

УДК 538.97

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО TiNi

© 2021 г. К. М. Дубовиков<sup>1</sup>, \*, А. С. Гарин<sup>1</sup>, Е. С. Марченко<sup>1</sup>,  
Г. А. Байгонакова<sup>1</sup>, А. А. Шишелова<sup>1</sup>, М. А. Ковалёва<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: kirill\_dubovikov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 03.08.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

С применением методов РСА, ЭДС, РЭМ исследован фазовый состав пористых сплавов никелида титана, отожженных при температурах от 500 до 1000°C с шагом в 100°C. При температурах отжига 900–1000°C обнаружен двойной поверхностный слой со средней толщиной 4 мкм, сформированный в результате сегрегации и окисления титана: внешний слой TiO<sub>2</sub> толщиной до 2 мкм и внутренний интерметаллический обедненный титаном слой толщиной до 3 мкм. Сравнительный анализ позволяет утверждать, что сформированный на пористом сплаве в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза внешний защитный слой эффективно препятствует окислению матрицы TiNi и сегрегации титана при отжигах на воздухе до 900°C. Исследование смачиваемости методом пузырька показало, что рост поверхностной фазы TiO<sub>2</sub>, вызванный увеличением температуры отжига, сопровождается увеличением гидрофильности поверхности и свободной поверхностной энергии.

**Ключевые слова:** никелид титана, поверхность, краевой угол смачивания, свободная поверхностная энергия, оксиды титана

**DOI:** 10.31857/S0002337X21120058

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сплавы никелида титана широко применяются в высокотехнологичных областях, в том числе в медицине. Биомеханическая совместимость этих сплавов обусловлена их способностью вязкоупруго деформироваться вместе с биологическими тканями [1]. Сплавы никелида титана обладают памятью формы и сверхэластичностью благодаря обратимым мартенситным превращениям, которые могут быть вызваны как изменением температуры, так и внешней нагрузкой. Прочность сплавов никелида титана сравнима с другими титановыми сплавами и достаточно высока для функционирования в условиях физиологических нагрузок. Особенно привлекательны сплавы никелида титана с пористостью в интервале 55–75%, которые, обладая памятью формы и сверхэластичностью, в то же время имеют прочность такую же, как и другие пористые титановые сплавы. Имея большую удельную поверхность, пористые сплавы никелида титана обладают даже большей биомеханической совместимостью, чем монолитные.

Биохимическая совместимость подразумевает отсутствие воспалительных реакций, вызванных электрохимической коррозией в прилежащих к имплантату тканях. Искусственно окисленные имплантаты из никелида титана слабо защищены от растворения никеля тканевыми жидкостями и выхода его в окружающие ткани [2].

Успешность интеграции имплантата кроме биомеханики зависит от его химического состава, коррозионной стойкости, шероховатости, поляризации поверхности, ее гидрофильности и свободной поверхностной энергии [3–5].

Технологический цикл производства всех медицинских имплантатов из пористых сплавов на основе TiNi предусматривает нагрев на воздухе до 500–900°C, при котором свойства поверхности имплантата существенно меняются. Происходящие изменения фазового состава поверхности необходимо тщательно контролировать. Высокотемпературная газовая коррозия вызывает деградацию не только поверхности, но и матрицы TiNi, в результате чего происходит выход ионов Ni на поверхность никелида титана. В ряде работ изучено изменение фазового состава пористых сплавов

TiNi при отжигах в интервале 450–700°C продолжительностью 7–20 мин [6–8]. Таким образом, влияние критических температур 900–1000°C на изменение фазового состава поверхности пористых сплавов TiNi при отжиге на воздухе недостаточно изучено.

Коррозия пористых сплавов значительно выше, чем монолитных, вследствие большей удельной поверхности. Это справедливо и для сплавов на основе TiNi. Однако пористые сплавы TiNi, изготовленные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), имеют существенное отличие от пористых сплавов, полученных другими методами порошковой металлургии. При СВС на поверхности пористого сплава TiNi самопроизвольно формируется защитный слой из интерметаллических оксикарбонитридов, который успешно защищает сплав от коррозии в тканевых жидкостях и хлорсодержащих электролитах [9]. Сочетание высокой коррозионной стойкости в тканевых жидкостях и биомеханической совместимости делает пористые сплавы СВС-TiNi уникальным биоматериалом.

Влияние кратковременного и высокотемпературного отжига на воздухе на защитный оксикарбонитридный слой сплавов СВС-TiNi недостаточно изучено.

Гидрофильность поверхности биоматериалов определяет степень их цитосовместимости и интеграции в биологические ткани. Высокий уровень поверхностной свободной энергии и хорошая смачиваемость гидрофильных поверхностей улучшает адсорбцию фосфатов кальция, белков, адгезию клеток и их пролиферативную активность, а также стимулирует процессы биоминерализации [10, 11].

Цель настоящей работы – исследование влияния кратковременного отжига при температурах 500–1000°C на структуру, фазовый состав и смачиваемость поверхности пористого сплава СВС-TiNi.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пористые образцы TiNi были получены методом СВС в режиме послыйного горения в проточном реакторе в среде аргона, который подавали в реактор под давлением 0.01–0.05 МПа. Эквивалентную смесь порошков Ti + Ni засыпали в кварцевую трубу и помещали в реактор. Поджигали шихту раскаленной молибденовой электрической спиралью после предварительного нагрева смеси порошков до 350–380°C. Из полученного изотропного пористого сплава электроискровым методом вырезали пластинчатые образцы.

Поверхности 14 вырезанных образцов были отшлифованы наждачной бумагой зернистостью 600 грид. Образцы укладывали в кварцевую трубку и отжигали в лабораторной электрической цилиндрической печи при температурах от 500 до 1000°C с шагом в 100°C в течение 5 мин; образцы обозначили соответственно TiNi500–TiNi1000. Контрольные образцы не отжигали и обозначили как TiNi25. После отжига образцы разрушали, чтобы оценить толщину сформировавшихся оксидных слоев. Таким образом, в данной работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) были исследованы три вида поверхностей: незащищенная шлифованная матрица, защищенная поверхность пор и поверхность разрушенной перемычки у окисленных и контрольных образцов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) шлифованных поверхностей проводили в асимметричной геометрии съемки 2 $\theta$  под углом 3° на дифрактометре XRD-6000 в CuK $\alpha$ -излучении с использованием баз данных PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

РЭМ проводили на VEGA3 TESCAN в двух режимах: детектирования обратно рассеянных электронов (BSE) и детектирования вторичных электронов (SE).

Краевой угол смачивания поверхности определяли методом прилипшего пузырька воздуха, используя установку EasyDrop DSA20E (KRÜSS, Германия). В качестве тестовых жидкостей брали деионизированную воду и спирт. Свободную поверхностную энергию (СПЭ) рассчитывали методом Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РСА обнаружено изменение фазового состава в приповерхностных слоях пористого сплава TiNi при увеличении температуры отжига (рис. 1). В контрольном образце TiNi25 на глубине до 300 нм под шлифованной поверхностью матрица представляет собой трехфазную смесь из интерметаллидов: TiNi (символ Пирсона *cP2*, пр. гр. *Pm3m*), Ti<sub>2</sub>Ni (*cF96*, *Fd3m*), TiNi<sub>3</sub> (*hP16*, *P6<sub>3</sub>/mmc*). В образце TiNi500 в приповерхностных слоях матрицы обнаружена фаза монооксида титана TiO (*cF8*) в количестве  $\approx$ 26 об. %, полиморфные превращения которой начинаются около 700°C. В образце TiNi600 доля TiO составляет до 31 об. % и уменьшается в образце TiNi800. Образование оксидных фаз связано с сегрегацией ионов Ti из матрицы к поверхности, где они, взаимодействуя с кислородом, образуют оксиды разной степени окисления [4, 7, 12].

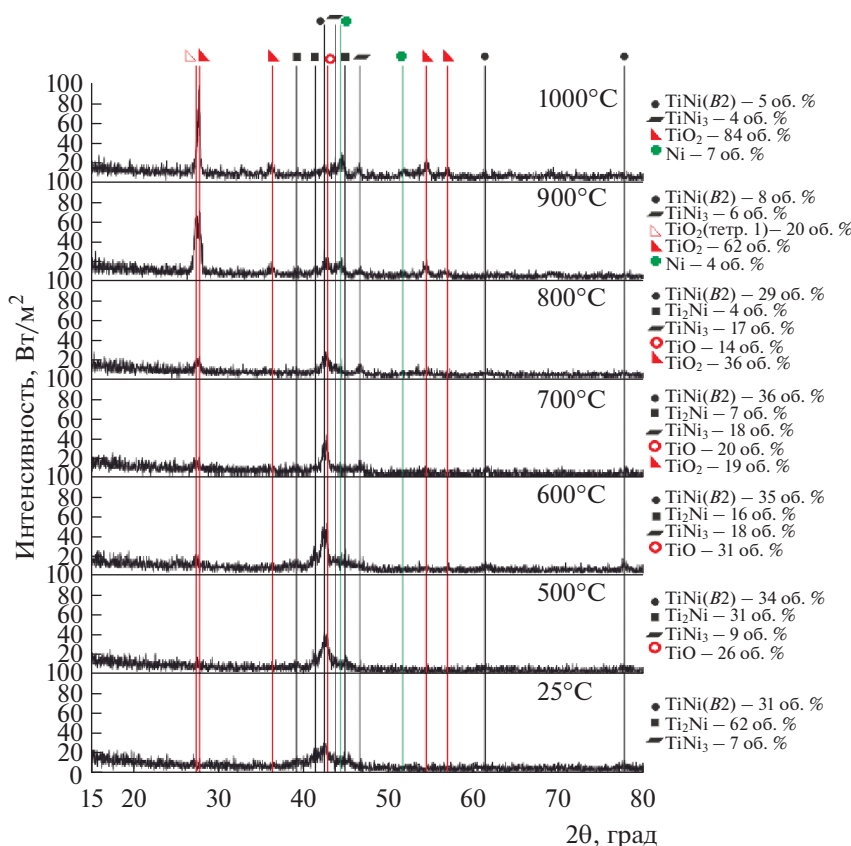


Рис. 1. Результаты РСА (толщина анализируемого слоя 300 нм).

При 700°C появляется оксид титана  $TiO_2$  ( $tP6$ ,  $P4_2/mmm$ ) в кристаллографической модификации рутила. Основой этой фазы является октаэдр, в центре которого расположен ион  $Ti^{4+}$ , окруженный шестью ионами  $O^{2-}$  [12]. Фаза рутила является стабильной при высоких температурах, а другие модификации  $TiO_2$  – анатаз и брукит – метастабильными [13]. При температуре отжига 800°C объемная доля  $TiO_2$  в приповерхностных слоях составляет 36 об. %, а при 900°C возрастает до 82 об. %. На поверхности  $TiNi900$  присутствуют две фазы рутила тетрагональной сингонии, это видно по расщеплению рефлексов в интервале  $2\theta = 27^\circ - 28^\circ$ ,  $TiO_2$  (тетр. 1) имеет чуть более вытянутую решетку по сравнению с  $TiO_2$ . На рентгенограммах образцов  $TiNi900$  и  $TiNi1000$  обнаружен свободный никель – 4 и 7 об. % соответственно. Высокотемпературное окисление вызывает растрескивание и разрыхление поверхностных слоев. Прирост окисленного слоя контролируется диффузией атомов  $Ti$  через рыхлый оксид к поверхности навстречу диффузионному потоку атомов кислорода.

Общий высокоинтенсивный уровень фона на рентгеновском профиле обусловлен диффузным

рассеянием характеристического рентгеновского излучения на окисленной шероховатой поверхности и краях межпоровых перемычек.

По данным РСА построена зависимость изменения фазового состава поверхностных слоев пористых сплавов  $TiNi$  от температуры отжига. Объемная доля интерметаллической фазы  $Ti_2Ni$  в

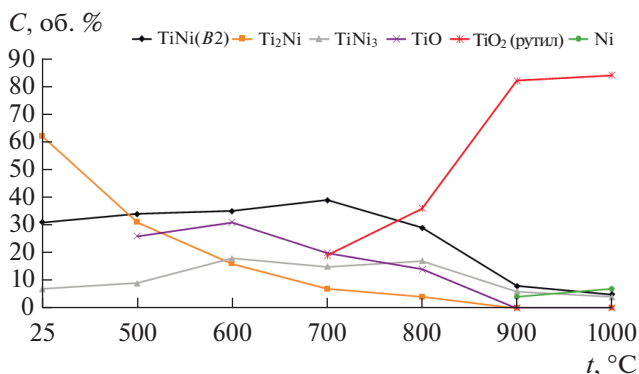


Рис. 2. Зависимость фазового состава поверхностных слоев пористых сплавов  $TiNi$  от температуры отжига (построение проведено по данным РСА, толщина анализируемого слоя около 300 нм).

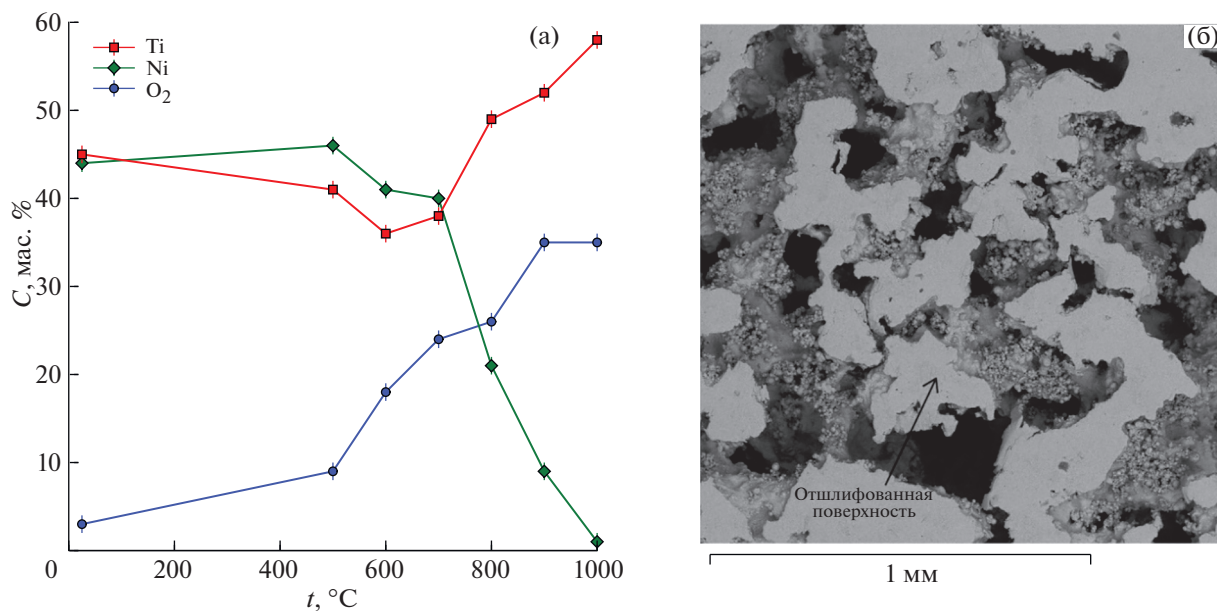


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации Ti, Ni и O<sub>2</sub> на поверхности образца TiNi<sub>25</sub>, отшлифованной перед отжигом (а); РЭМ-снимок шлифованной и нешлифованной поверхностей после отжига (б).

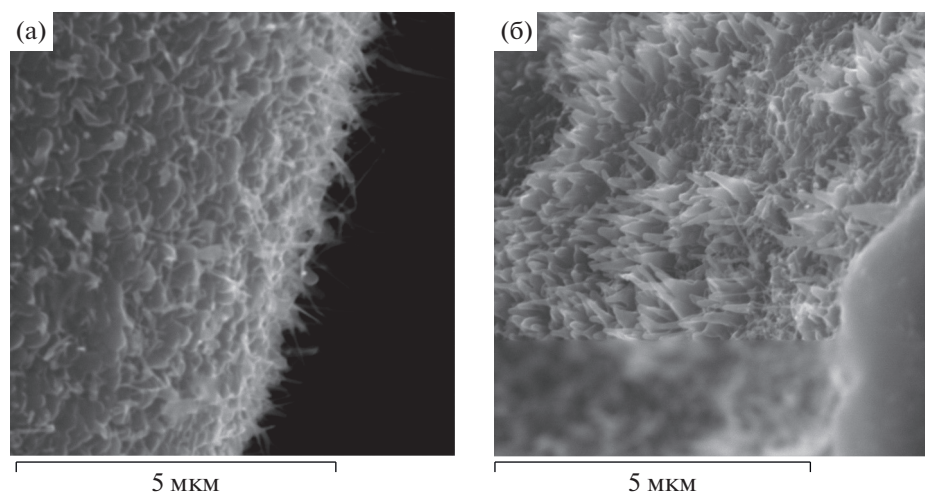


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности образцов: TiNi<sub>700</sub> (а), TiNi<sub>900</sub> (б).

приповерхностных слоях уменьшается с увеличением температуры отжига до 700°C, но при этом объемные доли TiNi в кристаллической модификации B2 и TiNi<sub>3</sub> растут: с 31 до 36 об. % TiNi(B2) и с 7 до 18 об. % TiNi<sub>3</sub>. При дальнейшем росте температуры объемные доли интерметаллидов B2 и TiNi<sub>3</sub> уменьшаются (рис. 2).

Для шлифованной поверхности матрицы приведены результаты ЭДС (рис. 3а). Основу матрицы образца TiNi<sub>25</sub> составляет фаза TiNi, в которой зафиксировано ~3 мас. % кислорода. После отжига при 500°C содержание никеля в приповерхностных слоях увеличилось с ~44 до ~46 мас. %, но

при дальнейшем увеличении температуры окисления доля Ni снижалась — до ~2 мас. % у TiNi<sub>1000</sub>. Вероятно, это связано с тем, что Ni может растворяться в фазе TiO, формирующейся при низких температурах отжига, но как только появляется фаза TiO<sub>2</sub>, в которой никель не способен растворяться, его содержание в приповерхностной области уменьшается [14]. Содержание Ti с увеличением температуры отжига снижается от 45 мас. % у TiNi<sub>25</sub> до 36 мас. % у TiNi<sub>600</sub>. При дальнейшем увеличении температуры отжига доли титана и кислорода растут, что согласуется с данными РСА о формировании фазы TiO<sub>2</sub> при 700°C.

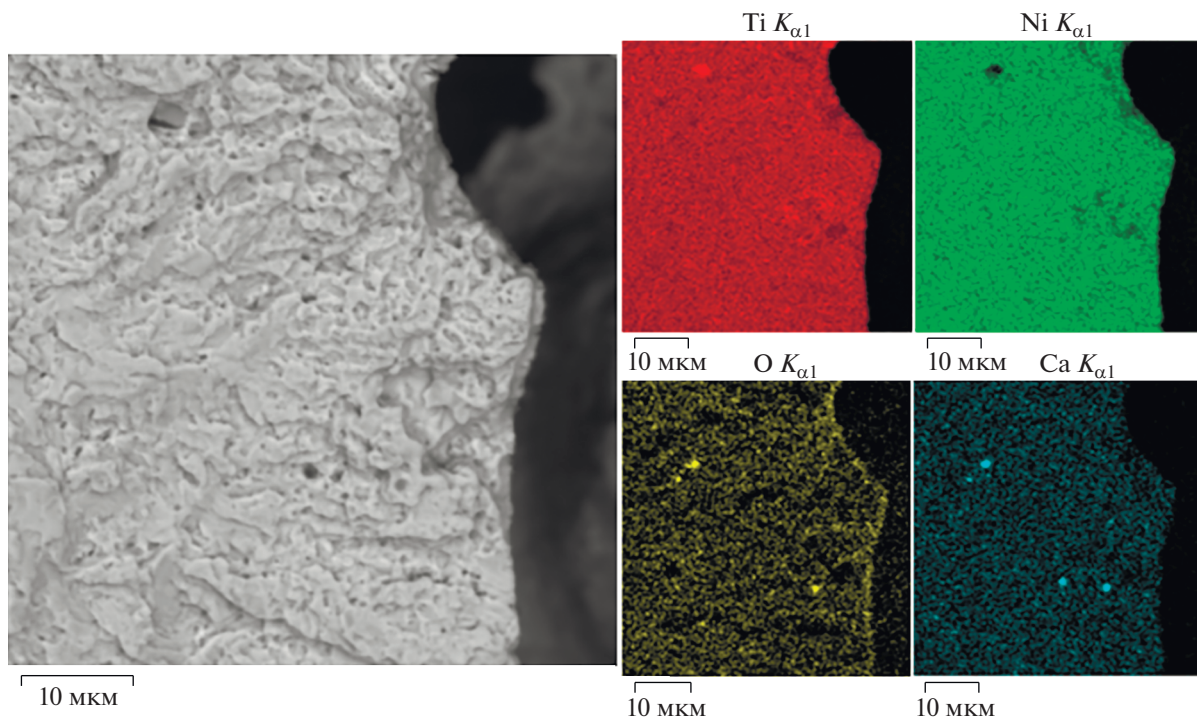


Рис. 5. РЭМ-снимок и ЭДС фрагмента разрушенной перемычки образца TiNi25.

На защищенной поверхности образцов TiNi700 и TiNi900 обнаружена игольчатая фаза (рис. 4), размеры кристаллов которой свидетельствуют о росте из газовой фазы [15]. В образце TiNi700 она соответствует  $\text{TiO}_2$ , в образце TiNi900 кристаллы крупнее и имеют более выраженную игольчатую форму.

Методом ЭДС получены карты распределения элементов разрушенной перемычки образца TiNi25 (рис. 5). Наиболее интенсивное свечение от кислорода обнаружено в поверхностном слое перемычки. Этот слой толщиной около 1 мкм является защитным слоем, формирующимся в ходе СВС. Обнаруженный кальций, вероятно, является остаточной технологической примесью, унаследованной из порошков Ti и Ni.

Толщину сформировавшегося оксидного слоя оценивали с помощью РЭМ на свежей поверхности разрушения после отжига. У образца, отожженного при  $900^\circ\text{C}$ , методом РЭМ обнаружен покрывающий перемычку слой оксида титана толщиной  $\sim 4$  мкм (рис. 6). Под оксидным слоем обнаружен еще один слой, обедненный титаном благодаря диффузии ионов Ti из матрицы к поверхности, которая в результате обогащается никелем. Ионы титана, взаимодействуя с кислородом, формируют на поверхности оксиды титана.

В образце TiNi1000 сегрегация ионов титана, как и в образце TiNi900, привела к образованию двухслойной структуры, внешний слой которой толщиной  $\sim 4$  мкм представляет собой оксид титана, а внутренний толщиной около 1.5 мкм обогащен никелем (рис. 7). Кислород в основном обнаружен во внешнем слое перемычки, а никель – внутри перемычки, преимущественно во внутреннем слое, что подтверждает эффективность защитного слоя СВС-TiNi при кратковременном и высокотемпературном отжиге.

При смачивании водой образцов никелида титана обнаружено, что с ростом температуры отжига контактный угол смачивания  $\theta$  уменьшается и поверхность становится более гидрофильной (рис. 8а). СПЭ полностью состоит из полярной составляющей и растет вместе с температурой отжига (рис. 8б). Это свидетельствует о том, что увеличение полярной составляющей СПЭ улучшает смачиваемость поверхности образцов. Рост СПЭ и повышение гидрофильности коррелируют с появлением оксидов титана на поверхности. Полученный результат подтверждается исследованиями авторов работы [16], где показано, что фазы, содержащие кислород, увеличивают полярную составляющую СПЭ и улучшают смачивание. Значение дисперсионной составляющей СПЭ не превышает  $0.65$  мДж/м<sup>2</sup>. Появление при  $900^\circ\text{C}$  на поверх-

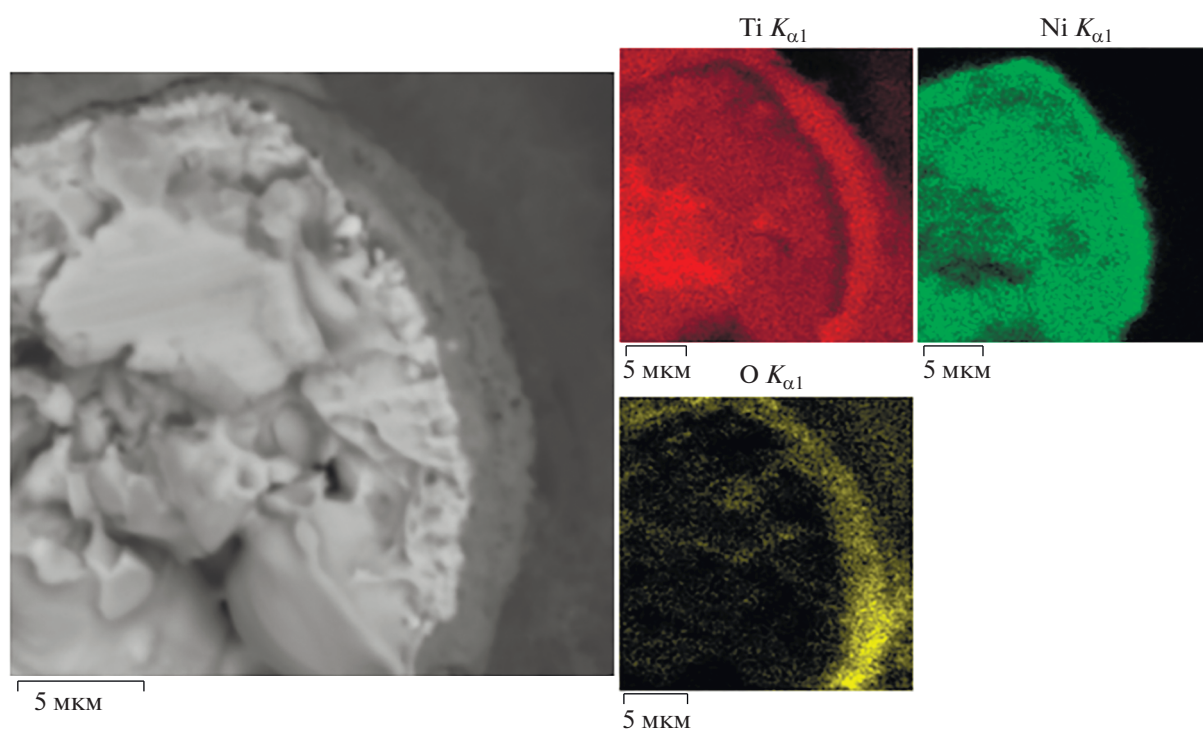


Рис. 6. РЭМ-снимок и ЭДС фрагмента разрушенной перемычки образца TiNi900.

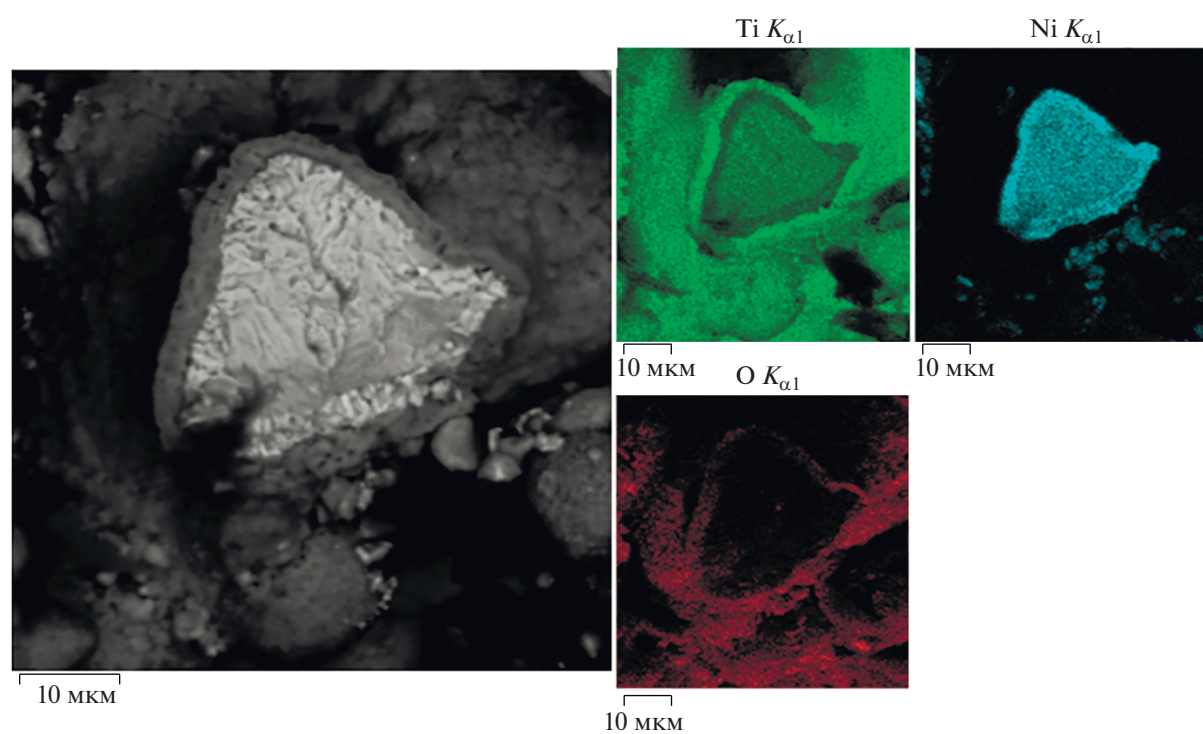


Рис. 7. РЭМ-снимок и ЭДС разрушенной перемычки образца TiNi1000.

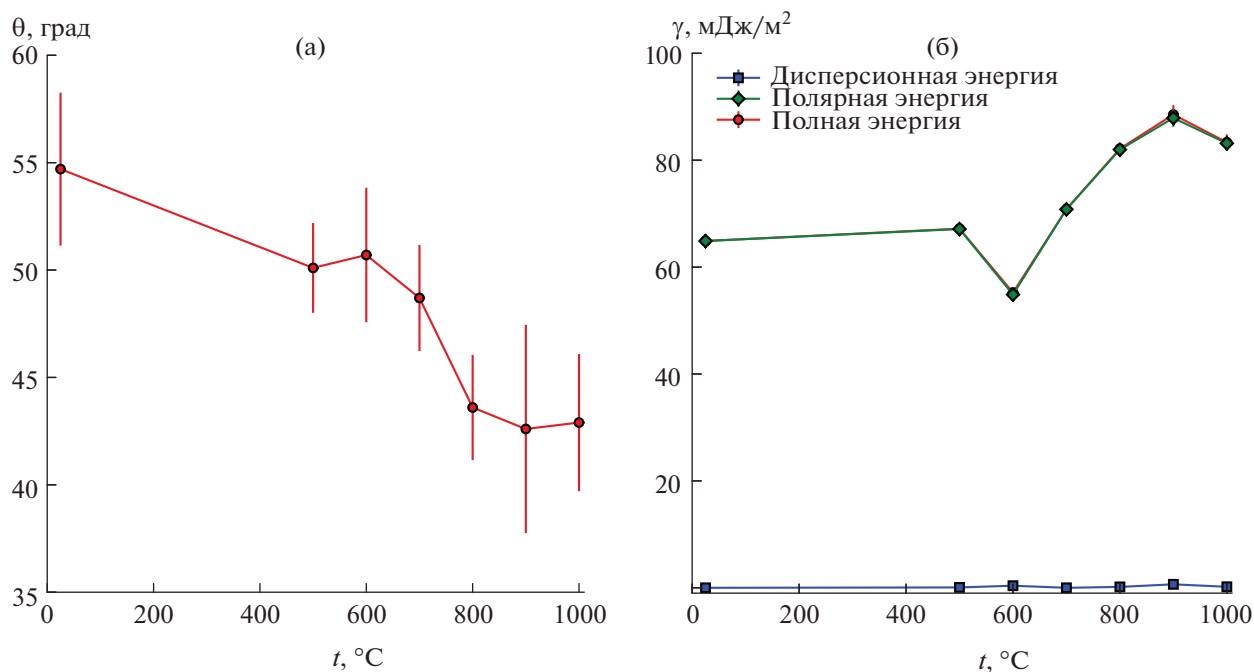


Рис. 8. Зависимости контактного угла смачивания  $\theta$  никелида титана (а) и СПЭ (б) от температуры отжига.

ности пористого TiNi фазы Ni никак не повлияло на ее гидрофильность.

Эволюция фазового состава никелида титана с ростом температуры отжига сопровождается заметным изменением свойств поверхностного слоя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На поверхности пористого сплава СВС-TiNi после отжига на воздухе обнаружен слой TiO<sub>2</sub>, толщина которого достигает 4 мкм при температуре отжига 1000°C. Обнаруженный градиент концентрации титана в поверхностных слоях отожженных пористых сплавов формируется в результате диффузии кислорода воздуха в матрицу, что сопровождается распадом эквиатомной матрицы TiNi, сегрегацией и диффузией титана к поверхности. В результате сегрегации под слоем оксидов титана формируется обедненный титаном интерметаллический слой толщиной до 1.5 мкм. С ростом температуры отжига интенсивность сегрегации титана возрастает. Сравнительный анализ отожженных на воздухе сплавов показал, что внешний защитный слой на пористом сплаве СВС-TiNi эффективно препятствует реакционной диффузии кислорода, окислению матрицы TiNi при отжигах до 900°C.

Исследование смачиваемости методом пузырька отожженных на воздухе пористых сплавов

СВС-TiNi позволило установить, что рост поверхностной фазы TiO<sub>2</sub>, вызванный увеличением температуры отжига, сопровождается увеличением СПЭ и гидрофильности поверхности.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0022.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лотков А.И., Гришков В.Н., Жапова Д.Ю., Гусаренко А.А., Тимкин В.Н. Влияние пластической деформации в мартенситном состоянии на развитие эффектов сверхэластичности и памяти формы в сплавах на основе никелида титана // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 21. С. 97–104. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.21.46861.17461>
2. Zou J.X., Zhang K.M., Dong Ch., Thierry Gr. Mechanism of Surface Modifications on a NiTi Alloy Treated with Low Energy High Current Pulsed Electron Beam // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2008. V. 43. № 3. P. 327–331. <https://doi.org/10.1051/epjap:2008072>
3. Ponsonnet L., Reybier K., Jaffrezic N., Comte V., Lagneau C., Lissac M., Martelet C. Relationship between Surface Properties (Roughness, Wettability) of Titanium and Titanium Alloys and Cell Behavior // Mater. Sci. Eng., C. 2003. V. 23. № 4. P. 551–560. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(03\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(03)00033-X)

4. *Hansen A., Beltrami L., Antonini L., Villarinho D., Neves J., Marino Cl., Malfatti C.* Oxide Formation on NiTi Surface: Influence of the Heat Treatment Time to Achieve the Shape Memory // *Mater. Res.* 2015. V. 18. № 5. P. 1053–1061.  
<https://doi.org/10.1590/1516-1439.022415>
5. *Ferraris S., Cazzola M., Peretti V., Stella B., Spriano S.* Zeta Potential Measurements on Solid Surfaces for in Vitro Biomaterials Testing: Surface Charge, Reactivity upon Contact with Fluids and Protein Absorption // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2018. V. 6. P. 60–67.  
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00060>
6. *Abdus M., Zhigang W., Junsong Zh., Yinong L.* Surface Oxidation of NiTi and Its Effects on Thermal and Mechanical Properties // *Intermetallics.* 2018. V. 113. P. 52–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.09.013>
7. *Gu Y.W., Tay B.Y., Lim C.S., Yong M.S.* Characterization of Bioactive Surface Oxidation Layer on NiTi Alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. № 5. P. 2038–2049.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.207>
8. *Chu C.L., Wu S.K., Yen Y.C.* Oxidation Behavior of Equiatomic TiNi Alloy in High Temperature Air Environment // *Mater. Sci. Eng., A.* 1996. V. 216. № 1–2. P. 193–200.  
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10409-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10409-3)
9. *Hu T., Chu Ch., Xin Y., Wu Sh.* Corrosion Products and Mechanism on NiTi Shape Memory Alloy in Physiological Environment // *J. Mater. Res.* 2010. V. 25. P. 350–358.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0051>
10. *Lee J., Khang G., Lee J., Lee H.* Interaction of Different Types of Cells on Polymer Surfaces with Wettability Gradient // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 205. P. 323–330.  
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5688>
11. *Marchenko E., Yasenchuk Y., Baigonakova G., Gunther S., Yuzhakov M., Zenkin S., Potekaev A., Dubovikov K.* Phase Formation during Air Annealing of Ti–Ni–Ti Laminate // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 388. 125543.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125543>
12. *Undisz A., Schrempel Fr., Wesch W., Rettenmayr M.* Mechanism of Oxide Layer Growth during Annealing of NiTi // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2012. V. 100. № 7. P. 1743–1750.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.34133>
13. *Diebold U.* The Surface Science of Titanium Dioxide // *Surf. Sci. Rep.* 2003. V. 48. № 5–8. P. 53–229.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
14. *Tian H., Schryvers D., Liu D., Jiang Q., Humbeeck J.* Stability of Ni in Nitinol Oxide Surfaces // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. № 2. P. 892–899.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.09.009>
15. *Weng C., Chen C., Ting C., Wei K.* Using a Solution Crystal Growth Method to Grow Arrays of Aligned, Individually Distinct, Single-crystalline TiO<sub>2</sub> Nanoneedles within Nanocavities // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 13. P. 3328–3330.  
<https://doi.org/10.1021/cm0506712>
16. *Peretti V., Ferraris S., Gautier G., Hellmich C.* Surface Treatments for Boriding of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V Alloy in View of Applications as a Biomaterial // *Tribol. Int.* 2016. V. 126. P. 21–28.  
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.05.006>