

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА Ti-Al-V-Cu, СИНТЕЗИРОВАННОГО КОМБИНИРОВАННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

А.В. Басалай<sup>1)</sup>, Н.Н. Черенда<sup>2)</sup>, А.Б. Петух<sup>2)</sup>,  
А.П. Ласковнев<sup>1)</sup>, А.Ю. Изабелло<sup>1)</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси,  
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, [anna.basalay@mail.ru](mailto:anna.basalay@mail.ru)

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [cherenda@bsu.by](mailto:cherenda@bsu.by)

<sup>3)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, [ast@hmti.ac.by](mailto:ast@hmti.ac.by)

В работе представлены результаты исследования фазового и элементного состава, структуры и микротвердости поверхности образцов сплава Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием меди, подвергнутых воздействию компрессионными плазменными потоками (КПП), генерируемыми в атмосфере азота. Показано, что комбинированное воздействие ионно-плазменных потоков позволяет сформировать поверхностный сплав на основе титана, содержащий алюминий, ванадий, медь. Установлено, что фазовый и элементный состав сформированного поверхностного сплава, а также его прочностные характеристики зависят от энергии, поглощенной поверхностью образца.

**Ключевые слова:** структура; фазовый состав; титановый сплав Ti-6Al-4V; медь; микротвердость.

## ELEMENTAL AND PHASE COMPOSITION OF THE SURFACE ALLOY Ti-Al-V-Cu SYNTHESIZED BY COMBINED EXPOSURE OF ION-PLASMA FLOWS

A.V. Basalai<sup>1)</sup>, N.N. Cherenda<sup>2)</sup>, A.B. Petukh<sup>2)</sup>,  
A.P. Laskovnev<sup>1)</sup>, A. Yu. Isobello<sup>1)</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
10 Kuprevicha Str., 220141 Minsk, Belarus, [anna.basalay@mail.ru](mailto:anna.basalay@mail.ru)

<sup>2)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, [cherenda@bsu.by](mailto:cherenda@bsu.by)

<sup>3)</sup>A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, [ast@hmti.ac.by](mailto:ast@hmti.ac.by)

Ti-Cu-Al-V alloys synthesized in the surface layer of Ti-6Al-4V by means of preliminary Cu coating deposition and subsequent treatment by compression plasma flows have been investigated in this work. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersion X-ray microanalysis, Vickers microhardness measurements were used for characterization. The findings showed that plasma exposure resulted in the formation of  $\alpha$ -Ti solid solution containing aluminum, vanadium, copper in the alloyed layer and of  $\delta$ -TiN on the surface. Increase of the energy absorbed by the surface during plasma impact (26-43 J/cm<sup>2</sup>/pulse) led to decrease of Cu concentration (2.7-0.5 at.%) in the analyzed layer. The surface alloy is characterized by a uniform distribution of Ti, Al, and V atoms (even at the minimum energy of the action of the compression plasma flows), in contrast to the distribution of these elements on the surface of the initial sample. The impact of compressive plasma flows generated in a nitrogen atmosphere resulted in its microhardness increase. The microhardness value after treatment varied in the range of 4.2-4.9 GPa depending on the treatment regimes. Structure refinement and titanium nitride formation could be the main reason for the microhardness increase.

**Keywords:** structure; phase composition; titanium alloy Ti-6Al-4V; copper; microhardness.

### Введение

Титановые сплавы широко использу-

ются при изготовлении медицинских имплантатов. Наиболее распространенным

сплавом на основе титана является ( $\alpha+\beta$ )-сплав Ti-6Al-4V благодаря его прочностным свойствам и высокой устойчивости к коррозии. Однако в ряде работ отмечается, что использование сплава типа Ti-Al-V в медицине в качестве компонентов эндопротезов может вызывать осложнения в организме человека из-за токсичности ванадия и алюминия, содержащихся в составе сплава. Кроме того, увеличение числа операций эндопротезирования влечет за собой рост количества инфекционных осложнений. Бактериальная инфекция – одна из распространенных причин выхода из строя имплантатов на основе титана. Поэтому разработка сплавов Ti с бактериальными ингибирующими свойствами является актуальной задачей.

Улучшение антибактериальных свойств может быть достигнуто путем дополнительного поверхностного легирования сплава Ti-6Al-4V атомами меди. В качестве элемента, формирующего новый сплав на основе титана с антибактериальными свойствами, была выбрана медь, которая обладает высокой антимикробной эффективностью [1-2]. Медь является важным элементом нескольких ферментов и метаболизируемым агентом, а также способна усиливать васкуляризацию и способствовать остеогенной дифференцировке и заживлению костей и имеет низкую цитотоксичность. Кроме того, медь имеет низкую стоимость по сравнению с другими антимикробными материалами (Ag, Au, Pd, Pt).

Целью данной работы являлось изучение элементного и фазового состава, структуры и микротвердости сформированного поверхностного сплава на основе титана.

### Материалы и методы исследования

Формирование поверхностного сплава на основе титана, содержащего медь, осуществлялось предварительным осаждением покрытия меди толщиной ~ 1 мкм на образцы сплава Ti-6Al-4V методом вакуумного катодно-дугового оса-

ждения и последующим воздействием компрессионными плазменными потоками (КПП). В результате плазменного воздействия происходит плавление покрытия и поверхностного слоя подложки, жидкофазное перемешивание расплава и его кристаллизация в условиях сверхбыстрого охлаждения [3]. Обработка образцов КПП осуществлялась тремя импульсами при начальном напряжении на конденсаторной батарее 4 кВ. Длительность разряда составляла ~100 мкс. Перед разрядом предварительно откачанная вакуумная камера МПК заполнялась рабочим газом (азотом) до давления 400 Па. Расстояние между образцом и срезом катода электро-разрядной системы варьировалось в диапазоне 8-14 см. Увеличение этого расстояния обуславливает уменьшение энергии, поглощаемой поверхностью образца при плазменном воздействии, в диапазоне 26-43 Дж/см<sup>2</sup>. Морфология поверхности образцов изучалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO1455VP. Элементный состав образцов определялся методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) с помощью детектора Röntec, сопряженного с растровым электронным микроскопом. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра RIGAKU Ultima IV в геометрии параллельного пучка в Си K $\alpha$ -излучении. Микротвердость исследуемых образцов измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.5 Н.

### Результаты и их обсуждение

Воздействие КПП на сплав Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием меди ведет к плавлению покрытия и поверхностного слоя подложки, их жидкофазному перемешиванию и последующему сверхбыстрому охлаждению (до 10<sup>7</sup> К/с) [3]. В результате действия этих процессов происходит формирование поверхностного сплава на основе титана, содержащего Cu, Al, V. Кроме того, при воздействии КПП, плазмообразующим веществом которых

является азот, происходит дополнительное легирование азотом.

По данным РСМА (табл. 1) содержание основных легирующих элементов алюминия и ванадия в исходном образце соответствует марочному составу для сплава Ti-6Al-4V. Введение дополнительных легирующих элементов (меди и азота) снижает относительную концентрацию основных легирующих элементов – алюминия и ванадия. Изменение их концентрации может быть обусловлено нормированием концентрации на 100 %, как и в любом спектральном методе. С увеличением плотности поглощенной энергии происходит снижение концентрации меди, что связано с эрозией поверхностного слоя при плазменном воздействии [4] и увеличением толщины расплавленного слоя [5].

Табл.1 Концентрация элементов, вес.%  
Tabl. 1 Concentration of elements, wt.%

Исследуемая система	Плотность энергии $Q$ , Дж/см <sup>2</sup>	Концентрация элементов, вес. %				
		Ti	Al	V	Cu	N
Исходный Ti-6Al-4V	-	89.9	6.1	4.0	-	-
Cu/Ti-6Al-4V	26	84.8	4.3	3.5	2.7	4.7
	30	85.5	4.5	3.5	1.9	4.6
	37	86.7	4.5	3.4	0.9	4.5
	43	87.4	4.6	3.4	0.5	4.1

На рис. 1 представлены распределения титана, меди и легирующих элементов сплава по поверхности исходного образца Ti-6Al-4V и образца системы Cu/Ti-6Al-4V после воздействия КПП с плотностью поглощенной энергии 26 Дж/см<sup>2</sup>. Как видно из рис. 1б переплавленный слой характеризуется равномерным распределением атомов Ti, Al и V (уже при минимальной энергии воздействия КПП), в отличие от распределения данных элементов на поверхности исходного образца (рис. 1а).

Изменение элементного состава поверхностного слоя приводит к изменению фазового состава исследуемых образцов. На рис. 2 представлены результаты анализа фазового состава исследуемых образцов.

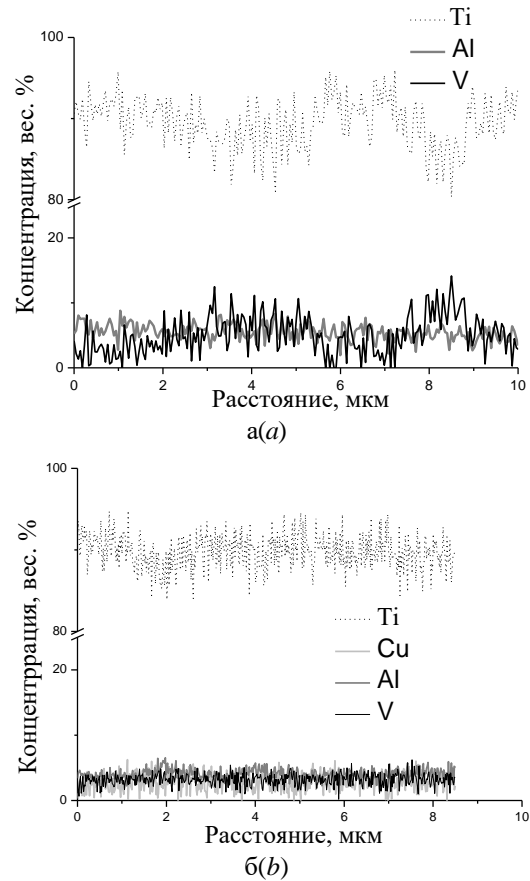


Рис. 1. Распределение элементов Ti, Al, V и Cu вдоль произвольных линий на поверхности исходного образца (а) и образца системы Cu/Ti-6Al-4V после воздействия КПП ( $Q=26$  Дж/см<sup>2</sup>) (б)

Fig. 1. Distribution of elements Ti, Al, V and Cu along arbitrary lines on the surface of the initial sample (a) and the sample of the Cu/Ti-6Al-4V system after the impact of the CPF ( $Q= 26$  J/cm<sup>2</sup>) (b)

В исходном образце с покрытием дифракционные линии  $\alpha$ -Ti смещены в сторону больших дифракционных углов относительно эталона, так как основной фазой сплава Ti-6Al-4V является твердый раствор замещения  $\alpha$ -Ti (Al, V).

На дифрактограммах образцов после воздействия КПП дифракционные линии меди отсутствуют. В тоже время, на левой стороне всех дифракционных линий  $\alpha$ -Ti появляются «плечи», которые могут свидетельствовать о формировании дополнительной фазы на основе  $\alpha$ -Ti с большим параметром решетки, например, мартенситной или твердого раствора с участием атомов примеси большего, чем у титана радиуса. Интенсивность линий этой фазы уменьшается с увеличением плотности

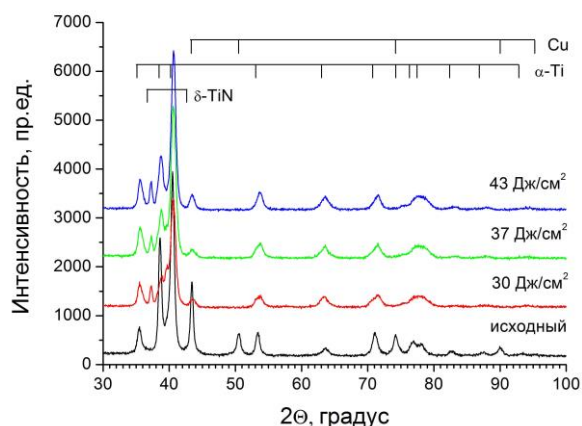


Рис. 2. Участки дифрактограмм исходного образца сплава Ti-6Al-4V с покрытием Cu и образцов, обработанных КПП

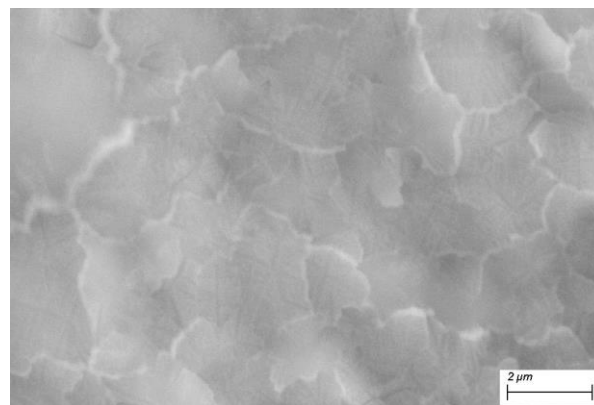
Fig. 2. Areas of diffraction patterns of the initial sample of the Ti-6Al-4V alloy with a coating Cu and samples after CPF treatment

энергии, поглощаемой поверхностью.

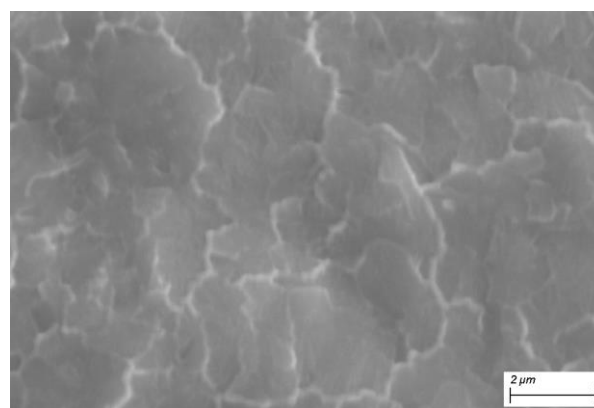
Кроме того, наблюдается появление линий δ-TiN, интенсивность которых увеличивается с увеличением плотности поглощенной энергии. Формирование поверхностного слоя нитрида титана δ-TiN как раствора замещения происходит с уменьшением его параметра решетки. Появление нитрида после воздействия КПП обусловлено взаимодействием атомов титана на поверхности с атомами остаточной атмосферы вакуумной камеры на этапе охлаждения поверхностного слоя после распада плазменного потока [5].

Формирование нитридной пленки на поверхности образцов сплава при воздействии подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рис. 3). Как видно на рисунке, для всех режимов воздействия характерно формирование дендритной структуры, которая может быть вызвана как термическим, так и концентрационным переохлаждением. Размер зерна сформированной структуры не превышает 2 мкм.

Описанные выше изменения структуры, элементного и фазового состава поверхности при воздействии КПП на сплав Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием меди приводят к увеличению микротвердости поверхностного слоя.



a(a)



б(b)

Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности образцов системы Cu/Ti-6Al-4V после воздействия КПП при  $Q=26$  Дж/см<sup>2</sup> (а) и  $Q=43$  Дж/см<sup>2</sup> (б)

Fig. 3. SEM images of the surface of samples of the Cu/Ti-6Al-4V system after exposure to the CPF at  $Q=26$  J/cm<sup>2</sup> (a) and  $Q=43$  J/cm<sup>2</sup> (b)

Микротвердость исходного образца сплава Ti-6Al-4V составила 3.65 ГПа. Увеличение в 1.2-1.3 микротвердости поверхностного слоя наблюдается для всех режимов обработки КПП, что может быть обусловлено влиянием нескольких факторов, таких как диспергирование микроструктуры, формирование нитрида титана δ-TiN, изменение концентрации элементов в твердых растворах титана.

### Заключение

Воздействие КПП на систему Cu/Ti-6Al-4V приводит к формированию поверхностного сплава на основе титана, алюминия, ванадия и меди, содержащего атомы азота. Фазовый и элементный состав сформированного поверхностного сплава, а также его прочностные характеристики

зависят от энергии, поглощенной поверхностью образца. С увеличением поглощенной энергии происходит уменьшение концентрации меди. Установлено формирование нитрида титана  $\delta$ -TiN, объемная доля которого увеличивается с увеличением поглощенной энергии. Увеличение плотности поглощенной энергии сопровождается увеличением микротвердости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БРФФИ (договор № T21Y-004).

### Библиографические ссылки

1. Zhang E., Li F., Wang H., Liu J., Wang Ch., Li M. et al. A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: preparation and antibacterial property. *Materials Science & Engineering* 2013; 33 (7): 4280–4287.
2. Li G., Wang Y., Qiao L., Zhao R., Zhang Sh., Zhang R. et al. Preparation and formation mechanism of copper incorporated micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys. *Surface & Coatings Technology* 2019; 135: 74–85.
3. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М., Квасов Н.Т. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ; 2013. 248 с.
4. Черенда Н.Н., Лейви А.Я., Углов В.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М., Яловец А.П. и др. Механизмы эрозии поверхности металлов при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Известия высших учебных заведений. Физика* 2013; 58(9/3): 159-163.
5. Cherenda N.N., Basalai A.V., Uglov V.V., Laskovnev A.P., Astashynski V.M., Kuzmitski

A.M. Phase composition and mechanical properties of Cu–Ti alloys synthesized in the surface layer of copper by plasma impact on the Ti/Cu system. *Vacuum*. 2019; 167: 452-458.

### References

1. Zhang E., Li F., Wang H., Liu J., Wang Ch., Li M. et al. A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: preparation and antibacterial property. *Materials Science & Engineering* 2013; 33 (7): 4280–4287
2. Li G., Wang Y., Qiao L., Zhao R., Zhang Sh., Zhang R. et al. Preparation and formation mechanism of copper incorporated micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys. *Surface & Coatings Technology* 2019; 135: 74-85. (In Russian).
3. Uglov V.V., Cherenda N.N., Anishchik V.M., Kvasov N.T. Modifikatsiya materialov kompressionnymi plazmennymi potokami [Modification of materials by compressive plasma flows]. Minsk: BGU; 2013. 248 s. (In Russian).
4. Cherenda N.N., Leyvi A.Ya., Uglov V.V., Astashinskiy V.M., Kuz'mitskiy A.M., Yalovets A.P. i dr. Mekhanizmy erozii poverkhnosti metallov pri vozdeystvii kompressionnykh plazmennykh potokov [Mechanisms of erosion of the surface of metals under the influence of compressive plasma flows]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* 2013; 58(9/3): 159-163.
5. Cherenda N.N., Basalai A.V., Uglov V.V., Laskovnev A.P., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M. Phase composition and mechanical properties of Cu–Ti alloys synthesized in the surface layer of copper by plasma impact on the Ti/Cu system. *Vacuum* 2019; 167: 452-458.