

Эльмира Ильдаровна Исхакова^{1*}, Анна Александровна Чуракова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, город Уфа, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Уфимский университет науки и технологий, город Уфа, Россия

*elmira.iskhakova.74@mail.ru

АНАЛИЗ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ В РАЗЛИЧНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ МЕТОДАМИ РФЭС И АСМ

В данной работе изучена устойчивость к коррозии сплава $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ в исходном крупнозернистом состоянии, ультрамелкозернистом состоянии и в состаренных состояниях. Для имитации биологических сред организма в качестве коррозионных растворов были выбраны 0,9% NaCl, раствор Рингера и раствор Хэнкса. Проведенные эксперименты показали, что коррозионные процессы происходят во всех исследованных состояниях, сопровождаясь образованием питтингов и образованием коррозионных продуктов на поверхности материала.

Ключевые слова: сплавы с эффектом памяти формы, никелид титана, закалка, старение, коррозионные испытания, скорость коррозии.

Elmira I. Iskhakova, Anna A. Churakova

ANALYSIS OF CORROSION BEHAVIOR OF $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ ALLOY IN VARIOUS BIOLOGICAL ENVIRONMENTS BY XPS AND AFM METHODS

The study of the corrosion resistance of $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ alloy in the initial coarse-grained state and in the state after preliminary aging was carried out. 0.9% NaCl, Ringer's solution, and Hanks' solution were chosen as corrosive media that mimic the biological environment of the body. The conducted studies have shown that corrosion occurs in all studied states with the formation of pitting and the release of corrosion products on the surface.

Key words: shape memory alloys, titanium nickelide, quenching, aging, corrosion tests, corrosion rate

Нитинол является уникальным сплавом с исключительными физическими и химическими свойствами, что открывает широкие возможности для его применения в различных отраслях [1]. Его способность восстанавливать форму, и высокая эластичность делают этот материал незаменимым в современных технологиях. Благодаря своим антикоррозийным свойствам, нитинол также обладает отличной биосовместимостью, что означает, что он не вызывает воспалительных реакций и не разрушается в организме человека. Это делает его популярным

выбором для медицинских устройств длительного использования [2-3]. Коррозионная стойкость нитинола в агрессивных физиологических средах обусловлена образующимся на его поверхности защитным пассивным слоем [4], состоящим преимущественно из TiO_2 и NiO [5].

Исследования коррозионной стойкости проводились на сплаве $\text{Ti}_{49,0}\text{Ni}_{51,0}$ с B2 структурой (ОЦК решетка типа CsCl). Для получения крупнозернистой структуры проводили закалку сплава в воду с последующим отжигом при температуре 430 °C 1 час (температура старения). Ультрамелкозернистая структура была получена с помощью равноканального углового прессования по маршруту Bc с $n=6$ циклов двух исходных состояний – закаленного и с предварительным старением при температуре 450 °C 1 час. Далее образцы были погружены на 30 суток в коррозионные растворы, имитирующие биологическую среду организма: 0.9% NaCl, раствор Рингера (NaCl ; KCl ; CaCl_2), раствор Хэнкса (NaCl ; KCl ; KH_2PO_4 ; Na_2HPO_4 ; NaHCO_3 ; CaCl_2 ; MgCl_2 ; MgSO_4).

Согласно полученным результатам по скорости коррозии, в крупнозернистом состоянии сплав в растворе Хэнкса проявляет наибольшую коррозионную стойкость, тогда как в растворе Рингера он оказывается наименее устойчивым. В ультрамелкозернистом состоянии наибольшее снижение массы фиксируется в растворе Хэнкса, тогда как в растворах NaCl и Рингера либо наблюдается прирост массы, либо она остается на прежнем уровне.

Были проведены исследования элементного состава, химического и электронного состояния атомов на поверхности изучаемого материала (рис. 1).

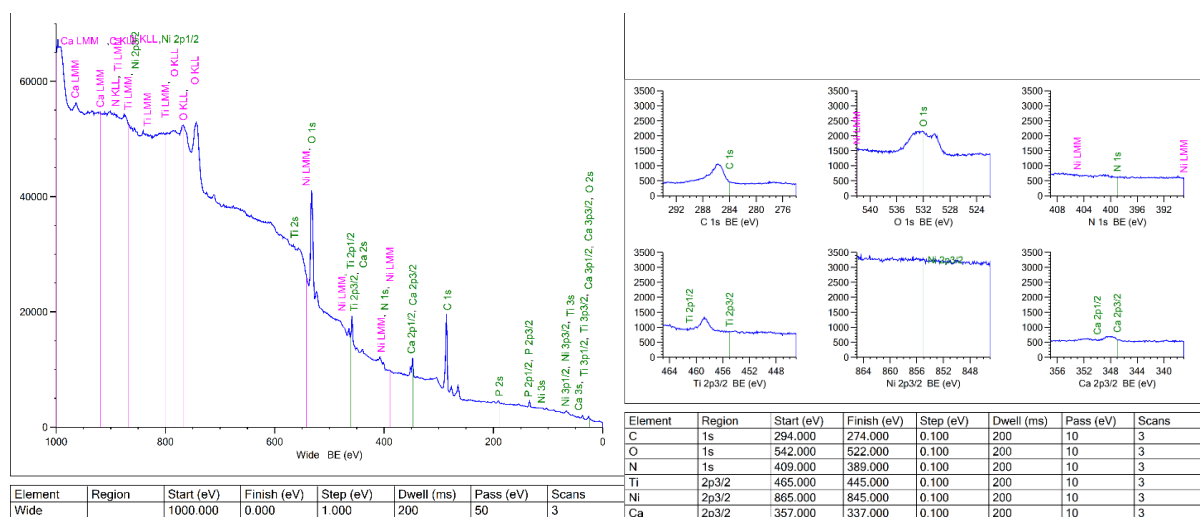


Рис. 1. РФЭС закаленного сплава $\text{Ti}_{49,0}\text{Ni}_{51,0}$, выдержанного в растворе Хэнкса

Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что в растворе Рингера на поверхности сплава $\text{Ti}_{49,0}\text{Ni}_{51,0}$ во всех структурных состояниях образуется пассивирующая пленка оксида титана TiO_2 . Наблюдается наличие кислорода в соединении CaCO_3 , углерода, титана и

никеля. Наличие пиков Ca и Cl можно объяснить тем, что в состав раствора Рингера входит $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.33 г/л). На поверхности образцов, выдержанных в растворе NaCl, видны интенсивные пики кислорода (соответствующие наличию на поверхности оксидной пленки) и натрия, что говорит о большем содержании данных элементов, а также заметны небольшие по интенсивности пики хлора. На поверхности образцов в растворе Хэнкса в виде продуктов коррозии присутствует кальций, а также заметны небольшие пики фосфора (P) и хлора (Cl), это объясняется наличием данных элементов в составе раствора Хэнкса: NaCl (8 г/л), KH_2PO_4 (0.06 г/л). Так же на поверхности наблюдается наличие кислорода в соединении CaCO_3 , углерода, титана и никеля.

С помощью атомно-силового микроскопа была исследована поверхность сплава $\text{Ti}_{49,0}\text{Ni}_{51,0}$ в различных состояниях в растворах NaCl, Хэнкса, Рингера (рис. 2).

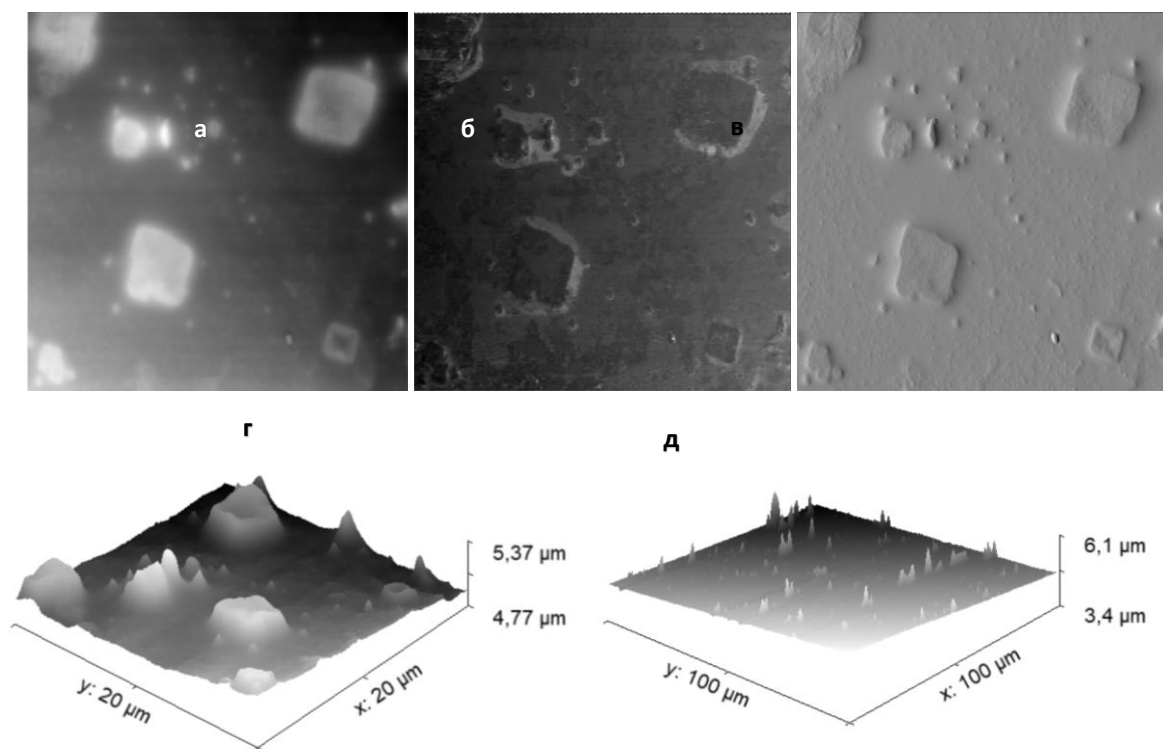


Рис. 2. Микроструктура закаленного сплава $\text{Ti}_{49,0}\text{Ni}_{51,0}$ в растворе Рингера:
а – height; б – LF; в – DFL; г, д – трехмерный вид

Рельеф поверхности во всех растворах в среднем варьируется от 2-7 мкм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что во всех растворах высота рельефа примерно одинаковая, при этом глубина питтингов на высоту не влияет.

Проведены коррозионные испытания методом гравиметрии в растворах солей, имитирующих биологическую среду организма с различным временем выдержки и рассчитана скорость коррозии во всех исследуемых состояниях

Анализ рельефа поверхности сплава TiNi с помощью атомно-силового микроскопа показал то, что на поверхности сплава образуются кристаллы солей. Также были определены параметры рельефа поверхности, которые в среднем варьируются от 2 до 7 мкм. Были определены продукты коррозии методами энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Данные исследования показали образование на поверхности оксидной пленки TiO_2 и продуктов коррозии в виде кристаллов солей, соответствующих составам коррозионных сред, которые зависят от состава раствора и других факторов. Проанализированы значения микротвердости после выдержки в различных растворах. В ходе коррозионных испытаний микротвердость снижается.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/> в молодежной лаборатории «Комбинированные поверхностные и объемные методы обработки функциональных и конструкционных материалов».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гольдштейн М.Л. Металлофизика высокопрочных сплавов / М.Л. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. М.: Металлургия, 1986. 312 с.
2. Бергер-Горбет М. Тестирование биосовместимости NiTi винтов с использованием иммуногистохимии на срезах, содержащих металлические имплантаты / М. Бергер-Горбет [и др.] // Журнал исследований биомедицинских материалов. 1996. №32 (2), С. 243-248.
3. Вевер Д.Дж. Коррекция сколиоза с помощью металла с эффектом памяти формы: результаты экспериментального исследования / Д.Дж. Вевер [и др.] // Европейский журнал позвоночника. 2002. С. 100.
4. Филип П. Структура и поверхность человеческих имплантатов TiNi / П. Филип [и др.] // Биоматериалы. 2001 №22. С. 2131-2138.
5. Милошев И. Коррозионная стойкость нитинолового сплава в моделируемых физиологических растворах: часть 2: влияние обработки поверхности / И. Милошев, Б. Капун. // Матер. науч.-практ. конф. 2012. №32 С. 1068-1077.

REFERENCES

1. Goldstein M.L. Metallophysics of high-strength alloys / M.L. Goldstein, V.S. Litvinov, B.M. Bronfin. Moscow: Metallurgy, 1986. 312 с.
2. Berger-Gorbet M. Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on slices containing metal implants / M. Berger-Gorbet [et al] // Journal of Biomedical Materials Research. 1996. №32 (2), С. 243-248.
3. Wever D.J. Correction of scoliosis with the help of metal with the shape memory effect: the results of the experimental study / D.J. Wever [et al] // European Spine Journal. 2002. С. 100.
4. Philip P. Structure and surface of human TiNi implants / P. Philip [et al.] // Biomaterials. 2001 №22. С. 2131-2138.

5. Miloshev I. Corrosion resistance of nitinol alloy in simulated physiological solutions: part 2: influence of surface treatment / I. Miloshev, B. Kapun. // Mater. nauch.-prakt. conf. 2012. №32 C. 1068-1077.