–543**. – P. 726–730.
13. Electrochemical behavior of Ti–6Al–4V alloy in Ringer's solution after oxynitriding / O. V. Tkachuk, I. M. Pohrelyuk, R. V. Proskurnyak, J. Guspiel, E. Beltowska-Lehman, and J. Morgiel // Materials Science. – 2019. – **54**, № 4. – P. 542–546.

14. *Improved tribological properties, electrochemical resistance and biocompatibility of AISI 316L stainless steel through duplex plasma nitriding and TiN coating treatment* / W.-H. Kao, Y.-L. Su, J.-H. Horng, and Y.-T. Hsieh // *J. of Biomater. Appl.* – 2017. – **32**, № 1. – P. 12–27.
15. *Ali R., Sebastiani M., and Bemporad E.* Influence of Ti–TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion // *Materials and Design.* – 2015. – **75**. – P. 47–56.
16. *Effects of the thickness of Ti buffer layer on the mechanical properties of TiN coatings* / G. S. Kim, S. Y. Lee, J. H. Hahn, B. Y. Lee, J. G. Han, J. H. Lee, and S. Y. Lee // *Surf. and Coat. Technol.* – 2003. – **171**, № 1–3. – P. 83–90.
17. *Increasing of functionality of c.p. titanium/UHMWPE tribo-pairs by thermodiffusion nitriding of titanium component* / I. M. Pohrelyuk, S. E. Sheykin, S. M. Dub, A. G. Mamalis, I. Y. Rostotskii, O. V. Tkachuk, and S. M. Lavrys // *Biotribology.* – 2016. – **7**. – P. 38–45.
18. *Pierson H. O.* Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. – Westwood NJ: Elsevier Science, 1996. – 362 p.
19. *ISO 2819:2017.* Metallic coatings on metallic substrates – Electrodeposited and chemically deposited coatings – Review of methods available for testing adhesion. – 2017. – 11 p.
20. *Daimler Benz Adhesion Test VDI 3198.* – Dusseldorf: VDI Verlag, 1992. – 7 p.
21. *Vidakis N., Antoniadis A., and Bilalis N.* The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds // *J. of Mater. Proces. Technol.* – 2003. – **143–144**, № 1. – P. 481–485.
22. *Structure and hardness of Ti–N and Ti–Si–N coatings deposited from the filtered vacuum-arc plasma* / V. V. Vasil'ev, A. A. Luchaninov, E. N. Reshetnyak, V. E. Strel'nitskij, G. N. Tolmatcheva, and M. V. Reshetnyak // *Problems of Atomic Sci. and Technol.* – 2009. – **2(60)**. – P. 173–180.
23. *Structure and properties of ionic-plasma WC coatings* / V. P. Kolesnyk, O. M. Chuhai, D. V. Slyusar, O. S. Kalakhan, O. O. Voloshyn, S. V. Oleinyk, and H. H. Veselivs'ka // *Materials Science.* – 2019. – **55**, № 2. – P. 214–218.
24. *Specific features of the structure and electrophysical characteristics of nitride coatings based on Ti–V–Zr–Nb–Hf high-entropy alloy* / V. F. Horban, I. V. Serdiuk, O. M. Chuhai, O. O. Voloshyn, S. V. Oliinyk, H. H. Veselivska, M. I. Danylenko, D. V. Slyusar, V. A. Stolbovyi, and O. S. Kalahan // *Materials Science.* – 2021. – **57**, № 3. – P. 428–433.
25. *Deposition of TiN-based coatings using vacuum arc plasma in increased negative substrate bias voltage* / A. S. Kuprin, S. A. Leonov, V. D. Ovcharenko, E. N. Reshetnyak, V. A. Belous, R. L. Vasilenko, G. N. Tolmachova, V. I. Kovalenko, and I. O. Klimenko // *Problems of Atomic Sci. and Technol.* – 2009. – **123**, № 5. – P. 154–160.

Одержано 28.04.2023