
**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.295:539.217.1

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ТИТАНЕ ПУТЕМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

© 2018 г. И. Г. Жевтун^{1,*}, П. С. Гордиенко¹, С. Б. Ярусова¹, Ю. Н. Кульчин²,
Е. П. Субботин², Д. С. Пивоваров², Д. С. Яцко²

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

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5

*e-mail: jevtun_ivan@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2017 г.;
в окончательном варианте – 24.08.2017 г.

Методом лазерной наплавки порошков TiC с последующим селективным травлением на поверхности титанового сплава ВТ1–0 получена микропористая структура с регулируемой толщиной пористого слоя и размерами пор. Показано, что при использовании относительно крупных частиц карбидного порошка – 80–100 мкм и увеличении скорости перемещения лазерного пучка до 20 мм/с на внутренней поверхности пор формируется однородная микропористая субструктура.

Ключевые слова: титановые сплавы, композиты, карбид титана, микропористая структура, лазер.

DOI: 10.7868/S0015323018050121

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы на основе керамических материалов, металлов и их карбидов нашли широкое применение в машиностроении, авиационной, химической, металлургической и других отраслях промышленности в качестве фильтрующих элементов, футеровочных и термоизоляционных материалов, материалов с пористым охлаждением, газовых сепараторов, носителей катализаторов, датчиков [1–5]. Использование материалов с развитой поверхностью также актуально для разведения морских культур [6].

Не менее перспективной и востребованной областью применения пористых материалов является изготовление имплантатов медицинского назначения. Пористая структура является очень важным фактором для хирургического имплантата, так как за счет нее увеличивается удельная площадь поверхности, что способствует более глубокому врастанию костной ткани, обеспечивая высокую прочность сцепления костных структур с имплантатом [7]. Основным конструкционным материалом для получения имплантатов являются титан и его сплавы, благодаря совокупности показателей биосовместимости, а также коррозионных и механических свойств. Причем токсическое действие таких металлов как Ni, Cr, Co, V [8] приводит к недопустимости их присутствия

в составе имплантата и необходимости использования чистого титана.

Среди большого разнообразия методов получения микропористой структуры на основе титана наибольшее распространение получили порошковые методы, такие как вакуумное диффузионное спекание [9, 10], СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [11, 12] и спекание импульсным током (SPS) [13], благодаря отработанной технологии и стандартному оборудованию. Известны иные подходы к получению микропористых материалов из титана. Так, в [14] предварительно сформированный каркас из молибденовой проволоки толщиной 0,4 мм пропитывали титановым расплавом в вакууме, а после остывания полученного композита методом селективного травления удаляли молибденовый каркас с получением пористого изделия. В работе [15] пористая структура тройного титанового сплава Ti-13Zr-13Nb получена путем электрохимического восстановления предварительно спеченной смеси оксидов этих металлов в расплаве CaCl₂. Относительно высокая энергозатратность, а также стоимость оборудования и исходных компонентов приведенных методов способствуют поиску альтернативных подходов к формированию микропористых материалов на основе титана.

По свидетельству авторов [16, 17] микро- и нанопористая структура титановых имплантатов может быть получена путем пескоструйной обработки их поверхности с последующим кислотным травлением. Получение пористых материалов на основе титана возможно путем использования смеси тонкодисперсных порошков титановых сплавов и различных органических связующих [18]. Один из интересных и перспективных методов, к которому в последнее время обращено повышенное внимание, заключается в послойном выращивании пористого изделия заданной формы с помощью 3D-печати из порошков титана. Для расплавления порошка может использоваться как электронный пучок (Electron Beam Melting – EBM) [19, 20], так и лазер (Selective Laser Melting – SLM) [21].

В работе [22] 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 селективным вытравливанием зерен карбида титана. В [23] аналогичный подход реализован с использованием как электродуговой обработки, так и лазерного излучения. В настоящей статье представлены результаты работ по формированию микро- и нанопористой поверхности на титане с применением лазерной обработки. Отмечаются некоторые особенности и преимущества данного подхода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы из сплава ВТ1–0 размером $40 \times 20 \times 2$ мм обрабатывали путем перемещения лазерного пучка по поверхности с одновременной подачей порошка TiC и обдувкой расплавленного объема аргоном. Порошок TiC подавался коаксиально струей транспортирующего газа (аргон) и переплавлялся с подложкой под воздействием лазерного луча. Использовали два порошка карбида титана различных фракций: < 50 мкм (ТУ6–09–5050–82) и 80–100 мкм (ТУ 3989–002–12606601–2006). Применяемый метод лазерного наплавления порошкового материала относится к аддитивным процессам и, согласно стандарта ASTM F2792–12a, может классифицироваться как “Directed laser deposition”.

Для обработки поверхности образцов применяли универсальный роботизированный комплекс лазерной порошковой наплавки, состоящий из робота KUKAKR30–3НА, системы управления KUKA KRC4, позиционера KUKADKP-400, иттербиевого волоконного лазера ЛС-1-К мощностью непрерывного лазерного излучения от 100 до 1000 Вт (длина волны $\lambda = 1,070$ мкм). Параметры обработки: диаметр лазерного пучка на обрабатываемой поверхности составлял 0,6 мм, шаг смещения лазерного пучка между проходами – 0,5 мм,

расстояние от плоскости сопла до обрабатываемого объекта – 10 мм. Варьируемыми параметрами являлись мощность лазерного излучения P и линейная скорость перемещения лазерного пучка по поверхности $V_{\text{л}}$. При обработке использовали значения $P = 300, 400$ и 500 Вт, $V_{\text{л}} = 10$ и 20 мм/с.

После обработки образцов проводили подготовку шлифов и их селективное травление в концентрированной азотной кислоте (ч.д.а.).

Поверхность исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 с приставкой для энерго-дисперсионного анализа Thermo Scientific, а также на сканирующем электронном микроскопе ZeisEVO 40XVP с приставкой INCA 350 Energy и оптическом инвертированном микроскопе МЕТАМ ЛВ41. Средние размеры пор и толщину композитного слоя h_c оценивали с помощью графических опций, которыми оснащены программные пакеты к данным приборам.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре “Bruker D8 ADVANCE” в Cu K α -излучении; идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа поверхности титановых образцов после лазерной обработки с порошком карбида титана, а также после дальнейшего селективного травления. Очевидно, что в процессе лазерной обработки при вплавлении частиц карбида титана в поверхностный слой титановой подложки, формируется композит на основе Ti-TiC, о чем свидетельствуют пики обеих фаз – титана и карбида титана (рис. 1а). При последующей операции травления в азотной кислоте происходит растворение зерен TiC, и в результате на поверхности идентифицируется одна фаза титана (рис. 1б).

После химического удаления зерен карбида титана поверхность титанового образца приобретает ярко выраженную пористость. В работе [23] подчеркивается, что толщину модифицированного слоя h_c можно регулировать путем изменения мощности лазерного излучения и скорости перемещения лазерного пучка. На рис. 2 приведены СЭМ-изображения поперечных шлифов поверхностных слоев, полученных при различных режимах обработки с использованием порошка фракцией < 50 мкм.

Как следует из представленных микроснимков, при использовании тонкодисперсного порошка TiC со средним размером частиц менее 50 мкм

морфология и размер пор остаются неизменными при различных режимах обработки, в то время как толщина слоя изменяется пропорционально мощности излучения P и скорости перемещения пучка $V_{л}$ от 200–300 мкм (режим $P = 400$ Вт, $V_{л} = 20$ мм/с, рис. 2а) до 350–600 мкм (режим $P = 500$ Вт, $V_{л} = 10$ мм/с, рис. 2г).

Сравнивая композитные слои на основе Ti–TiC, полученные электродуговым [23] и лазерным способами необходимо отметить, что при электродуговом методе получения весьма сложно регулировать толщину слоя, которая может достигать 1–2 мм. При селективном травлении толстых композитных покрытий вследствие высокой дисперсности зерен

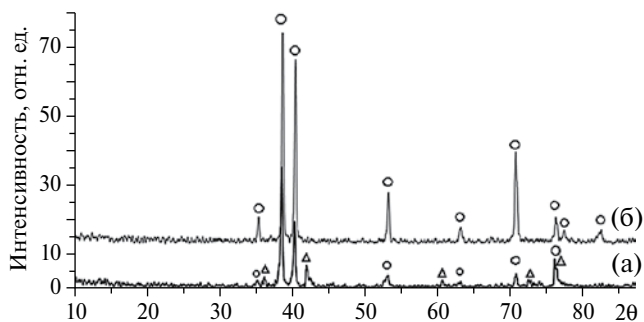


Рис. 1. Рентгенограммы поверхности титанового сплава: (а) – после лазерной обработки; (б) – после лазерной обработки и травления (о – Ti, Δ – TiC).

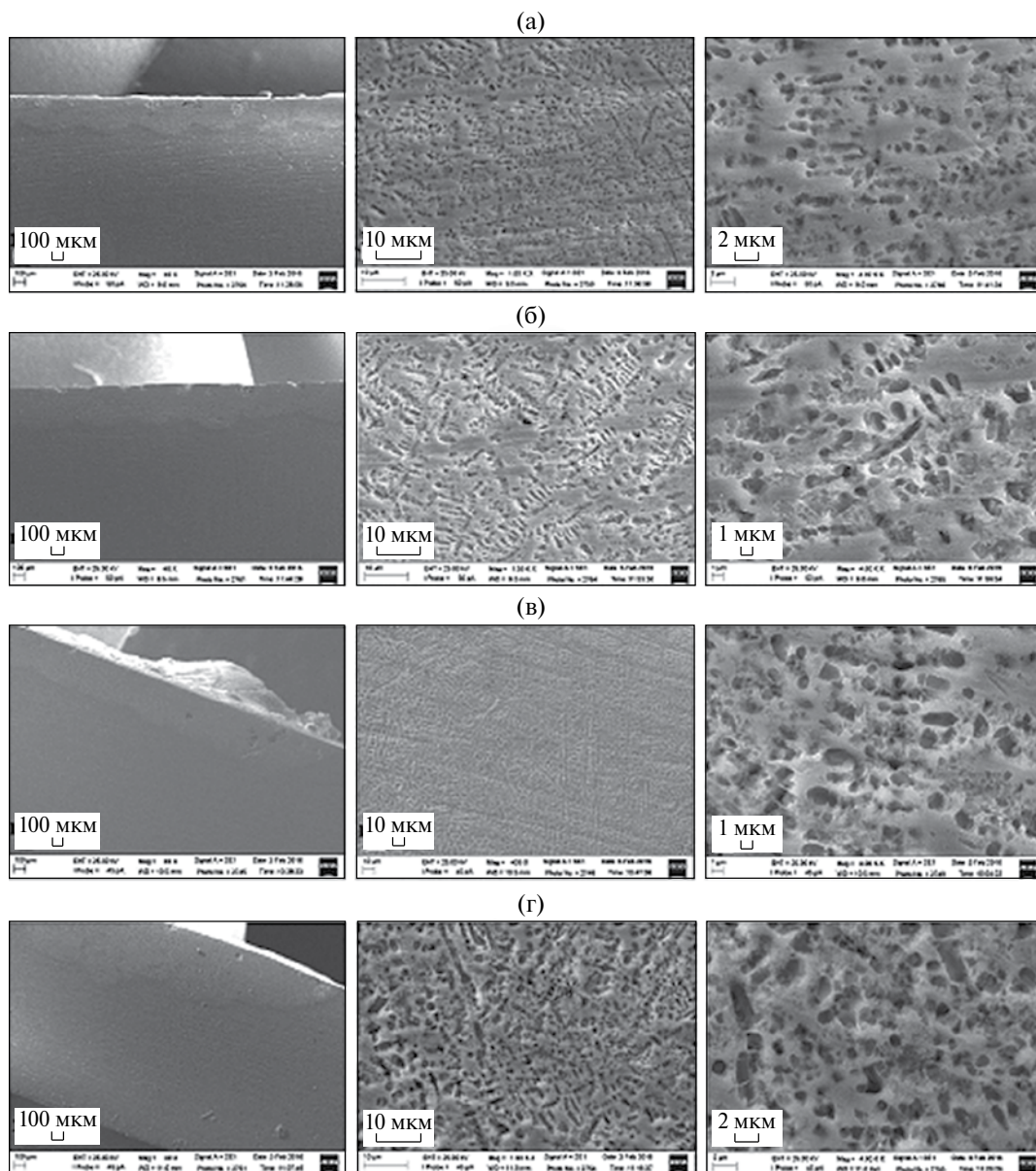


Рис. 2. Микроструктура поверхностных слоев на титане, полученных с использованием различных режимов лазерной обработки: (а) – $P = 400$ Вт, $V_{л} = 20$ мм/с, $h_c = 200$ –300 мкм; (б) – $P = 400$ Вт, $V_{л} = 10$ мм/с, $h_c = 210$ –390 мкм; (в) – $P = 500$ Вт, $V_{л} = 20$ мм/с, $h_c = 290$ –375 мкм; (г) – $P = 500$ Вт, $V_{л} = 10$ мм/с, $h_c = 350$ –600 мкм.

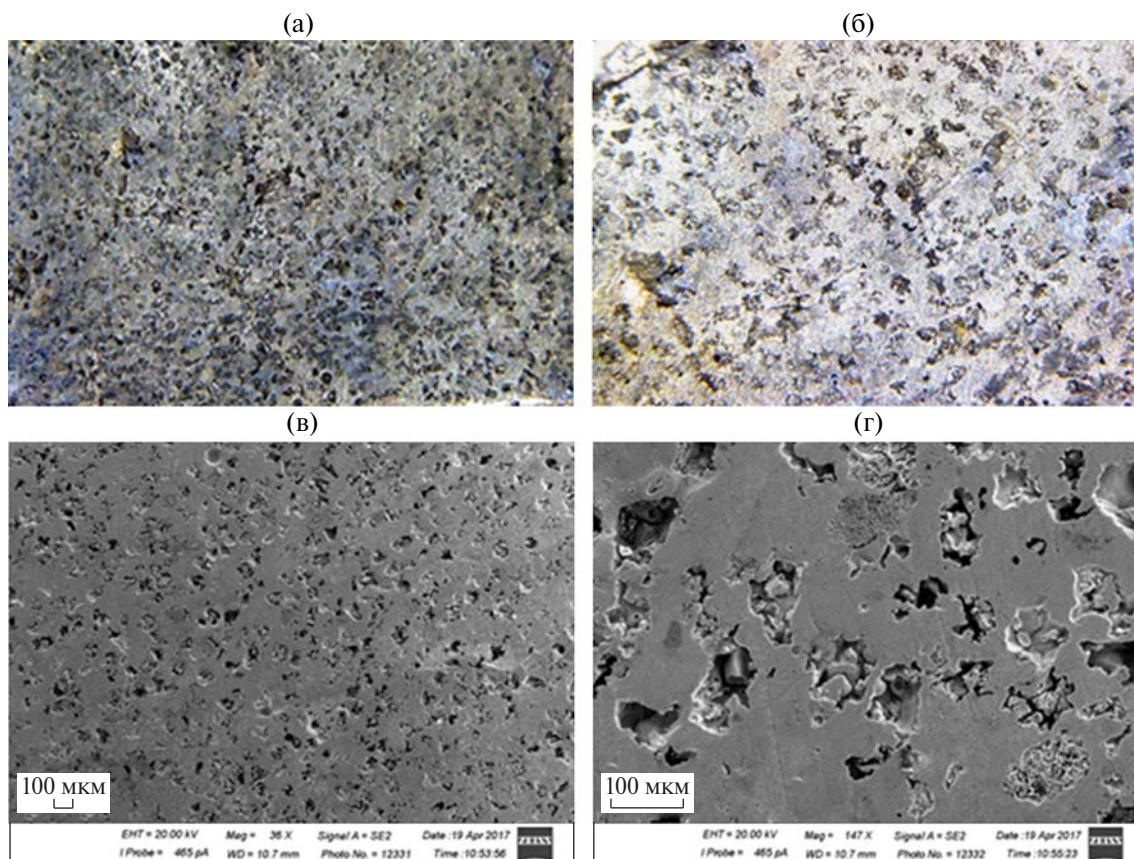


Рис. 3. Поверхность титановых образцов после лазерной обработки с порошком TiC фракцией 80–100 мкм и травления (а), (б) – оптический микроскоп; (в), (г) – сканирующий электронный микроскоп.

карбида титана проникновение травящего раствора в нижние части слоя затруднено, и в результате под формируемым пористым слоем после травления может оставаться хрупкая карбидная фаза, что отрицательно скажется на прочностных свойствах изделия. Следовательно, для создания пористого слоя на поверхности титана без присутствия остаточных карбидов необходимо полное протравливание композитного слоя на всю его толщину, а значит, сам слой должен быть относительно тонким. Учитывая максимальный размер зерен TiC в данной работе – 100 мкм, толщина слоя должна исчисляться сотнями микрометров. Возможность регулирования толщины модифицированного слоя выгодно отличает метод лазерной обработки поверхности титана от электродугового.

Еще одним преимуществом метода получения пористых покрытий лазерной обработкой является возможность регулирования размеров пор. Если при электродуговом способе формируются поры с наиболее характерным размером 1–10 мкм, независимо от режимов обработки (в диапазоне токов 30–100 А), то при лазерном способе формирования размер пор будет определяться фракцией используемого порошка (размером частиц).

Так, в описанном примере (рис. 2) размеры пор варьируются в среднем от 1 до 10 мкм. Хотя длина отдельных дендритов, образовавшихся, по-видимому, вследствие частичного растворения зерен карбида титана в титановой матрице, достигает 70–100 мкм.

При использовании более грубого порошка TiC со средним размером частиц 80–100 мкм возможно получение пористого слоя с соответствующими формой и размерами пор (рис. 3).

Необходимо отметить, что при лазерной обработке путем изменения таких параметров обработки как объем подаваемого порошка, давление транспортирующего газа и расстояние от плоскости сопла до обрабатываемого объекта возможно также регулировать распределение пор по поверхности образца.

В процессе выполнения работ по формированию пористых слоев с различными размерами пор на поверхности титана установлено, что при использовании тонкодисперсного порошка карбида титана (менее 50 мкм) после дальнейшего травления размеры полученных пор приблизительно соответствуют размерам частиц порошка (рис. 2). В то же время при

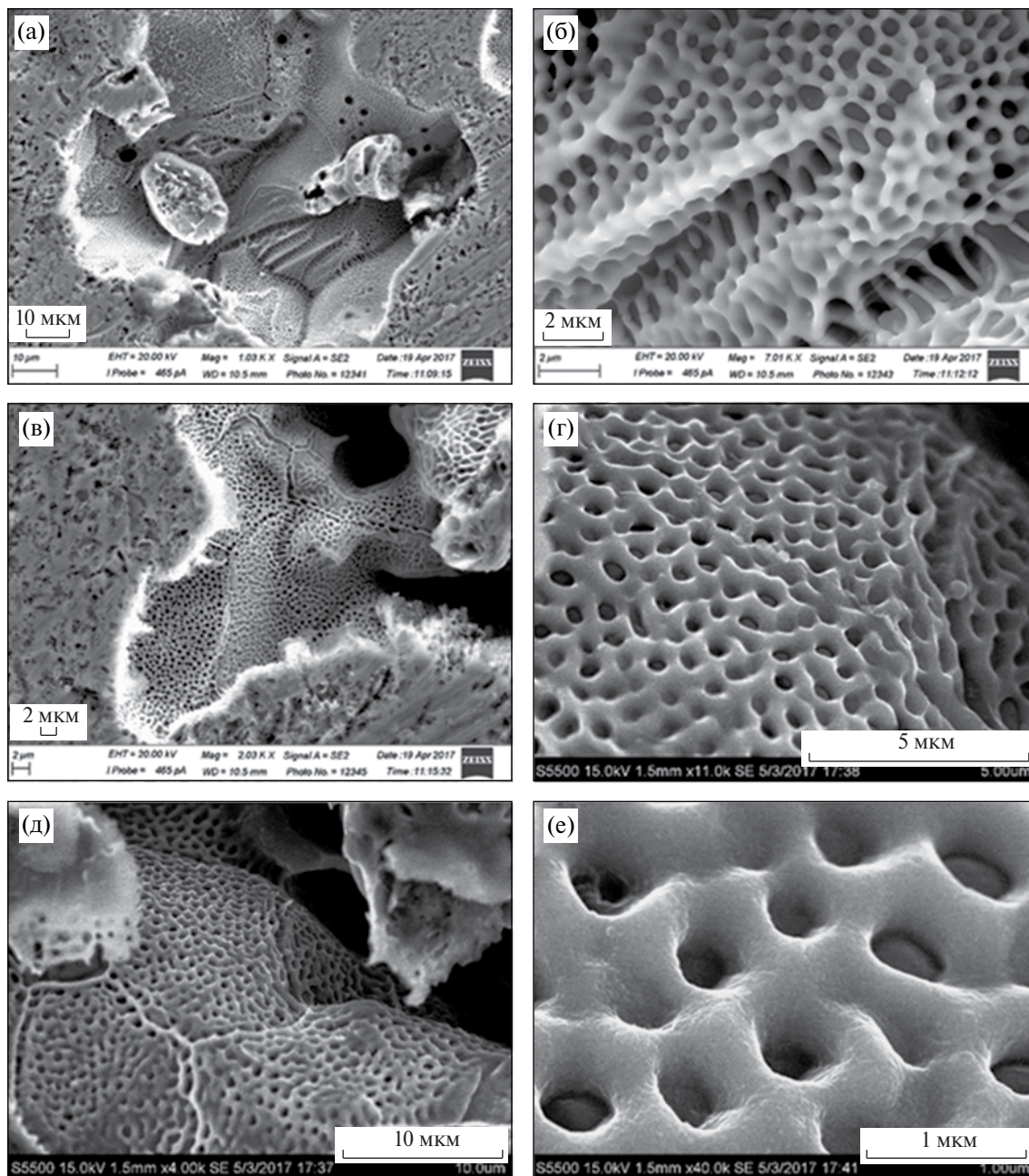


Рис. 4. Внутренняя поверхность пор после лазерной обработки образцов Ti с порошком TiC фракцией 80–100 мкм и травления ($P = 300$ Вт, $V_d = 20$ мм/с).

использовании относительно крупных частиц TiC – 80–100 мкм помимо пор, соответствующих размерам частиц, на внутренней поверхности пор, оставшихся после растворения карбидного зерна, формируется однородная сеть наноразмерных пор (рис. 4). Такую “двухуровневую” структуру пор: нанопоры образовавшиеся на внутренней поверхности микропор, можно рассматривать как “нанопористую субструктуру”. При этом на внешней поверхности титанового образца между основными крупными порами также формируются поры размером на 1–2 порядка меньше (рис 4 а, в).

Средние размеры мелких пор составляют от 500 нм до 3–5 мкм на внешней поверхности образца и 200–500 нм на внутренней поверхности крупных пор. По данным энерго-дисперсионного анализа, в составе поверхности между порами и внутри них (см. таблицу) присутствует углерод, очевидно, свидетельствует о частичном растворении в титане фазы TiC, а также свободного углерода, присутствующего в исходном порошке. Незначительное количество в элементном составе поверхности азота и кислорода указывает на взаимодействие расплавленной поверхности

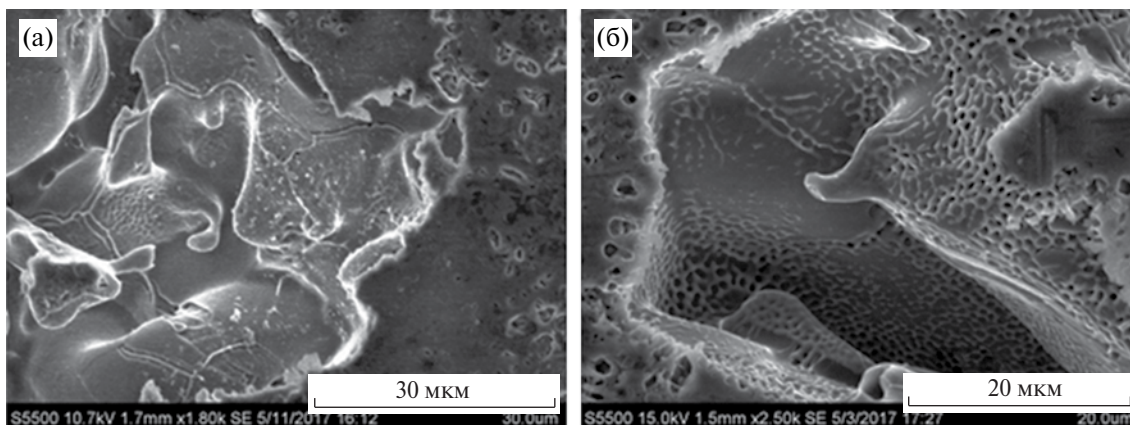


Рис. 5. Внутренняя поверхность пор после лазерной обработки образцов Ti с порошком TiC фракцией 80–100 мкм и травления ($P = 300$ Вт, $V_d = 10$ мм/с).

с воздухом, несмотря на то, что весь процесс обработки проводится в инертной среде.

Факт формирования пористой субструктуры на внутренней поверхности больших пор при лазерной обработке поверхности титана объясняется особенностями процесса получения композитного слоя. В процессе обработки частицы порошка TiC проникают в расплавленный лазерным пучком поверхностный слой титанового сплава, где за счет высокого градиента температур и значений поверхностной энергии между двумя фазами происходит активное взаимодействие, сопровождающееся перераспределением углерода между титаном и карбидом титана. Но, учитывая кратковременность процессов плавления и кристаллизации поверхностного слоя, характерную для лазерной обработки металлов (порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ с), тонкий переходный слой на границе раздела двух фаз фиксируется, образуя наношероховатую поверхность. При последующем селективном травлении фаза TiC растворяется, оставляя на границе раздела карбидного зерна и расплава однородную сеть наноразмерных пор.

Можно предположить, что подобное явление характерно только при использовании относительно крупных карбидных частиц, так как частицы тонкодисперсного порошка TiC обладают значительно большим запасом поверхностной энергии, и в момент взаимодействия с расплавом титана процесс перераспределения углерода

между карбидным зерном и титановой матрицей проходит более интенсивно при таких же температурах.

Иными словами, процесс диффузии углерода из крупных зерен TiC в титановую матрицу протекает медленнее, чем из высокодисперсных зерен, и не успевает пройти полностью за короткий период кристаллизации расплава.

Также замечено, что формирование наиболее четкой нанопористой субструктуры происходит при более высокой скорости перемещения лазерного пучка – 20 мм/с. При уменьшении этого значения до 10 мм/с зачастую наблюдается сглаживание внутренней поверхности пор (рис. 5). Это, возможно, связано с тем, что при меньшей скорости перемещения лазерного пучка происходит больший нагрев поверхности, что приводит к уменьшению скорости кристаллизации расплава, также способствуя более полному протеканию процесса диффузии углерода в титановую матрицу. В результате, наблюдается сглаживание переходного слоя на границе раздела двух фаз.

Формирование однородной пористой субструктуры при получении пористых материалов на основе титана и его сплавов, очевидно, приводит к значительному увеличению общей площади поверхности, что, в свою очередь, будет способствовать надежному сцеплению пропитываемого материала с основой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, формируя композитный слой на основе Ti–TiC путем сплавления тугоплавких частиц порошка карбида титана в поверхностный слой титана с помощью лазерного излучения и дальнейшего химического удаления зерен карбида титана, возможно получение пористой поверхности на титане. Изменяя параметры лазерной

Элементный состав поверхности титановых образцов после лазерной обработки с порошком TiC фракцией 80–100 мкм и травления

Элементы	Ti	C	N	O
Содержание (min – max), ат.%	80–100	0–10	0–5	0–5

обработки (мощность излучения P и скорость перемещения лазерного пучка по обрабатываемой поверхности V_d), а также фракцию порошка, можно регулировать не только толщину пористого слоя, но и размеры пор, что выгодно отличает метод лазерной обработки от электродугового. При использовании относительно крупных частиц карбидного порошка – 80–100 мкм и увеличении параметра V_d до 20 мм/с на внутренней поверхности пор формируется однородная нанопористая субструктура.

Работа выполнена при поддержке грантов Программы ДВО РАН “Дальний Восток” № 15-I-7-021 и № 15-I-4-048.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Белов С.Б. Пористые материалы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1976. 183 с.
2. Севостьянова И.Н., Анисимов В.Ж., Гнюсов С.Ф., Кульков С.Н. Физико-механические свойства пористых композитов на основе карбида титана // Физическая мезомеханика. 2004. Ч 2. № 7. Спец. Выпуск. С. 89–92.
3. Кульков С.Н., Гнюсов С.Ф., Севостьянова И.Н., Молчунова Л.М. Влияние состава шихты на физико-механические свойства пористых проницаемых материалов на основе карбида титана // Вопросы материаловедения. 2004. Т. 37. № 1. С. 64–69.
4. Алымов М.И., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б. Пористый материал из порошка карбида титана // Перспективные материалы. 2009. № 4. С. 75–78.
5. Shi L., Zhao H., Yan Y., Li Z., Tang C. Porous titanium carbide ceramics fabricated by coat-mix process. // Scripta Materialia. 2006. V. 55. P. 763–765.
6. Раилкин А.И. Колонизация твердых тел бентосными организмами. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2008. 427 с.
7. 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.
8. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. // Progress in Mater. Sci. 2009. V. 54. P. 397–425.
9. Астанин В.В., Каюмова Э.З., Никитин В.В., Фархетдинов А.И. Применение наводороженных титановых порошков для получения вакуумным спеканием пористых покрытий на хирургических имплантатах // Российский журнал биомеханики. 2015. Т. 19. № 1. С. 116–122.
10. Wen C.E., Yamada Y., Hodgson P.D. Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications. // Mater. Sci. Eng. C. 2006. V. 26. P. 1439–1444.
11. Ходоренко В.Р., Анисимов С.Г., Гюнтер В.Э. Структурные и прочностные свойства пористого никелида титана, полученного методами СВС и спекания // Известия высших учебных заведений. 2014. Т. 57. № 6. С. 17–23.
12. Пат. 2459686 РФ, МПК B22F3/23, C22C1/08, A61L27/00. Способ получения пористых биосовместимых материалов на основе никелида титана. Амосов А.П., Байриков И.М., Щербовских А.Е., Латухин Е.И., Федотов А.Ф., Сметанин К.С. 2010129744/02; заявл. 15.07.2010; опубл. 20.01.2012.
13. Zhang F., Wang L., Li P., Liu S., Zhao P., Dai G. and He S. Preparation of Nano to Submicro-Porous TiMo Foams by Spark Plasma Sintering. // Advanced Engineering Materials. 2016. V. 19. № 2. P. 1–10.
14. Wang D., Li Q., Xu M., Jiang G., Zhang Y. and He G.. A novel approach to fabrication of three-dimensional porous titanium with controllable structure // Mater. Sci. Eng. C. 2016. V. 71. P. 1046–1051.
15. Yu T., Yin H., Zhou Y., Wang Y., Zhu H. and Wang D. Electrochemical Preparation of Porous Ti-13Zr-13Nb Alloy and Its Corrosion Behavior in Ringers Solution. // Mater. Trans. 2017. V. 58. № 3. P. 326–330.
16. Pat. 102921037 CN, A61L27/06 A61L27/50 B24C1/00 C23F1/26 C23F17/00. Wang Z., Chen Y., Lin Z. Method for preparing multistage micron structure on titanium implant surface. 13.02.2013.
17. Pat. 104027839 CN, A61L27/06 A61L27/50. He F., Shen J., Wang H. Method for preparing nano structure with biological activity on surface of pure titanium. 10.09.2014.
18. Kapat K., Srivas P.K., Dhara S. Coagulant assisted foaming – A method for cellular Ti6Al4V: Influence of microstructure on mechanical properties. // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 689. P. 63–71.
19. Nune K.C., Misra R.D.K., Li S.J., Hao Y.L., Yang R. Cellular response of osteoblasts to low modulus Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy mesh structure. // J. Biomed. Mater. Research A. 2016. V. 105. № 3. P. 859–870.
20. Liu Y.J., Wang H.L., Li S.J., Wang S.G., Wang W.J., Hou W.T., Hao Y.L., Yang R., Zhang L.C. Compressive and fatigue behavior of beta-type titanium porous structures fabricated by electron beam melting. // Acta Mater. 2017. V. 126. P. 58–66.
21. Hedayati R., Leeflang A.M., and Zadpoor A.A. Additively manufactured metallic pentamode meta-materials // Appl. Phys. Letters. 2017. V. 110. P. 091905. DOI: 10.1063/1.4977561.
22. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С. Получение микропористой структуры на титановых сплавах // Материалы IV Международной конференции по химии и химической технологии. 14–18 сентября 2015 г. Ереван, 2015. С. 186–188.
23. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Силантьев В.Е., Юдаков А.А. Получение микропористой структуры на титановых сплавах путем плазменной обработки поверхности // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 91–95.