

РЕГУЛИРОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ КРУПНОЗЕРНИСТОГО И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНА МЕТОДОМ ТРАВЛЕНИЯ

Г.С. Дьяконов¹, Е.В. Стенина², Е.В. Свиридова², Г.Х. Салимгареева¹,
И.П. Семенова¹, Е.Г. Земцова^{3*}, Р.З. Валиев^{1,3}

¹Институт Физики Перспективных Материалов ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный
технический университет», г. Уфа, 450000, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, 199034, Россия

*e-mail: ezimtsova@yandex.ru

Аннотация. В данной работе изучена поверхностная модификация титана Grade 4 методом химического травления титана с крупнозернистой (КЗ) и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой. Показано, что наиболее однородный микрорельеф поверхности формируется в образцах с УМЗ структурой после химического травления в растворе 30 % HNO_3 +3 % HF. Результаты исследования поверхности титана с КЗ и УМЗ структурой после химического травления указывают на то, что мелкозернистое состояние более интенсивно подвергается травлению, вследствие чего формируется более однородный микрорельеф.

1. Введение

Технически чистый титан находит широкое применение в области медицины. Биологическая инертность и высокие коррозионные свойства, обеспеченные наличием окисной пленки толщиной менее 10 нм [1], делают данный материал исключительно привлекательным для изготовления костных имплантатов и медицинских инструментов [2]. Важным параметром титана является топография поверхности, оказывающая значительное влияние на приживаемость клеток на поверхности титановых изделий для медицинского применения [3, 4].

Известно, что дополнительная обработка титана такими методами как: пескоструйная обработка, химическое травление, плазменная обработка, ионная имплантация, спекание, электрохимическая обработка и т.д., позволяют улучшить свойства поверхности [3]. Формирующийся, в ходе дополнительной обработки, обновленный оксидный слой отличается от исходного морфологией, структурой оксидной пленки и рельефом поверхности [2]. Использование того или иного метода модификации поверхности отражается на параметрах оксидного слоя, в том числе на его фазовом составе. Различают три основные формы оксида титана (анатаз, брукит и рутил) которые могут существовать отдельно или одновременно в различных пропорциях. Установлено, что естественная оксидная пленка титана имеет структуру анатаза [5], в ряде работ отмечается ее неоднородность по структуре [2,3]. Одним из наиболее популярных методов обработки поверхности титана и его малолегированных сплавов является химическое травление. В состав большинства растворов для

травления титана входит фтористоводородная кислота HF, присутствие которой нарушает стабильность исходного оксидного слоя TiO_2 и приводит к его растворению. Формирующийся после химического травления оксидный слой более однородный по толщине и составу по сравнению с исходным слоем.

В последнее десятилетие проявляется повышенный интерес к металлам и сплавам с ультрамелкозернистой структурой. Использование широко известных методов интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет изменить структуру металла и изменить уровень механических и физических свойств материала [6-8]. Так, формирование УМЗ структуры в титане [6], приводит к значительному повышению прочностных свойств, что делает его крайне привлекательным для нужд медицины и имплантологии. Необходимо отметить, что свойства оксидного слоя титана с УМЗ структурой изучены недостаточно и не носят систематического характера. Результаты исследований имеют существенный разброс, что можно объяснить высокой чувствительностью формирования окисной пленки на титане к условиям поверхностной модификации, составу раствора, температуре, подготовке поверхности и т.д. В настоящей работе изучена поверхностная модификация титана Grade 4 методом химического травления титана с крупнозернистой (КЗ) и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой с целью выяснить условия при которых на поверхности формируется наиболее однородный микрорельеф поверхности.

2. Методика измерений

В качестве материала исследования был взят титан Grade 4 с крупнозернистой ($d = 25$ мкм) и ультрамелкозернистой ($d = 0.25$ мкм) структурой. Химический состав исследуемого материала представлен в таблице 1. Формирование ультрамелкозернистой структуры проводилось, используя метод равноканального углового прессования (РКУП-Conform) при температуре 450 °C с последующим волочением при $T=200$ °C [8]. Поверхность образцов титана Grade 4 с КЗ и УМЗ структурой обрабатывалась методом механической полировки, а также химическим травлением в 1 % растворе плавиковой кислоты (1 % $HF+H_2O$) и травлением в смеси кислот 30 % HNO_3 + 3 % $HF+H_2O$ в течение 20 минут.

Таблица 1. Химический состав титана Grade 4.

Grade 4	Основные компоненты и примеси, вес.%						
	Ti	Fe	C	O	N	H	сумма остальных примесей
	99.2	0.3	0.052	0.34	0.015	0.015	0.1

Исследование поверхности КЗ и УМЗ титана проводили при помощи оптической «Olympus GX51» и растровой электронной микроскопии (РЭМ) JEOL JSM 6390. Исследование топографии поверхности проводилось при помощи сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) «Integra Prima» и лазерного сканирующего микроскопа «LSM-5-Exciter». Полученные при их помощи профилограммы позволили проанализировать рельеф, а также определить размеры характерных элементов поверхности, диаметр углублений/ямок, среднюю микротермохороватость R_a . Диаметр ямок также был рассчитан по изображениям, полученным при помощи РЭМ методом секущих в соответствии с ГОСТ 21073.3-75.

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена микроструктура титана в исходном КЗ и УМЗ состоянии. Исходная микроструктура крупнозернистого титана Grade 4 со средним размером зерна

25 мкм представляет собой рекристаллизованные зерна равноосной формы с прямолинейными границами (Рис. 1а). В ультрамелкозернистом состоянии средний размер зерен/субзерен составил 0.21 мкм. Для исследования свойств поверхности образцы с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурой сначала механически полировались, а затем подвергались поверхностной модификации. Механическая полировка поверхности приводит к формированию микрорельефа с величиной средней шероховатости R_a около 0.15 мкм, а толщина формирующейся на воздухе оксидной пленки составляет 2-6 нм [1].

Формирование в титане УМЗ структуры, как показано в работе [9], приводит к изменению морфологии формирующейся оксидного слоя. Подобные изменения обусловлены повышением внутренней энергии материала, при переходе в УМЗ состояние, для которого характерны большая плотность высокоугловых границ и дефектов. Границы в УМЗ материале обладают избыточной энергией и, вследствие этого, интенсивное течение реакции происходит именно в области границ зерен. За счет проникновения оксидного слоя на границе возрастают пассивная адгезия пленки.

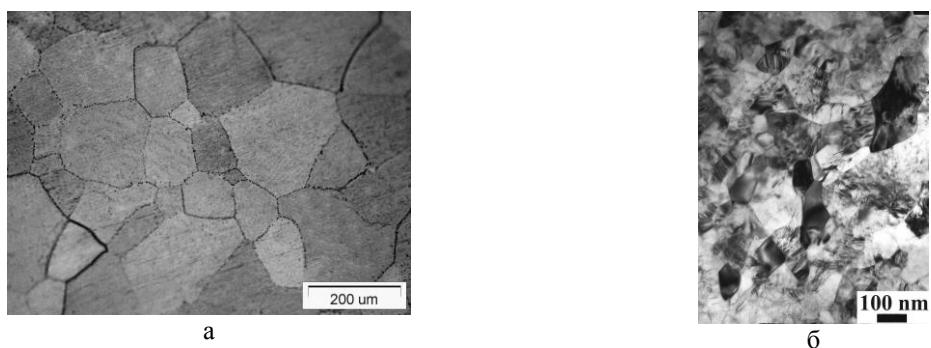


Рис. 1. Микроструктура титана а) крупнозернистое состояние со средним размером зерна $d=25$ мкм и б) ультрамелкозернистое состояние $d=210$ нм.

Предварительно механически полированные образцы в течение 20 минут были погружены в раствор состава 1 % HF+H₂O. Согласно данным [10] модификация поверхности методом химического травления позволяет сформировать микрорельеф, оказывающий благоприятное воздействие на параметры приживаемости клеток, а формирование групп TiF в процессе травления стимулирует процессы образования новой костной ткани [11].

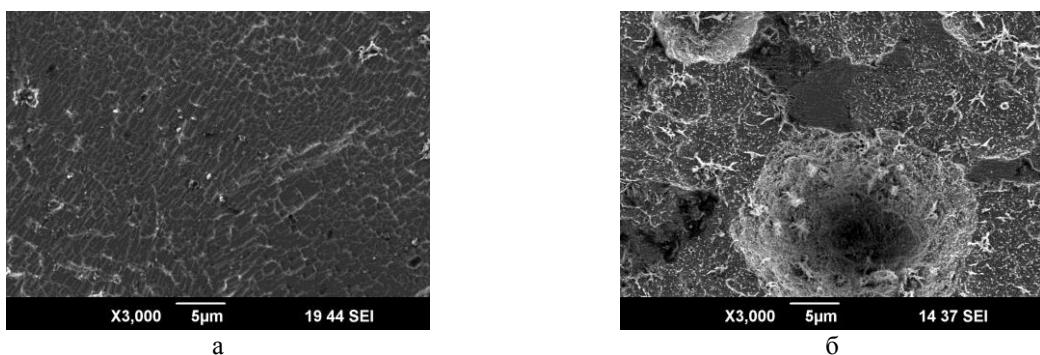


Рис. 2. Поверхность а) КЗ титана б) УМЗ титана после травления в 1 % растворе плавиковой кислоты (HF) в течение 20 минут, РЭМ.

Как показано на рисунке 2, в ходе химической реакции формируется поверхность, которая характеризуется углублениями/ямками различной формы и размера.

На поверхности титана с крупнозернистой структурой наблюдаются углубления

округлой и вытянутой формы размером от 0,5 до 2 мкм (Рис. 2а, Табл. 1). Как видно из результатов СЗМ (Рис. 3а) травление 1 % раствором плавиковой кислоты приводит к формированию рельефа, который характеризуется углублениями и выступами, величина микрошероховатости поверхности составила $R_a=0,4$ мкм (Таблица 1). В случае титана с УМЗ структурой наблюдаются отдельные ямки диаметром до 20 мкм различной глубины. Согласно результатам СЗМ в ходе травления титана с УМЗ структурой 1 % раствором плавиковой кислоты формируется микрорельеф со средней величиной микрошероховатости $R_a=0,6$ мкм. Отличия формирующегося микрорельефа в КЗ и УМЗ состоянии обусловлено повышенной плотностью межзеренных границ и высокой плотностью дефектов в УМЗ материале, что способствуют более бурному течению химической реакции [11].

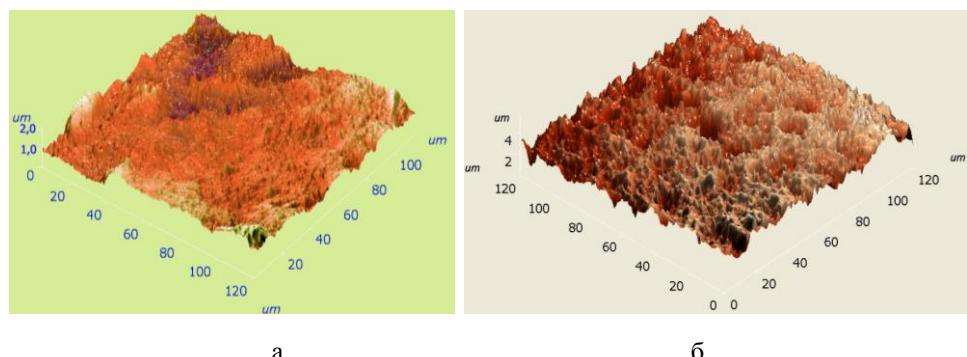


Рис. 3. Топография поверхности титана после травления в 1 % растворе плавиковой кислоты: а) КЗ состояние б) УМЗ состояние; СЗМ.

Известно [2, 4], что в присутствии фторидов скорость растворения титана в азотной кислоте, увеличивается в десятки раз. При этом установлено, что использование раствора, в состав которого входят фтористоводородная и азотная кислоты, способствует формированию более однородного микрорельефа с параметрами, благоприятными для приживаемости живых клеток на поверхности имплантатов [14]. На рисунке 4 представлено изображение поверхности титана, полученное при помощи РЭМ, после травления в смеси кислот 30 % HNO_3 + 3 % $HF+H_2O$.

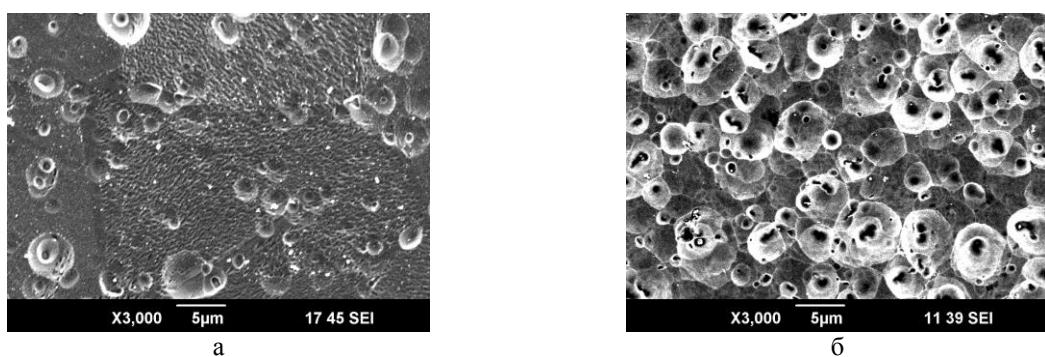


Рис. 4. РЭМ поверхности: а) КЗ титана б) УМЗ титана после травления в смеси кислот 30 % HNO_3 + 3 % $HF+H_2O$

Видно, что в крупнозернистом состоянии наблюдается большое количество не однородно распределенных питтинг-ямок размерами не более 8 мкм (Рис. 4а). Подобное распределение отражается на неоднородности формирующегося рельефа.

Наличие углублений диаметром около 20 мкм на топографическом профиле, полученном при помощи СЗМ, обусловлены вытравливанием локальных областей. Величина микрошероховатости на поверхности титана с крупнозернистой структурой

после травления в смеси кислот составила $R_a=2.1$ мкм (Таблица 2). После травления титана с УМЗ структурой в смеси кислот $HF+HNO_3$ формируется поверхность с высокой плотностью питтинг-ямок. Их диаметр изменяется в пределах от 1 до 7 мкм. Величина микрошероховатости, согласно данным СЗМ (Таблица 2), равна $R_a=1.7$ мкм. Из представленных результатов видно, что присутствие в растворе азотной кислоты способствует более интенсивному взаимодействию травителя с поверхностью титана.

Таблица 1. Параметры поверхности титана Grade 4 после поверхностной модификации методом химического травления.

Титан, модифицирующий раствор	R_a , мкм	Средний диаметр ямок, мкм
Grade 4 К3, 1 % $HF+H_2O$	0.4	-
Grade 4 УМЗ, 1 % $HF+H_2O$	0.6	4.5
Grade 4 К3, 30 % HNO_3 + 3 % $HF+H_2O$	2.1	2.3
Grade 4 УМЗ, 30 % HNO_3 + 3 % $HF+H_2O$	1.7	3

Для образцов с УМЗ структурой после химического травления характерен более однородный микрорельеф по сравнению с К3 состоянием. По данным [12] формирование развитого рельефа, который характеризуется равномерным распределением выступов и углублений, значительно увеличивает взаимодействие и последующую адгезию живых клеток на поверхности титана.

Результаты исследования поверхности титана с К3 и УМЗ структурой после химического травления указывают на то, что мелкозернистое состояние более интенсивно подвергается травлению, вследствие чего формируется более однородный микрорельеф.

4. Выводы

Результаты исследования поверхности титана с К3 и УМЗ структурой после химического травления указывают на то, что мелкозернистое состояние более интенсивно подвергается травлению, вследствие чего формируется более однородный микрорельеф. Показано, что наиболее однородный микрорельеф поверхности формируется в образцах с УМЗ структурой после химического травления в растворе 30 % HNO_3 + 3 % HF .

Установлено, что обработка поверхности титана Grade 4 с К3 и УМЗ структурой методом химического травления растворами, содержащими HF и HNO_3 , приводит к формированию развитого микрорельефа.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы” контракт № 14.604.21.0084 .

Литература

- [1] E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme, H. Hildebrand // *Biomolecular Engineering* **19** (2002) 243.
- [2] Tadeusz Hryniwicz, Ryszard Rokicki, Krzysztof Rokosz, In: *Biomaterials Science and Engineering*, ed. by R. Pignatello (North Holland, Amsterdam, 2011), p. 227.
- [3] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in medicine* (Springer Berlin, 2001).

- [4] R. Valiev // *Nature Materials* **3** (2004) 511.
- [5] R.G. Wilks, E. Santosjr, E.Z. Kurmaev, M.V. Yablonskikh, A. Moewes, N.K. Kuromoto, G.A. Soares // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **19** (2009) 46.
- [6] Р.З. Валиев, И.В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (М., Логос, 2000).
- [7] Н.А. Амирханова, Р.З. Валиев, Е.Ю. Черняева, Е.Б. Якушина, И.П. Семенова // *Металлы* **3** (2010) 101.
- [8] I.P. Semenova, A.V. Polyakov, G.I. Raab, T.C. Lowe, R.Z. Valiev // *Journal of Materials Science* **47** (2012) 7777.
- [9] S. Kumar, S. Narayanan, S.G.S. Raman, S.K. Seshadri // *Materials Characterization* **61** (2010) 589.
- [10] J.E. Ellingsen, C.B. Johansson, A.A. Wennerberg, A. Holmen // *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants* **19** (2004) 659.
- [11] J.E. Davies // *Journal of Dental Education* **67(8)** (2003) 932.
- [12] A.L. Thor, L. Rasmusson, A. Wennerberg, P. Thomsen, J. Hirsch, B. Nilsson, J. Hong // *Biomaterials* **28** (2007) 966.

REGULATION OF THE SURFACE MICRORELIEF OF COARSE-GRAINED AND ULTRAFINE-GRAINED TITANIUM BY ETCHING METHOD

**G.S. D'jkonov¹, E.V. Stenina², E.V. Sviridova², G.Ch. Salimgareeva¹, I.P. Semenova¹,
E.G. Zemtsova^{3*}, R.Z. Valiev^{1,3}**

¹Institute of Physics of Advanced Materials, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "Ufa State Aviation Technical University", Ufa, 450000, Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia

³Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034, Russia

*e-mail: ezimtsova@yandex.ru

Abstract. In this paper we study the surface modification of titanium Grade 4 by the method of chemical etching of titanium with coarse-grained (CG) and ultrafine-grained (UFG) structure. It is shown that the most homogeneous the surface micro relief is formed in samples with UMP structure after chemical etching in a solution of 30 % HNO₃+3 % HF. The results of the study of the surface of titanium with CG and UFG structure after chemical etching indicate that fine-grained state more intensively subjected to etching. As the result, more homogeneous surface is formed.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Ministry of Education and Science in the framework of the Federal target program "Research and development on priority directions of development of scientific-technological complex of Russia for 2014-2020", contract No. 14.604.21.0084.

References

- [1] E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme, H. Hildebrand // *Biomolecular Engineering* **19** (2002) 243.
- [2] Tadeusz Hryniwicz, Ryszard Rokicki, Krzysztof Rokosz, In: *Biomaterials Science and*

- Engineering, ed. by R. Pignatello (North Holland, Amsterdam, 2011), p. 227.
- [3] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in medicine* (Springer Berlin, 2001).
- [4] R. Valiev // *Nature Materials* **3** (2004) 511.
- [5] R.G. Wilks, E. Santosjr, E.Z. Kurmaev, M.V. Yablonskikh, A. Moewes, N.K. Kuromoto, G.A. Soares // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **19** (2009) 46.
- [6] R.Z. Valiev, I.V. Aleksandrov, *Nanostructured materials obtained by severe plastic deformation* (Logos, Moscow, 2000).
- [7] Н.А. Амирханова, Р.З. Валиев, Е.Ю. Черняева, Е.Б. Якушина, И.П. Семенова // *Металлы* **3** (2010) 101.
- [8] I.P. Semenova, A.V. Polyakov, G.I. Raab, T.C. Lowe, R.Z. Valiev // *Journal of Materials Science* **47** (2012) 7777.
- [9] S. Kumar, S. Narayanan, S.G.S. Raman, S.K. Seshadri // *Materials Characterization* **61** (2010) 589.
- [10] J.E. Ellingsen, C.B. Johansson, A.A. Wennerberg, A. Holmen // *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants* **19** (2004) 659.
- [11] J.E. Davies // *Journal of Dental Education* **67(8)** (2003) 932.
- [12] A.L. Thor, L. Rasmusson, A. Wennerberg, P. Thomsen, J. Hirsch, B. Nilsson, J. Hong // *Biomaterials* **28** (2007) 966.