

УДК 538.971 + 539.431

**ВЛИЯНИЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ  
НА УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ ТИТАНА****Ерубаев Е.А., Колобов Ю.Р., Кузьменко И.Н., Храмов Г.В.,  
Иванов М.Б., Газизова М.Ю.**

*Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, e-mail: kolobov@bsu.edu.ru, erubaev.e@mail.ru*

Исследовано влияние микродугового биоактивного покрытия на циклическую прочность при испытаниях на изгиб крупнозернистого титанового сплава VT6 и наноструктурированного технически чистого титана VT1-0. Использовали два вида покрытий, отличающихся по толщине, размеру пор и элементному составу. При нанесении покрытий на технически чистый титан VT1-0 и титановый сплав VT6 использовались разные режимы микродугового оксидирования. Установлено, что МДО покрытия исследованных типов снижают условный предел выносливости (на базе 106 циклов) обоих материалов на 30–60% при различных коэффициентах асимметрии цикла R. На кривой Вёллера в двойных логарифмических координатах для образцов с покрытием отсутствует излом, свидетельствующий о переходе на многоцикловую усталость. Методами растровой электронной микроскопии исследована топография усталостных изломов.

**Ключевые слова:** усталостное разрушение, микродуговое оксидирование, биоактивное покрытие, наноструктурированный титановый сплав

**THE INFLUENCE OF MICRO-ARC OXIDATION ON THE FATIGUE OF TITANIUM****Erubaev E.A., Kolobov Y.R., Kuzmenko I.N., Khramov G.V., Ivanov M.B., Gazizova M.Y.**  
*Research-Education Center «Nanostructured Materials and Nanotechnologies», Belgorod State National Research University, Belgorod, e-mail: kolobov@bsu.edu.ru, erubaev.e@mail.ru*

The effect of micro-arc oxidation (MAO) bioactive coating on cyclic strength under bending on coarse-grained titanium alloy VT6 and nanostructured commercially pure titanium VT1-0 is investigated. Two types of coatings were obtained, that have different thickness, pore size and composition of oxides. For coating commercially pure titanium and titanium alloy VT1-0 VT6 were used different modes of micro-arc oxidation. It is found that investigated the MAO types coating reduced fatigue strength at 106 cycle of both materials by 30–60%. It was established that the investigated types of MAO coatings reduce conventional endurance limit (based on 106 cycles) at different stress ratio R of both materials by 30–60%. Woeler curve in double logarithmic coordinates for coated samples doesn't show inflection point, which indicating the transition from low cycle fatigue to high cycle fatigue. Fatigue fracture topography was studied by scanning electron microscopy.

**Keywords:** fatigue failure, micro-arc oxidation, bioactive coatings, nanostructured titanium alloys

Титановые сплавы на сегодняшний день являются наиболее часто используемыми материалами для изготовления имплантатов в связи с тем, что среди всех металлических материалов они обладают наилучшими характеристиками по совокупности показателей их биохимической и биомеханической совместимости. Одним из лучших по прочностным характеристикам среди титановых сплавов является сплав VT6. Но в составе титанового сплава VT6 имеются вредные для живого организма легирующие элементы ванадий и алюминий. Формирование наноструктурированного состояния в технически чистом титане приводит к улучшению механических свойств, необходимых для изготовления из него имплантатов [1]. Для повышения биосовместимости титанового сплава VT6 и наноструктурированного (НС) титана VT1-0 с костной тканью перспективным является нанесение на поверхность имплантатов

кальций-фосфатного покрытия методом микродугового оксидирования (МДО) [2, 3].

В большинстве случаев медицинские имплантаты, как и подавляющее большинство конструкций и изделий, разрушаются за счет постепенного накопления повреждений в материале под действием переменных напряжений значительно ниже предела текучести. Поскольку усталостное разрушение в большинстве случаев начинается с приповерхностных слоев материала, то наличие на поверхности покрытия с сильно отличающимися от материала основы свойствами может оказать значительное влияние на сопротивление усталости образцов. МДО покрытие создает сильно отличающуюся структуру и концентраторы напряжения на поверхности металла [4]. Ранее было установлено уменьшение предела выносливости титанового сплава с МДО покрытием при циклических испытаниях с контролируемой амплитудой нагружения по схеме

растяжения-сжатия [5–7]. Однако исследований циклической прочности технически чистого титана и титановых сплавов с МДО покрытиями на изгиб с асимметрией цикла  $R > 0$  не проводилось.

### Материалы и методы исследования

Исследования выполнены на титане марок ВТ1-0 и ВТ6 (поставщик ОАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА», г. Верхняя Салда). Состав технический чистого титана ВТ1-0 и сплава ВТ6 приведен в табл. 1.

Микроструктура сплава ВТ6 представлена равноосными зернами первичной  $\alpha$ -фазы порядка 20 мкм, а также  $\beta$ -превращенной структурой с пластинами  $\alpha$ -фазы толщиной порядка 4 мкм. Они чередуются с прослойками  $\beta$ -фазы, размер которых порядка 2 мкм (рис. 1, а).

Микроструктура НС ВТ1-0 и его способ получения подробно описаны в [1]. Средний размер зерен составляет 0,29 мкм при доле большеугловых границ порядка 76%. Величина коэффициента неравноосности зерен составляет 0,36 (рис. 1, б).

Испытания на усталость проводили на плоских образцах с МДО покрытиями (биоактивным) и без покрытия. Размеры рабочей части образца  $0,8 \times 4,7 \times 60$  мм<sup>3</sup>. Образцы из сплава ВТ6 вырезались

из прутка круглого сечения  $\varnothing 40$  мм вдоль оси, а образцы из НС ВТ1-0 вырезались из прутка круглого сечения  $\varnothing 8$  мм вдоль оси с помощью электроискровой резки. Рабочие поверхности образцов подвергались механической шлифовке на установке механического шлифования-полирования LaboPol-5 (Struers), последнее шлифование на круге с зернистостью P800.

Нанесение покрытия на сплавы НС ВТ1-0 и ВТ6 проводилось методом микродугового оксидирования (в квазисинусоидальном анодно-катодном режиме) при частоте 50 Гц. Среднее значение плотности тока при нанесении покрытия на НС ВТ1-0 составляло около 8 А/дм<sup>2</sup>, время обработки – 20 минут. При нанесении покрытия на сплав ВТ6 значение средней плотности тока составило около 10 А/дм<sup>2</sup> и время обработки – 30 минут.

Механические испытания на усталость проводили на электродинамической испытательной машине фирмы «Instron» модели «Electropuls 3000» при комнатной температуре. В качестве схемы нагружения был использован четырехточечный изгиб (распределение рабочей длины образца 20–10–20 мм). Коэффициент асимметрии цикла составил  $R = 0,2$ , частота гармонических колебаний циклирования – 4 Гц. При испытаниях поддерживалась постоянная амплитуда напряжений. Условный предел выносливости определялся при базе  $10^6$  циклов.

Таблица 1

Химический состав исследованного титанового сплава ВТ6 и технически чистого титана ВТ1-0\*

Сплав	Содержание элементов, вес. %, Ti-основа								
	Al	V	Fe	Zr	Si	O <sub>2</sub>	C	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
ВТ6	6,46	3,84	0,083	0,02	0,01	0,166	0,005	0,003	0,0003
ВТ1-0	0,01	–	0,12	–	0,002	0,143	0,004	0,003	0,0008

Примечание. \*По данным сертификата соответствия ОАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА»

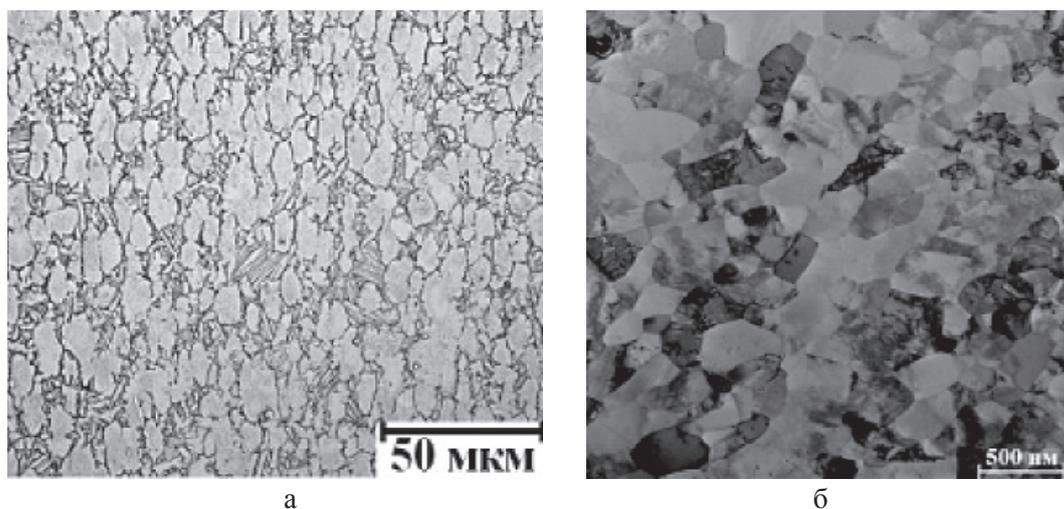


Рис. 1. а – микроструктура сплава ВТ6 (Оптическая металлография); б – микроструктура технически чистого наноструктурированного титана ВТ1-0 (просвечивающая электронная микроскопия)

По результатам усталостных испытаний в двойных логарифмических координатах строились зависимости максимального напряжения в цикле от числа циклов до разрушения (диаграмма Вёллера) для титана НС ВТ1-0 без покрытия, НС ВТ1-0 и ВТ6 с МДО покрытиями.

Изображения поверхности покрытий и излома получены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Quanta 200 3D. Исследования элементного состава покрытий проводили при помощи приставки к РЭМ для энергодисперсионного анализа фирмы EDAX.

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 приведены изображения микроструктуры поверхностей МДО покрытий на титановых сплавах марки ВТ6 и НС ВТ1-0. Средний размер пор покрытия на НС ВТ1-0 составил  $5 \pm 2$  мкм (рис. 2, а), шероховатость Ra 1,3, толщина  $18 \pm 3$  мкм. Средний размер пор покрытия на ВТ6 составил  $5 \pm 3$  мкм (рис. 2, б), шероховатость Ra 1,5, толщина

$31 \pm 7$  мкм. В табл. 2 приведены составы покрытий.

Величины условного предела выносливости НС ВТ1-0 (при базе  $10^6$  циклов) составляют для образцов без покрытия 1270 МПа, с покрытием НС ВТ1-0 около 500 МПа, величина условного предела выносливости ВТ6 с покрытием (при базе  $10^6$  циклов) составляет около 615 МПа (рис. 3).

Фрактографические исследования усталостных изломов ВТ6 и НС ВТ1-0 с МДО покрытиями показали, что вид поверхности разрушения для двух сплавов не имеет существенных отличий. При высоких напряжениях разрушения характерен излом с множественным зарождением усталостных трещин с поверхности (рис. 4). При напряжениях, незначительно превышающих предел выносливости, зарождение трещины наблюдается в одном, редко в двух местах, являющихся концентраторами напряжений – на ребрах пластин (рис. 5).

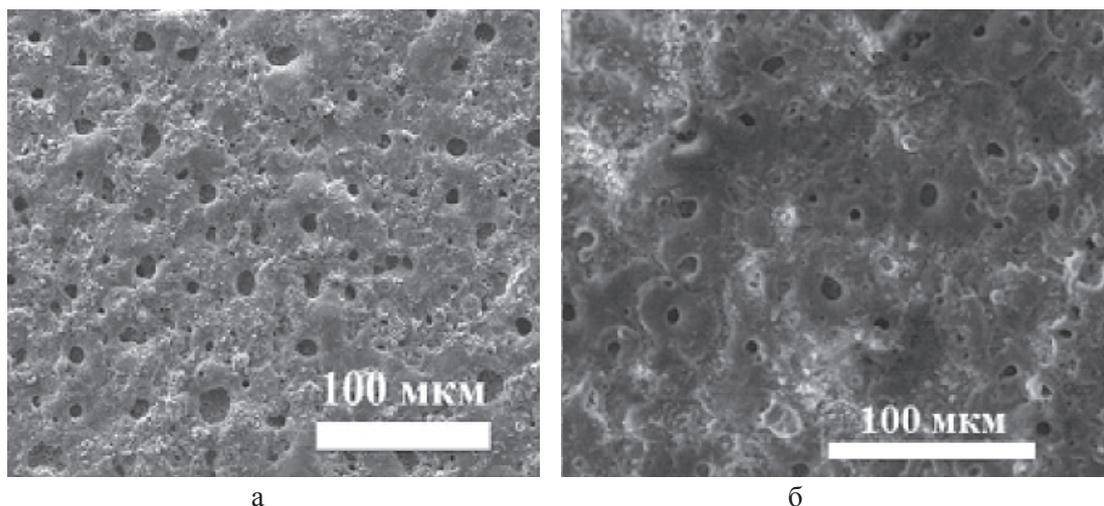


Рис. 2. Изображения поверхности МДО покрытий (растровая электронная микроскопия): а – ВТ1-0; б – ВТ6

Таблица 2

Оксидный состав покрытий, полученных методом МДО на титановом сплаве ВТ6 и технически чистом титане ВТ1-0 в НС состоянии

Материал		Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>
НС ВТ1-0	Вес. %	1,4	–	29,0	7,6	17,9	44,1
	Мол. %	1,6	–	33,7	3,7	22,3	38,7
ВТ6	Вес. %	1,3	0,9	21,6	8,6	35,6	32,0
	Мол. %	1,4	0,6	24,2	4,0	42,8	27,0

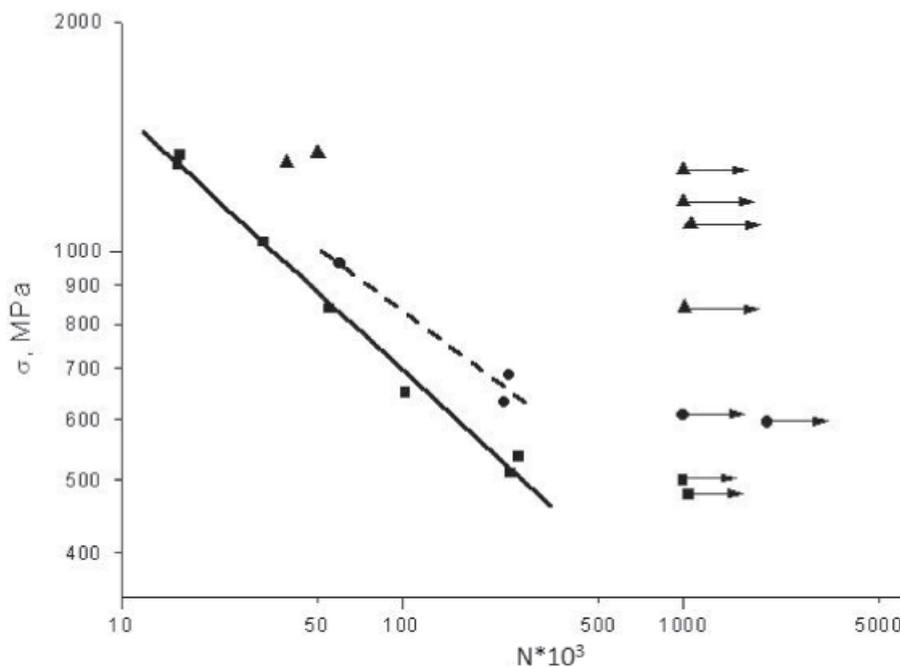


Рис. 3. Зависимости максимального напряжения ( $\sigma$ ) в цикле от числа циклов до разрушения в двойных логарифмических координатах для титана марки VT6 и HC VT1-0 с МДО покрытиями. HC VT1-0 без покрытия (▲), HC VT1-0 с покрытием (■) и VT6 с покрытием (●)

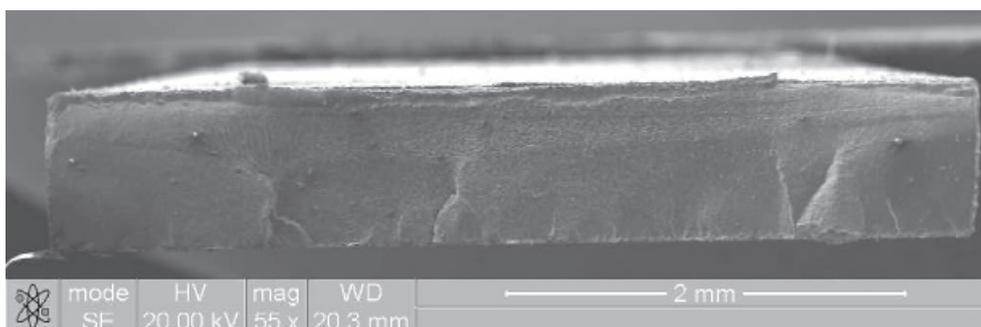


Рис. 4. Общий вид излома HC VT1-0 с МДО покрытием при первоначальном напряжении цикла 1338 МПа

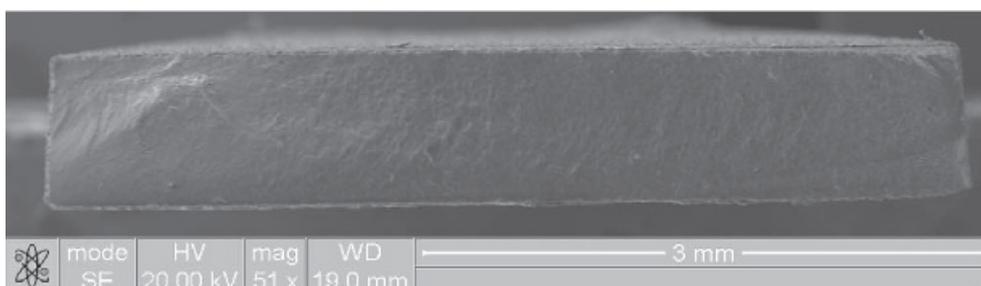


Рис. 5. Общий вид излома HC VT1-0 с МДО покрытием при первоначальном напряжении цикла 537 МПа

Снижение предела выносливости до 60% при нанесении покрытий методом микродугового оксидирования наблюдалось на титановых сплавах вне зависимости от

схемы нагружения и коэффициента асимметрии цикла R [5–7]. Однако характерный переход от мало- к многоциклового усталости [6] для такой схемы нагружения, как

четырёхточечный изгиб, независимо от марки титана (технически чистый наноструктурированный VT1-0 или легированный VT6), отсутствует: линейная зависимость между логарифмами амплитуды напряжения и количеством циклов до разрушения достигает области  $10^5$  циклов, за которой следует предел выносливости. Объяснение такого поведения материалов с покрытием требует проведения дополнительных исследований.

### Заключение

Методом микродугового оксидирования на титановом сплаве VT6 и технически чистом титане VT1-0 в наноструктурированном состоянии сформированы два вида покрытий. Покрытия отличаются по толщине (18 мкм для НС VT1-0 и 31 мкм для VT6) и имеют различный оксидный состав. Нанесение биоактивного покрытия методом микродугового оксидирования приводит к существенному снижению сопротивления усталости сплава VT6 и титана VT1-0 в наноструктурированном состоянии при четырёхточечном изгибе с асимметрией цикла  $R = 0,2$ .

*Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологического производства (контракт Минобрнауки РФ № 02.G25.31.0103).*

### Список литературы

1. Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Кузьменко И.Н., Вейнов В.П., Нечаенко Д.А., Кунгурцев Е.С. // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – № 5–6. – С. 108–114.
2. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 11–12. – С. 19–31.
3. Колобов Ю.Р., Дручинина О. А., Иванов М.Б., Сирота В.В., Свиридова И.К. Формирование пористых комбинированных биоактивных покрытий на титановый сплав

VT6 и VT16 методом микродугового оксидирования // Нано и микросистемная техника. – 2009. – № 7. – С. 48–53.

4. Ерубавев Е.А., Колобов Ю.Р., Кузьменко И.Н., Храмов Г.В., Влияние микродугового оксидирования на усталостную прочность титанового сплава VT6 // Фундаментальные исследования. Физико-математические науки. – 2014. – № 12. – С. 2575–2579.

5. Wang Y.M.; Zhang P.F.; Guo L.X.; Ouyang, J.H., Effect of microarc oxidation coating on fatigue performance of Ti–Al–Zr alloy // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255. – P. 8616–8623.

6. Apachitei B., Lonyuk L.E., Fratila-Apachitei J. Zhou., Fatigue response of porous coated titanium biomedical alloys // Scripta Materialia. – 2009. – Vol. 61. – P. 113–116.

7. Apachiteia A., Leonia A.C., Riemslog L.E. Fratila-Apachitei., Enhanced fatigue performance of porous coated Ti6Al4V biomedical alloy // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 6941.

### References

1. Ivanov M.B., Kolobov Ju.R., Golosov E.V., Kuzmenko I.N., Vejnov V.P., Nechaenko D.A., Kungurcev E.S // Rossijskie nanotehnologii. 2011. T. 6. no. 5–6. pp. 108–114.

2. Kolobov Ju.R. Tehnologii formirovanija struktury i svojstv titanovyh splavov dlja medicinskih implantatov s bioaktivnymi pokrytijami // Rossijskie nanotehnologii. 2009. T. 4, no. 11–12. pp. 19–31.

3. Kolobov Ju.R., Druchinina O. A., Ivanov M.B., Sirota V.V., Sviridova I.K. Formirovanie poristyh kombinirovannyh bioaktivnyh pokrytij na titanovyj splav VT6 i VT16 metodom mikedugovogo oksidirovanija // Nano i mikrosistemnaja tehnika. 2009. no. 7. pp. 48–53.

4. Erubavev E.A., Kolobov Ju.R., Kuzmenko I.N., Hramov G.V., Vlijanie mikedugovogo oksidirovanija na ustalostnuju prochnost titanovogo splava VT6 // Fundamentalnye issledovanija. Fiziko-matematicheskie nauki. 2014. no. 12. pp. 2575–2579.

5. Wang Y.M.; Zhang P.F.; Guo L.X.; Ouyang, J.H., Effect of microarc oxidation coating on fatigue performance of Ti–Al–Zr alloy // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. pp. 8616–8623.

6. Apachitei B., Lonyuk L.E., Fratila-Apachitei J. Zhou., Fatigue response of porous coated titanium biomedical alloys // Scripta Materialia. 2009. Vol. 61. pp. 113–116.

7. Apachiteia A., Leonia A.C., Riemslog L.E. Fratila-Apachitei., Enhanced fatigue performance of porous coated Ti6Al4V biomedical alloy // Applied Surface Science. 2011. Vol. 257. pp. 6941.