



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C23C 14/16 (2020.02); C23C 14/30 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019136727, 14.11.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.11.2019

Дата регистрации:
30.03.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.11.2019

(45) Опубликовано: 30.03.2020 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3,
Институт сильноточной электроники СО РАН,
Зам. директора по НР ИСЭ СО РАН
Турчановскому И.Ю.

(72) Автор(ы):

Гренадёрв Александр Сергеевич (RU),
Оскомов Константин Владимирович (RU),
Соловьев Андрей Александрович (RU),
Онищенко Сергей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт сильноточной
электроники Сибирского отделения
Российской академии наук, (ИСЭ СО РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2665315 C1, 29.08.2018. RU
2384911 C1, 20.03.2010. RU 2676549 C1,
09.01.2019. RU 2705817 C1, 12.11.2019. RU
2671026 C1, 29.10.2018. KR 101305382 B1,
06.09.2013.

(54) Способ модификации поверхности изделий из титана

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, а именно к способу модификации поверхности, а именно к электронно-пучковой обработке и нанесению тонких пленок, и может быть использовано в авиационной, машиностроительной и других областях промышленности, а также в медицине. Способ модификаций обработки поверхности изделий из титана заключается в том, что поверхности изделий оплавляют концентрированными потоками энергии с последующим осаждением плазмохимическим методом на нее кремний-углеродной пленки в смеси аргона и паров полифенилметилсилоксана с использованием

импульсного биполярного смещения амплитудой отрицательного импульса от 100 В до 700 В, прикладываемого к оснастке с изделиями. Предварительное оплавление поверхности осуществляют импульсным широкоапертурным электронным пучком. В качестве исходного материала для получения кремний-углеродной пленки используют полифенилметилсилоксан. Обеспечивается повышение механических и трибологических свойств изделий из титана, обладающих биосовместимостью и сочетающих в себе высокую твердость, низкий коэффициент трения и низкую скорость износа. 2 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 табл, 2 пр.

RU 2 718 028 C1

RU 2 718 028 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23C 14/16 (2006.01)
C23C 14/30 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C23C 14/16 (2020.02); C23C 14/30 (2020.02)

(21)(22) Application: **2019136727, 14.11.2019**

(24) Effective date for property rights:
14.11.2019

Registration date:
30.03.2020

Priority:

(22) Date of filing: **14.11.2019**

(45) Date of publication: **30.03.2020 Bull. № 10**

Mail address:

**634055, g. Tomsk, pr. Akademicheskij, 2/3, Institut
silnotochnoj elektroniki SO RAN, Zam. direktora
po NR ISE SO RAN Turchanovskomu I.YU.**

(72) Inventor(s):

**Grenaderov Aleksandr Sergeevich (RU),
Oskomov Konstantin Vladimirovich (RU),
Solovev Andrej Aleksandrovich (RU),
Onishchenko Sergej Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut silnotochnoj
elektroniki Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj
akademii nauk, (ISE SO RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF SURFACE MODIFICATION OF ARTICLES FROM TITANIUM**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, namely to method of surface modification, namely to electron-beam processing and application of thin films, and can be used in aviation, machine building and other industries, as well as in medicine. Method of modification of surface treatment of articles from titanium consists in that surfaces of articles are melted with concentrated flows of energy followed by plasma-chemical deposition of a silicon-carbon film in a mixture of argon and polyphenylmethyl siloxane vapor

using pulse bipolar displacement with a negative pulse amplitude of 100 V to 700 V applied to the tooling with articles. Pre-melting of surface is performed by pulsed wide-aperture electronic beam. Starting material for producing the silicon-carbon film is polyphenylmethylsiloxane.

EFFECT: improved mechanical and tribological properties of articles made from titanium, having biocompatibility and combining high hardness, low friction coefficient and low wear rate.

3 cl, 1 dwg, 2 tbl, 2 ex

Изобретение относится к технологии модификации поверхности, а именно к электронно-пучковой обработке и нанесению тонких пленок, и может быть использовано в авиационной, машиностроительной и других областях промышленности, а также в медицине. Способ предназначен для устранения мелкогабаритных шероховатостей на поверхности материала (острий, микротрещин и др.), образовавшихся в процессе изготовления и транспортировки материала, а также повышения механических и трибологических свойств материалов, в частности титана. Способ может быть использован при создании медицинских изделий предназначенных для длительной эксплуатации в системе живого организма, где требуется придать гладкость поверхности, повысить механические и трибологические свойства без нарушения биосовместимости материала, например, насосов для механической поддержки работы сердца.

Известен способ электронно-пучкового полирования поверхности металлов [1], заключающийся в том, что над полируемой поверхностью посредством лазерного луча поджигают в парах металла и поддерживают в непрерывном оптическом разряде приповерхностную лазерную плазму, а изменение режима полирования осуществляют путем перемещения энергетического центра плазмы относительно полируемой поверхности. Такой способ предусматривает «грубое» полирование поверхности с осуществлением режима глубокого проплавления и объемного парообразования, а также «чистовое» полирование поверхности.

Недостатками данного способа являются локальность воздействия лазерного луча, относительно небольшой размер пятна, а также необходимость создания защитной атмосферы, препятствующей окислению материала в процессе его полировки.

Известен способ повышения прочности и износостойкости титана [2], заключающийся в механико-термической обработке титановых изделий, в частности с помощью оксидирования. Способ модификации поверхности титана оксидированием включает нагрев в воздушной среде, изотермическую выдержку и последующее охлаждение образцов на воздухе до комнатной температуры. Перед нагревом осуществляют деформирование поверхности образцов титана в условиях сухого трения скольжения с использованием цилиндрического индентора, а последующий нагрев деформированных образцов производят до температуры 450-650°C. При этом повышается прочность и износостойкость титана за счет создания в его поверхностном слое нанокристаллической двухфазной (α -титан+TiO₂) структуры.

Недостатками заявляемого способа является высокий нагрев титановых изделий, а также довольно высокий коэффициент трения (не менее 0,4).

Известен способ [3] электронно-лучевой обработки титана с целью повышения ресурса работы деталей машин и механизмов, работающих в условиях многоциклового усталостного разрушения, включающий облучение поверхности изделия импульсным высокоэнергетическим электронным пучком с получением поверхностных слоев с градиентной многофазной структурой путем импульсно-периодического воздействия высокоэнергетическим электронным пучком с энергией электронов 10...30 кэВ в среде аргона при остаточном давлении 0,02...0,03 Па, поглощаемой плотности энергии 10...30 Дж/см², длительности импульсов 100...150 мкс и количестве импульсов 1...3.

Недостатками данного способа являются невысокая износостойкость полученных образцов, а также отсутствие сглаживания поверхности и снижения коэффициента трения.

Наиболее близким по технической сущности и наибольшим количеством совпадающих общих признаков был выбран за прототип способ [4], в котором

электроды из титана оплавливают концентрированными потоками плазмы с последующим осаждением на поверхность изделия кремний-углеродной пленки с низкой шероховатостью поверхности.

5 Недостатком этого технического решения - прототипа является то, что способ был направлен на обработку титановых электродов с целью повышения их электрической прочности вакуумной изоляции.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа модификации поверхности изделий из титана с целью создания медицинских изделий, предназначенных для длительной эксплуатации в системе живого организма.

10 Техническим результатом является:

- сглаживание поверхности титановых изделий;
- повышение механических и трибологических свойств поверхности титановых изделий.

15 Указанный технический результат при осуществлении изобретения достигается тем, что в известном способе, включающем предварительное оплавление поверхности изделия из титана концентрированными потоками энергии с последующим осаждением кремний-углеродной пленки, согласно изобретению, осаждение кремний-углеродной пленки производят плазмохимическим методом с использованием импульсного биполярного смещения, прикладываемого к оснастке с изделиями, при амплитуде 20 отрицательного импульса от 100 В до 700 В.

Кроме того, предварительное оплавление поверхности осуществляется импульсным широкоапертурным низкоэнергетическим электронным пучком [5].

25 Кроме того, в качестве исходного материала для получения кремний-углеродных (α -C:H:SiO_x) пленок выступает полифенилметилсилоксан (ПФМС). Полученная α -C:H:SiO_x пленка, обладает высокой биосовместимостью и сочетает в себе высокую твердость, низкий коэффициент трения и низкую скорость износа, что способствует применению в медицинских изделиях.

30 Сглаживание поверхности происходит за счет импульсной переплавки поверхностного слоя материала. При оптимально подобранных, для данного материала, параметрах электронного пучка, происходит расплавление и частичное испарение поверхностного слоя материала образца, при этом испаряется или растворяется значительная часть содержащихся в нем инородных включений. В процессе последующего быстрого застывания расплавленного слоя, формируется однородная мелкокристаллическая 35 структура - происходит сглаживание обработанной поверхности. Повышение механических и трибологических свойств поверхности образцов происходит за счет последующего нанесения кремний-углеродной (α -C:H:SiO_x) пленки, обладающей высокой биосовместимостью и низкой шероховатостью поверхности. Снижение коэффициента трения образцов объясняется тем, что кремний-углеродная пленка, за счет высокой 40 твердости, низкого коэффициента трения и низкой скорости износа, способна выполнять роль твердой смазки.

Способ модификации реализуется следующим образом.

45 Пример №1. Берется образец в форме пластины размером 20×20×4 мм из титана, в данном случае марки ВТ1-0. Осуществляется очистка поверхности в ультразвуковой ванне с использованием изопропилового спирта, ацетона и дистиллированной воды в течение 3 минут в каждой среде. После этого образец устанавливается на проводящую оснастку, помещаемую в рабочую камеру на расстоянии от технологического источника, равном 150 мм. Процесс нанесения α -C:H:SiO_x пленки осуществляется плазмохимическим

методом в смеси аргона и паров ПФМС в вакууме с давлением остаточной атмосферы не более $2 \cdot 10^{-2}$ Па. При этом расход ПФМС составляет $0,05 \pm 0,01$ мл/мин, расход аргона $3,5 \pm 0,5$ л/ч, мощность разряда 600 ± 50 Вт, а к оснастке прикладывается импульсное биполярное смещение с амплитудой отрицательного импульса от 100 В до 700 В, частотой следования импульсов 100 кГц и коэффициентом заполнения 60%.

В таблице 1 показана зависимость твердости (Н) и среднеквадратичной шероховатости (R_q) поверхности титанового образца с нанесенной кремний-углеродной пленкой от амплитуды отрицательного импульса биполярного смещения подложки ($U_{см}$).

Увеличение амплитуды отрицательного импульса биполярного смещения подложки от 100 В до 500 В в процессе нанесения а-С:Н:SiO_x пленки приводит к увеличению твердости с 2,1 до 12,3 ГПа. Дальнейшее повышение амплитуды отрицательного импульса вплоть до 700 В способствует снижению твердости до 11,2 ГПа. Поскольку шероховатость поверхности задается шероховатостью поверхности исходного образца, то среднеквадратичная Шероховатость поверхности R_q , измеряемая с помощью атомно-силовой микроскопии, составляет ~50 нм для всех случаев.

Пример №2. Берется образец, аналогичный образцу в примере №1. Образец обрабатывают с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка с плотностью энергии $6,5$ Дж/см² и количеством импульсов 5 раз. После этого производится ультразвуковая обработка/очистка, загрузка образца в рабочую камеру и нанесение а-С:Н:SiO_x пленки аналогично примеру №1. В этом случае к проводящей оснастке прикладывалось биполярное смещение с амплитудой отрицательного импульса 500 В.

В табл. 2 приведены результаты исследования механических и трибологических свойств титана марки ВТ 1-0 до (1 образец) и после (2 образец) модификации поверхности с помощью электронного пучка с последующим нанесением а-С:Н:SiO_x пленки. Где Н - твердость поверхности образца, R_q - среднеквадратичная шероховатость поверхности на участке 5×5 мкм², Н/Е - индекс пластичности, H^3/E^2 - сопротивление пластической деформаций, μ - коэффициент трения, k - скорость износа.

На Фиг. 1 представлены изображения поверхности титана с растрового электронного микроскопа: (а) без модификации поверхности, (б) после воздействия концентрированными потоками с плотностью энергии $6,5$ Дж/см², (в) после воздействия концентрированными потоками с плотностью энергии $6,5$ Дж/см² с последующим Нанесением а-С:Н:SiO_x пленки с приложением к проводящей оснастке биполярного смещения с амплитудой отрицательного импульса 500 В.

Изначально поверхность титана (Фиг. 1-а) имеет множество микротрещин и микроцарапин, образованных в процессе изготовления листового материала. Поэтому поверхность имеет высокую шероховатость поверхности, измеренная среднеквадратичная шероховатость поверхности на участке 5×5 мкм² составляет 40 ± 10 нм. Твердость поверхности составляет 2,1 ГПа, скорость износа $9,4 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м, а коэффициент трения 0,68 (Табл. 2). Воздействие на поверхность титана низкоэнергетического сильноточного электронного пучка с плотностью энергии $6,5$ Дж/см² и количеством импульсов 5 раз (Фиг. 1-б) приводит к сглаживанию поверхности за счет расплавления и частичного испарения поверхностного слоя материала образца,

а также последующего быстрого застывания расплавленного слоя, приводящего к полировке поверхности за счет формирования однородной мелкокристаллической структуры. В этом случае среднеквадратичная шероховатость поверхности составляет 8 ± 1 нм. При этом твердость поверхности (Н), скорость износа (к) и коэффициент трения (μ) изменяются не существенно и составляют 2,35 ГПа, $6,8 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м и 0,64, соответственно.

Последующее нанесение а-С:Н:SiO_x пленки с подачей импульсного биполярного смещения на титановые образцы, обработанные широкоапертурным низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком с плотностью энергии 6,5 Дж/см² и количеством импульсов 5 раз (Фиг. 1-в), (Табл. 2) приводит к повышению твердости (Н) до 12,3 ГПа (более чем в 5,8 раз), снижению скорости износа (к) до $4 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м (более чем в 230 раз), а также коэффициента трения (μ) до 0,073 (более чем в 9 раз) по сравнению с титаном без модификации поверхности.

Таким образом, показано, что повышение амплитуды отрицательного импульса биполярного смещения $U_{см}$, прикладываемого к оснастке в процессе нанесения а-С:Н:SiO_x пленки, вплоть до 500 В приводит к увеличению твердости с 2,1 до 12 ГПа. Дальнейшее повышение $U_{см}$ вплоть до 700 В приводит к спаду твердости до 11,2 ГПа вследствие преобладания sp² гибридизированных атомов углерода, образованных за счет увеличения энергии, приходящейся на отдельные атомы углерода в пленке.

Для достижения эффекта сглаживания поверхности титана и одновременно повышение ее механических и трибологических свойств необходимо воздействие концентрированными потоками энергии (низкоэнергетический электронный пучок) с последующим нанесением а-С:Н:SiO_x пленки, обладающей низкой шероховатостью поверхности, высокой биосовместимостью и твердостью, низким коэффициентом трения и низкой скоростью износа (Пример №2).

Источники информации

1. RU 2381094 C1, 10.02.2010 г.
2. RU 2503741 C1, 10.01.2014 г.
3. RU 2616740 C2, 18.04.2017 г.
4. RU 2665315 C1, 29.08.2018 г.

$U_{см}, В$	100±10	300±30	500±50	700±70
Н, ГПа	4,2±0,2	8,3±0,3	12,0±0,5	11,2±0,5
Rq, нм	50±10	50±10	40±8	40±8

Табл. 1

Образец	Н, ГПа	Rq, нм	Н/Е	Н ³ /Е ² , МПа	μ	к, мм ³ /Н·м
1	2,12	40±10	0,03	2,7	0,680	$9,4 \cdot 10^{-4}$
2	12,31	8±1	0,11	144,3	0,073	$4,0 \cdot 10^{-6}$

Табл. 2

(57) Формула изобретения

1. Способ модификации поверхности изделий из титана, включающий предварительное оплавление поверхности изделия концентрированными потоками

энергии с последующим осаждением кремний-углеродной пленки, отличающийся тем, что осаждение кремний-углеродной пленки производят плазмохимическим методом с использованием импульсного биполярного смещения, с амплитудой отрицательного импульса от 100 В до 700 В, прикладываемого к оснастке с изделиями.

5 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что предварительное оплавление поверхности осуществляют импульсным широкоапертурным электронным пучком.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве исходного материала для получения кремний-углеродной пленки используют полифенилметилсилоксан.

10

15

20

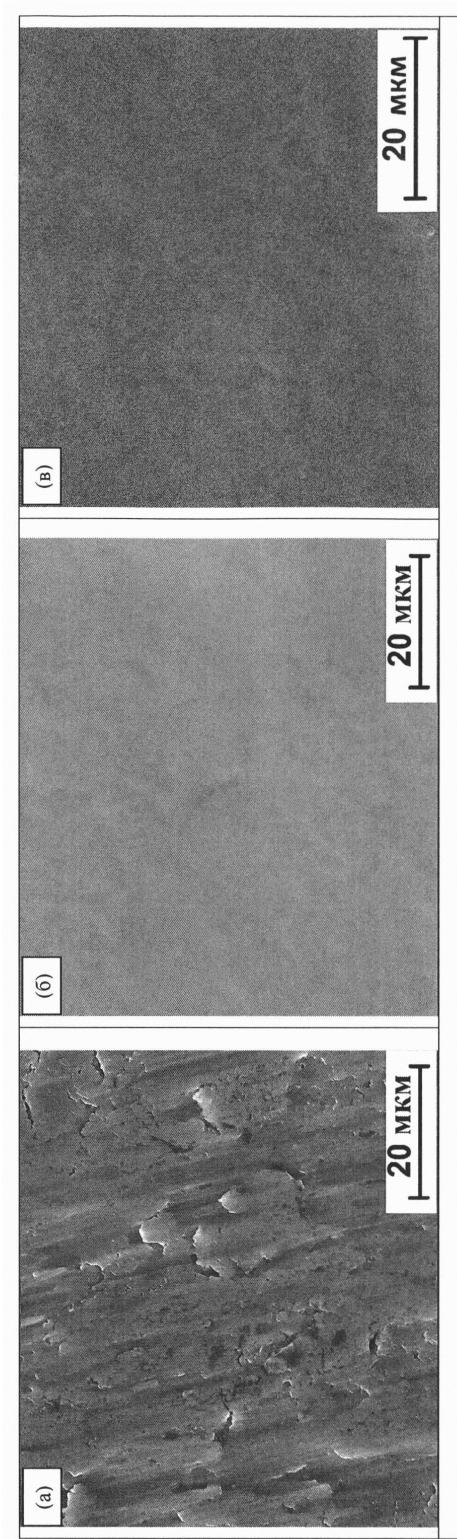
25

30

35

40

45



Фиг.1