

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 669.29566.088

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ТИТАНОВЫХ
СПЛАВАХ ПУТЕМ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

© 2017 г. И. Г. Жевтун^{1,2,*}, П. С. Гордиенко¹, С. Б. Ярусова^{1,2}, В. Е. Силантьев¹, А. А. Юдаков^{1,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, Россия, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Россия, 690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690950, Владивосток, ул. Суханова, 8

*e-mail: jevtun_ivan@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2015 г.

Показано, что при использовании плазменных методов обработки поверхности титановых сплавов (на примере сплава ВТ1-0) с последующим химическим селективным травлением формируется микропористая структура на основе титана. Приведены результаты лазерной и электродуговой обработки поверхности, определен ее состав, а также размеры и строение пор.

DOI: 10.7868/S004418561701020X

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес исследователей привлекает возможность получения пористых структур на основе керамических материалов, металлов и их карбидов, что обусловлено широким применением пористых материалов в различных областях в качестве фильтрующих элементов, футеровочных и термоизоляционных материалов, материалов с пористым охлаждением, газовых сепараторов, носителей катализаторов, имплантатов медицинского назначения [1–5]. Для последних особенно актуально использование в качестве основы титановых сплавов, благодаря их совокупности показателей биосовместимости, а также коррозионных и механических свойств. Пористая структура является очень важным фактором для хирургического имплантата, т.к. за счет нее увеличивается удельная площадь поверхности, что способствует более глубокому врастанию костной ткани, обеспечивая высокую прочность сцепления костных структур с имплантатом [6].

Для получения микропористых материалов на основе титана используются различные методы [7–9], наиболее изученными и распространенными из которых являются методы порошкового спекания [10, 11], а также самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [12, 13]. Уже около 20 лет для этих целей успешно применяют метод микродугового оксидирования (МДО), который позволяет формировать пори-

стые покрытия на поверхности титана. Первые два метода можно отнести к относительно энергозатратным, а при использовании МДО пористостью обладает не сама основа, а сформированный оксидный слой, у которого адгезионная прочность сцепления с основой значительно зависит от режимов оксидирования и состава электролита и в ряде случаев недостаточна для эксплуатации [14]. Кроме того, обработка поверхности может приводить к снижению сопротивления усталости титанового сплава на 25–30% [15]. В [16] отмечается незначительное уменьшение циклической прочности α -сплавов после МДО.

В работе [17] предложен иной подход к получению микропористых структур на титановых сплавах, который заключается в плазменной обработке поверхности с получением композитного слоя на основе Ti–TiC и последующим химическим вытравливанием зерен карбида титана. Целью настоящей работы является исследование способов формирования поверхностных слоев на титановых сплавах с различным размером и строением пор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электродуговую обработку образцов из титанового сплава ВТ1-0 (катодов) размером 40 × 10 × 4 мм проводили с использованием графитовых электродов (анодов) в водном растворе 0.1–0.2%

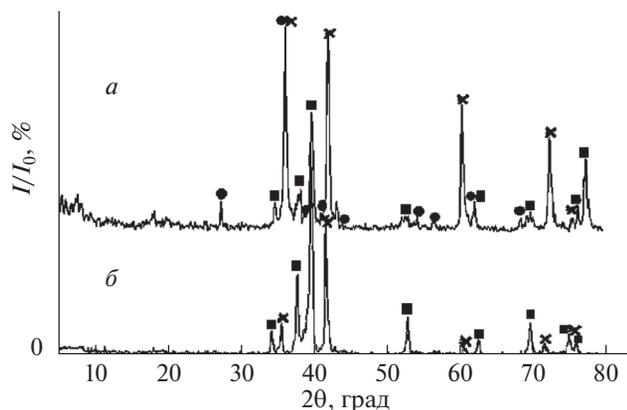


Рис. 1. Рентгенограммы обработанных титановых образцов: а) до шлифовки, б) после шлифовки (● – TiO_2 (рутил), ■ – Ti, x – TiC).

NaCl . Зазор между электродами составлял не более одного миллиметра, сила тока в цепи – 70–90 А. В качестве источника тока использовали сварочную установку *TiG 200AC/DC*. Затем образцы шлифовали на шлифовальном станке (снимали не более 0.3 мм поверхности).

Для лазерной обработки поверхности использовали YAG-Nd лазерную установку с максимальной средней мощностью 100 Вт, диаметром пятна $d = 0.6$ мм при длине волны $\lambda = 1.06$ мкм и частоте импульсов $\nu = 100$ Гц. Обработку проводили камере с непрерывной подачей аргона. Порошок TiC (ч) предварительно наносили на поверхность образцов. Для надежной фиксации порошка на поверхности, в качестве связующего компонента использовали расплавленную канифоль: канифоль нагревали до плавления, растворяли в ней порошок TiC, и полученную смесь наносили на поверхность образца. После остывания смеси на поверхности образца формировалось стеклоподобное покрытие, которое затем подвергали лазерной обработке.

Поверхность исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения *Hitachi S5500* с приставкой для энерго-дисперсионного анализа *Thermo Scientific*, а также на сканирующем электронном микроскопе *EVO-50XVF* с приставкой *INCA 350 Energy*. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре “*Bruker D8 ADVANCE*” в CuK_α -излучении; идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Травление образцов проводили в концентрированной азотной кислоте (ч. д. а.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа, после электродуговой обработки на поверхности образ-

цов до шлифовки (рис. 1а) наряду с пиками, соответствующими фазам титана и рутила, видны пять четких пиков в области $2\theta = 36^\circ, 42^\circ, 61^\circ, 72^\circ$ и 76° , соответствующих плоскостям (111), (200), (220), (311) и (222) фазы карбида титана [18].

Рутил образуется на поверхности при остывании образца в момент прекращения дугового воздействия [19]: в условиях использования водного электролита автоматически происходит закалка локального объема. При последующей шлифовке образцов тонкий рутильный слой удаляется, остаются – Ti и TiC (рис. 1б). Характерный вид обработанной поверхности до и после шлифовки представлен на рис 2.

Необходимо отметить, что на рентгенограммах различных образцов наблюдается сдвиг пиков, соответствующих карбиду титана, что связано с изменением периода кристаллической решетки TiC. Изменения параметров решетки карбида титана могут объясняться как его дефектностью по углероду, так и наличием примесей [20]. Период решетки формируемой фазы TiC, соответствует в различных случаях как стехиометрическому карбиду титана, не содержащему кислорода и других примесей ($a_0 = 4.326 \text{ \AA}$), так и нестехиометрическому, либо содержащего примеси ($a_0 = 4.3300, 4.317 \text{ \AA}$). Однако, при проведении энерго-дисперсионного анализа поверхности, идентифицируются только Ti и C без посторонних примесей, следовательно, данное несоответствие, скорее всего, следует объяснять различной стехиометрией формируемой фазы TiC.

Исследование микроструктуры обрабатываемой поверхности [21] позволило установить, что при электродуговой обработке титановых сплавов графитовым анодом в водных электролитах, в поверхностном слое сплава глубиной до 2 мм формируется гетерогенная микроструктура, состоящая из зерен TiC, хаотично расположенных в титановой матрице (рис. 3). Размеры зерен варьируются от десятков нанометров до десятков микрон, но наиболее характерный размер зерен находится в пределах 1–10 мкм. Такая микроструктура способствует значительному повышению антифрикционных свойств сплава, а также его стойкости к окислению [22].

Для изучения получаемой микроструктуры проводились работы [23] по подбору оптимального состава раствора для селективного травления, в ходе которых установлено, что при травлении композитного слоя на основе Ti–TiC раствором азотной кислоты, зерна карбида титана полностью вытравливаются с поверхности, а титановая матрица, благодаря способности пассивироваться в данном растворе, остается в неизменном виде. В результате такой обработки на поверхности титанового сплава формируется микропористая

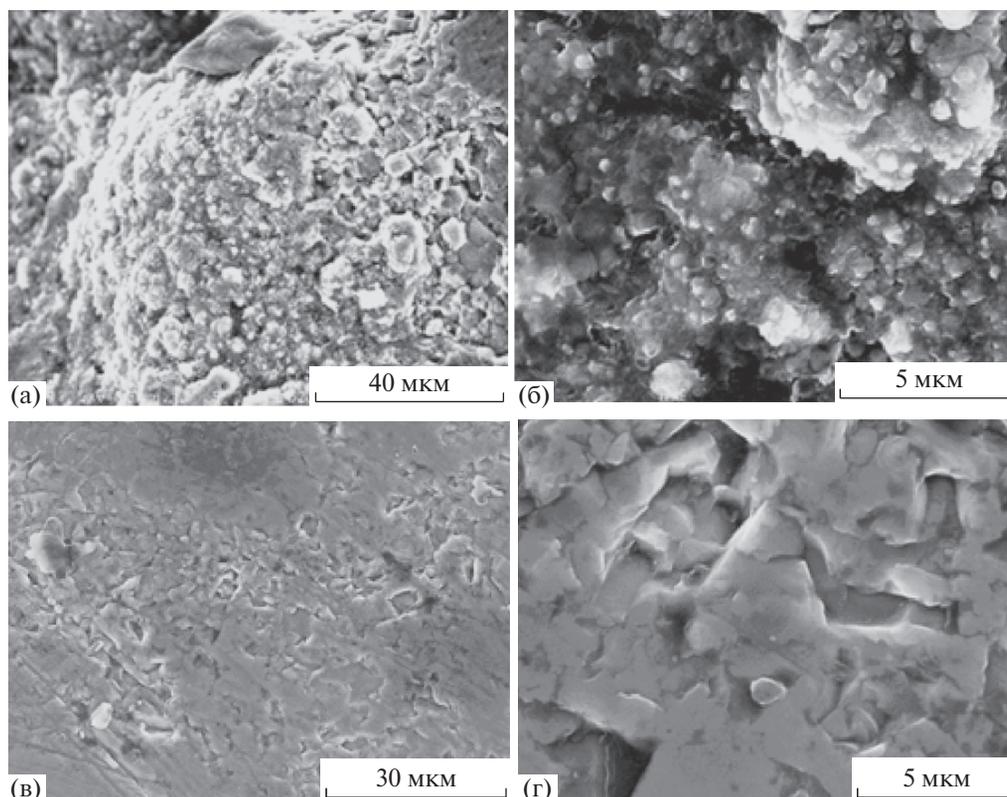


Рис. 2. Микрофотографии поверхности обработанных образцов: а, б – до шлифовки; в, г – после шлифовки.

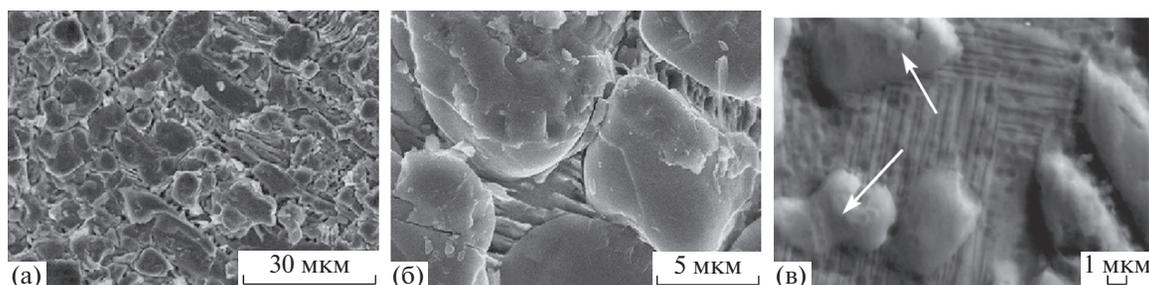


Рис. 3. Обработанная поверхность сплава после удаления титановой матрицы (различимы зерна TiC размером от 1 до 10 мкм) [22].

структура с наиболее характерным размером пор 1–10 мкм (рис. 4).

Элементный состав поверхности после травления – титан с незначительным количеством остаточного углерода (до 3 мас. %).

Для реализации вышеописанного подхода к получению микропористой структуры поверхности титановых сплавов была использована также лазерная обработка поверхности с использованием порошка TiC в камере, заполненной аргоном. При такой обработке, как известно, частицы тугоплавкого порошка проникают в поверхностный слой подложки, расплавленный лазерным

лучом. Глубина слоя может составлять от десятков микрометров до нескольких миллиметров в зависимости от мощности лазерного излучения, диаметра луча, скорости его перемещения и физических свойств материала подложки [24]. В данном случае при используемой мощности лазера 90 Вт и диаметре луча 0.6 мм глубина проплавленного слоя не превышала 300 мкм.

После обработки поверхности титанового сплава и последующего вытравливания зерен TiC получена микроструктура поверхности, по визуальной оценке, аналогичная микроструктуре, полученной при электродуговой обработке (рис. 5а, 5б).

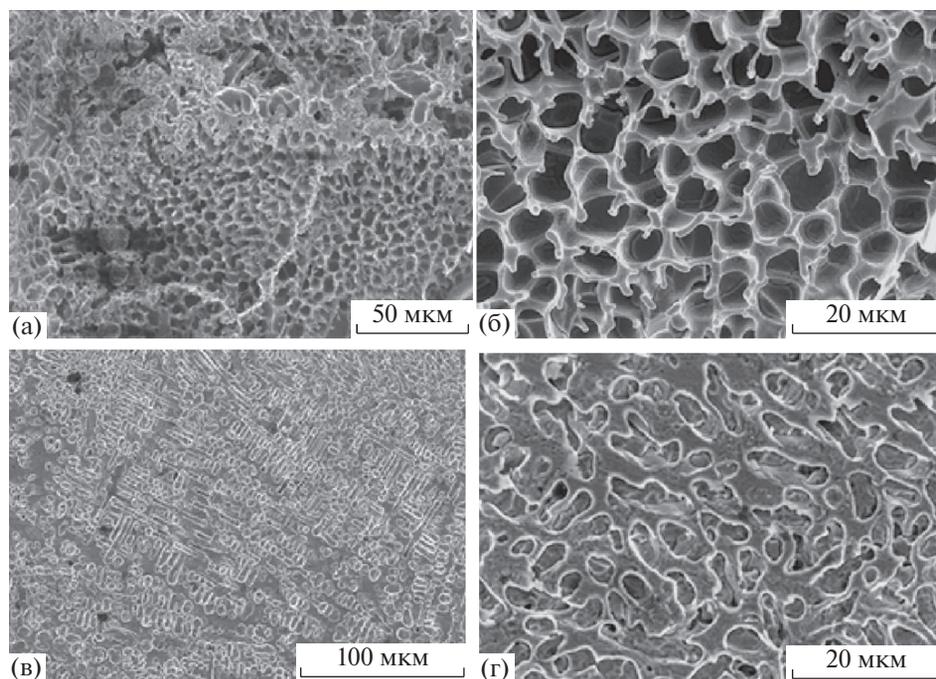


Рис. 4. Пористая микроструктура поверхности титанового сплава после обработки.

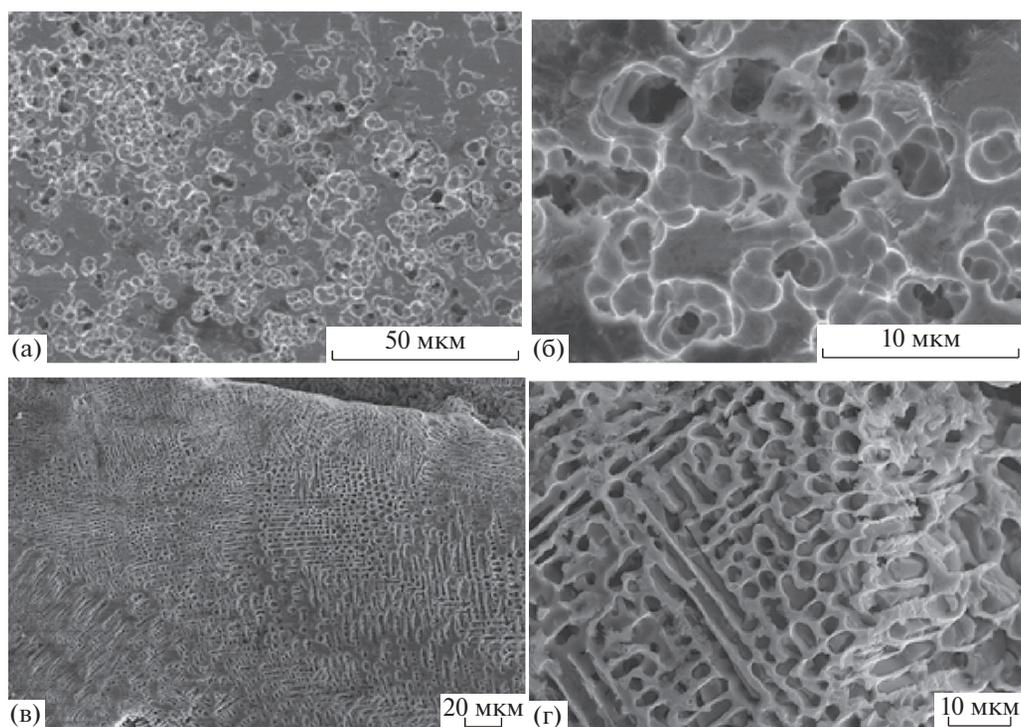


Рис. 5. Микроструктура поверхности образцов, полученная с использованием: лазерной обработки (а, б) и электродуговой обработки в водном электролите (в, г).

Однако, судя по СЭМ-изображениям, в случае использования лазерной обработки, распределение пор по поверхности образца менее равномерное, по сравнению с электродуговой обработкой. Кроме

того, при использовании дугового разряда обеспечивается более сложная форма пор с дендритным строением (рис. 5в, 5г), что имеет важное значение для хирургического имплантата [6].

К преимуществам лазерной обработки можно отнести возможность регулирования толщины расплавленного слоя, используя различную мощность лазера, а также варьирование размеров пор путем использования порошков с различной фракцией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при плазменной обработке титанового сплава с последующим травлением на поверхности сплава формируется микропористая структура на основе титана. Характерный размер пор при электродуговой обработке графитовым анодом в водном электролите составляет 1–10 мкм, при лазерной обработке размеры будут определяться фракцией используемого порошка.

Преимуществом вышеописанного подхода может являться его энергоэффективность по сравнению с порошковыми методами и возможность получения микропористой структуры на поверхности чистого титана. Кроме того, в случае использования дугового разряда, за счет вытравливания дендритов различной формы обеспечивается сложная конфигурация пор с развитой внутренней поверхностью, что является важным фактором для остеоинтеграции. Однако для оценки целесообразности получения пористых структур на титановых сплавах с использованием плазменной обработки необходимы дальнейшие системные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.578.21.0015 от 05.06.2014. Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0015), а также при поддержке гранта по программе фундаментальных исследований ДВО РАН “Дальний Восток” (проект № 15-И-3-017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов С.Б. Пористые материалы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1976. 183 с.
2. Севостьянова И.Н., Анисимов В.Ж., Гнусов С.Ф., Кульков С.Н. // Физическая мезомеханика. 2004. Ч. 2. № 7. С. 89.
3. Кульков С.Н., Гнусов С.Ф., Севостьянова И.Н., Молчунова Л.М. // Вопросы материаловедения. 2004. Т. 37. № 1. С. 64.
4. Алымов М.И., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б. // Перспективные материалы. 2009. № 4. С. 75.
5. Shi L., Zhao H., Yan Y. et al. // Scripta Materialia. 2006. V. 55. P. 763.
6. Савич В.В., Сарока Д.И., Киселев М.Г., Макаренко М.В. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах. Минск.: Беларус. навука, 2012. 244 с.
7. Wang Zhoucheng, Chen Yanwen, Lin Zhixiong. Patent 102921037 CN. 2013.
8. He Fuming, Shen Jianwei, Wang Huiming. Patent 104027839 CN. 2014.
9. Wang S.-F., Yang T., Lee S.-Y. et al. Patent 201420137 TW. 2014.
10. Бабкин А.В. // Журн. Гродненского гос. мед. ун-та. 2008. № 2. С. 102.
11. Астанин В.В., Каюмова Э.З., Никитин В.В., Фархетдинов А.И. // Росс. журн. биомеханики. 2015. Т. 19. № 1. С. 116.
12. Ходоренко В.Р., Анисеев С.Г., Гюнтер В.Э. // Изв. высших учебных заведений. 2014. Т. 57. № 6. С. 17.
13. Амосов А.П., Байриков И.М., Шербовских А.Е. и др. Патент 2459686 РФ. 2012.
14. Шаркеев Ю.П., Псахье С.Г., Легостаева Е.В. и др. Биокompозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодеградация. Томск: Изд. дом Томского гос. ун-та, 2014. 596 с.
15. Ерубаяев Е.А., Колобов Ю.Р., Кузьменко И.Н. и др. // Фундаментальные исследования. 2014. С. 2575.
16. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. 185 с.
17. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С. // Мат. IV Межд. конф. по химии и химической технологии. Ереван. 2015, 14–18 сентября. С. 186.
18. Storms E. Тугоплавкие карбиды / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1970. 304 с. [Storms E. The Refractory Carbides. Los Alamos, New Mexico, 1967.]
19. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Достовалов В.А. // Химическая технология. 2011. № 11. С. 663.
20. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 217 с.
21. Гордиенко П.С., Жевтун И.Г., Достовалов В.А. и др. // Вестник машиностроения. 2012. № 2. С. 52.
22. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Кухлевская Т.С., Машталар Д.В. // Вестник машиностроения. 2013. № 3. С. 23.
23. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Кайдалова Т.А. // Материаловедение. 2014. Т. 206. № 5. С. 41.
24. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. 670 с.