

05:06

Нанокристаллическая структура поверхностного слоя технически чистого титана, подвергнутого индукционно-термическому оксидированию

© А.А. Фомин, А.Б. Штейнгауэр, И.В. Родионов, М.А. Фомина,
А.М. Захаревич

Саратовский государственный технический университет
им. Ю.А. Гагарина
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: afominalex@rambler.ru

В окончательной редакции 27 июня 2013 г.

Получены металлооксидные покрытия на гладкой поверхности технически чистого титана, характеризуемые пластинчатой, игольчатой и призматической формой кристаллов. Определены закономерности изменения нанометровых показателей морфологии поверхности титана, подвергнутого индукционно-термическому оксидированию.

Хорошо известны теоретические и экспериментальные исследования, в которых подробно описываются механизмы и кинетика процессов окисления тугоплавких металлов и сплавов, в частности технически чистого титана VT1-00 [1]. Современные исследования касаются преимущественно изучения кинетики образования металлооксидных соединений в изотермических условиях, прироста массы небольших образцов при использовании термогравиметрического анализа и метода окислительного конструирования керамических тонкостенных изделий [2]. Металлические материалы, например медицинские сплавы титана VT1-00, VT1-0, VT6, VT16, применяются при изготовлении основ внутрикостных имплантационных конструкций, которые представляют собой искусственные опоры зубочелюстного и опорно-двигательного аппаратов. Экспериментальные клинические исследования в России и за рубежом доказывают, что биокерамические и металлооксидные по-

крытия на поверхности имплантатов наилучшим образом стимулируют приживание и являются наиболее эффективным решением проблемы отторжения конструкций данного типа [3]. Поверхностный слой имплантатов должен обладать необходимым фазово-структурным состоянием, а также определенным комплексом свойств, включающим высокую твердость и износостойкость. В данных условиях особое значение приобретает морфология, особенно нанокристаллической или субмикрометровой структуры [4]. Морфологическое соответствие элементам костной ткани определяется как микрогеометрическими показателями структуры покрытий, так и характерной величиной нанокристаллических зерен. В связи с этим актуальным считается выявление зависимости средней величины кристаллов металлооксидных покрытий от режимов индукционно-термического оксидирования (ИТО) титановой основы.

Экспериментальные образцы представляют собой пластины технически чистого титана ВТ1-00 (Ti — 99.58–99.9%, остальное — примеси: Fe, C, Si, N, O, Al, в соответствии с ГОСТом 19807–91) толщиной 2 мм. Подготовка их поверхности заключалась в механическом шлифовании и травлении в водном растворе 1.5 М HF+1.5 М HNO₃ не более 15 с. Металлооксидные соединения в виде покрытий образуются на поверхности титана при ИТО в воздушной среде на лабораторно-экспериментальной установке индукционного нагрева. При этом определяется влияние основных режимов ИТО титановой основы на среднюю величину нанокристаллов в температурном диапазоне от 600 до 1200°С и длительности термообработки от 1 до 300 с. Образцы покрытий имеют двойную нумерацию, первое число соответствует температуре ИТО титановой основы, второе — длительности процесса, измеряемой в секундах. Исследование морфологии покрытий, а именно величины (диаметра или ширины) кристаллов D и их формы, выполнено с использованием растровой электронной микроскопии (микроскоп „MIRA II LMU“) при последующей программной статистической обработке.

Структура поверхности металлооксидных покрытий обусловлена процессами интенсивного окисления при теплофизическом воздействии вихревых токов, генерируемых в металлической основе образцов. Кинетика роста покрытий в некотором роде сходна с известными закономерностями параболического и линейного типов. Отличительной особенностью рассматриваемых процессов окисления является высокая скорость нагрева и малая продолжительность термообработки. Указан-

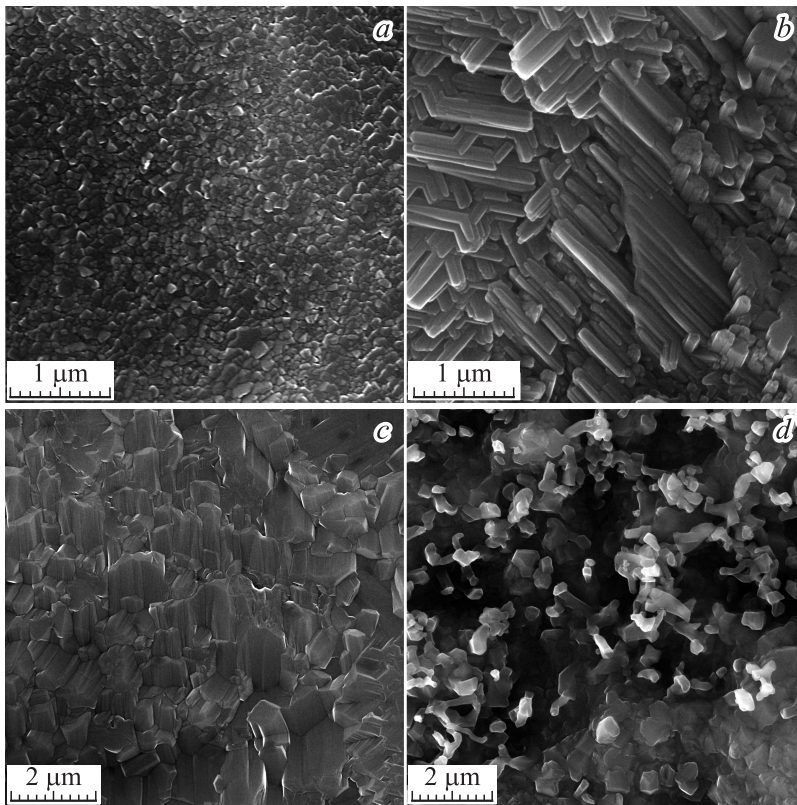


Рис. 1. РЭМ-морфологии наноструктуры металлооксидных покрытий, полученных при режимах ИТО: *a* — 800–30, *b* — 800–120, *c* — 1000–30 (внешний толстослойный слой), *d* — 1200–30 (подслой).

ные отличия приводят к ускоренному росту металлооксидного покрытия, особенно при температуре выше фазового перехода $\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$. При описании кристаллической структуры с позиции геометрических характеристик выявляются несколько типов морфологии (рис. 1).

Форма кристаллов зависит преимущественно от температуры ИТО; так при наименьшем значении, равном 600°C , образуются разрозненные округлые точечные оксидные структуры, которые при увеличении про-

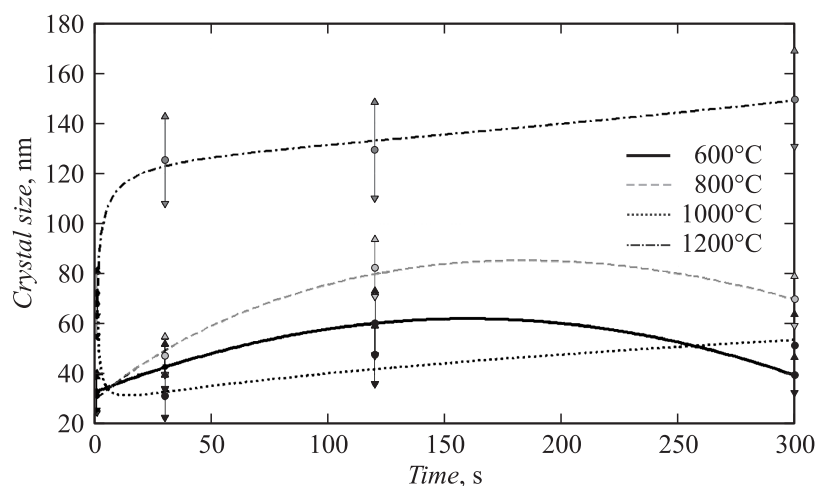


Рис. 2. Зависимость средней величины нанокристаллов оксидного покрытия от температуры и продолжительности процесса ИТО.

должительности процесса и температуры начинают преобразовываться в равномерно распределенную пластинчатую структуру (рис. 1, *a*). Данный тип морфологии наилучшим образом выявляется при температуре ИТО 800°C, при этом размер самих нанокристаллов D заметно увеличивается с 30 до 60–80 nm (рис. 2). Увеличение продолжительности ИТО до 250–300 s приводит к возрастанию в покрытии мелких структурных дефектов, что обусловлено образованием кристаллов игольчатой, расколотой пластинчатой и призматической формы (рис. 1, *b*). Данная закономерность описывается параболическим законом:

$$D_{600} = 32.67 + 0.37t - 0.0012t^2, \quad (1)$$

$$D_{800} = 29.33 + 0.91t - 0.045t^{1.5}, \quad (2)$$

где t — продолжительность процесса ИТО, s; D_{600} и D_{800} — величина нанокристаллов оксидного покрытия, nm (при температуре ИТО 600 и 800°C соответственно).

Иная картина наблюдается при температуре ИТО, равной 1000°C, по мере достижения заданной температуры величина кристаллов D

оксидного покрытия достигает 70 nm (рис. 2). При увеличении выдержки свыше 3–5 s происходит интенсивное дробление структурных элементов более чем в 2 раза с образованием пластинчатых кристаллов (рис. 1, *c*). Кинетика роста нанокристаллов подчиняется более сложному закону, сочетающему обратно пропорциональную и квазилинейную зависимости:

$$D_{1000} = 20.78 + 1.88t^{0.5} + 49.41t^{-1}, \quad (3)$$

где D_{1000} — размер кристаллов покрытия, nm (при температуре ИТО, равной 1000°C).

Такое изменение характера зависимости средней величины кристаллов D при температуре 1000°C, по всей видимости, может быть связано с перекристаллизацией металлической основы, что влияет на образование большого числа дефектов в виде трещин и в конечном итоге приводит к самопроизвольному отделению толстослойных оксидов. Структура образованного нижележащего слоя представлена призматическими кристаллами, прочно закрепленными на поверхности титана (рис. 1, *d*). При наибольшей температуре рассматриваемого интервала ИТО, равной 1200°C, зависимость изменения величины кристаллов D носит квазипараболический характер:

$$D_{1200} = 134.12 + 0.0036t^{1.5} - 65.94t^{-0.5}, \quad (4)$$

где D_{1200} — размер кристаллов покрытия, nm (при температуре ИТО, равной 1200°C).

Анализ влияния ИТО на процессы структурообразования поверхности технически чистого титана позволил установить закономерность изменения формы и величины нанокристаллов металлооксидных покрытий в зависимости от основных параметров процесса — температуры и продолжительности термообработки. При этом определены характерные кинетические зависимости роста таких кристаллов в различных температурных диапазонах: от 600 до 800°C — параболические; при 1000°C — обратно пропорциональный и квазилинейный участки, характеризующие переходные явления; при 1200°C — квазипараболический. Наилучшие параметры структуры металлооксидных покрытий, в частности пластинчатая и игольчатая форма нанокристаллов, получены на поверхности технически чистого титана ВТ1-00 методом ИТО при температуре 800°C и продолжительности теплофизического воздействия

от 30 до 120 нм. Данный биосовместимый материал обладает повышенными качествами морфологической гетерогенности и геометрическим фактором биоактивности.

Научные исследования проведены при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-03-00898 „а“ и Минобрнауки РФ в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0571.

Список литературы

- [1] *Коришонов А.В., Ильин А.П., Лотков А.И., Раточка И.В., Морозова Т.П., Лыкова О.Н.* // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 3. С. 10.
- [2] *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.
- [3] *Catledge S.A., Fries M., Vohra Y.K.* // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2004. V. 1. P. 741.
- [4] *Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Лясников В.Н., Вениг С.Б., Захаревич А.М.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 10. С. 64.