

<https://doi.org/10.26160/2474-5901-2024-41-54-59>

УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ ЛАЗЕРОМ

Аметов И.Э., Кулинченко Р.А., Аджибекиров М.М., Умеров Э.Э.

*Крымский инженерно-педагогический университет имени Февзи Якубова,
Симферополь, Республика Крым*

Ключевые слова: титан и его сплавы, поверхность, термическое упрочнение, лазер, коррозионная стойкость, пассивация.

Аннотация. Показано изменения рельефа поверхностного слоя титана и его сплавов при термическом воздействии лазерного излучения. Выявлен рост твердости поверхностного слоя в результате нагрева, тем больший, чем ближе к зоне прохождения лазерного луча. Деформация поверхности приводит к увеличению стойкости материалов к действию солевой коррозии, а также к росту процессов пассивации атомов титана и других элементов, входящих в состав сплава.

STRENGTHENING OF SURFACE LAYER AND INCREASE OF CORROSION RESISTANCE OF TITANIUM AND ITS ALLOYS BY LASER

Ametov I.E., Kulichenko R.A., Adzhibekirov M.M., Umerov E.E.

*Crimean Engineering and Pedagogical University named after Fevzi Yakubov,
Simferopol, Republic of Crimea*

Keywords: titanium and its alloys, surface, thermal hardening, laser, corrosion resistance, passivation.

Abstract. Changes in relief of the surface layer of titanium and its alloys at thermal influence of laser radiation are shown. The growth of hardness of the surface layer as a result of heating is revealed, the greater the closer to the zone of laser beam passage. Deformation of the surface leads to an increase in the resistance of materials to the action of salt corrosion, as well as to the growth of passivation processes of atoms of titanium and other elements included in the alloy.

Постановка проблемы. Как известно, применение титановых сплавов в качестве имплантатов не гарантируют абсолютной биологической совместимости и требуемой долговечности. Более того, легирование никелем, ванадием, хромом, молибденом и другими металлами, которые более стойки к действию всех видов коррозии, приводит к снижению биологической совместимости сплава [1].

Современная материалобработка в рассматриваемой области заключается в упрочнении поверхности титанового сплава различными способами [2]. Методы, которые применяли в последние десятилетия, заключались в различных воздействиях на морфологию, биохимию, а также физические, химические и механические свойства. В новом веке развитие лазерных технологий позволило обрабатывать металлические материалы для улучшения биологической совместимости, трибологических и коррозионных

характеристик поверхности металлических имплантатов. Основным материалом для их изготовления до сих пор остается технически чистый титан и его сплавы с небольшим содержанием легирующих элементов.

Анализ литературы. Обработка поверхности титанового сплава лазерным излучением считается, в настоящее время, перспективнейшим способом в сравнении с процессом термического или механического воздействия на данный материал. Объемная закалка, обработка током высокой частоты, электрический нагрев, закалка из расплава и ряд других, резко изменяют геометрические параметры детали или изделия [2-4]. Наоборот, обработка поверхностного слоя сплава под воздействием лазера довольно неглубокий и несложный процесс, который исключает изменения на макро- и микроуровне [5].

Состояние поверхностного слоя металлических имплантатов на небольшую глубину (около 600 микрон) является определяющим в процессе размножения клеток близлежащих тканей. Взаимодействие между биологическими тканями и металлическими материалами происходит на микроуровне поверхностного слоя, а биологические реакции зависят от очень разнообразных свойств поверхностей. Имеется в виду химический состав, наличие и состав примесей, морфология и топология поверхностного слоя, энергия слоев атомов, их коррозионная стойкость к таким химическим веществам, как вода, солевой раствор, раствор белков, и других органических соединений, в том числе олигомеров и полимеров [7-11].

Набор базовых титановых сплавов [6], которые используют для изготовления внутрикостных или стоматологических имплантатов, невысок: чистый титан (BT1-00) и титан-алюминий-ванадиевые сплавы (BT5 и BT6). Более дорогим является никель-титановый сплав (нитинол), обладающий так называемым эффектом "памяти формы". Как известно, они обладают несомненным преимуществом, по сравнению с другими металлами и сплавами по ряду характеристик: хорошая механическая прочность и высокая коррозионная стойкость, следствием чего является минимальная токсичность. Кроме того, есть специфическое отличие у титана и некоторых его сплавов, а именно, наименьшее различие в величинах модулей упругости материала и костей человека.

Цель работы. Целью нашей работы является лазерное поверхностное упрочнение титана различной чистоты и некоторых титановых сплавов путем пассивации атомов титана с изменением топографии поверхности.

Обсуждение результатов. Следует отметить, что упрочнение лазерным лучом возможно осуществлять и без полного оплавления поверхности, что достигается уменьшением плотности мощности излучения. Поэтому мы снижали мощность лазера, в сравнении с мощностью, применяемой для лазерной абляции. Такая регулировка мощности и временного диапазона воздействия излучения, доставляемого на поверхность изделия на определенную глубину, делает возможным сохранение рельефа поверхности и исключает необходимую при других методах упрочнения последующие

механические процессы (шлифовка, полировка и т.д.) для доработки и доводки изделия с требуемой точностью.

Для обработки поверхности был использован лазерный технологический комплекс группы FMark. Источником излучения в нем является иттербиевый волоконный лазер с монохромным лазерным излучением с длиной волны около 1,06 мкм (что составляет 1060 нм), с величиной мощности лазера 10 Вт. При этом обработка поверхности проводилась методом непересекающегося однократного воздействия со скоростью обработки 100 мм/с.

Периодичность термических циклов при действии лазерного излучения невелика в сравнении со всеми остальными традиционно применяющимися методами обработки поверхности сплава и может составлять от 0,01 с до 0,1 с. В результате проведенных экспериментов мы обработали поверхность сплавов с невысокими значениями скорости движения лазерного луча, что привело к повышению температуры поверхностного слоя не более 400⁰С. Охлаждение же обработанного участка происходило медленнее, чем в некоторых других исследованиях [5, 7, 11], в результате чего изменения в увеличении значений твердости по Бринеллю получилось относительно невелико (табл. 1), но, тем не менее, составило от 40 до 80%.

Табл. 1. Значения твердости титановых сплавов некоторых марок до и после лазерного упрочнения

Марка титана		BT1-00	BT1-0	BT1-2	BT5	BT6
Твердость, НВ	До упрочнения	103	140	155	270	315
	После упрочнения	185	250	276	378	444
Степень упрочнения, %		79,6	78,6	78,1	40,0	41,0

Вследствие процесса упрочнения поверхностного слоя сплава BT6 произошло повышение величины твердости поверхности на 40%. Как показано в ряде литературных источников, титан является металлом, который имеют естественную защиту от поверхностной жидкостной и газовой коррозией [1, 3, 5, 7]. Данное явление известно давно, известна и его причина – образование на поверхности титана тонкой полимерной пленки диоксида титана переменного состава. Этот прочный барьер не допускает контакта с окислительной внешней средой. Разрушение оксидного барьера происходит только в условиях высоких температур и довольно длительного воздействия по времени.

В случае легирования титана другими металлами (или неметаллами) химические свойства поверхности титановых сплавов меняются по-разному. Легирующие элементы делятся на четыре группы, в зависимости от их влияния на коррозионную устойчивость титанового сплава [7].

При обработке поверхности титановых сплавов по описанной выше методике мы предполагаем увеличение толщины оксидной пленки за счет насыщения нагреваемой поверхности кислородом. Как следствие, данное явление должно повышать коррозионную устойчивость изучаемых образцов.

Коррозионную стойкость модифицированных поверхностей проводили гравиметрическим методом по ГОСТ 9.905-85 [12]. Коррозионным испытаниям подвергались образцы следующего геометрического размера 50x50x2 мм, которые предварительно были взвешены на аналитических весах ВЛ-224В с точностью до 0,1 мг. Агрессивной средой являлся 5% раствор хлорида натрия плотностью 1,05 г/см³ при 60⁰С в термостате, в котором пластины герметично выдерживали в течение 14 суток. Определение потери массы образцов осуществляли после промывки дистиллированной водой, очистки от продуктов коррозии и сушки на фильтровальной бумаге.

Обработка данных испытаний для определения массового показателя (*Km*) и глубинного (*П*) показателя коррозионной стойкости осуществлялась согласно ГОСТ 9.908–85 [12] и показала следующие результаты (табл. 2).

Табл. 2. Изменение коррозионной стойкости образцов титана и его сплавов

№	Материал образца	<i>Km</i> , г/(м ² ·сут)	<i>П</i> , мм/год	Увеличение стойкости, %
1	BT1-00 (необработанный)	1,0419	0,0845	–
1-О	BT1-00 (обработанный)	0,7028	0,0570	32,54
2	BT1-0 (необработанный)	1,2910	0,1047	–
2-О	BT1-0 (обработанный)	0,9156	0,0763	27,13
3	BT1-2 (необработанный)	1,7878	0,1450	–
3-О	BT1-2 (обработанный)	1,4599	0,1184	18,34
4	BT5 (необработанный)	0,7694	0,0624	–
4-О	BT5 (обработанный)	0,5376	0,0436	30,13
5	BT6 (необработанный)	0,8088	0,0656	–
5-О	BT6 (обработанный)	0,5894	0,0478	27,13

Предложенная нами методика воздействия лазерного излучения на поверхность титана и некоторых его сплавов, повысила их коррозионную стойкость к действию соли при нагревании на 18-32%.

Выводы. Процесс обработки поверхностного слоя титана различной чистоты и его сплавов, которые применяются в качестве имплантатов, источником монохромного инфракрасного излучения привела к росту твердости поверхности образцов на 40-80%, и их коррозионной стойкости до 18-32%. Таким образом, данный способ обработки поверхности, несомненно, заслуживает внимания и может быть применен на других марках титановых сплавов.

Список литературы

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – С. 147-164.
2. Страумал Б.Б., Горнакова А.С., Кильмаметов А.Р., Рабкин Е., Анисимова Н.Ю., Киселевский М.В. Сплавы для медицинских применений на основе β-титана //

- Известия вузов. Цветная металлургия. – 2020. – № 6. – С. 52-64. – doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-52-64.
3. Колачев Б.А., Лясоцкая В.С. Корреляция между диаграммами изотермических и анизотермических превращений и фазовыми диаграммами состояния для упрочненных титановых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – № 4. – С. 3-9.
 4. Багмутов В.П., Водопьянов В.И., Захаров И.Н., Денисевич Д.С., Романенко М.Д., Назаров Н.Г. Влияние поверхностного упрочнения комбинированными термосиловыми воздействиями на усталостную долговечность и разрушение титанового сплава ВТ22 // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2020. – № 6. – С. 65-75. – doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-65-75.
 5. Телегин С.В., Лясников В.Н., Гоц И.Ю. Морфология поверхности титана, модифицированной импульсной лазерной обработкой // Вестник СГТУ. – 2015. – № 3 (80). – С. 101-106.
 6. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. – ИУС, № 1, 2012. – 6 с.
 7. Морозова Е.А. Структура и свойства титана и его сплавов при лазерном легировании: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Самара: Самар. политехн. ин-т им. В.В. Куйбышева, 1992. – 21 с.
 8. Васильев М.А., Нищенко М.М., Гурин П.А. Лазерная модификация поверхности титановых имплантатов // Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met., 2010. – Т. 11. – С. 209-247.
 9. Ивочкин А.Ю., Капильный А.Г., Карабутов А.А. Высокоэнергетические состояния и фазовые переходы, индуцированные мощным лазерным импульсом при облучении импедансной границы металла // Физика экстремальных состояний вещества. – Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2007. – С. 21-23.
 10. Руденко М.С., Гирн А.В., Михеев А.Е., Тайгин В.Б. Лазерная обработка титановых сплавов для увеличения прочности клеевого соединения с углепластиком // Сибирский аэрокосмический журнал. –2023. – Т. 24, № 1. – С. 188-194. – doi: 10.31772/2712-8970-2023-24-1-188-194.
 11. Акимов С.Н., Аблякимов А.Д., Дзелядинов А.С. Увеличение прочности изделий из титана и его сплавов за счет обработки поверхности с помощью лазера // Journal of Advanced Research in Technical Science. – 2023. – № 36. – С. 44-48. – doi: 10.26160/2474-5901-2023-36-44-48.
 12. ГОСТ 9.908 – 85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 20 с.

References

1. Pyin A.A., Kolachev B.A., Polkin I.S. Titanium alloys. Composition, structure, properties. – М.: VILS-MATI, 2009. – P. 147-164.
2. Straumal B.B., Gornakova A.S., Kilmametov A.R., Rabkin E., Anisimova N.Y., Kiselevsky M.V. Alloys for medical applications based on β -titanium // News from universities. Non-ferrous metallurgy. 2020, no. 6, pp. 52-64. doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-52-64.

3. Kolachev B.A., Lyasotskaya V.S. Correlation between the diagrams of isothermal and anisothermal transformations and phase diagrams of state for hardened titanium alloys // *Metallogology and Heat Treatment of Metals*. 2003, no 4, pp. 3-9.
4. Bagmutov V.P., Vodopyanov V.I., Zakharov I.N., Denisevich D.S., Romanenko M.D., Nazarov N.G. Influence of surface hardening by combined thermal force on fatigue life and fracture of titanium alloy VT22 // *News of Universities. Non-ferrous metallurgy*. 2020, no 6, pp. 65-75. doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-65-75.
5. Telegin S.V., Lyasnikov V.N., Gotz I.Yu. Morphology of titanium surface modified by pulsed laser treatment // *Bulletin SSTU*. 2015, no. 3(80), pp. 101-106.
6. GOST 19807-91. Titanium and titanium deformable alloys. Marks. – IUS, No. 1, 2012. – 6 p.
7. Morozova E.A. Structure and properties of titanium and its alloys at laser alloying: Abstract of the diss. ... cand. of tech. sc. – Samara: Samara Polytechnic Institute named after V.V. Kuibyshev, 1992. – 21 p.
8. Vasiliev M.A., Nishchenko M.M., Gurin P.A. Laser surface modification of titanium implants // *Advances in metal physics*. 2010, vol. 11, pp. 209-247.
9. Ivochkin A.Yu., Kaptilny A.G., Karabutov A.A. High-energy states and phase transitions induced by a powerful laser pulse at irradiation of the impedance boundary of metal // *Physics of Extreme States of Matter*. – Chernogolovka: Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 2007. – P. 21-23.
10. Rudenko M.S., Girn A.V., Mikheev A.E., Taigin V.B. Laser processing of the titanium alloys for the strength increase of the adhesive joint with the carbon fiber-reinforced plastic // *Siberian Aerospace Journal*. 2023, vol. 24, no. 1, pp. 188-194. doi: 10.31772/2712-8970-2023-24-1-1-188-194.
11. Akimov S.N., Abylakimov A.D., Dzhelyadinov A.S. Increase of strength of products from titanium and its alloys due to laser surface treatment // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2023, iss. 36, pp. 44-48. doi: 10.26160/2474-5901-2023-36-44-48.
12. GOST 9.908-85. Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and alloys. Methods of determination of corrosion and corrosion resistance indices. – M.: Standards Publ. house, 1990. – 20 p.

Аметов Исмаил Энверович – кандидат химических наук, доцент кафедры электромеханики и сварки	Ametov Ismail Enverovich – candidate of chemical sciences, associate professor of the Department of electromechanics and welding
Кулинченко Родион Александрович – магистрант	Kulinchenko Rodion Aleksandrovich – graduate student
Аджибекиров Мансур Муратович – магистрант	Adzhibekirov Mansur Muratovich – graduate student
Умеров Эдем Эмиралиевич – магистрант	Umerov Edem Emiraliievich – graduate student
ametov_i@rambler.ru	

Received 23.04.2024