

**FORMATION OF OXIDE LAYERS WITH POROUS STRUCTURE
ON THE SURFACE OF TITANIUM-NICKEL ALLOY
BY ELECTROCHEMICAL ANODIZATION***Evgeniya Denisovna Habibova^{1a}, Anna Pavlovna Chernova¹, Viktor Olegovich Semin²*¹ National Research Tomsk Polytechnic University, pr. Lenina 36, Tomsk, 634050, Russia² Institute of Physics of Strength and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, pr. Akademicheskyy 2/4, Tomsk, 634055, Russia^a edh2@tpu.ru**ABSTRACT**

In this work the surface morphology and corrosion properties of TiNi alloy modified by electrochemical anodization in 0.9 (wt. %) NaCl solution have been studied. It has been found that the surface of anodized TiNi samples exhibits microporous structures (from ~5 μm to ~500 nm) forming a network of capillaries that can be used as reservoirs for a drug delivery system. The mean chemical composition of the surface (≤ 2 μm) layer is described by the formula ~Ti₅₃Ni₃₅O₁₂ (at. %). It indicates on an increase of the thickness of the oxide film and partial removal of nickel from the surface during anodization. According to the voltammetry and impedance spectroscopy, the electrochemical reactions related to hydrogen depolarization, charge transfer and ion diffusion through the pores into the solution occur at the phase boundary “TiNi/electrolyte”. The maximum value of polarization resistance of the anodized samples is ~294 kΩ·cm², and the density of corrosion currents reaches ~0.39 μA/cm². The modified samples show electrochemical activity associated with anodic processes occurred in the double electric layer. When the potential reaches ~ +0.39 V (vs. Ag/AgCl), a dielectric film breakdown is observed, accompanied by oxidation of nickel to Ni²⁺. The proposed mode of the anodization of the TiNi alloys could be recommended for development of implants with a porous structure of the surface and satisfactory corrosion properties.

KEYWORDS

TiNi; anodization; porous structure; corrosion; polarization resistance.

**ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ ТИНИ СПЛАВА
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ***Евгения Денисовна Хабибова^{1a}, Анна Павловна Чернова¹, Виктор Олегович Семин²*¹ Национальный исследовательский Томской политехнический университет, Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/4^a edh2@tpu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе изучены морфология поверхности и коррозионные свойства TiNi сплава, модифицированного в результате электрохимического анодирования, в растворе 0,9 (масс. %) NaCl. Установлено, что поверхность анодированных TiNi образцов содержит микропористые структуры (размерами от ~5 мкм до ~500 нм), формирующие разветвленную сеть из капилляров, которые могут служить в качестве резервуаров для адресной доставки лекарственных средств. Средний химический состав поверхностного (≤ 2 мкм) слоя описывается формулой $\sim\text{Ti}_{53}\text{Ni}_{35}\text{O}_{12}$ (ат. %), что свидетельствует об увеличении толщины оксидной пленки и частичном удалении никеля с поверхности при анодировании. Согласно данным вольтамперометрии и импедансной спектроскопии, на фазовой границе «TiNi/электролит» происходят электрохимические реакции, связанные с водородной деполяризацией, переносом заряда и диффузией ионов через поры в раствор. Максимальное значение поляризационного сопротивления в образцах с анодированной поверхностью достигает ~ 294 кОм·см², а плотность коррозионных токов – 0,39 мкА/см². Модифицированные образцы проявляют электрохимическую активность, связанную с протеканием анодных процессов в двойном электрическом слое. При значении потенциала $\sim +0,39$ В (отн. Ag/AgCl электрода сравнения) обнаруживается пробой диэлектрической пленки, сопровождающийся окислением никеля до Ni²⁺. Предложенный режим анодирования TiNi сплавов можно рекомендовать для создания имплантатов с поверхностно-пористой структурой и удовлетворительными коррозионными свойствами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

TiNi; анодирование; пористая структура; коррозия; сопротивление поляризации.

Введение

Разработка (дизайн) изделий из титановых сплавов (Ti, Ti-6Al-7Nb, TiNi и др.), зарекомендовавших себя в качестве медицинских материалов для сердечно-сосудистой хирургии и дентальной имплантологии, ведется по нескольким направлениям деятельности [1, 2]. Химико-биологические характеристики поверхности, а также оценка параметров шероховатости являются важными с точки зрения прогнозирования биологической реакции иммунной системы на имплантат [3]. При взаимодействии металлических материалов с бактериальными клетками или физиологическими жидкостями необходимо учитывать, что вероятность деградации их свойств повышается вследствие биологически-индуцированной коррозии [4]. Несмотря на успешность применения сплавов на основе никелида титана с эффектом памяти формы в клинической практике [5, 6], остается высокая вероятность возникновения воспалительных и аллергических реакций

у пациентов в пост-операционный период. В частности, это связано с тем, что титановые сплавы (включая TiNi), покрытые оксидной пленкой, не демонстрируют антибактериального эффекта и, следовательно, не обеспечивают превентивную защиту от развития бактериальных инфекций.

Стратегия повышения приживаемости и биосовместимости титановых имплантатов, толерантных к организму человека, основана на решении комплекса задач, одной из которых является оценка эффективности способов антимикробной профилактики – адресной доставки лекарственных средств [7–9]. Беспрепятственный рост колоний из микробов, устойчивых к антибиотикам, на поверхности имплантатов может приводить к патогенной инфекции, опасной для жизни пациентов [10]. Местное введение антибиотиков в область потенциального распространения инфекции считается более безопасным и продуктивным подходом, чем внешне систематическое медикаментозное лечение.

В настоящее время предложены многочисленные варианты систем доставки лекарственных препаратов на основе металлических и полимерных материалов [11–13], которые в сочетании с методами биофункционализации поверхности [14] способны обеспечить контролируемое высвобождение лекарственных веществ. В литературе описаны примеры успешного применения метода электрохимического анодирования титановых сплавов для получения покрытий с высокими коррозионными характеристиками и удовлетворительными свойствами биосовместимости [15–18]. Применительно к сплавам на основе TiNi двойного состава, а также технически чистому титану, формирование барьерных оксидных слоев при анодировании происходит в несколько этапов [19, 20]. На заключительном этапе образование диоксида титана на поверхности TiNi осуществляется по реакции [21] $Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-$. С использованием электролита на основе этиленгликоля и фторида аммония NH_4F , являющегося источником ионов фтора, реализуется реакция окисления никеля $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$, обеспечивающая химическое травление материала подложки. В результате анодирования TiNi сплавов их поверхности покрываются сетью из открытых пор, а внутренние поверхности пор – оксидным слоем. Важно учитывать, что методы электрохимического анодирования, несмотря на относительную простоту их реализации и возможность модификации изделий сложной формы, не обеспечивают формирование однородной микро- и нанопористой структуры. Толщина синтезированного оксидного слоя и его фазовый состав, несомненно, будут определять коррозионные характеристики анодированных сплавов.

Изделия из TiNi, контактирующие с биологическими жидкостями, не должны вызывать цитотоксическое действие, приводить к негативным конформационным изменениям белков, влиять на функции свертывания крови и стимулировать размножение бактериальных клеток. В литературе подробно описаны факторы риска, связанные с токсикологическим воздействием на живые ткани

ионов металлов (Ni, Al, V, Co), высвобождаемых с поверхности медицинских имплантатов при длительной выдержке в биологических средах [22]. В этом отношении оценка коррозионных свойств никель-содержащих сплавов является приоритетной задачей, от результатов выполнения которой зависит целесообразность использования данных материалов в ортодонтии и системах адресной доставки лекарственных препаратов. Также остается открытым вопрос, каким образом пористые оксидные слои, образующиеся в результате анодирования TiNi, будут препятствовать окислению металлов (Ti, Ni) в растворах, имитирующих биологические жидкости. Поэтому целью данной работы являлось определение морфологии поверхности и оценка коррозионных свойств в растворе 0,9 (масс. %) NaCl анодированного сплава никелида титана.

1. Методика исследований

В качестве подложки использовали плоскопараллельные ($1 \times 1,5 \times 1$ мм) образцы коммерческого TiNi сплава околоэквиатомного состава марки TN1 (МАТЭК-СПФ, Россия). Механическую шлифовку поверхности образцов до зеркального блеска проводили с постепенным уменьшением зернистости абразива на основе карбида кремния: P600, P1000, P1500, P2000, P2500. Следующим этапом пробоподготовки являлась электролитическая полировка в смеси концентрированных кислот CH_3COOH и $HClO_4$ (в соотношении 3:1) в режиме: время полировки $t = 10–15$ с; величина силы тока и напряжения $I \approx 3$ А, $U \sim 25$ В; температура водноледяной смеси $T \approx 278$ К.

Подготовленные образцы были подвергнуты электрохимическому анодированию в усовершенствованной двухэлектродной электрохимической ячейке, состоящей из графитового электрода (катода) и держателя с образцом (анода). Анодирование проводили при комнатной температуре ($T \approx 295$ К) в течение 120 минут при постоянном напряжении на аноде ($U = 20$ В) с использованием раствора 0,104 М фторида аммония (NH_4F),

этиленгликоля $C_2H_6O_2$ и дистиллированной воды H_2O (в соотношении 25:1). Расстояние между электродами составляло 10 мм, а ток в процессе анодирования варьировался от $\sim 0,07$ А до $\sim 0,02$ А. Модифицированные таким образом образцы далее обозначены как $TiNi^A$.

Морфологию поверхности образцов $TiNi^A$ изучали на оптическом микроскопе Axiovert 200MAT (Zeiss, Германия) и растровом электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения Apreo 2 S (Thermo Fisher Scientific, the United States) при ускоряющем напряжении 20 кВ с применением детектора вторичных электронов. Состав поверхностного слоя образцов контролировали методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью детектора INCA (Oxford instruments, Великобритания), установленного на РЭМ LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 2 нА. При данном режиме получения ЭДС спектров средний химический состав, усредненный по площади анализа $\sim 100 \times 150$ мкм, соответствовал поверхностному слою толщиной ≤ 2 мкм. Топографические параметры поверхности оценивали с помощью оптического интерференционного профилометра New View 6200 (Zygo, Германия), позволяющего получать интегральные параметры средней шероховатости (R_a), а также 3D-изображения микрорельефа.

Для определения скорости коррозии и комплексной оценки коррозионной стойкости исследуемых образцов были использованы три электрохимических метода анализа: потенциодинамическая поляризация, циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и импедансная спектроскопия (ЭИС). Для измерений применялась трехэлектродная электрохимическая ячейка, состоящая из рабочего электрода, хлорид-серебряного ($Ag/AgCl$) электрода сравнения, заполненного раствором 1,0 М KCl , и графитового вспомогательного электрода. Измерения проводили на потенциостате PalmSens 4 (Compact Electrochemical Interfaces, Нидерланды) после установления (10–15 минут выдержки)

потенциала разомкнутой цепи между рабочим электродом и электродом сравнения. Электролитом служил физиологический раствор – 0,9 (масс. %) $NaCl$. Для приготовления растворов использовали реагенты квалификации «х.ч.» («База №1 Химреактивов», Chemman Мосреактив, Россия) и дистиллированную воду. Рабочими электродами являлись плоские образцы $TiNi^A$ с площадью рабочей поверхности 1,5 cm^2 . Потенциодинамические поляризационные кривые были получены при скорости развертки 1 мВ/с и в диапазоне потенциалов от $-0,75$ В до $+1,2$ В. В методе ЦВА скорость развертки составляла 0,01 В/с, потенциал изменялся в пределах от $-1,2$ В до $+1,2$ В, число циклов испытаний равнялось трем. ЭИС проводили в динамическом режиме, в котором постоянно значение потенциала изменялось от $-0,2$ В до $+0,3$ В с шагом 0,1 В. Амплитуда возмущения синусоидального сигнала составляла 0,1 В, а диапазон частот изменялся от 10^5 Гц до 0,1 Гц. Обработку импедансных спектров, построенных в координатах Найквиста и Боде, осуществляли с использованием программы EIS Spectrum Analyser 1.0 для расчета значений элементов эквивалентных электрических схем. Критерий согласия Пирсона (χ^2), использующийся при аппроксимации кривых ЭИС, был не выше 10^{-2} . Вместо емкости двойного электрического слоя использовали элемент постоянной фазы, импеданс которого рассчитывается по формуле:

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q \cdot [j \cdot \omega]^n}, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$ – круговая частота входного сигнала [радиан/с]; f – частота [Гц]; j – мнимая единица; n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости; Q – емкость [$Om^{-1}cm^{-2}s^n$]. Коррозионная стойкость была оценена с помощью двух параметров: 1) сопротивление поляризации (R_p) по уравнению Штерна-Гири [23]; 2) сопротивление переноса заряда (R_{ct}), определяемого из анализа импедансных спектров через коли-

чество электронов, участвующих в электрохимической реакции (n_e), температуру (T), постоянную Больцмана (k), постоянную Фарадея (F) и плотность тока коррозии ($j_{\text{кор}}$):

$$R_{\text{ct}} = \frac{k \cdot T}{n_e \cdot F \cdot j_{\text{кор}}} \quad (2)$$

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены оптические и РЭМ изображения поверхности образца TiNi^A. Видно, что модифицированная поверхность (рис. 1, а) содержит следы травления, обусловленные как предварительной электрополировкой, так и электрохимическим анодированием. 3D-оптическое изображение (рис. 1, б), полученное с помощью профилометра, содержит несколько особенностей. На данном участке анализа (размером 246×184 мкм) присутствуют возвышенности высотой до ~2,5 мкм, а также долины, в которых фиксируются впадины значительной глубины (до ~-2 мкм). Предположительно, обнаруженные морфологические особен-

ности поверхности являются признаками формирования пористой структуры, сосредоточенной в ямках травления. Применение трехстадийной обработки поверхности (механическая полировка, электрополировка, анодирование) TiNi образцов приводит к заметному повышению значения параметра средней шероховатости до $R_a = 529$ нм (рис. 1, б). Это превосходит аналогичный показатель для механически и электрохимически полированных образцов TiNi сплавов как минимум в ~5 раз [24]. Приведенные РЭМ изображения (рис. 1, в, г) свидетельствуют о том, что поверхность анодированного TiNi сплава действительно является пористой. Как видно из рис. 1, в, участки с порами распределены неоднородно и фиксируются преимущественно внутри ямок травления. На некоторых участках поверхности (рис. 1, г) присутствуют как микропористые структуры с характерными размерами ~4-5 мкм, так и более мелкие поры (менее ~1 мкм), формирующие разветвленную сеть из капилляров, которые могут служить в качестве резервуаров для адресной доставки антибиотиков.

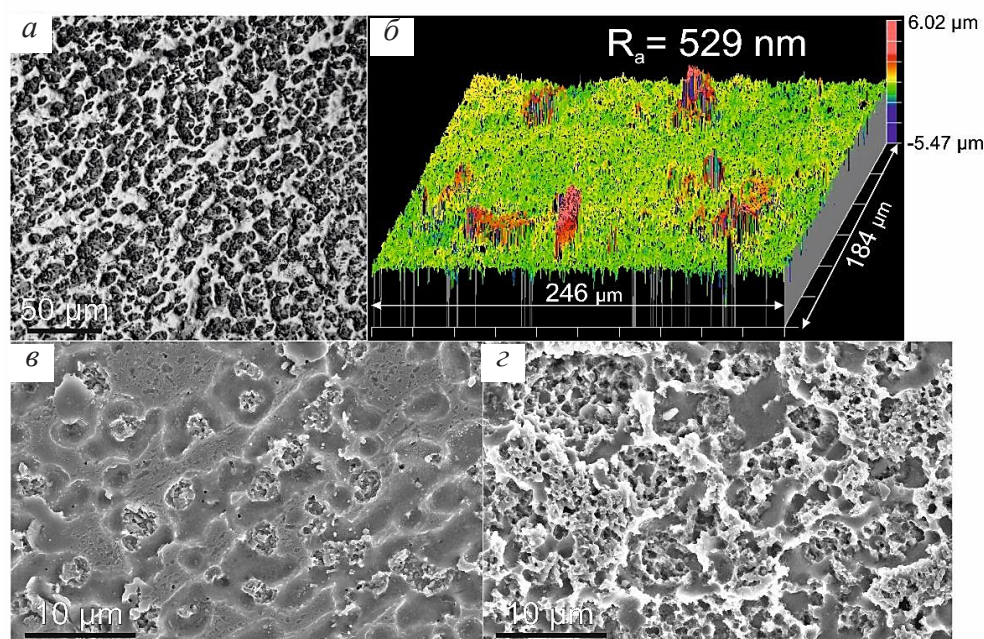


Рис. 1. Оптические (а, б) и РЭМ (б, в) изображения во вторичных электронах поверхности образца TiNi^A. На 3D-оптическом изображении (б) приведено интегральное значение параметра средней шероховатости (R_a)

Fig. 1. Optical (a, б) and SEM (б, в) images in secondary electrons of the TiNi^A sample surface. The 3D-optical image (б) shows an average roughness parameter (R_a)

На РЭМ изображении из-за развитой морфологии поверхности (рис. 2, *a*) не удается визуализировать контраст, обусловленный токопроводящими свойствами синтезированного слоя в местах расположения выступов/впадин и плоских участков между ними. На интегральном ЭДС спектре (рис. 2, *б*), соответствующем данному участку анализа (рис. 2, *a*), присутствует характеристическая рентгеновская линия К-серии углерода ($E = 0,25$ кэВ), а также интенсивные линии кислорода ($E = 0,53$ кэВ), никеля ($E = 0,85, 7,48$ и $8,27$ кэВ) и титана ($E = 4,51$ и $4,93$ кэВ). Средний химический состав (без учета углерода) описывается формулой: $\sim\text{Ti}_{53}\text{Ni}_{35}\text{O}_{12}$ (ат. %). Это свидетельствует

о том, что выбранный режим анодирования способствует увеличению толщины оксидной пленки, преимущественно на основе титана, в поверхностных слоях TiNi подложки, а также частичному удалению никеля с поверхности в результате его анодного окисления. Согласно картам распределения элементов (рис. 2, *в, з*), полученным с центральной области РЭМ снимка (рис. 2, *a*), распределение компонентов сплава (Ti, Ni, O) является квазиоднородным без выраженных выделений или сегрегаций частиц вторых фаз. Следовательно, контраст на РЭМ изображениях обусловлен, в первую очередь, специфическим микрорельефом поверхности, сформированным в результате ее травления.

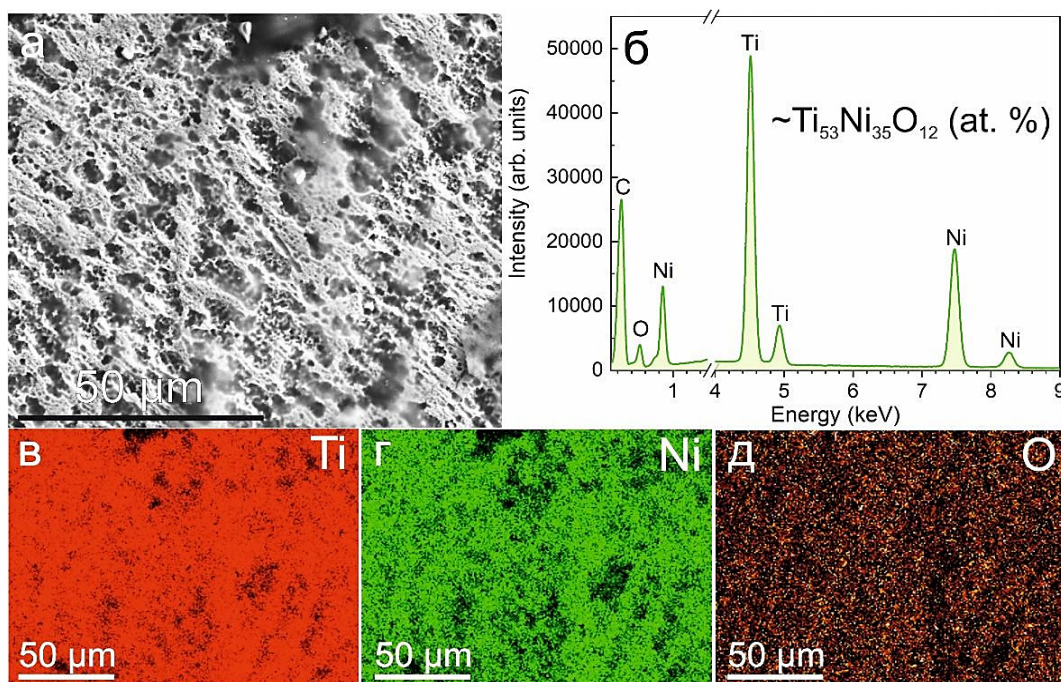


Рис. 2. РЭМ изображение (*a*) во вторичных электронах поверхности образца TiNi^A , соответствующий данному участку анализа ЭДС спектр (*б*) и карты распределения титана (*в*), никеля (*з*), кислорода (*д*)

Fig. 2. SEM image (*a*) in secondary electrons of the surface of the TiNi^A sample, corresponding EDS spectrum (*б*) and distribution maps of titanium (*в*), nickel (*з*), oxygen (*д*)

На рис. 3, а показаны поляризационные кривые, соответствующие образцам TiNi^{A1} и TiNi^{A2} с одинаковым типом обработки поверхности (механическая полировка, электрополировка, анодирование). С помощью экстраполяции тафелевскими зависимостями были определены основные параметры данных кривых (табл. 1). Как видно из рис. 3, а, на поляризационных кривых присутствует область пассивации (отмечена пунктирными линиями). Можно ожидать, что формируемая пассивная оксидная пленка в результате поверхностного окисления анодированных TiNi сплавов способна замедлить процесс коррозии. На всем участке кривой образца TiNi^{A1} разрушения пассивной пленки не наблюдается, а потенциал пробоя не фиксируется. Напротив, на кривой другого образца (TiNi^{A2}) обнаруживается пробой диэлектрической пленки, значение которого ($E_{br} \sim +0,39$ В) близко к стандартному потенциалу окисления никеля: $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ ($E = +0,457$ В отн. Ag/AgCl). Значение E_{br} может варьироваться в зависимости от морфологии поверхности, а также структуры оксидного слоя и типа химических связей атомов, участвующих в образовании защитного слоя. Заключаем, что поляризационные

кривые (рис. 3, а) отражают необратимые окислительно-восстановительные процессы, связанные с транспортом ионов никеля с поверхности TiNi сплава и растворением поверхности в ее локальных участках при достижении потенциала пробоя.

Согласно табл. 1, значения поляризационного сопротивления (R_p), вычисленные по уравнению Штерна-Гери, отличаются для двух испытуемых образцов: $189 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ и $294 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$. Эти различия обусловлены разными наклонами катодной и анодной ветвей. Вместе с тем, плотность тока коррозии (J_{cor}) и потенциал коррозии (E_{cor}) демонстрируют сопоставимые значения (черная и красная кривые, рис. 3, а). Близкие значения потенциала коррозии указывают на то, что в обоих образцах сопряженные анодные и катодные процессы протекают с одинаковыми скоростями. Важно отметить, что измеренные нами коррозионные характеристики (табл. 1) и электрохимическое поведение TiNi сплава с анодированной поверхностью хорошо коррелируют с литературными данными [16]. В условиях анодной поляризации основным механизмом коррозионного разрушения TiNi является селективная коррозия, сопровождающаяся окислением никеля до Ni^{2+} .

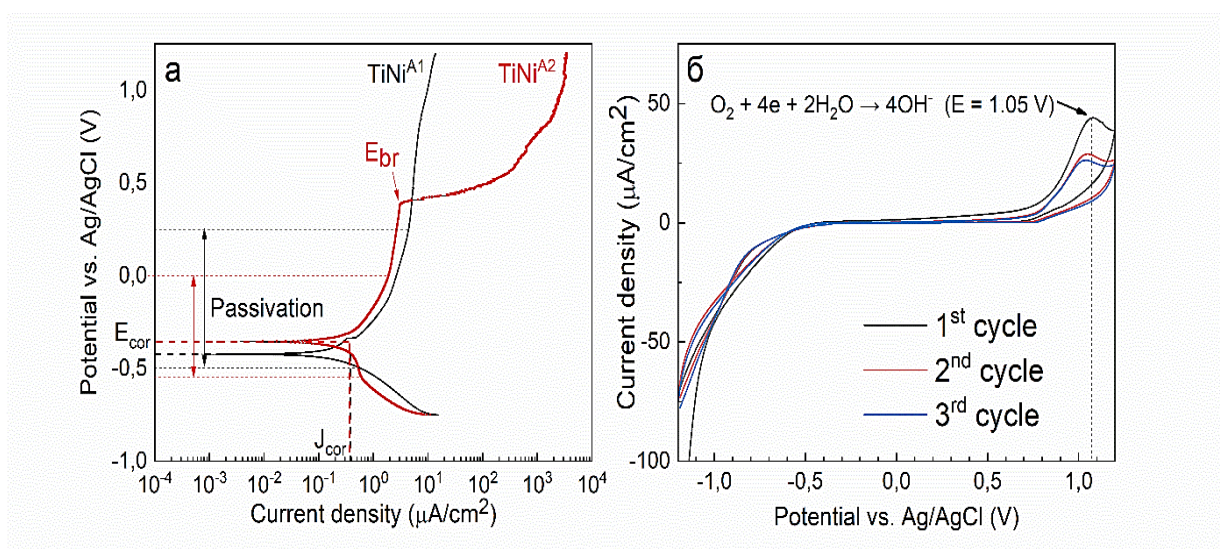


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые двух образцов TiNi^{A1} и TiNi^{A2} (а) в 0,9 (масс. %) NaCl и циклические вольтамперограммы (б), полученные в том же фоновом электролите, для трех циклов испытаний

Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of the TiNi^{A1} and TiNi^{A2} samples (а) in 0.9 (wt. %) NaCl and cyclic voltammety curves (б) obtained in the same electrolyte for three test cycles

Таблица 1. Величины плотности тока коррозии (J_{cor}), потенциала коррозии (E_{cor}), поляризационного сопротивления (R_p) и потенциала пробоя (E_{br}) образцов TiNi^A в 0,9 мас. % растворе NaCl по данным потенциодинамических измерений

Table 1. Values of the corrosion current density (J_{cor}), corrosion potential (E_{cor}), polarization resistance (R_p) and breakdown potential (E_{br}) of the TiNi^A samples in 0.9 wt. % NaCl solution according to the potentiodynamic measurements

Образец/ Sample	E_{cor} , V	J_{cor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_p , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	E_{br} , V
TiNi ^{A1}	-0,42	0,38	189	–
TiNi ^{A2}	-0,35	0,39	294	+0,39

Типичные циклические вольтамперограммы (ЦВА), приведенные на рис. 3, б, напротив, не демонстрируют пиков, обусловленных анодным окислением основных компонентов сплава (Ti, Ni). Практически во всем диапазоне значений потенциалов от -1,2 до +1,0 В фиксируются токи фонового электролита. Самое высокое значение плотности тока (~ 50 мкА/см²) зафиксировано на первом цикле и соответствует пику кислородной деполяризации: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ($E = 1,05$ В). Кислородная деполяризация является процессом, предвещающим коррозию металлов и сплавов в нейтральных и щелочных средах [25]. Отсутствие явных признаков коррозионных процессов (рис. 3, б), приводящих к заметному повышению анодных токов, позволяет сделать заключение о хороших коррозионных свойствах образцов TiNi^A. Таким образом, вид вольтамперометрических кривых (рис. 3) напрямую зависит от морфологии поверхности образца. На наш взгляд, неравномерное распределение пор (рис. 1, в) на поверхности анодированного TiNi сплава и высокая шероховатость (рис. 1, б) являются теми факторами, которые способствуют возникновению пробоя диэлектрической оксидной пленки.

Типичные диаграммы Боде (рис. 4, а) и Найквиста (рис. 4, б) анодированных образцов, полученные в том же растворе при разных постоянноточковых значениях потенциала, были проанализированы с помощью аналоговой модели. Предложенная эквивалентная электрическая схема (вставка к рис. 4, б) содержит следующие элементы:

сопротивление раствора (R_s), сопротивление переноса заряда (R_{ct}), элемент постоянной фазы (CPE) и элемент Варбурга (W). Сплошными линиями, проходящими через экспериментальные точки на рис. 4, б, обозначены результаты аппроксимации моделью, удовлетворительно описывающей электрохимическое поведение образцов TiNi^A. Важными параметрами, влияющими на коррозионные свойства и, следовательно, на диаграммы Боде (рис. 4, а), являются поверхностные дефекты (поры, трещины, пустоты) и толщина электроактивного слоя – оксидной пленки. На всех представленных диаграммах (рис. 4, а), вне зависимости от значений E_{dc} , присутствует единственный широкий максимум фазового угла в среднечастотной области ($10 < f < 10^3$ Гц). Значение фазового угла заметно отклоняется от 90° в области низких частот ($f < 1$ Гц), что обусловлено сложной морфологией поверхности анодированных образцов и высокой средней шероховатостью (R_a). Следовательно, на границе раздела фаз у поверхности образцов TiNi^A реализуются следующие процессы: зарядка двойного электрического слоя, квазиобратимый перенос зарядов и диффузия ионов в раствор. В результате анодирования формируется неоднородный по толщине оксидный слой на поверхности TiNi образцов, и образуются дополнительные границы раздела между наружным оксидным слоем и поверхностными дефектами – внутренними поверхностями пор. С этим связано, в частности, отклонение смоделированных ЭИС кривых, построенных в координатах Найквиста (рис. 4, б), от экспериментальных значений при $f < 1,38$ Гц.

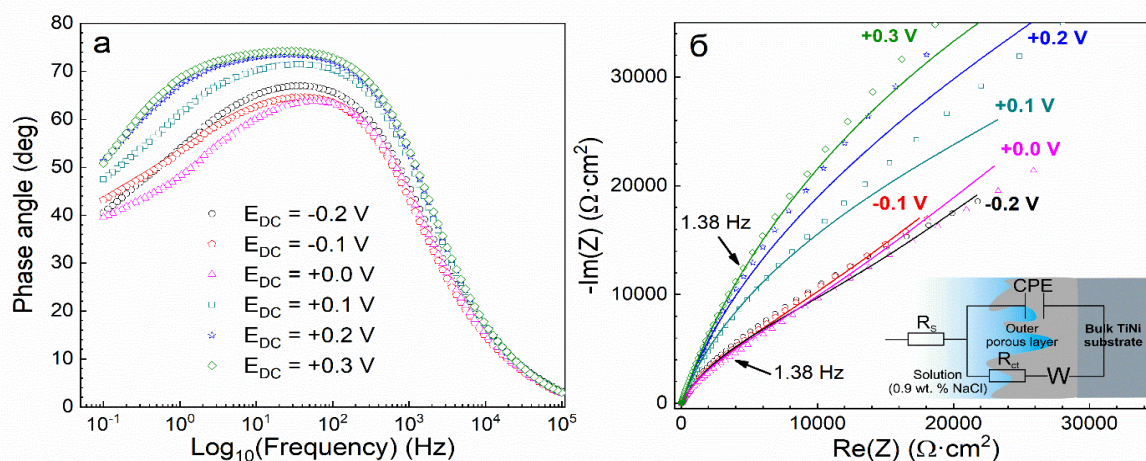


Рис. 4. Диаграммы Бode (а) и Найквиста (б) образцов TiNi^A , полученные в 0,9 масс. % растворе NaCl при разных постоянноточковых значениях потенциала (E_{dc}). На вставке к (б) приведена эквивалентная электрическая схема, а сплошными линиями показаны результаты аппроксимации ЭИС спектров данной моделью

Fig. 4. Bode (a) and Nyquist (b) plots of the TiNi^A samples obtained in 0.9 wt. % NaCl solution at various E_{dc} values. The inset (b) shows the equivalent electrical circuit, and the solid lines show the results of EIS spectra fitting by this model

Диаграммы Найквиста (рис. 4, б) испытываемых образцов имеют вид полуокружностей в высоко- и среднечастотной ($10 \text{ Гц} < f < 10 \text{ кГц}$) области, тогда как форма ЭИС кривых в области низких частот ($f < 1,38 \text{ Гц}$) близка к линейной. Это дает основание полагать, что электрохимические реакции, происходящие на границе раздела между поверхностью TiNi и электролитом (0,9 масс. % NaCl), контролируются процессами диффузии зарядов через микропористые структуры. Расчетные значения элементов эквивалентной электрической схемы (табл. 2) говорят о том, что процессы переноса заряда, отвечающие элементу R_{ct} , становятся заметными при потенциалах $E_{dc} > +0,1 \text{ В}$, выходящих за пределы областей пассивного состояния (рис. 3, а). Можно предположить, что при измерениях ЭИС с большой амплитудой сигнала (100 мВ) и для высоких, от-

носительно потенциала разомкнутой цепи $E \sim -0,3 \text{ В}$, потенциалов E_{dc} интенсифицируются анодные процессы, сопровождающиеся распадом промежуточных растворимых соединения NiCl_2 и TiCl_4 в результате гидролиза [26, 27]. Это способствует заполнению внутренних объемов пор продуктами коррозии (TiO_2 , NiO , Ni(OH)_2), поэтому плотность коррозионных токов, обратно пропорциональная сопротивлению переноса заряда R_{ct} (формула 2), закономерно уменьшается. Показатель частотной зависимости (n), входящий в формулу (1) для импеданса элемента постоянной фазы, оказывается отличным от единицы (случай идеального конденсатора) и находится в пределах $0,76 < n < 0,84$ (табл. 2). Поэтому выбор элемента постоянной фазы (CPE) вместо емкости двойного электрического слоя является обоснованным и отражает особенности микрорельефа поверхности, описанные выше (рис. 1).

Таблица 2. Расчетные значения элементов эквивалентной электрической схемы, модулирующей ЭИС спектры образцов TiNi^A в растворе 0,9 (масс. %) NaCl при разных постоянноточковых значениях потенциала (E_{dc})

Table 2. Calculated values of the elements of the equivalent electrical circuit describing the EIS data of the TiNi^A samples in 0.9 (wt. %) NaCl solution at various E_{dc} values

E_{dc} , V	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{ct} , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	W, $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n
-0,2	16	14,6	8,17	$4,21 \cdot 10^{-5}$	0,77
-0,1	15	11,4	8,58	$5,10 \cdot 10^{-5}$	0,76
+0,0	15	12,3	8,39	$4,14 \cdot 10^{-5}$	0,77
+0,1	15	42,9	17,55	$2,01 \cdot 10^{-5}$	0,84
+0,2	15	63,9	27,64	$1,85 \cdot 10^{-5}$	0,84
+0,3	15	125,0	8,97	$1,78 \cdot 10^{-5}$	0,84

Значения параметров J_{cor} , R_p (табл. 1) и R_{ct} (табл. 2), определяющих коррозионные свойства исследуемых образцов TiNi^A, оказываются сопоставимыми с теми, что описаны в литературе в случае литых [28, 29] и анодированных [15–17] титановых сплавов. При этом синтезированный в данной работе оксидный слой с пористой структурой проявляет большую электрохимическую активность, демонстрирует податливость к анодной поляризации и характеризуется заметно меньшим сопротивлением переноса заряда, чем анодированная TiNi подложка, покрытая слоем из оксидных нанотрубок ($\sim 1 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$) [15]. Напротив, измеренная скорость коррозии (табл. 2), обратно пропорциональна сопротивлению поляризации R_p , оказывается не выше, чем у TiNi сплава, поверхность которого была пассивирована в результате автоклавирования [30]. Таким образом, предложенный режим анодирования образцов TiNi можно рекомендовать для создания имплантатов с поверхностно-пористой структурой и, наряду с этим, удовлетворительными коррозионными свойствами.

Выводы

Электрохимическое анодирование TiNi сплава способствует формированию на его поверхности более толстого оксидного слоя, характеризующегося пористой структурой. С применением методов растровой электронной микроскопии и оптической

профилометрии установлено, что применение трехстадийной обработки поверхности (механическая полировка, электрополировка, анодирование) TiNi образцов приводит к заметному повышению значения параметра средней шероховатости ($R_a = 529 \text{ нм}$). На потенциодинамических поляризационных кривых присутствует область пассивного состояния, а также происходит перепассивация после достижения потенциала пробоя ($E = +0,4 \text{ В}$) диэлектрической оксидной пленки. При этом пики (анодного) окисления никеля на циклических вольтамперограммах отсутствуют, что является показателем хорошей устойчивости синтезированного оксидного слоя к коррозионному разрушению в физиологическом растворе. Диаграммы Найквиста анодированных образцов имеют форму частей полуокружностей в высоко- и среднечастотной области ($f > 10 \text{ Гц}$) и характеризуются зависимостью, близкой к линейной, в области низких частот ($f < 1,38 \text{ Гц}$). Сделано заключение, что на границе раздела «TiNi/электролит» основными электрохимическими процессами являются зарядка двойного электрического слоя, перенос зарядов и их диффузия в раствор. Предложенный в данной работе режим анодирования (время анодирования 120 минут, напряжение на аноде 20 В) можно рекомендовать для создания на поверхности TiNi сплавов микропористых структур, служащих в качестве капилляров для систем доставки лекарственных средств.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0003. Авторы выражают глубокую признательность ассистенту ОХИ НИ ТПУ А.В. Еркович и м.н.с. ЛМПУН ИФПМ СО РАН Ф.А. Дьяченко за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения.

The work was performed according to the Government research assignment for Institute of Strength Physics and Materials Science (Siberian Branch of Russian Academy of Sciences), project FWRW-2021-0003. The authors are grateful to A.V. Erkovich and F.A. D'yachenko for assistance in carrying out experiments and fruitful discussions.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chan W.-S., Gulati K., Peters O. A. Advancing Nitinol: From heat treatment to surface functionalization for nickel–titanium (NiTi) instruments in endodontics // *Bioactive Materials*. 2023. V. 22. P. 91–111. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.09.008.
- Jiang P., Zhang Y., Hu R., Shi B., Zhang L., Huang Q., Yang Y., Tang P., Lin Ch. Advanced surface engineering of titanium materials for biomedical applications: From static modification to dynamic responsive regulation // *Bioactive Materials*. 2023. V. 27. P. 15–57. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2023.03.006.
- Sarraf M., Chomi R. E., Alipour S., Ramakrishna S., Sukiman N. L. A stateoftheart review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications // *Bio-Design and Manufacturing*. 2022. V. 5, No. 2. P. 371–395. DOI: 10.1007/s42242-021-00170-3.
- Kumar S., Nath Roy D., Dey V. A Comprehensive review on techniques to create the anti-microbial surface of biomaterials to intervene in biofouling // *Colloid and Interface Science Communications*. 2021. V. 43. Article number 100464. DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100464.
- Slizovskiy G. B., Kuzhelivskiy I. I., Kozirev A. A., Gunther V. E., Sitko L. A. Surgical Correction of Child Pectus Excavatum by TiNi-based Materials // *Shape Memory Biomaterials and Implants in Medicine*. 2017. P. 480–485. DOI: 10.18502/kms.v2i1.839.
- Yoneyama T., Miyazaki S. Shape memory alloys for biomedical applications. Cambridge, 2008. P. 352.
- Хлусов И. А., Чучалин В. С., Хоружая Т. Г. Принципы создания и функционирования систем доставки лекарственных средств: учебное пособие. Томск: Томский политехнический университет, 2008. 81 с.
- Kazemzadeh-Narbat M., B. F. L. Lai, Dinh Ch., Kizhakkedathu J. N, R. E. W. Hancock, Wang R. Multilayered coating on titanium for controlled release of antimicrobial peptides for the prevention of implant-associated infections // *Biomaterials*. 2013. V. 34, Iss. 24. P. 5969–5977. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.04.036.
- Melocchi A., Uboldi M., Cerea M., Foppoli A., Maroni A., Moutaharrik S., Palugan L., Zema L., Gazzaniga A. Shape memory materials and 4D printing in pharmaceuticals // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2021. V. 173. P. 216–237. DOI: 10.1016/j.addr.2021.03.013.
- Zhang Z., Wagner V. E. Antimicrobial Coatings and Modifications on Medical Devices. Springer, 2017. P. 273. DOI: 10.1007/978-3-319-57494-3
- Andronescu E. and Mihai A. Nanostructures for Drug Delivery. Elsevier, 2017. P. 1024.
- Chandrakala V., Aruna V., Angajala G. Review on metal nanoparticles as nanocarriers: current challenges and perspectives in drug delivery systems // *Emergent Materials*. 2022. V. 5. P. 1593–1615. DOI: 10.1007/s42247-021-00335-x.
- Maroni A., Melocchi A., Zema L., Foppoli A., Gazzaniga A. Retentive drug delivery systems based on shape memory materials // *Inc. J. Appl. Polym. Sci*. 2020. V. 137, Iss. 25. Article number 48798. DOI: 10.1002/app.48798.
- Stewart C., Akhavan B., Wise S. G., Bilek M. M. A review of biomimetic surface functionalization for bone-integrating orthopedic implants: Mechanisms, current approaches, and future directions // *Progress in Materials Science*. 2019. V. 106. Article number 100588. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100588.
- Sun Y., Rong Y., Zhao Y., Zhao Y., Hang R., Yao X., Chu P. K. Electrochemical stability, corrosion behavior, and biological properties of Ni–Ti–O nanoporous layers anodically on NiTi alloy // *Corrosion Science*. 2021. V. 179. Article number 109104. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109104.
- Hang R., Zhao F., Yao X., Tang B., Chu P. K. Self-assembled anodization of NiTi alloys for biomedical applications // *Applied Surface Science*. 2020. V. 517. Article number 146118. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146118.
- Rios J., Santini V. N., Pereira K. D., Luchessi A. D., Lopes É. S. N., Caram R., Cremasco A. Self-organized TiO₂ nanotubes on Ti-Nb-Fe alloys for biomedical applications: Synthesis and characterization // *Electrochemistry Communications*. 2022. V. 138. Article number 107280. DOI: 10.1016/j.elecom.2022.107280.
- Li C., Ni Y., Gong J., Song Y., Gong T., Zhu X. A review: research progress on the formation mechanism

of porous anodic oxides // *Nanoscale Adv.* 2022. V. 4. P. 322–333. DOI: 10.1039/D1NA00624J.

19. Alipal J., Lee T. C., Koshy P., Abdullah H. Z., Idris M. I. Evolution of anodised titanium for implant applications // *Heliyon*. 2021. V. 7, Iss. 7. Article number e07408. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07408.

20. Mansoorianfar M., Khataee A., Riahi Z., Shahin Kh., Asadnia M., Razmjou A., Hojjati-Najafabadi A., Mei Ch., Orooji Y., Li D. Scalable fabrication of tunable titanium nanotubes via sonoelectrochemical process for biomedical applications // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 64. Article number 104783. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104783.

21. Yang Z., Wei X., Gao W., Cao P. Anodization of NiTi alloy in an ethylene glycol electrolyte // *Surface and Coatings Technology*. 2014. V. 252. P. 142–147. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.060.

22. Bingham E., Cohn B. *Pattys toxicology*. Sixth edition. New Jersey: John Wiley and Sons, 2012. P. 6200.

23. Stern M., Geary A. L. Electrochemical polarization. I. A. Theoretical analysis of the shape of polarization curves // *J. Electrochem. Soc.* 1957. V. 104. P. 33–63. DOI: 10.1149/1.2428496.

24. Gudimova E. Y., Meisner L. L., Meisner S. N., Yakovlev E. V., Shabalina O. I. Surface Morphology and Chemical Composition of TiTa-Based Surface Alloy Formed on TiNi by Electron Beam Additive Technologies // *AIP Conf. Proc.* 2017. V. 1909. Article number 020068.

DOI: 10.1063/1.5013749.

25. Chernov B. B., Kovalev O. P., Volkov A. V. Corrosion prognosis for metals with oxygen depolarization // *Protection of Metals*. 2008. V. 44. P. 289–291. DOI: 10.1134/S0033173208030120.

26. Perrin D. D. The hydrolysis of metal ions. Part IV. Nickel (II) // *J. Chem. Soc.* 1964. P. 3644–3648. DOI: 10.1039/JR9640003644.

27. Radovanović M. B., Tasić Ž. Z., Simonović A. T., Petrović Mihajlović M. B., Antonijević M. M. Corrosion behavior of titanium in simulated body solutions with the addition of biomolecules // *ACS Omega*. 2020. V. 5. P. 12768–12776. DOI: 10.1021/acsomega.0c00390.

28. Pound B. G. The electrochemical behavior of nitinol in simulated gastric fluid // *Journal of biomedical materials research B: Applied biomaterials*. 2017. V. 105, Iss. 8. P. 2394–2400. DOI: 10.1002/jbm.b.33779.

29. Semin V. O., Gudimova E. Y., Timoshevskaya S. Y., Yakovlev E. V., Markov A. B., Meisner L. L. Structure and chemical state of oxide films formed on crystalline TiNi alloy and glassy Ti-Ni-Ta-Si surface alloy // *J. Mater. Eng. Perform.* 2022. DOI: 10.1007/s11665-022-07727-y.

30. Łosiewicz B., Popczyk M., Goryczka T., Lelątko J., Smółka A., Kowalski P. Structure and Resistance to Electrochemical Corrosion of NiTi Alloy // *Solid State Phenomena*. 2013. V. 203–204. P. 335–338. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.203-204.335.