

06

## **Микро- и наноструктура поверхности титана, подвергнутого электроискровому легированию танталом и термомодификации токами высокой частоты**

© А.А. Фомин<sup>1</sup>, М.А. Фомина<sup>1</sup>, В.А. Кошуро<sup>1</sup>, И.В. Родионов<sup>1</sup>,  
А.В. Войко<sup>1</sup>, А.М. Захаревич<sup>2</sup>, А. Аман<sup>3,4</sup>, А. Oseev<sup>3,4</sup>,  
S. Hirsch<sup>3,4</sup>, S. Majcherek<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет  
им. Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

<sup>2</sup> Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
Саратов, Россия

<sup>3</sup> University of Applied Sciences, Brandenburg, Germany

<sup>4</sup> Otto-von-Guericke University, Magdeburg, Germany

E-mail: afominalex@rambler.ru; <http://afominalex.wix.com/scitech>

Поступило в Редакцию 29 апреля 2016 г.

Исследованы характеристики пористой микроструктуры танталовых покрытий, полученных на поверхности технического титана электроискровым легированием. Установлено, что при силе тока электроискровой обработки от 0.8 до 2.2 А формируется механически прочная микроструктура тантала со средним размером выступов от 5.1 до 5.4  $\mu\text{m}$  и пор от 3.5 до 9.2  $\mu\text{m}$ . На нанометровом уровне структурно-гетерогенное состояние танталовых покрытий обеспечивалось последующей термической модификацией токами высокой частоты при температуре 800–830°С. Металлооксидная наноструктура с размером зерен от 40 до 120 nm образуется при малой продолжительности термомодификации около 30 с. Твердость покрытий достигает 9.5–10.5 GPa при величине модуля упругости 400–550 GPa.

Технический титан (BT1-00, BT1-0) и некоторые титановые конструкционные сплавы (BT6, BT16) широко используются в восстановительной медицине, в частности в имплантологии, эндопротезировании, травматологии и ортопедии, из-за выраженных биосовместимых качеств. Высокая механическая прочность титана и умеренная техноло-

гичность при формообразовании позволяет изготавливать из него сложные конструктивные элементы, массогабаритные параметры которых способствуют минимизации вмешательства в биоткани. Для улучшения характеристик биоинтеграционного взаимодействия металлических изделий с тканями организма традиционно используются следующие высокоэффективные методы: газотермическое напыление порошкового материала, распыление вещества (мишени) в вакууме и получение тонких пленок необходимого состава, химические и электрохимические методы оксидирования, а также структурная модификация матрицы наночастицами [1,2].

В ряде случаев необходимо обеспечить высокие показатели пористости и шероховатости на уровне макро- и микроструктуры поверхности медико-технических изделий. Имеются данные, указывающие на то, что можно повысить качества биологической совместимости изделий за счет использования тантала и его металлооксидных соединений, например пентаоксида тантала  $Ta_2O_5$ , которые способствуют адгезии клеток соединительной и костной ткани [3]. Многие исследователи изучают процессы окисления тантала в высокотемпературных (от 600 до 1400°С) условиях, а также возможность формирования упорядоченных структур на его поверхности [4]. В ряде работ имеются теоретико-экспериментальные предпосылки для создания композитов на основе титана и тантала, а также их оксидов [5]. Таким образом, цель настоящего исследования заключается в определении эффективных условий переноса тантала на поверхность титана при электроискровом микролегировании и определении временного диапазона последующего термического модифицирования токами высокой частоты (ТВЧ), способствующего наноструктурированию и повышению физико-механических свойств.

Экспериментальные образцы представляют собой диски из технического титана ВТ1-00 диаметром 8.5–9.0 мм и толщиной 2.5–3.0 мм. Подготовка их поверхности включала в себя механообработку с получением шероховатости  $R_a = 0.45–0.7 \mu m$  и промывку в водном растворе 70%-ного этанола.

Электроискровое легирование поверхности титановых образцов осуществлялось на установке ЭФИ-46А на трех ступенях величины силы тока  $I$  разряда: 0.8–1.2 А, 1.5–1.8 А и 2.0–2.2 А. Продолжительность электрических импульсов оставалась постоянной около 10 ms. Процесс переноса легирующего вещества (тантала) на поверхность титановой

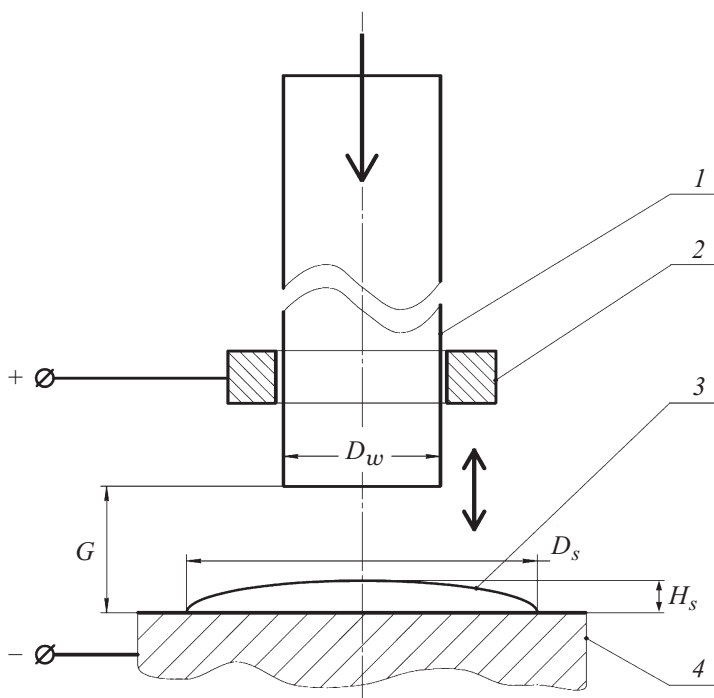
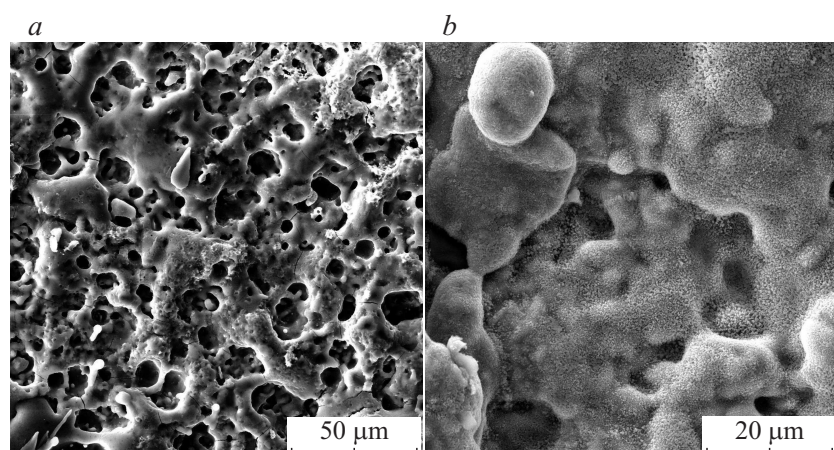


Рис. 1. Схема электроискрового легирования.

основы включал в себя несколько основных этапов (рис. 1): подвод проволочного электрода-инструмента *1* (анода) диаметром  $D_w$  с токовым подводом *2* к поверхности электрода-изделия *4* (катода), пробой межэлектродного промежутка  $G$  и формирование искрового разряда, локальный интенсивный разогрев контактирующих поверхностей до высокой температуры около  $(1.0-1.5) \cdot 10^4$ °C и перенос легирующего материала на основу в виде закристаллизовавшейся частицы *3* со средним диаметром  $D_s$  и высотой  $H_s$ .

Металлооксидные покрытия были сформированы на поверхности титана при обработке ТВЧ в воздушной среде на лабораторной установке индукционного нагрева [6,7]. Определялось влияние продолжительности термического модифицирования  $t$  титановой основы с танталовым



**Рис. 2.** Морфология микроструктуры покрытий: танталового, полученного электроискровым легированием (*a*), металлооксидного  $\text{Ti-Ta}-(\text{Ti,Ta})_x\text{O}_y$ , полученного обработкой ТВЧ (*b*).

покрытием при температуре 800–830°C на величину структурных элементов (кристаллов, пор) и физико-механические характеристики оксидного покрытия. Исследование морфологии поверхности танталовых и металлооксидных покрытий типа  $\text{Ti-Ta}-(\text{Ti,Ta})_x\text{O}_y$  выполнено с использованием растровой электронной микроскопии на микроскопе MIRA II LMU. Химический анализ состава оксидных покрытий образцов был произведен методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием детектора INCA PentaFETx3. Твердость и модуль упругости металлооксидных покрытий оценивались методом наноиндентирования при использовании тестера механических свойств NANOVEA Ergonomic Workstation. Была выбрана нагрузка 100 mN, которая обеспечивает проникновение индентора Берковича в покрытие на глубину около  $1.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$  (ГОСТ 8.748-2011, ISO 14577-1:2002).

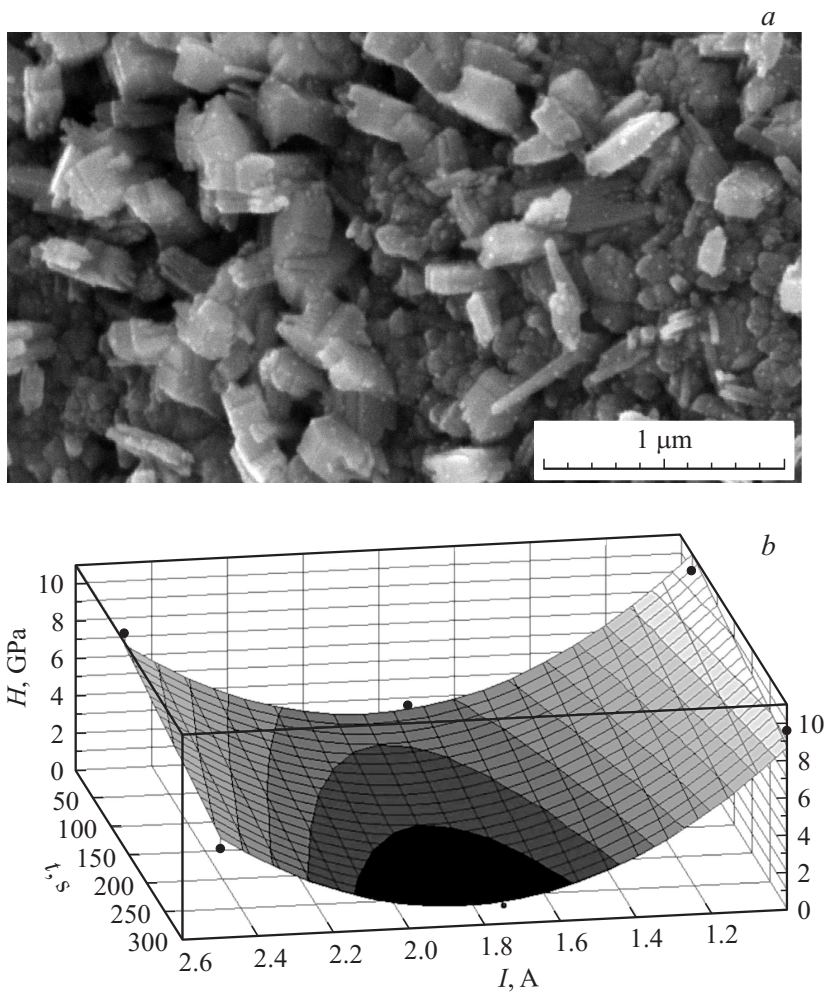
Структура покрытия тантала обусловлена процессами капельного переноса и быстрого охлаждения на поверхности образца с образованием закристаллизовавшихся частиц и пор. Полученная морфология покрытий характерна для широко распространенных газотермических

методов напыления порошковых материалов, например электроплазменного (рис. 2, *a*). Средний размер микровыступов изменяется от 5.1 до 5.4  $\mu\text{m}$ , а средний размер пор от 3.5 до 9.2  $\mu\text{m}$ . Увеличение силы тока  $I$  разряда достаточно сильно влияет на величину пор, которая уменьшается в связи с улучшенным растеканием частиц по поверхности.

При последующей обработке ТВЧ на поверхности образцов с танталовым покрытием начинает образовываться металлооксидная пленка (рис. 2, *b*). Она имеет в своем составе кристаллы пентаоксида тантала  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , которые располагаются на поверхности закристаллизовавшихся частиц. Наиболее мелкие оксидные зерна около 40–120 nm успевают сформироваться при нагреве и малой продолжительности  $t$  обработки ТВЧ около 30 s (рис. 3, *a*). При дальнейшей выдержке происходит заметный рост оксидных кристаллов, их средний размер достигает 400–1000 nm.

Данные морфологического исследования покрытий подтверждаются результатами анализа химического состава. Содержание тантала на поверхности образцов изменяется от 10 до 12 at.%, что характерно для монослоя закристаллизовавшихся частиц. При формировании покрытий большей толщины (2–3 цикла легирования) концентрация тантала достигала 18–25 at.%. Концентрация кислорода при этом составляет от 36 до 42 at.%, а при формировании покрытий повышенной толщины около 40–48 at.%. Таким образом, достаточно заметное окисление начинается уже при электроискровом легировании. Дальнейшая обработка ТВЧ способствует интенсификации процессов окисления, и концентрация кислорода увеличивается до 57–65 at.%. Увеличение продолжительности обработки  $t$  до 300 s способствует небольшому возрастанию концентрации кислорода до 65–69 at.%. Более интенсивное протекание процессов окисления способствует снижению концентрации тантала в приповерхностном слое в 3–7 раз, что соответствует 1.5–3.2 at.%. Причиной этого является повышенная активность титана к окислению, а также формирование  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Твердость покрытий  $H$  изменяется в широких пределах от 0.9 до 10.5 GPa (рис. 3, *b*). Минимум твердости 0.9–2.7 GPa отмечается при силе тока разрядов  $I = 1.5–1.8$  A, при увеличении тока разрядов до 2.0–2.2 A твердость увеличивается до 5–8 GPa. Максимальные значения твердости около 9.7–10.5 GPa достигаются при малом значении силы тока разрядов  $I = 0.8–1.2$  A. Модуль упругости  $E$  также



**Рис. 3.** Характерная морфология наноструктуры (а) и зависимость твердости (b) металлооксидного покрытия от силы тока разрядов и продолжительности обработки ТВЧ.

изменяется в широких пределах от 100–200 до 580–710 ГПа. При наибольшей величине твердости модуль упругости характеризуется умеренными значениями  $E = 400–550$  ГПа.

Таким образом, формирование танталового покрытия при среднем токе разрядов около  $I = 1$  А и последующая термомодифицирующая обработка ТВЧ при температуре 800–830°C и малой продолжительности около 30 с способствуют формированию механически прочной и морфологически гетерогенной микро- и наноструктуры поверхности. Данная композиционная структура представляет собой слоистую систему типа  $Ti-Ta-(Ti,Ta)_xO_y$ , при этом содержание тантала изменяется от 10 до 25 at.% и зависит от условий легирования и термомодифицирования. Формирование металлооксидного покрытия подтверждается увеличением концентрации кислорода с 36–42 до 65–69 at.%. Полученное композиционное покрытие  $Ti-Ta-(Ti,Ta)_xO_y$  характеризуется морфологически гетерогенной микро- и наноструктурой и повышенной твердостью, что позволяет применять его для титановых имплантатов с биосовместимыми покрытиями.

Исследования проведены при поддержке проекта Министерства образования и науки РФ № 1189 в рамках базовой части государственного задания; часть работ, касающаяся исследования механических свойств покрытий, выполнена по проекту № 11.687.2016/ДААД.

## Список литературы

- [1] Нечаев Г.Г., Кошуров В.А. // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 5. С. 29.
- [2] Gerasimenko A.Yu., Ichkitidze L.P., Podgaetsky V.M., Selishchev S.V. // Biomed. Eng. 2015. V. 48. N 6. P. 23.
- [3] Pham V.-H., Lee S.-H., Li Y. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 536. P. 269.
- [4] Hanrahan R.J., Butt D.P. // Oxid. Met. 1997. V. 47(3/4). P. 317.
- [5] Park Y.S., Butt D.P. // Oxid. Met. 1999. V. 51(5/6). P. 383.
- [6] Fomin A., Dorozhkin S., Fomina M. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. N 9. P. 10 838.
- [7] Fomin A.A., Rodionov I.V. Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015. Ch. 19. P. 403.