

<sup>1</sup>И.Г. Жевтун, <sup>1</sup>П.С. Гордиенко, <sup>2</sup>Е.П. Субботин, <sup>1, 3</sup>С.Б. Ярусова, <sup>1</sup>В.Ю. Майоров, <sup>2</sup>Ю.Н. Кульчин  
 (<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток,  
<sup>2</sup>Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток,  
<sup>3</sup>Владивостокский государственный университет экономики и сервиса)  
 E-mail: jevtun\_ivan@mail.ru

## Получение пористых материалов на основе титана с использованием лазерной обработки поверхности\*

*Представлены результаты исследований формирования пористой структуры на титане с регулируемой толщиной пористого слоя и размерами пор при использовании лазерной обработки. Показано, что площадь поверхности титанового сплава VT1-0 после обработки увеличивается по сравнению с исходными образцами приблизительно в 14 раз.*

**Ключевые слова:** титановые сплавы, композиционные материалы и покрытия, карбид титана, микропористая структура, лазер.

*The results of porous structure on titanium formation with adjustable pore sizes and thickness of porous layer using laser processing are presented. It is shown that the surface area of the titanium alloy VT1-0 after treatment increases compared to the original samples by approximately 14 times.*

**Keywords:** titanium alloys, composite materials and coatings, titanium carbide, microporous structure, laser.

### 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, а также в качестве основы для композиционных покрытий различного назначения. Одним из перспективных металлических материалов, использующимся в качестве основы для композиционных материалов и покрытий, является титан и его сплавы, благодаря важным эксплуатационным характеристикам, таким как высокая удельная прочность при комнатной и повышенной температурах, стойкость к агрессивным средам, немагнитность и нетоксичность в сочетании с низкой плотностью.

Среди большого разнообразия методов получения микропористой структуры на основе титана наибольшее распространение получили порошко-

вые методы, такие как вакуумное диффузионное спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и спекание импульсным током (SPS), благодаря отработанной технологии и стандартному оборудованию. Известны иные подходы к получению микропористых материалов из титана. Так, в работе [1] 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 [2] пористая структура тройного титанового сплава Ti—13Zr—13Nb получена путем электрохимического восстановления предварительно спеченной смеси оксидов этих металлов в расплаве CaCl<sub>2</sub>. Относительно высокая энергозатратность, а также стоимость оборудования и исходных компонентов приведенных методов способствуют поиску альтернативных подходов к формированию микропористых материалов на основе титана.

Микро- и нанопористая структура титановых имплантатов может быть получена пескоструйной обработкой их поверхности с последующим кислотным травлением. Получение пористых материалов на основе титана возможно путем использования смеси тонкодисперсных порошков титановых сплавов и различных органических связующих. Один из интересных и перспективных

\* Работа выполнена при поддержке проекта № 18-5-005 комплексной программы фундаментальных научных исследований ДВО РАН "Дальний Восток", а также в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001.

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), так и лазер (Selective Laser Melting — SLM).

Вопросы получения многих функциональных покрытий начинаются с проблемы формирования пористой основы-носителя, матрицы, обладающей рядом необходимых эксплуатационных характеристик, а также определенным (регулируемым) размером и распределением пор. Для композиционных покрытий пористая структура является важнейшим фактором, обеспечивающим увеличение удельной площади поверхности, что способствует высокой прочности сцепления покрытия с основой.

Не менее важную роль играет прочность самой пористой матрицы, поэтому в ряде случаев целесообразно использовать материалы не со сквозной пористостью, а лишь с пористым поверхностным слоем, выполняющим функцию "носителя". При этом остальной объем материала должен сохранять исходную прочность, чтобы выдерживать возникающие при эксплуатации нагрузки. Следовательно, для получения композиционных покрытий целесообразно формировать основу с определенной (регулируемой) толщиной пористого поверхностного слоя. Поэтому решение вопроса получения пористых металлических материалов с заданными размерами и распределением пор, а также с заданной толщиной пористого слоя является первым этапом в технологии создания новых композиционных материалов и покрытий.

В работе [3] 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 работе [4] аналогичный подход реализован с использованием лазерного излучения. В настоящей статье представлены результаты работ по формированию пористой структуры на основе титана с использованием лазерной обработки.

### Методика проведения исследований

Титановые образцы из сплава ВТ1-0 размерами 40×20×2 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 пучка. Использовали два порошка карбида титана различных фракций: 1...10 мкм (ТУ 6-09-5050—82) и 80...100 мкм (ТУ 3989-002-12606601—2006). Для обработки поверхности образцов применяли универсальный роботизированный комплекс лазерной порошковой наплавки, состоящий из робота KUKAKR 30-3НА, системы управления KUKA KR4, позиционера KUKADKP-400, иттербиевого волоконного лазера LC-1-K мощностью непрерывного лазерного излучения 100...1000 Вт (длина волны  $\lambda = 1,070$  мкм). Параметры обработки: диаметр лазерного пучка на обрабатываемой поверхности 0,6 мм; шаг смещения лазерного пучка между проходами 0,5 мм; расстояние от плоскости сопла до обрабатываемого объекта 10 мм; мощность лазерного излучения 250 Вт; линейная скорость перемещения лазерного пучка по поверхности 20 мм/с. После обработки образцов осуществляли 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 энергодисперсионного анализа Thermo Scientific, а также на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO 40XVP с приставкой INCA 350 Energy. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре "Bruker D8 ADVANCE" в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении; идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Два одинаковых титановых образца (один — необработанный, другой — после обработки с фракцией 80...100 мкм) разрезали на механической гильотине каждый на 10 мелких образцов размерами 5×5×2 мм. Общую площадь необработанных мелких образцов  $S_{\text{исх}}$  измеряли с помощью штангенциркуля. Общую площадь обработанных мелких образцов  $S_{\text{обр}}$  определяли путем пересчета значений удельной поверхности на массу навески ( $m = 4,1$  г).

Удельную площадь поверхности пористых образцов определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости Autosorb iQ (Quantachrome Instruments (США) с использованием модели Брунауэра—Эмметта—Теллера (БЭТ). Анализ проводили при температуре жидкого азота 77,35 К с использованием криптона в качестве адсорбата.

### Результаты исследований и их обсуждение

Ранее в работах [3, 5] установлено, что при электродуговой обработке поверхности титано-

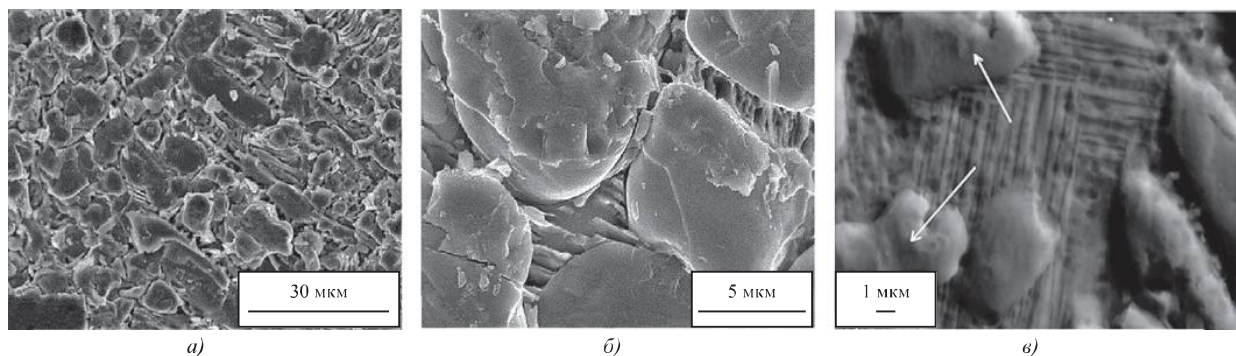


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя титанового сплава ВТ1-0 после электродуговой обработки [3]: а, б — после травления; в — после полирования

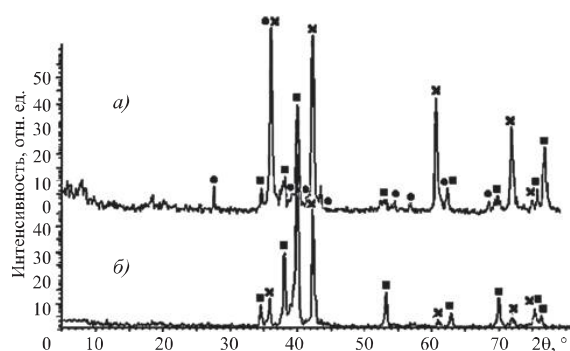


Рис. 2. Рентгенограммы обработанных титановых образцов [5]: а — до шлифования; б — после шлифования (● —  $\text{TiO}_2$  (рутил); ■ — Ti; × — TiC)

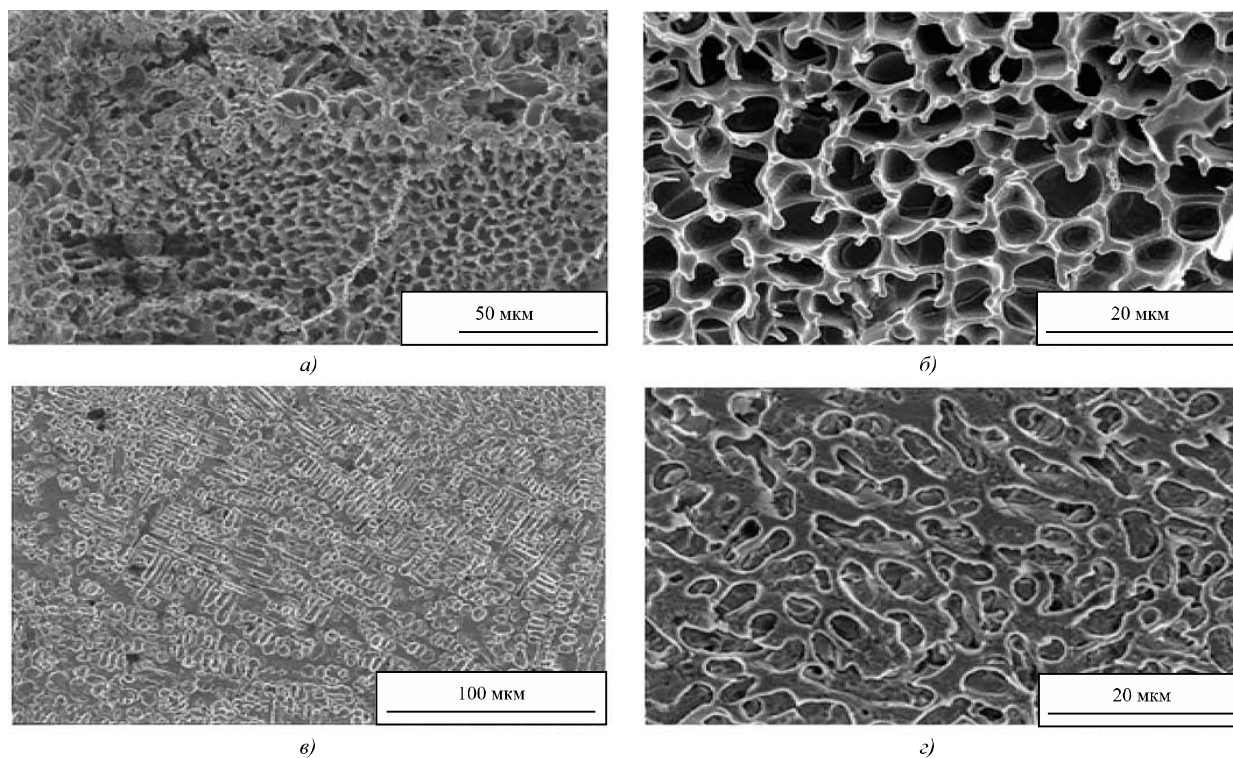


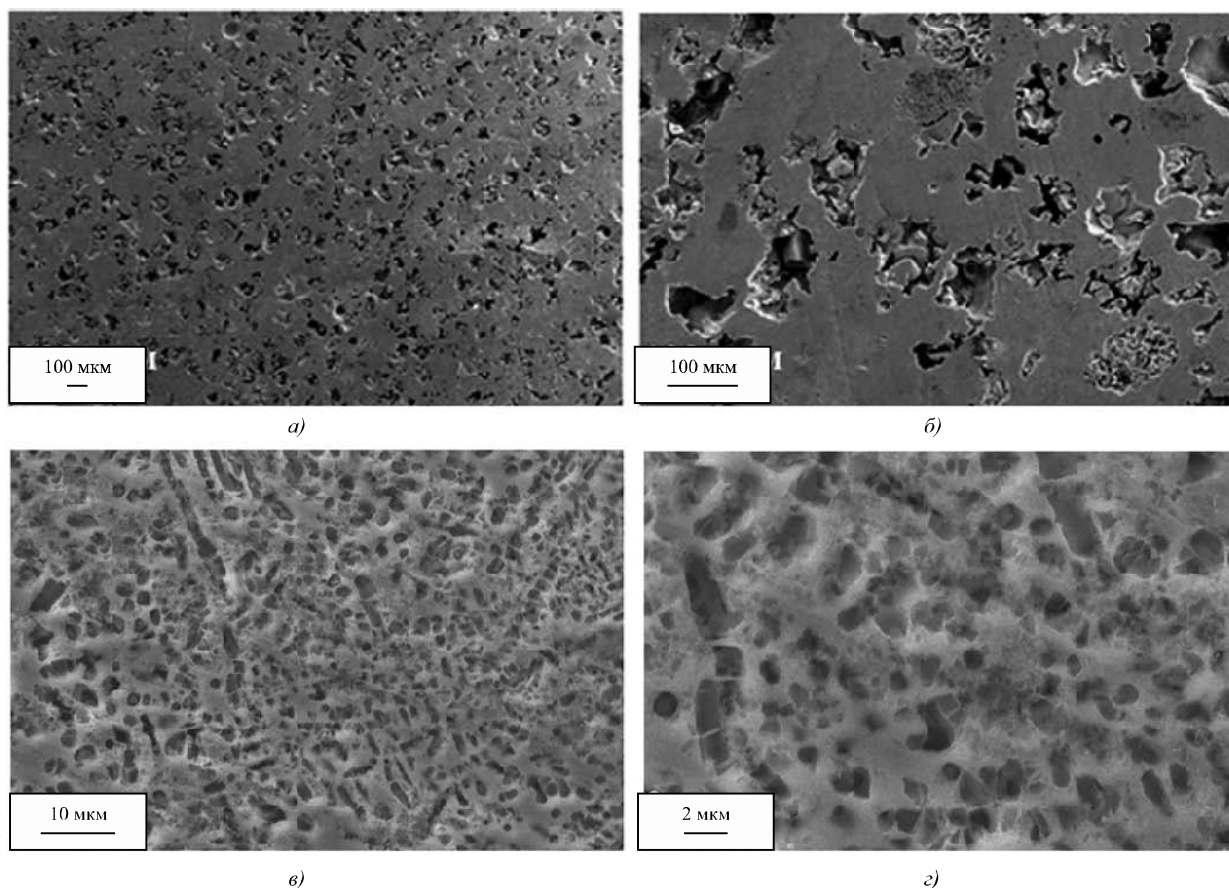
Рис. 3. Поверхность титановых образцов после электродуговой обработки и травления

вых 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. 1).

По данным рентгенофазового анализа, помимо фазы титана и карбида титана, на поверхности присутствует диоксид титана рутильной модификации. Рутил образуется при остывании образца в момент прекращения дугового воздействия: в условиях использования водного электролита автоматически происходит закалка локального объема. При последующем шлифовании образцов тонкий рутильный слой удаляется, остается поверхностный слой на основе двухфазной системы Ti и TiC (рис. 2). Размеры карбидных зерен варьируются от десятков нанометров до десятков микрометров, но наиболее характерный размер зерен составляет 1...10 мкм. Такая микроструктура способствует значительному повышению анти-

фрикционных свойств сплава, а также его стойкости к окислению [5].

Для изучения формируемой микроструктуры проводили работы по подбору оптимального состава травящего раствора, в ходе которых установлено, что при селективном травлении композиционного 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 [5]. В результате такой обработки в поверхностном слое титанового сплава на месте вытравленных зерен формируется микропористая структура с наиболее характерным размером пор 1...10 мкм (рис. 3). Элементный состав поверхности после травления — титан с незначительным количеством остаточного углерода (до 3 % мас.). На рис. 3 изображена характерная поверхность титановых образцов после электродуговой обработки и последующего травления.



**Рис. 4. Поверхность титановых образцов после лазерной обработки с порошком TiC и травления:**  
*a, б* — размер частиц 80...100 мкм; *в, з* — размер частиц 1...10 мкм

Для примера использованы изображения двух различных участков поверхности с различным увеличением (рис. 3, *a, б* — первый участок с увеличением  $\times 500$  и  $\times 2000$ ; рис. 3, *в, г* — второй участок с увеличениями  $\times 450$  и  $\times 2000$ ).

Подобный подход к получению микропористой структуры на титане реализован с использованием метода лазерной наплавки. Следует учитывать важное отличие двух методов получения композиционных Ti—TiC-покрытий: при электродуговой обработке карбидные зерна формируются в процессе взаимодействия паров графитового анода и расплавленного титанового катода, а при использовании лазерной обработки карбидные зерна вводятся в виде исходного порошка TiC с заданной формой и размерами частиц в расплавленную лазерным пучком титановую поверхность. Очевидно, что во втором случае значительно легче регулировать размеры карбидных зерен, а значит, и размеры пор, формируемых после травления композиционного покрытия.

На рис. 4 представлена пористая структура на титане (VTI-0), полученная методом лазерной наплавки с использованием различных фракций исходного порошка. Можно видеть, что размеры и форма пор изменяются в зависимости от размеров частиц впаляемого порошка. Кроме того, путем изменения таких параметров лазерной обработки, как мощность излучения и скорость перемещения пучка по поверхности обрабатываемой поверхности, можно регулировать толщину композиционного слоя с точностью до 10...20 мкм. Таким образом, широкий диапазон контролируемых условий лазерной обработки позволяет формировать пористые покрытия на титановых сплавах с заданной толщиной, а также формой и размерами пор, что выгодно отличает метод лазерной наплавки.

Для сравнительной оценки площади поверхности титановых образцов до и после лазерной обработки использовали отношение площади обработанных образцов к площади исходных образцов  $S_{обр}/S_{исх}$ . Результаты измерений приведены в таблице. Толщина пористого слоя в исследуемых образцах составляла 120...140 мкм.

Площади поверхности образцов до и после лазерной обработки

$S_{исх}, м^2$	$S_{обр}, м^2$	$S_{обр}/S_{исх}$
$0,88 \cdot 10^{-3}$	$12,3 \cdot 10^{-3} м^2$	13,98

Из этих данных следует, что в результате лазерной наплавки порошка TiC фракцией 80...100 мкм в поверхность титанового сплава VTI-0 с последующим селективным травлением и формированием пористой структуры площадь поверхности увеличивается почти в 14 раз. Очевидно, что на это значение будут оказывать влияние режимы лазерной обработки, а также форма и размеры частиц впаляемого порошка. Системные исследования влияния параметров и обработки и фракции карбидного порошка на значения площади поверхности пористых материалов на основе титана будут опубликованы в последующих работах.

### Заключение

При впавлении тугоплавких частиц порошка карбида титана в поверхностный слой титана с помощью лазерного излучения и дальнейшего химического удаления зерен карбида титана формируется пористая структура с регулируемой формой и размерами пор, а также толщиной пористого слоя. Значение площади поверхности титановых образцов после обработки при указанных параметрах обработки увеличилось в 13,98 раза. Данный параметр является переменным и зависит от условий формирования пористого слоя.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wang D., Li Q., Xu M. et al. A novel approach to fabrication of three-dimensional porous titanium with controllable structure // Materials Science & Engineering C. 2016. Vol. 71. P. 1046—1051.
2. Yu T., Yin H., Zhou Y. et al. Electrochemical Preparation of Porous Ti—13Zr—13Nb Alloy and Its Corrosion Behavior in Ringers Solution. Materials Transactions. 2017. Vol. 58. № 3. P. 326—330.
3. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б. и др. Получение микропористой структуры на титановых сплавах путем плазменной обработки поверхности // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 91—95.
4. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б. и др. Формирование микро- и нанопористой структуры на титане путем лазерной обработки поверхности // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 5. С. 518—524.
5. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б. Формирование износостойких композитных покрытий на титановых сплавах при электродуговой обработке в водных электролитах. М.: РИОР: ИНФРА-М, 2018. 155 с.