

# Nanohärteuntersuchung der von Stickstoffionenstrahl modifizierten Kohlenstoffdünneschichten auf Titanlegierungssubstrat Ti6Al4V

Ing. Petr Vlčák

Vedoucí práce: prof. Ing. František Černý, DrSc.

## **Kurzfassung**

*Titanová slitina Ti6Al4V byla původně vyvinuta pro kosmický průmysl. Dnes se používá hlavně v letectví nebo v lékařství. V biomedicínském inženýrství se titanové slitiny používají pro jejich dobrou biokompatibilitu, nízkou měrnou hmotnost, relativně nízký modul pružnosti a dobrou korozní odolnost. Typické lékařské aplikace této slitiny jsou kostní náhrady. V případě kloubních náhrad se ale projevují její špatné tribologické vlastnosti. Pro jejich zlepšení se aplikují různé metody úpravy povrchu. V této práci byl modifikován substrát ze slitiny Ti6Al4V implantací ionty dusíku. Na povrch byla napařena tenká uhlíková nanovrstva, která byla následně ozářena iontovým svazkem. Tvrdost povrchových vrstev byla vyšetřována nanoindentační metodou.*

## **Schlüsselwörter**

*Kohlenstoffdünneschichten, Titanlegierung Ti6Al4V, Ionenimplantation, Nanohärte*

## **1. Einleitung**

Die Anfänge der Ionenimplantationstechnik reichen bereits mehr als 40 Jahre zurück. Schon lange vorher waren die Festkörper mit Ionen beschossen worden. Damals an eine gezielte Veränderung von Materialeigenschaften durch die Implantation von Ionen dachte niemand. Im Jahre 1957 erhielt Herr Shockley das erste Patent zur Ionenimplantation. Dieses Patent umfaßt praktisch alle Aspekte der Ionenimplantationstechnik[1]. Heute sind Ionenstrahltechniken aus unserer technologisch hochentwickelten Welt nicht mehr wegzudenken. Man ist sich oft nicht bewusst, wie vielfältig Ionenstrahlen inzwischen routinemäßig eingesetzt werden. Ionenstrahltechniken sind praktisch unverzichtbar. Heute werden die Ionenstrahltechniken zu der Herstellung von mikroelektronischen Bausteinen, der Bearbeitung von Oberflächen, der Herstellung neuer Materialien und Funktionswerkstoffe, der Analyse von Werkstoffen und biologischen Proben, oder zu den medizinischen Applikationen verwendet. Obwohl die verschiedene Ionenstrahltechniken in vielen Fällen bis zur industriellen Reife entwickelt worden sind, erfordert das Vordringen in die Welt der Mikro- und Nanostrukturen die Erforschung neuer Verfahren zur Synthese, Modifizierung und Analyse von Materialien mit Ionenstrahlen[2].

Bei dem Verfahren der Ionenimplantation, die in dieser Arbeit zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften verwendet wurde, werden Atome oder Moleküle ionisiert, in elektrostatischen Feld beschleunigt und in ein Substratmaterial geschossen. Die Ionen dringen in Oberflächenschichten des Materials ein oder stoßen sich von der Oberfläche ab. Durch den Beschuss von Ionen können die Substratatom aus Material ausgestoßen werden (Fig.1). Es ist möglich beliebige Ion – Festkörper –Kombinationen wählen. Die energetischen Atome können auf hohe Energie circa Hunderte oder Tausende Kiloelektronenvolt

beschleunigen werden. Die Penetrationstiefe ist abhängig von der Energie energetischer Atome und ist nicht größer als ein Mikrometer.

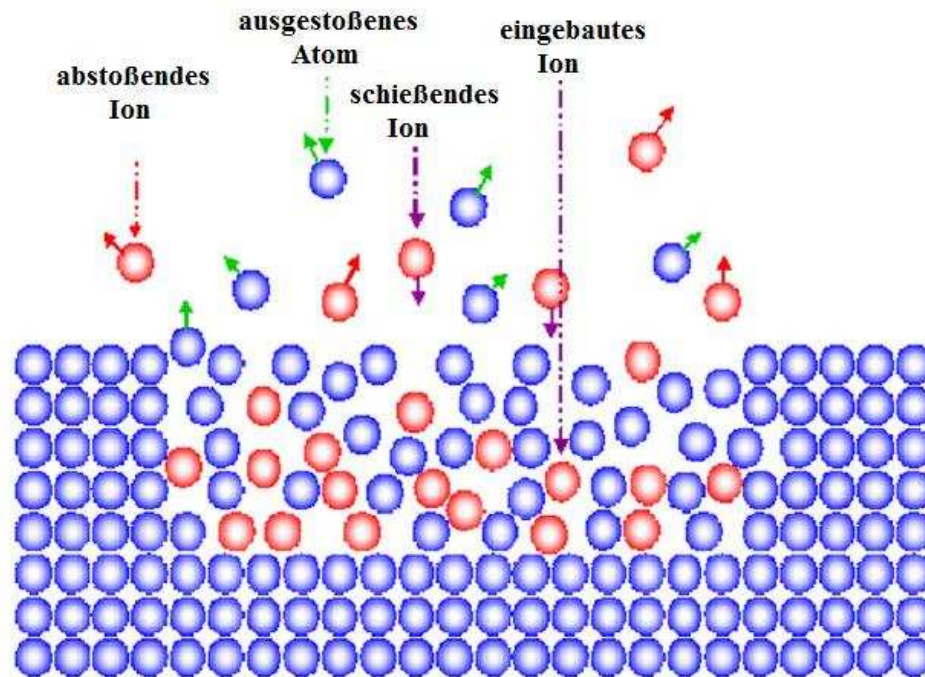


Fig.1 Die Interaktion des Ions mit dem Festkörper [3]

Irgendwann wird Ionenimplantation mit der physikalischen Deposition der dünnen Schicht kombiniert. In dieser Weise können beide Prozesse separat oder simultan verlaufen werden. Solches für die Herstellung von Funktionsschichten entwickelte Verfahren wird Ionenstrahlgestützte Deposition genannt. Dieses Verfahren ermöglicht neue Materialien in Form dünner Schichten, die insbesondere in der Natur nicht vorkommen, synthetisieren. Das Prinzip der Ionenstrahlgestützten Deposition ist in Figur 2.

Titanlegierung Ti6Al4V wird hauptsächlich in der Luftfahrtindustrie und in der biomedizinischen Anwendungen verwendet. Im Biomedizingebiet werden die Titanlegierungen wegen ihrer guten Biokompatibilität, Korrosionsfestigkeit, niedriger Dichte, oder niedriges Elastizitätsmoduls verwendet. Die typische biomedizinische Verwertungen dieser Legierung sind Zahnersatz oder Hüftgelenkersatz. Für den Fall Gelenkersatz zeigen sich die Tribologieeigenschaften (besonders die Verschleißfestigkeit) ungenügend. Es ist bekannt, dass sich die Verschleißfestigkeit durch die Härteerhöhung der Oberflächenschicht des Materials beeinflussen lässt. Es gibt mehrere Verfahren, die für die Modifizierung der Oberfläche geeignet sind. In dieser Arbeit wurden dünne Kohlenstoffschichten auf Titanlegierungssubstrat von Ionenstrahl modifiziert. Die von Ionenstrahl Veränderung der Härte wurde nach der Implantation von Stickstoffionen beobachtet.

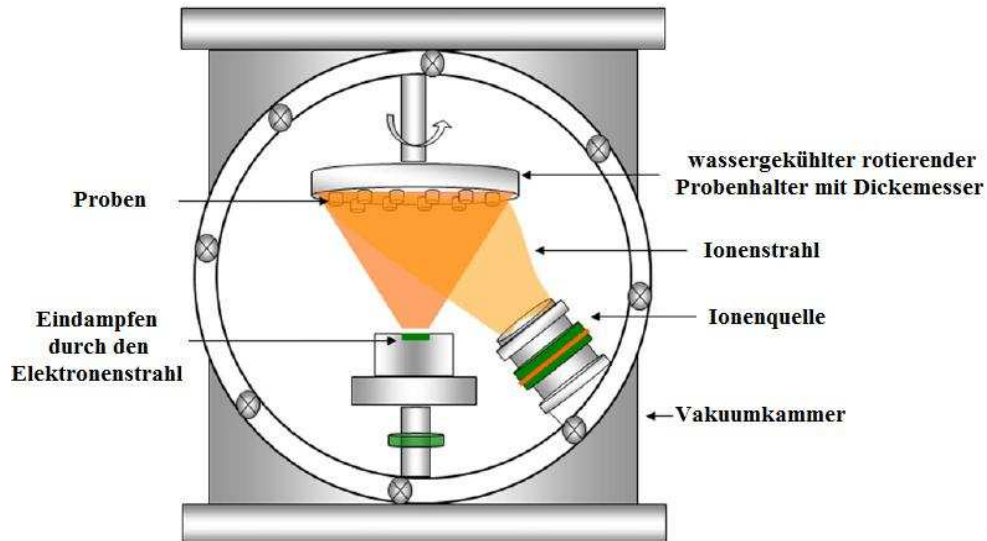


Fig.2 Prinzip der Ionenstrahlgestützten Deposition[3]

## 2. Experiment

Die Proben sind aus Titanstange in Metallscheiben mit einem Durchmesser von 20 Millimeter und einer Höhe von 8 Millimeter geschnitten worden. Die Vorderseite der Scheiben, die deponiert und implantiert worden ist, wurde geschliffen und auf Spiegelhochglanz poliert. Die Proben wurden in zwei Gruppen unterteilt. Die eine wurde für die Ionenimplantation und die andere für Deposition der Kohlenstoffschichten mit nachfolgender Ionenimplantation bestimmt. Die Oberfläche der Proben bei der einfachen Ionenimplantation wurde von Stickstoffionen mit einer Energie 90keV und Dosen  $2,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  und  $4,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Die Abscheidung der dünnen Kohlenstoffschichten wurde mit dem Elektronenstrahlverdampfer erfolgt. Die Dicke der Schichten war 20nm oder 40nm. Nach der Abscheidung wurde die bedeckte von Kohlenstoffschicht Oberfläche von Stickstoffionen mit einer Energie 90keV und Dose  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  und  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt.

Die Ermittlung der Nanohärte der modifizierten Oberflächenschichten wurde mit Hysitron TriboIndenter<sup>TM</sup> erfolgt. Berkovich Prüfkörper (dreiseitige Pyramide) wurde quasistatisch in 39 Zyklen mit dem Laden von Segment nach 1x1x1 Sekunden mit einer Prüfraft bis  $5000 \mu\text{N}$  belastet (Fig.3). Die Nanohärteuntersuchung wurde bei der Temperatur  $23,6^\circ\text{C}$  erfolgt. Auf der Oberfläche jeder untersuchenden Probe wurden 3x4 Eindrücke mit Abstand  $10 \mu\text{m}$  eingedrückt.

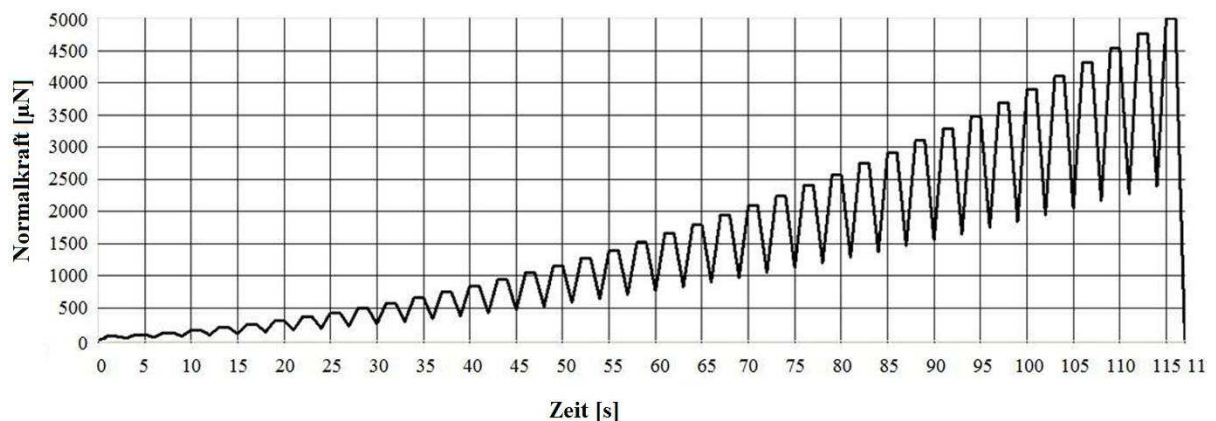


Fig.3 Quasistatische in 39 Zyklen Belastung der Berkovich Prüfkörper

Die Werte der Härte wurden für jedes Segment nach Gleichung (1) errechnet.

$$H = \frac{P_{MAX}}{A} \quad (1)$$

In obiger Formel ist Maximum partieller Belastung  $P_{MAX}$ , projizierte Eindruckfläche  $A$  einzusetzen. Die Kalibration der Funktionsfläche der dreiseitigen Pyramide wurde in geschmolzenen Quarz in Übereinstimmung mit dem Standard erfolgt.

$$A = C_0 h_C^2 + C_1 h_C^1 + C_2 h_C^{1/2} + C_3 h_C^{1/4} \quad (2)$$

In Formel (2) sind die Konstante für Berkovich Prüfkörper  $C_0=24,5$ , der Eindringtiefe der Kontaktfläche  $h_C$ .

### 3. Ergebnisse

Bei der ionenimplantierten Proben wurde die Abhängigkeit der Härte von der Kontakttiefe (sog. Härteprofil Fig.4) erhalten. Das Maximum der Härte modifizierter Proben nimmt Werte an, die mehr als 21GPa waren. Die Wert der Härte der Referenzmaterial ist über Faktor 4 niedriger.

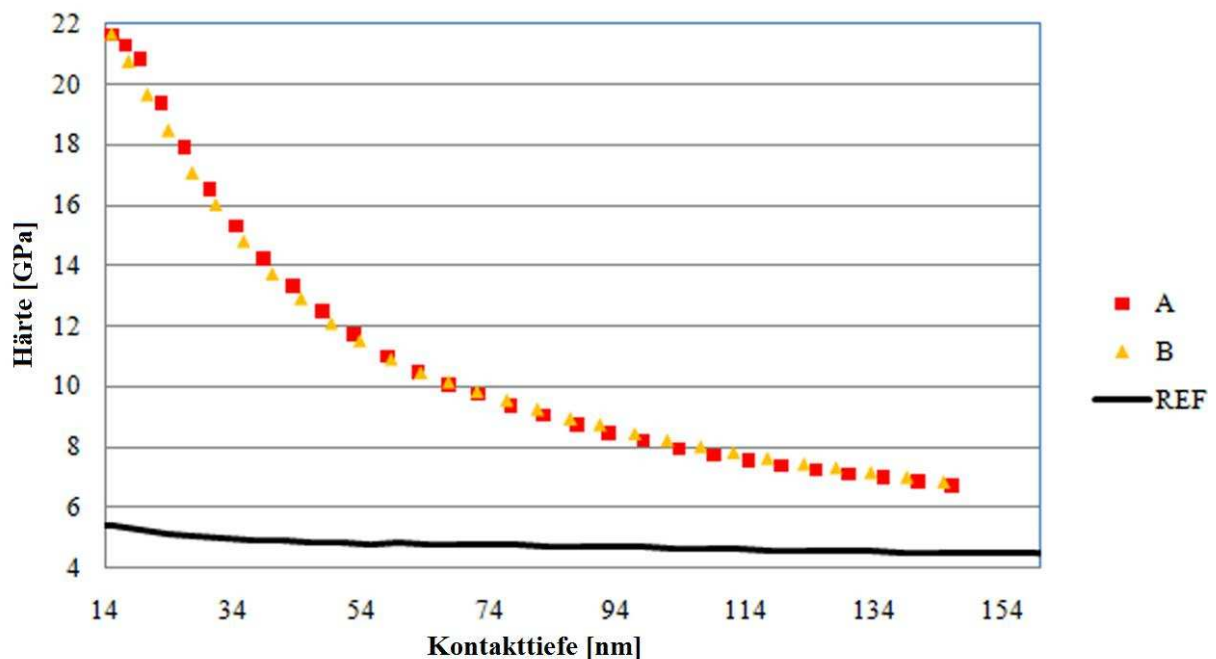


Fig.4 Die Abhängigkeit der Härte von Kontakttiefe nur für von Stickstoffionen modifizierte Proben, Ionenenergie 90keV, Dosis der Stickstoffionen A –  $2,7 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ; B –  $4,7 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ; REF – Referenzprobe (ohne Ionenimplantation)

Figur 5 wird die Abhängigkeit der Härte der von Stickstoffionenstrahl modifizierten Kohlenstoffschichten mit einer Dicke 20nm oder 40nm von Kontakttiefe dargestellt. Der höchste gemessene Härtewert der Kohlenstoffschicht war 14,7GPa. Er stellt eine Erhöhung der Härte im Vergleich mit Referenzmaterial mit Faktor 3 dar.

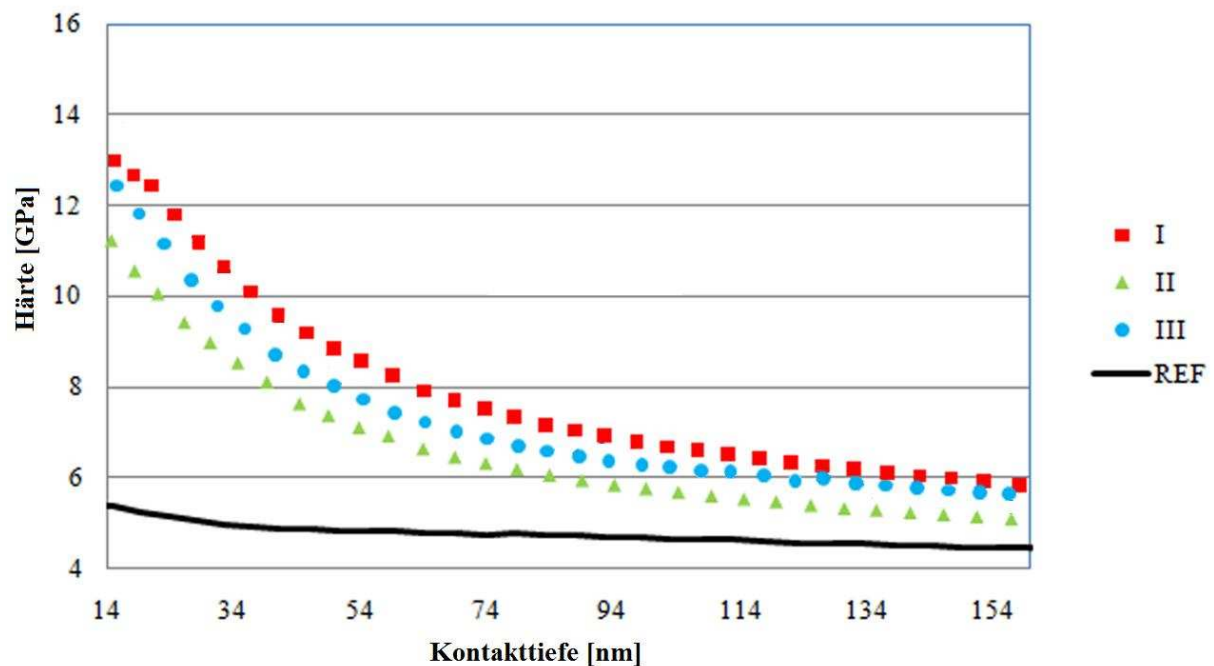


Fig.5 Die Abhängigkeit der Härte der von Stickstoffionenstrahl modifizierten Kohlenstoffschichten von Kontakttiefe, Ionenenergie 90keV, I – C 20 nm,  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ; II – C 20 nm,  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ; III – C 40 nm,  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ; REF – Referenzprobe (ohne Ionenimplantation)

#### 4. Diskussion

Die Werte der Härte in der Tiefe unter 14nm in Figuren 4 und 5 wurden nicht berücksichtigt. Die Resultate in diesem Bereich hätten mit einem Fehler aus der Kalibration belastet. Bei allen modifizierten Proben ist eine Härteerhöhung erhalten worden. Die von Stickstoffionenstrahl Härteerhöhung der Proben aus Titanlegierung Ti6Al4V war im Vergleich mit Referenzmaterial über faktor 3–4 grösser. Die Proben, bei denen die einfache Ionenimplantation erfolgt wurde, hatten höhere Härte als die Proben mit von Stickstoffionenstrahl modifizierten Kohlenstoffschichten. Die Dicke der modifizierten Oberflächenschichten entspricht der Eindringungstiefe energetischer Stickstoffatome. Es gibt keinen Unterschied der Nanohärte zwischen implantierten Proben mit Dosen  $2,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  und  $4,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Bei der mit Kohlenstoffschichten bedeckten Proben zeigte eine Einwirkung der Dosis implantierter Stickstoffionen. Die höchste Härte hatte die mit Kohlenstoffschicht 20nm bedeckte Oberfläche der Prode mit grössere applizierte Dosis  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

#### 5. Zusammenfassung

Die Nanohärte modifizierter Oberflächenschichten wurde mit Nanoindentationsverfahren bestimmt. Die modifizierte Proben aus Titanlegierung Ti6Al4V zeigte markante Zunahme der Härte. Die Härte mimmt niedrigere Werte mit zunehmender Kontakttiefe an. Die Werthe Härte aller Proben konvergiert in Kontakttiefeverlauf zur Härte der Referenzmaterial.

## Abkürzungsverzeichnis

A	projizierte Eindruckfläche	[m <sup>2</sup> ]
H	Härte	[Pa]
P <sub>max</sub>	Maximum partieller Belastung	[N]
C <sub>i</sub>	Konstanten, i=(0;3)	[-]
h <sub>c</sub>	Eindringtiefe der Kontaktfläche	[m]

## Literaturverzeichnis

- [1] Ryssel, H., Ruge I.: Ionenimplantation, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Porting K.-G., Leipzig 1978.
- [2] Hofsäss, H., Möller, W., Homeier, H., Stritzker, B.: Physik mit Ionenstrahlen Innovative Forschung in Deutschland, Druckhaus Fromm, Osnabrück 2003.
- [3] Rautray, T., R., Narayanan, R., Kim, K.-H.: Ion implantation of titanium based biomaterials, Progress in Materials Science 56, Elsevier Ltd., 2011, s 1137-1177.