

## ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА КРЕМНИЕМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

*П.В. Абрамова<sup>1</sup>, А.В. Коршунов<sup>1</sup>, А.И. Лотков<sup>2</sup>,*

Научный руководитель: д. х. н. А.В. Коршунов

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: bozhkov@tpu.ru

Сплавы на основе никелида титана широко используются в медицине в качестве материалов для имплантатов в связи с высокими прочностными и пластическими свойствами, хорошей биосовместимостью, высокой коррозионной стойкостью и наличием эффекта памяти формы [1]. Известно, что модифицирование поверхности TiNi неметаллами и металлами (В, С, N, O, Si, Ti, Zr, Hf, Mo) в сочетании с химическими и электрохимическими методами обработки позволяет повысить коррозионную стойкость сплава [2, 3]. Применение методов электронно- и ионно-лучевой обработки поверхности позволяет снизить токсическое воздействие никеля, содержащегося в сплаве, на организм. Известно, что электронно-лучевая обработка может оказывать существенное воздействие на параметры окисления наноструктурированных металлов [4, 5]. Вместе с тем, коррозионная устойчивость TiNi с модифицированной поверхностью исследована недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение коррозионных характеристик TiNi, модифицированного кремнием, в искусственных биологических средах.

В работе использовали никелид титана  $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$  технической чистоты в виде пластинок  $50 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Перед модифицированием поверхности никелида титана в объемной плазме (ПИИМ) образцы подвергали дополнительной обработке: механической шлифовке, химическому травлению и электролитической полировке [3]. Обработанные образцы закрепляли в специальных держателях (рамках) и размещали на рабочем столе вакуумно-плазменного комплекса «СПРУТ» [6]. Модифицирование проводили по различным режимам, представленным в таблице 1.

Таблица 1. Режимы обработки поверхности TiNi методом ПИИМ

Условное обозначение режимов	Краткое описание режима обработки образцов
00	ИСХОДНЫЕ после механической шлифовки
0	ИСХОДНЫЕ электрополированные
17	Электрополированные + очистка в плазме
18	Электрополированные + ПИИМ, визуально видно покрытие
20	Электрополированные + ПИИМ

Морфологию, состав и структуру полученных образцов TiNi изучали с использованием профилометрии, Оже-спектроскопии, оптической микроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. Электрохимические исследования проводили в деаэрированных искусственных биологических средах (аптечный физиологический раствор 0,9% NaCl; искусственная плазма крови: NaCl – 6,8; KCl – 0,4; CaCl<sub>2</sub> – 0,2; MgSO<sub>4</sub> – 0,1; NaHCO<sub>3</sub> – 2,2; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 0,126; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0,026 г/л) в термостатируемой трехэлектродной ячейке с использованием импульсного потенциостата/гальваностата ПИ-50-1.

Согласно данным Оже-спектрометрии механическое шлифование поверхности образцов TiNi приводит к уменьшению среднего содержания кислорода в поверхностном слое глубиной 8–10 нм от 50 до 10 ат.%. После химического травления и электролитического полирования (ЭП) происходит увеличение соотношения концентраций Ti:Ni в направлении от поверхности на глубину 80–100 нм. Для ЭП образца TiNi преобладающим компонентом поверхностной оксидной пленки толщиной ~20 нм является оксид TiO<sub>2</sub>. Обработка ЭП образца в аргоновой плазме (образец 17, таблица 1) приводит к удалению поверхностного оксидного слоя толщиной ~7 нм и сопровождается значительным увеличением доли Ni на глубине 5 нм. Для образца 18 (табл. 1) наблюдается формирование кремниевого покрытия толщиной ~300 нм. Между покрытием и основным объемом металла имеется переходный слой толщиной около 50 нм, в котором уменьшается концентрация кремния и возрастают концентрации никеля и титана. На поверхности образца 20 происходит формирование тонкого кремнийсодержащего слоя толщиной 80 нм, максимальная концентрация кремния в котором достигается на глубине ~15 нм и составляет ~50 ат.%.

Результаты электрохимических исследований приведены на рисунке 1.

Низкая коррозионная стойкость образца 17 (по сравнению с 18 и 20 образцами) связана с удалением поверхностного оксидного слоя в ходе обработки в плазме аргона. Интервал потенциалов пассивного состояния образца довольно узкий –0,4–0,2 В. При потенциале –0,8 В зафиксирован максимум катодного тока восстановления окисленных форм никеля, что свидетельствует о выделении никеля в раствор. Установлено, что плазменно-иммерсионная обработка поверхности TiNi (образцы 18 и 20) позволяет повысить коррозионную стойкость сплава за счет повышения  $E_p$  до 1,5 В (рис. 1). Устойчивость образцов TiNi после обработки в плазме обусловлена существенным понижением содержания никеля в поверхностном слое TiNi. Подавление

питтингообразования связано с формированием на их поверхности стабильных в среде растворов слоев, содержащих Si и SiO<sub>2</sub>.

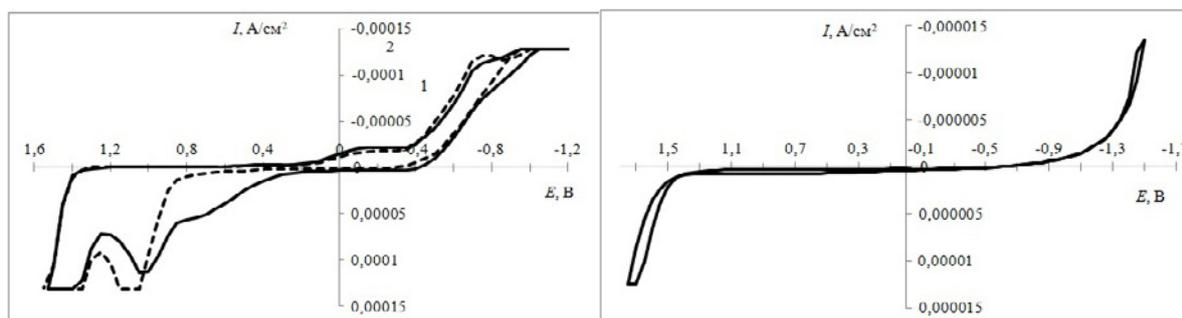


Рис. 1. ЦВА электродов из Ti<sub>49,1</sub>Ni<sub>50,9</sub> (а) образца 17, (б) образца 18 в искусственной плазме крови ( $t = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , атмосфера N<sub>2</sub>,  $w = 10\text{ мВ/с}$ )

Таким образом, существенное увеличение защитной функции модифицированных кремнием поверхностных слоев TiNi проявляется в предотвращении коррозионного разрушения сплава с образованием питтинга, пятен и микротрещин, а также в уменьшении скорости выделения ионов никеля в растворы вплоть до высоких положительных потенциалов.

#### Список литературы

1. Yoneyama T., Miyazaki S. Shape memory alloys for biomedical applications. – Cambridge, UK : Woodhead Publishing, 2008. – 337 p.
2. Maitz M., Shevchenko N. Plasma-immersion ion-implanted nitinol surface with depressed nickel concentration for implants in blood // J. Biomed. Mater. Res. A. – 2006. – Vol. 76. – P. 356–365.
3. Shabalovskaya S., Rondelli G., Anderegg J. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. – 2004. – Vol. 69B. – P. 223–231.
4. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Egorov I.S. et al. Thermal stability of iron micro- and nanopowders after electron beam irradiation // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 712. – P. 60–64.
5. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Azanov A.A. et al. The energy stored in the aluminum nanopowder irradiated by electron beam // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 685. – P. 639–642.
6. Борисов Д.П., Детистов К.Н., Коротаев А.Д. и др. Вакуумно-плазменный технологический комплекс «СПРУТ» для создания новых нанокompозитных материалов и упрочняющих поверхностных структур изделий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 12. – С. 32–36.