

УДК 669-1

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРЕВА НА СВОЙСТВА ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ Ti-18Zr-15Nb В УМЗ СОСТОЯНИИ

Л.И. ЗАЙНУЛЛИНА¹, И.З. ШАРИПОВ², Д.В. ГУНДЕРОВ³,
Р.Г. ФАРРАХОВ⁴, Е.В. ПАРФЕНОВ⁵

¹zaynullinali@yandex.ru, ²charipov.iz@ugatu.su, ³dimagun@mail.ru,
⁴frg1982@mial.ru, ⁵evparfenov@mail.ru,

¹⁻⁵ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, Россия

³Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия

Поступила в редакцию 10.03.2023

Аннотация. В данной работе было проведено исследование температурной зависимости дилатации сплава *Ti-18Zr-15Nb* в ультрамелкозернистом (УМЗ) состоянии, полученным методом равноканального углового прессования (РКУП), с нанесенным покрытием с использованием метода плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Также определена стабильность сформированных ПЭО-покрытий к нагревам и охлаждениям. Результаты показали, что резкое возрастание коэффициента термического расширения (КТР) в области температуры 350°C свидетельствует о наличии фазового превращения. В ходе проведения испытаний пористое покрытие на сплаве *Ti-18Zr-15Nb* сохраняется, однако более интенсивными и протяженными становятся трещины.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование; *Ti-Zr-Nb* сплавы; биосовместимые покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Метастабильные β -титановые сплавы являются перспективными материалами для медицинских имплантатов [1]. Они обладают более низким модулем упругости (около 80 ГПа), чем широко применяемый для имплантатов технически чистый титан. При этом $\alpha+\beta$ - и α - титановые сплавы обладают модулем упругости около 120 ГПа. Модуль упругости β -титановых сплавов близок к модулю упругости кости – 30 ГПа. Отсюда использование β -титановых сплавов в качестве хирургических имплантатов приводит к лучшему экранированию напряжений при циклических нагрузках, меньшей вероятности резорбции костной ткани в месте контакта имплантат-кость, в результате чего улучшается приживляемость имплантата. К β -титановым сплавам относятся, в частности, метастабильные трехкомпонентные сплавы системы *Ti-Nb-Zr* [2-4]. Данные сплавы состоят из нетоксичных для организма компонентов – *Ti*, *Nb*, *Zr* и обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью. Кроме того, сплавы типа *Ti-18Zr-15Nb* (ат.%) демонстрируют биомеханическую совместимость с костной тканью за счет эффектов памяти формы (ЭПФ) [5], включая сверхупругость – возможность материала реализовывать большую псевдоупругую (до 6%) деформацию при нагрузке и восстанавливать первоначальную форму после снятия напряжений. Эффект сверхупругости в сплавах *Ti-18Zr-15Nb* реализуется за счет обратимого фазового мартенситного ($\beta \leftrightarrow \alpha'$) превращения. Наиболее широко используемым сплавом с памятью формы является никелид титана (нитинол) – сплав состава *Ti₅₀Ni₅₀* [6]. Однако он содержит *Ni*, который может являться аллергеном, и это несколько ограничивает его

применение в качестве имплантатов. В связи с этим сплавы *Ti-18Zr-15Nb* (ат.%) более перспективны для имплантатов, чем *Ti₅₀:Ni₅₀*.

Важной задачей является дополнительное повышение прочностных характеристик *Ti-Nb-Zr*, поскольку увеличение предела прочности и предела текучести позволит увеличить надежность имплантата и его функциональные свойства. Этому можно достигнуть путем формирования наноструктурного состояния методом равноканального углового прессования (РКУП) [7]. Ранее РКУП показало эффективность для повышения свойств технически чистого Ti и различных титановых сплавов медицинского назначения [8-10]. В ООО «НаноMeT» (Уфа) внедрена технология получения прутков наноструктурного титана для медицинских имплантатов. Прутки получают производительным методом наноструктурирования РКУП-Конформ и последующей деформации волочением, прочность титана при этом повышается с исходных 700 МПа до 1250 МПа [9,10]. Полученные прутки наноструктурного титана поставлялись зарубежным заказчикам из Чехии и США для производства дентальных имплантатов [11].

Недавние работы [12-14] показали эффективность применения РКУП к сплавам *Ti-18Zr-15Nb* для создания наноструктурного/ультрамелкозернистого (НС/УМЗ) состояния и повышения их прочностных характеристик. Показано, что в результате 4 проходов РКУП при температуре 500°C происходит фрагментация структуры, накапливаются дефекты, формируются микрополосы и пакеты микрополос деформации, формируется УМЗ структура. Прочность повышается с 630 МПа после стандартной обработки до 825 МПа после 4 проходов РКУП при температуре 500°C при относительно высокой пластичности $\delta=16\%$.

В настоящее время также растет интерес к исследованиям, направленным на функционализацию поверхности имплантатов из титановых сплавов *Ti-Zr-Nb* с акцентом на ускорение заживления костей. Среди множества различных биосовместимых покрытий на имплантатах большой интерес проявляется к покрытиям, получаемым методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [15]. Данный процесс позволяет получать покрытия с регулируемой пористостью, причем развитая сетка пор образует фрактальную структуру с порами, укрупняющимися к поверхности. Такая морфология обеспечивает плавное изменение модуля упругости от металлического имплантата к кости, что также повышает биомеханическую совместимость. Развитая поверхность ПЭО-покрытия и возможности включения кальцийфосфатов способствует закреплению остеобластов на поверхности имплантата. В работах [16-18] ПЭО-покрытия были нанесены на образцы *Ti-18Zr-15Nb* в различных электрических режимах и электролитах.

Для исследований поведения материалов при нагревах, определения точек фазовых превращений широко используется метод измерения температурной зависимости дилатации. Представляют интерес исследования температурной зависимости дилатации *Ti-18Zr-15Nb* в УМЗ состоянии после проведения РКУП с нанесенным ПЭО-покрытием, и данной задаче посвящена статья. Также представляет интерес стабильность ПЭО-покрытий к нагревам. Ранее данных исследований не проводилось.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований послужил сплав *Ti-18Zr-15Nb* (далее обозначен как *TZN*). Исходный пруток имел диаметр 20 мм. Слиток сплава был получен методом вакуумно-дугового переплава в НИТУ МИСИС. Перед РКУП для ликвидации «предыстории» (наличия наклепа, текстуры, α -фазы) прутки были подвергнуты последеформационному отжигу при 700°C в течение 30 мин с последующей закалкой в воду [17]. РКУП в количестве 4 проходов проводили по режиму Вс [7] при температуре 500°C, т.е. при температуре выше интенсивного выделения α -фазы, на оснастке с диаметром каналов 20 мм, угол пересечения каналов оснастки составил 120°. После заключительного цикла РКУП образцы охлаждались в воде.

Перед проведением плазменно-электролитического оксидирования образцы полировались на шлифовальной бумаге до достижения шероховатости $Ra < 0,1$ мкм, затем промывались в

изопропиловом спирте в течение 5 минут при помощи ультразвуковой ванны и сушились на воздухе при комнатной температуре. Для осуществления токоподвода к образцу во время процесса ПЭО использовалась титановая проволока диаметром 1 мм. Образец крепился в петлю диаметром 2 мм на конце держателя. Токоподвод осуществлялся по периметру образца, держатель также оксидировался.

Плазменно-электролитическое оксидирование проводилось в пластиковой емкости объемом 5 литров, внутри которой расположен теплообменник из нержавеющей стали, подключенный к катоду. Температура электролита поддерживалась постоянной на уровне $20 \pm 1^\circ\text{C}$ при помощи микроконтроллерного управления. Процесс ПЭО проводился в импульсном биполярном режиме при стабилизации напряжения. Амплитуда положительных импульсов составляла 430 В, отрицательных – 40 В при частоте 1000 Гц. Коэффициент заполнения положительных и отрицательных импульсов составлял 26%. Продолжительность процесса ПЭО составляла 5 минут. Покрытие было сформировано в щелочном электролите следующего состава: 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 1 г/л H_3BO_3 + 25 г/л $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Измерения термического расширения образцов проводились на dilatометре *DIL 402C* фирмы *NETZSCH*. В работе был определен коэффициент термического расширения (КТР) для образцов сплава *TZN* следующих состояний:

- 1) в УМЗ состоянии без покрытия,
- 2) в УМЗ состоянии с ПЭО-покрытием.

Образцы представляли собой стержни длиной 22 мм с квадратным сечением 2×2 мм². Температурная программа измерения состояла из участка нагрева от температуры 25 до 600°C , затем изотермическая выдержка при температуре 600°C в течение 10 мин и охлаждение от температуры 600 до 140°C . Скорость нагрева и охлаждения составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Число измерений каждого образца составило два.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены графики относительного удлинения в зависимости от температуры при нагреве (график 1) и при охлаждении (график 2) образца в УМЗ состоянии без покрытия. На графике 1 при нагреве в диапазоне температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$ наблюдается аномалия, происходит изгиб линии. Обратный ход при охлаждении данного образца, см. график 2, не имеет такой особенности.

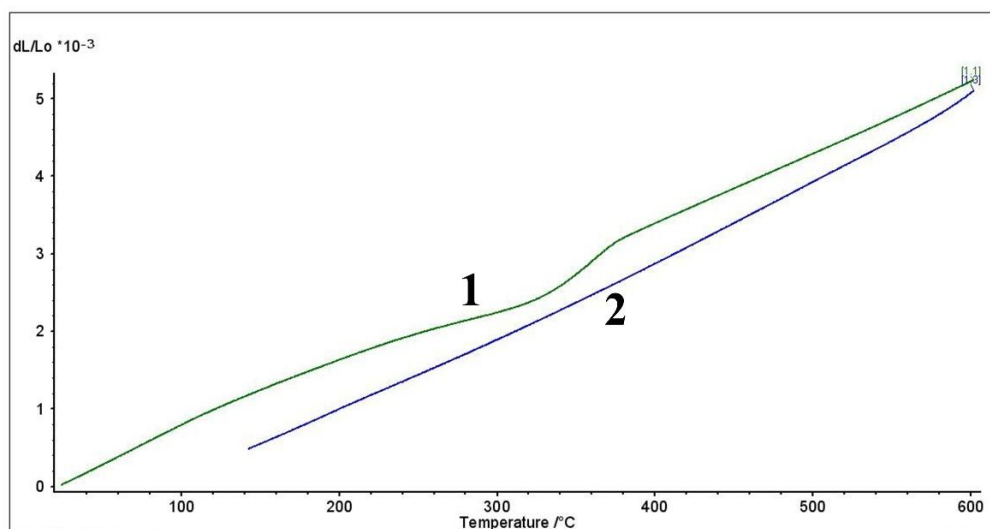


Рис. 1. Относительное удлинение образца без покрытия в зависимости от температуры при нагреве (1) и при охлаждении (2).

Из данных удлинения образцов были получены графики КТР материала при нагреве и охлаждении образца в УМЗ состоянии без покрытия (Рис. 2), на которых аномалия проявляется более явно. Так, на графике 1 при нагреве КТР отклоняется от среднего уровня в сторону уменьшения, а затем в сторону увеличения, образуя характерные впадину $\alpha = 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 290°C и пик $\alpha = 17,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 360°C . Средний уровень соответствует КТР $\alpha = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Обратный ход при охлаждении данного образца на графике 2 не имеет пика. Значение КТР плавно снижается от $10,6$ до $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 2).

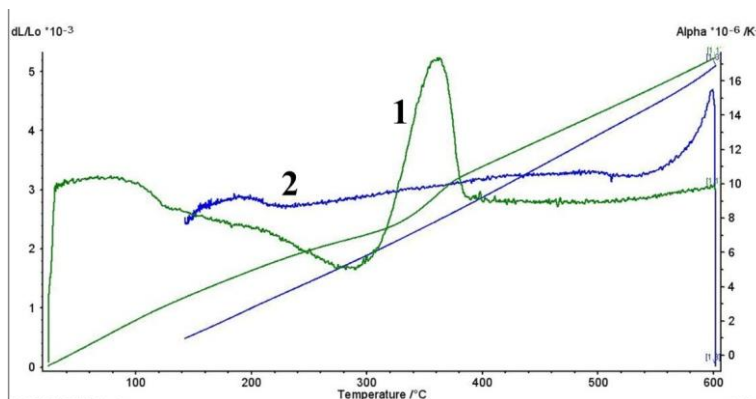


Рис. 2. Коэффициент термического расширения образца в УМЗ состоянии без покрытия в зависимости от температуры при нагреве (1) и охлаждении (2).

Графики при втором цикле измерения имеют аналогичный вид, что свидетельствует о воспроизводимости дилатационных измерений.

Для образца сплава *TZN* в УМЗ состоянии с ПЭО-покрытием были проведены аналогичные измерения. На Рис. 3 для сравнения сопоставлены графики КТР образцов в УМЗ состоянии без и с ПЭО-покрытием при нагреве и охлаждении.

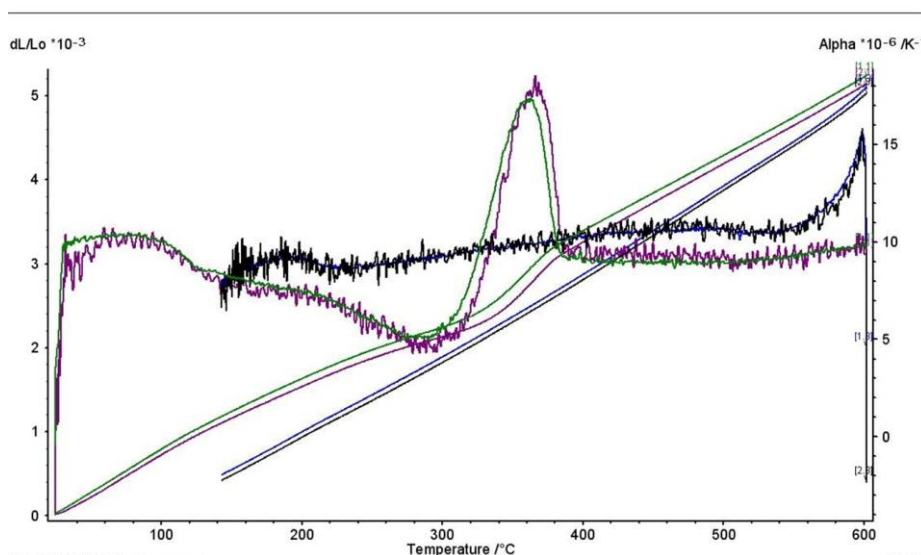


Рис. 3. Графики коэффициентов термического расширения образцов в УМЗ состоянии без покрытия и с ПЭО-покрытием.

Графики коэффициентов термического расширения при нагреве образцов в двух состояниях для четырех измерений приведены на Рис. 4. Как видно, данные измерений хорошо сходятся.

Рассмотрим подробнее процесс отвода теплоты от какого-либо теплоносителя, который нужно охладить. Тепловой поток, который необходимо отвести от охлаждаемой среды, определяется по следующей формуле:

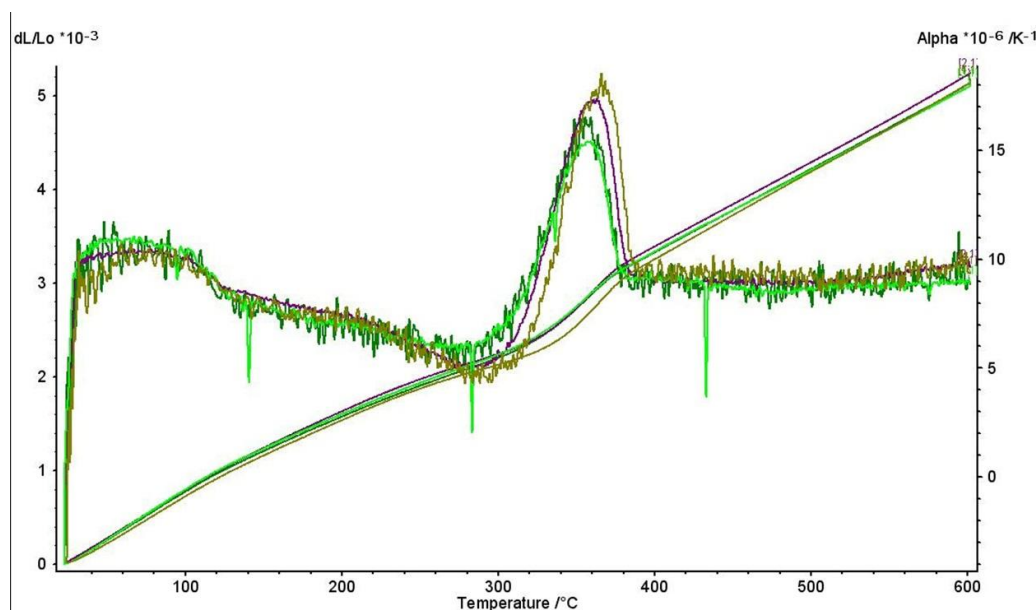


Рис. 4. Графики коэффициентов термического расширения образцов в УМЗ состоянии без покрытия и с ПЭО-покрытием для четырех измерений.

Дилатометрические данные не выявили существенных различий в КТР образцов без покрытия и с ПЭО-покрытием, графики практически совпадают.

Стоит отметить, что при рассмотрении графика зависимости КТР от температуры для нагрева можно заметить некий пик области температуры 350°C (Рис. 2, 3). Он может быть объяснен фазовым превращением с образованием ω -фазы, которая характерна для сплавов данного типа. Известно, что при температуре 350°C происходит превращение из β -фазы в ω -фазу, которая при более высокой температуре выше 400°C должна переходить либо обратно в β -фазу, либо в α -фазу. Таким образом, дилатационные измерения позволяют зафиксировать фазовое превращение β -фаза \rightarrow ω -фаза \rightarrow β/α -фаза. В тоже время на кривой охлаждения такого пика не отмечено, т.е. при охлаждении превращения β -фаза \rightarrow ω -фаза не зафиксировано.

Известно, что при температуре 450–500 °C в данном сплаве происходит превращение β -фазы в α -фазу, а также ω -фазы в α -фазу. Однако дилатационные измерения по-видимому не позволяют зафиксировать данное фазовое превращение.

Данные преобразования характерны как для образца в УМЗ состоянии с ПЭО-покрытием, так и без покрытия, что очевидно, т.к. тонкий слой покрытия не может повлиять на ход фазовых превращений при нагревах в объеме материала.

Изображения и основные характеристики в виде среднего размера пор d , пористости покрытия П сформированных ПЭО-покрытий до и после дилатационных измерений представлены на рис. 5 и в табл. 1. Поверхность покрытия на образце до проведения дилатации имеет преимущественно круглые поры, средний размер которых составляет $d=2,16\pm 0,07$ мкм (рис. 5а, табл. 1). Пористость покрытия составила $14,05\pm 3,02\%$. При исследовании на больших увеличениях растровым электронным микроскопом (РЭМ) на поверхности также различаются едва заметные трещины, длина L которых составила от 6,6 мкм до 31,2 мкм (табл. 1).

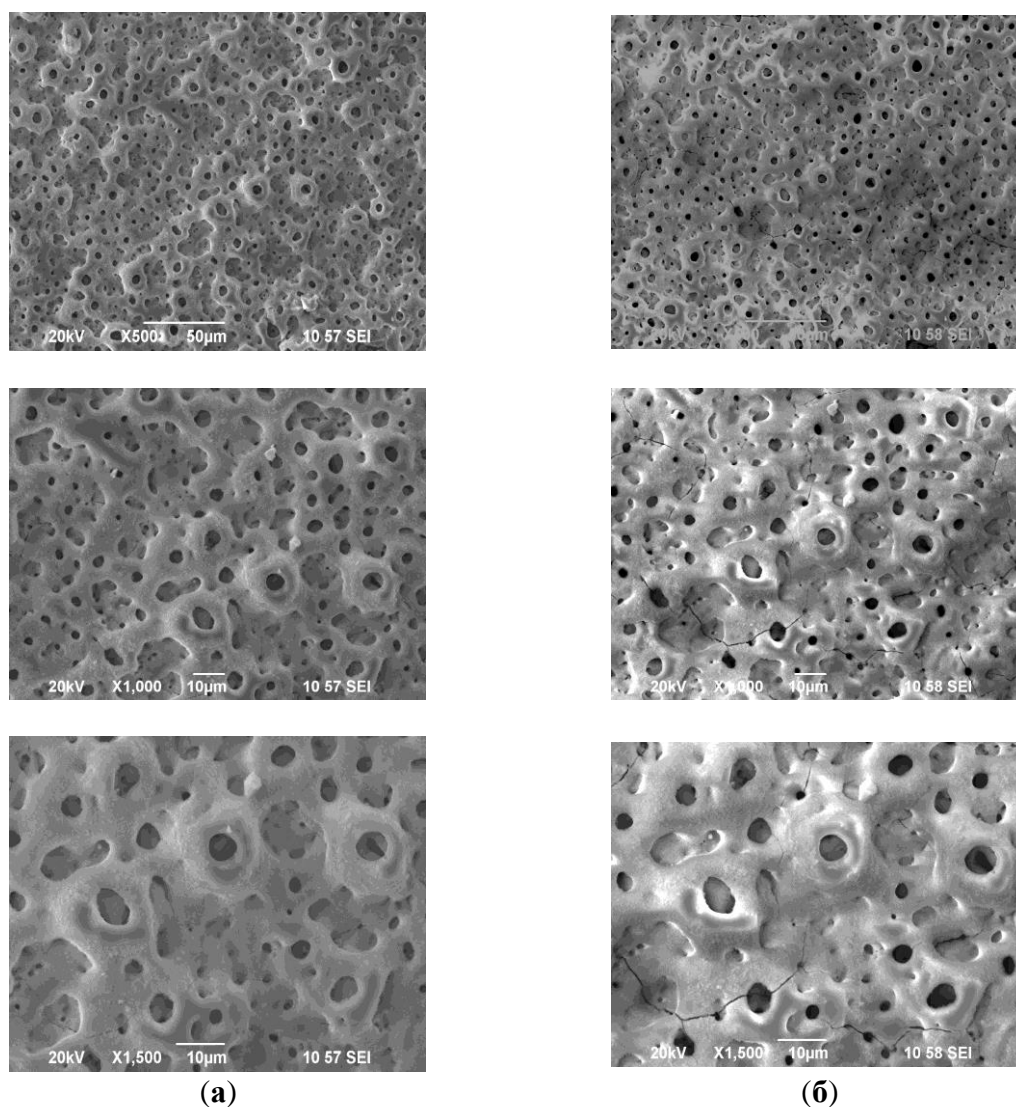


Рис. 5. Изображения ПЭО-покрытий на образцах до (а) и после (б) дилатационных измерений при увеличениях $\times 500$, $\times 1000$, $\times 1500$.

Изображения ПЭО-покрытия, полученные методом РЭМ, после дилатации характеризуются равномерным распределением преимущественно круглых пор, средний размер которых составляет $d=2,06\pm 0,06$ мкм (рис. 5б, табл. 1), что не отличается от состояния до проведения испытаний. При этом пористость покрытия составила $14,05\pm 3,02\%$. При исследовании на больших увеличениях на поверхности выявляются заметные трещины длиной L от 12,5 мкм до 49,1 мкм (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики ПЭО-покрытий

	P (%)	d (мкм)	L (мкм)
<i>TZN</i> до детонации	$14,05\pm 3,02$	$2,16\pm 0,07$	6,6 - 31,2
<i>TZN</i> после детонации	$15,76\pm 3,10$	$2,06\pm 0,06$	12,5 - 49,1

Можно сделать вывод о том, что, нагрев до температуры 600°C при проведении дилатационных измерений не приводит к изменению пористости покрытия и размера пор. Однако стоит отметить, что появляются трещины и их протяженность увеличивается по сравнению с состоянием до проведения измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, диламетрические исследования не выявили разницы между ходом графиков зависимости КТР от температуры для образцов в УМЗ состоянии с ПЭО-покрытием и без покрытия. На кривой КТР наблюдается пик в области температуры 350°C, который видимо свидетельствует о наличии фазового превращения. При нагреве образцов до температуры 600°C пористое покрытие сохраняется, однако более интенсивными и протяженными становятся трещины.

Благодарности:

Работа поддержана грантом РНФ № 20-69-47029 «Наноструктурные сверхупругие сплавы *Ti–Zr–Nb* для костных имплантатов с повышенной биосовместимостью, достигаемой плазменно-электролитическим оксидированием поверхности». Ссылка на информацию о проекте: <https://rscf.ru/en/project/20-69-47029>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Brunette D.M.** Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses, and medical applications. Engineering materials. Berlin New York: Springer, 2001. xii, 1019.
2. **Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.I., Miyazaki S.** Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta alloys // Shape Mem. Superelasticity. 2015. Vol. 1. P. 107–116.
3. **Konopatsky A.S., Dubinskiy S.M., Zhukova Y.S., Sheremetyev V., Brailovski V., Prokoshkin S.D., Filonov M.R.** Ternary Ti-Zr-Nb and quaternary Ti-Zr-Nb-Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2017. Vol. 702. P. 301–311.
4. **Sheremetyev V.** Structural, physical, chemical, and biological surface characterization of thermomechanically treated Ti-Nb-based alloys for bone implants // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. 2020. Vol. 108. No. 3. P. 647–662 p.
5. **Miyazaki S., Kim H. Y., Hosoda H.** Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys // Materials Science and Engineering: A. 2006. Vol. 438. P. 18–24 p.
6. **Otsuka K., Kakeshita T.** Science and technology of shape-memory alloys: new developments // MRS bulletin. 2002. Vol. 27. No. 2. P. 91–100 p.]
7. **Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G.** Bulk nanostructured materials: Fundamentals and applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. 456 p.]
8. **Stolyarov V.V., Zhu Y.T., Lowe T.C., Valiev R.Z.** Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion // Mater. Sci. Eng. A. 2001. Vol. 303. P. 82–89.
9. **Raab G.I., Valiev R.Z., Gunderov D.V., Lowe T.C., Misra A., Zhu Y.T.** Long-length ultrafine-grained titanium rods produced by ECAP-Conform // Materials Science Forum. 2008. Vol. 584–586. P. 80–85.
10. **Valiev R.Z., Semenova I.P., Latysh V. V, Rack H., Lowe T.C., Petruzelka J., Dluhos L., Hrusak D., Sochova J.** Nanostructured titanium for biomedical applications // Adv. Eng. Mater. 2008. Vol. 10. No. 8. P. B15–B17.
11. **Valiev R.Z., Sabirov I., Zemtsova E.G., Parfenov E.V., Dluhoš L., Lowe T.C.** Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants, in Titanium in Medical and Dental Applications. F.H. Froes and M. Qian, Editors. Woodhead Publishing, 2018. P. 393–417.
12. **Lin Z., Wang L., Xue X., Lu W., Qin J., Zhang D.** Microstructure evolution and mechanical properties of a Ti-35Nb-3Zr-2Ta biomedical alloy processed by equal channel angular pressing (ECAP) // Mater. Sci. Eng. C. 2013. Vol. 33. P. 4551–4561.
13. **Gunderov D., Prokoshkin S., Churakova A., Sheremetyev V., Ramazanov I.** Effect of HPT and accumulative HPT on structure formation and microhardness of the novel Ti18Zr15Nb alloy // Mater. Lett. 2021. Vol. 283. 128819.
14. **Sheremetyev V., Churakova A., Derkach M., Gunderov D., Raab G., Prokoshkin, S.** Effect of ECAP and annealing on structure and mechanical properties of metastable beta Ti-18Zr-15Nb (at.%) alloy // Mater. Lett. 2021. Vol. 305. 130760.
15. **Rogov A.B., Huang Y., Shore D., Matthews A., Yerokhin A.** Toward rational design of ceramic coating generated on valve metals by plasma electrolytic oxidation: The role of cathodic polarization // Ceramics International. 2021. Vol. 47. No. 24. P. 34137–34158.
16. **Shechtman S.R., Farrakhov R.G., Ramazanov I.A.** Protective PEO-coatings on titanium shape memory alloy for medical implants // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 1008. 012016.
17. **Farrakhov R., Melnichuk O., Parfenov E.** Comparison of biocompatible coatings produced by plasma electrolytic oxidation on cp-Ti and Ti-Zr-Nb superelastic alloy // Coatings. 2021. Vol. 11. No. 4. 11040401.
18. **Farrakhov R.G., Aubakirova V.R., Gorbakov M.V., Lebedev Yu.A., Parfenov E.V.** The formation of PEO coatings on the superelastic Ti–18Zr–15Nb alloy in calcium-containing electrolytes // Frontier Materials & Technologies. 2022. Vol. 3–2. P. 56–67.

ОБ АВТОРАХ

ЗАЙНУЛЛИНА Лилия Ильгизовна, канд. техн. наук, ст. преп. каф. МиФМ, Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа.

ШАРИПОВ Ильгиз Зуфарович, канд. физ.-мат. наук, доцент каф. МиФМ, Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа.

ГУНДЕРОВ Дмитрий Валерьевич, д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики твердого тела ИФМК УФИЦ РАН, Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа.

ФАРРАХОВ Рузиль Галиевич, канд. техн. наук, доц. каф. ЭЛИ, Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа.

ПАРФЕНОВ Евгений Владимирович, д-р техн. наук, зав. каф. МиФМ, Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа.

METADATA

Title: Influence of cyclic heating on properties of PEO coatings on Ti-18Zr-15Nb alloy in UFG state.

Authors: L.I. Zaynullina¹, I.Z. Sharipov², D.V. Gunderov³, R.G. Farrakhov⁴, E.V. Parfenov⁵

Affiliation:

¹⁻⁵Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

³Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences

Email: ¹zaynullinali@yandex.ru, ²sharipov.iz@ugatu.su, ³dimagun@mail.ru, ⁴frg1982@mail.ru, ⁵evparfenov@mail.ru

Language: Russian.

Source: Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa University of Science and Technology), vol. 27, no. 3 (101), pp. 58-65, 2023. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).

Abstract: In this article, the temperature dependence of the Ti-18Zr-15Nb alloy dilatation in the ultrafine-grained (UFG) state obtained by equal-channel angular pressing (ECAP) and coated using the plasma-electrolytic oxidation (PEO) method was investigated. The stability of the formed PEO coatings to heating and cooling has also been determined. The results showed that a sharp increase in the thermal expansion coefficient (TEC) in the 350°C temperature range indicates the presence of a phase transformation. During the tests, the porous coating on the Ti-18Zr-15Nb alloy is preserved, but the cracks become more intense and extended.

Key words: plasma electrolytic oxidation; Ti–Zr–Nb alloys; biocompatible coatings

About authors:

ZAYNULLINA Liliya Ilgizovna, Ph.D. tech. Sciences, Senior Lecturer at the Department of Materials Science and Metal Physics, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia.

SHARIPOV Ilgiz Zufarovich, Ph.D. physics and mathematics Sciences, Associate Professor of the Department of Materials Science and Metal Physics, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia.

GUNDEROV Dmitry Valerievich, Doctor of Physics and Mathematics Sciences, leading researcher at the Laboratory of Solid State Physics, Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center RAS, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia.

FARRAKHOV Ruzil Galievich, Ph.D. tech. Sciences, Associate Professor at the Department of Electronic Engineering, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia.

PARFENOV Evgeny Vladimirovich, Dr. Tech. sciences, Head of the Department of Materials Science and Metal Physics, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia.