

УДК 66.02, 66.023.2

**ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ КАК МЕТОД ПОСТОБРАБОТКИ 3D ЯЧЕИСТЫХ СТРУКТУР,
ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ: ОГРАНИЧЕНИЯ И СЛОЖНОСТИ**

А.А. Павельева, Д. Храпов, М.П. Козадаева

Научный руководитель: с.н.с., к.ф.-м.н., М.А. Сурменова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aap78@tpu.ru

**THE CHEMICAL ETCHING AS A METHOD FOR POST-PROCESSING OF 3D CELLULAR
STRUCTURES OBTAINED BY ELECTRON-BEAM MELTING: LIMITATIONS AND
DIFFICULTIES**

A.A. Paveleva, D. Khrapov, M.P. Kozadaeva

Scientific Supervisor: Dr. M.A.Surmeneva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aap78@tpu.ru

***Abstract.** Chemical etching is a promising method for post-surface treatment and the removal of residual powder from implants obtained using electron beam cladding. Partially sintered powder particles that remained on the implants surface can be difficult to remove from the internal structure of the additively manufactured specimens. In order to remove residual powder from scaffolds' interior, an aqueous solution of HF and HNO₃ acids was used. Multiple immersion was more effective to remove the remaining powder, which was explained from the chemical point of view. The influence of the chemical etching on mechanical properties, mechanical behavior, fracture modes, and morphology was investigated.*

Введение. Проблема ограниченной способности к регенерации человеческого организма для костей может быть решена с помощью замены недостающей части кости специальными имплантатами [1, 2]. Известно, что пористые имплантаты, изготовленные из титановых сплавов, демонстрируют выдающиеся свойства, включая низкую плотность, высокую прочность, ударную вязкость и пластичность [3]. Успешность применения имплантатов существенно зависит от их пористости, благодаря которой определяется процесс приживаемости в организме, а также прочность их фиксации [2, 3]. Кроме того, наличие, форма, размер и взаимное расположение пор вносят существенный вклад в механические свойства [2, 3]. Несмотря на то, что технология электронно-лучевой наплавки (ЭЛН), как одного из методов аддитивных технологий, имеет возможность производить пористые структуры с высокой точностью, изделия имеют низкое качество итоговой поверхности. В порах и на поверхностях структуры имплантатов наблюдается наличие остаточного порошка. Очевидно, что необходимая постобработка, например, химическое травление, применяемая для удаления остаточного порошка, может серьезно повлиять на свойства данных имплантатов. Поэтому необходимо изучить влияние различных параметров химического травления на механические свойства имплантатов.

Экспериментальная часть. Сетчатые образцы были изготовлены на машине ARCAMA2 EBM фирмы ARCAM AB (Mölnådal, Швеция). Исследуемые образцы имеют форму цилиндров с общей высотой

30 мм и диаметром 15 мм. Данные цилиндры состоят из двух коаксиальных зон с различной плотностью решетки структуры. Внешняя зона является более плотной, тогда как внутренняя зона с наружным диаметром 11 мм является менее плотной, что позволяет имитировать базовое строение кости. В центре цилиндров, во всю высоту, находится полое отверстие диаметром 5 мм. Внешняя и внутренняя зоны состоят из объемно-центрированных кубических элементарных ячеек.

Химическое травление было выбрано как метод постобработки, поскольку кислоты имеют возможность проникновения во внутренний объем образцов, что позволяет удалять частицы с внутренних поверхностей. Химическое травление проводилось в 50 мл водного раствора смеси кислот HF и HNO₃ в соотношении 1%:10% с применением магнитной перемешивающей машины. Было организовано 3 режима травления с суммарным временем травления 15 минут для каждого. Различия в режимах травления состояло во времени контакта образца и раствора кислот и, соответственно, в количестве погружений. Для каждого образца был подготовлен отдельный раствор кислот, обновление которого в процессе травления не происходило. После погружения образцов в раствор кислот проводилась трехступенчатая промывка в дистиллированной воде. В первом режиме образцы погружались в раствор кислот на 1,5 минуты с повторением погружения 10 раз. Второй режим обеспечивал 5 минутный контакт образцов с кислотным раствором, повторение данного цикла было выполнено трижды. Третий режим включал 1 погружение образцов в раствор на 15 минут.

Морфология поверхности исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Все образцы были подвержены механическим испытаниям на универсальной испытательной машине для одноосного сжатия INSTRON 3369, Illinois Tool Works Inc. Для каждого образца из каждой группы были рассчитаны изменения величины пористости и массы, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Результаты механических испытаний для каждого режима до и после химической обработки

Параметр	До обработки	После травления		
		Режим 1	Режим 2	Режим 3
Суммарное время, мин	-	15		
Количество погружений	-	10	3	1
Время одного погружения, мин	-	1,5	5	15
Масса, г	12,33 ± 0,2	9,373 ± 0,3	9,543 ± 0,37	8,805 ± 0,048
Изменение пористости, %	-	18	17	22
Объем, см ³	3,53	3,53	3,53	3,53
Плотность ρ, г/см ³	3,493	2,655	2,703	2,494
Отн. плотность ρ/ρ ₀ (ρ ₀ = 4,43 г/см ³)	0,788	0,599	0,610	0,563
Пористость, %	22	40,1	39	43,7
Предел упругости, ГПа	2,7 ± 0,07	1,061 ± 0,05	1,086 ± 0,019	0,942 ± 0,079
Предел текучести, МПа	87 ± 0,07	71,511 ± 0,27	72,340 ± 0,24	71,897 ± 0,25

Результаты. Многоступенчатое травление привело к наибольшей потере массы (табл. 1). Проведение многоциклического травления спровоцировало незначительное изменение внешней формы образцов, наилучшим образом сохраняя пористую структуру (рис. 1). Однократное погружение (при третьем режиме) в раствор вызвало наименьшую потерю массы образцов, но привело к сильному ухудшению целостности внешних уровней структуры и к некоторой сохранности толщины внутренних (рис. 1). Наименьшее изменение массы для третьей группы, по сравнению с 1 и 2 группами, не смотря на значительное

удаление внешних стоек посредством травления, указывает на то, что количество порошка, спеченного с внутренней поверхностью, было практически неизменным. Механические испытания показали, что каждый вид травления, практически, в равной степени влияет на механические свойства каркаса.

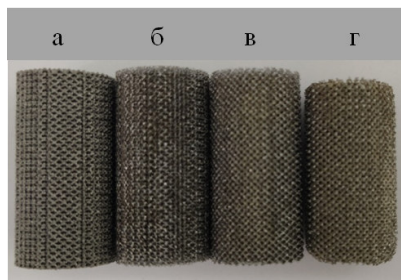


Рис. 1. Внешний вид образцов: а – до химического травления, б – после травления (1 режим), в – после травления (2 режим), г – после травления (3 режим)

Таким образом, были отмечены некоторые особенности процесса химического травления сетчатых материалов. Каждое погружение каркасов в кислотный раствор инициировало поток жидкости, проникающий вовнутрь образцов и позволяющий удалить оставшийся порошок. Кроме того, выделяющийся газ в ходе химической реакции может блокировать доступ кислоты к внутренним порам конструкции, сохраняя контакт кислотного раствора с внешними уровнями структуры.

Заключение. В данной работе было исследовано влияние химической обработки на морфологию поверхности и механические свойства образцов титанового сплава Ti6Al4V, полученных с помощью ЭЛН. В зависимости от времени контакта образцов с раствором кислот HF и HNO₃, было разработано 3 режима травления с различным временем и количеством погружений. В процессе краткосрочного травления времени контакта между образцом и раствором кислот было достаточно только для «полировки поверхности». При этом наблюдается незначительное растворение поверхностных уровней структуры. Увеличение времени контакта приводит к растворению поверхностных слоев с неполным удалением порошка. Следовательно, многократное погружение более эффективно для удаления оставшегося порошка.

Авторы выражают благодарность проф. А.В. Коптюгу за помощь в подготовке образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ20-73-10223.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Persenot T. et al. Enhancing the tensile properties of EBM as-built thin parts: effect of HIP and chemical etching // *Materials Characterization*. – 2018. – V. 143. – P. 82-93.
2. Xiao L. et al. Compressive properties and micro-structural characteristics of Ti-6Al-4V fabricated by electron beam melting and selective laser melting // *Materials Science and Engineering: A*. – 2019. – V. 764. – P. 138204.
3. Zhang X. Z. et al. Selective electron beam manufactured Ti-6Al-4V lattice structures for orthopedic implant applications: Current status and outstanding challenges // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2018. – V. 22., №. 3. – P. 75-99.