

УДК 620.193.4, 620.187.2, 669.295

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ И КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В АГРЕССИВНОЙ СРЕДЕ\*

*Е.В. ЛЕГОСТАЕВА, канд. физ.-мат. наук, с.н.с.*

*А.Ю. ЕРОШЕНКО, канд. тех. наук, м.н.с.*

*Ю.П. ШАРКЕЕВ, доктор физ.-мат. наук, профессор  
(ИФПМ СО РАН, г. Томск)*

*Г.В. ЛЯМИНА, канд. хим. наук, доцент*

*В.С. КОЗЫРЕВА, магистрант  
(ТПУ, г. Томск)*

*А.И. СМИРНОВ, канд. тех. наук, доцент*

*В.А. БАТАЕВ, доктор тех. наук, профессор  
(НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья поступила 5 сентября 2012 года

**Легостаева Е.В.** – 634021, г. Томск, пр. Академический 2/4, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, e-mail: lego@ispms.tsc.ru

Изучены микроструктура титана циркония в исходном и наноструктурированном состояниях, а также кальций-фосфатных покрытий на их поверхности. Получены кинетические закономерности коррозионного процесса в агрессивной среде, определена энергия активации и изучен коррозионный рельеф. Показано, что кальций-фосфатные покрытия на поверхности наноструктурированного титана и циркония защищают металлы от коррозии в агрессивной среде.

**Ключевые слова:** наноструктурированный титан и цирконий, кальций-фосфатные покрытия, микродуговое окисление, коррозия.

## Введение

В последние годы активно разрабатываются методы интенсивной пластической деформации, позволяющие получать объемные наноструктурированные металлические материалы с уникальными физико-механическими свойствами, которые находят широкое применение в медицине в качестве имплантатов [1]. В то же время исследования показывают, что переход из крупнокристаллического в наноструктурное состояние может сопровождаться снижением коррозионной стойкости за счет формирования высокодефектной микроструктуры [2].

Наибольшее применение в качестве материала-основы для формирования биопокровов нашел титан, в том числе наноструктурированный [1], не уступающий по механическим свойствам среднелегированным титановым сплавам (ВТ6, ВТ16 и др.). В настоящее время для медицины начинают использовать циркониевые сплавы, содержащие ниобий, которые облада-

ют высокой коррозионной стойкостью, прочностью и значительно большей биоинертностью.

При использовании материалов в качестве дентальных имплантатов коррозионные процессы являются одной из важнейших проблем, поскольку среда организма проявляет высокую коррозионную активность. Активный метаболизм бактерий в ротовой полости приводит к локальному уменьшению значения  $pH$  вплоть до кислой среды, а использование зубных паст и ополаскивателей, в состав которых входят фториды, приводит к их повышенной концентрации. Наличие фтористоводородной кислоты может быть причиной разрушения защитного оксидного слоя на поверхности титана и циркония. Для предотвращения таких нежелательных действий на поверхность имплантатов, изготовленных из наноструктурированного титана и циркония, целесообразно наносить покрытия, обладающие антикоррозионными защитными свойствами, с одной стороны, и биологически активными и биосовместимыми свойствами – с другой.

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по теме «Разработка научно-методических основ создания биоконструктивов «наноструктурный металл – наноструктурное покрытие» на основе титана, циркония, ниобия и их сплавов, фосфатов кальция или оксинитридов титана для медицинских имплантатов нового поколения в приложении к регенеративной и сердечно-сосудистой хирургии», соглашение № 8036.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния структурного состояния титана и циркония и кальций-фосфатных покрытий на их поверхности на коррозионное поведение в агрессивной среде.

### Методика эксперимента

В работе исследованы образцы технически чистого титана ВТ1-0 и циркония, легированного ниобием, (Zr-1 мас. %Nb) в исходном и наноструктурированном состояниях. В исходном состоянии титан имел крупнокристаллическую структуру, а цирконий – мелкозернистую. Наноструктурированное состояние было сформировано методом *abc*-прессования с последующей прокаткой по схеме, предложенной в [3].

Микродуговое окислирование образцов титана и циркония проводили на установке MicroArc-3.0 в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, биологического гидроксиапатита (ООО «Биотехника») и карбоната кальция (ч.д.а) в анодном потенциостатическом режиме при напряжениях 200 В, длительности импульсов – 100 мкс, частоте – 50 Гц, времени нанесения – 10 мин для титана, 5 мин для циркония [4, 5]. Размер образцов –  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>.

Электронно-микроскопические исследования титана и циркония проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН), а кальций-фосфатных покрытий – на просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai 20 (ЦКП «Лаборатория электронной микроскопии» НГТУ, г. Новосибирск). Рентгенофазовый анализ кальций-фосфатных покрытий был выполнен на дифрактометре BRUKER D8 Advance (Институт химии университета Дуйсбург-Эссена, г. Эссен, Германия).

Для оценки коррозионной устойчивости были получены кривые травления образцов в водном растворе плавиковой (10 %) и серной (10 %) кислот при температурах 20, 30, 40, 50, 60 и 75 °С. Оценку энергии активации процессов растворения проводили по уравнению Аррениуса, в координатах зависимости логарифма изменения скорости коррозии от обратной температуры. Морфологию поверхности после коррозии исследовали на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 (ТМЦКП ТГУ, г. Томск).

### Результаты и обсуждение

В исходном состоянии титан ВТ1-0 имеет крупнозернистую структуру, размер зерна которой варьируется от 10 до 35 мкм, а средний размер составляет 15 мкм (рис. 1, а, б). Электронно-

микроскопические исследования показали, что в теле зерен наблюдаются хаотически расположенные дислокации, а микродифракционный анализ подтвердил наличие ГПУ-решетки, соответствующей  $\alpha$ -Ti (рис. 1, б). Цирконий в исходном состоянии (отжиг при 580 °С, 3 ч) имеет мелкозернистую структуру (рис. 1, в, з). Основная доля зерен имеет размеры в интервале от 1 до 3 мкм, а небольшая часть – от 5 до 10 мкм. По результатам электронно-микроскопических исследований установлено, что в исходном состоянии микроструктура циркония, легированного ниобием, представлена равноосными зернами  $\alpha$ -Zr и  $\beta$ -Zr, а также выделениями Nb, расположенными по границам и в теле зерен (рис. 1, з). Средний размер зерен циркония равен 2,8 мкм, а выделений ниобия – 0,4 мкм.

После *abc*-прессования и прокатки как в титане, так и в цирконии формируется наноструктурированное состояние (рис. 1, д-з). На светлопольных изображениях явно видимые границы зерен часто отсутствуют, но хорошо просматриваются контуры экстинкции, высокая плотность которых свидетельствует о достаточно больших внутренних механических напряжениях и о значительном искажении кристаллической решетки. Следует отметить наличие некоторой неравноосности элементов зеренно-субзеренной структуры, что обусловлено прокаткой образцов титана после прессования. Микродифракционная картина представляет собой совокупность колец, состоящих из отдельных точечных рефлексов различной интенсивности, равномерно расположенных по окружностям, что указывает на формирование зерен с высокоугловыми границами. Размер элементов структуры (зерен, субзерен, фрагментов) титана после *abc*-прессования варьируется от 100 до 600 нм. При этом наибольшее количество элементов структуры (до 50 %) имеет размер 50...100 нм, а средний размер элементов структуры составляет 180 нм.

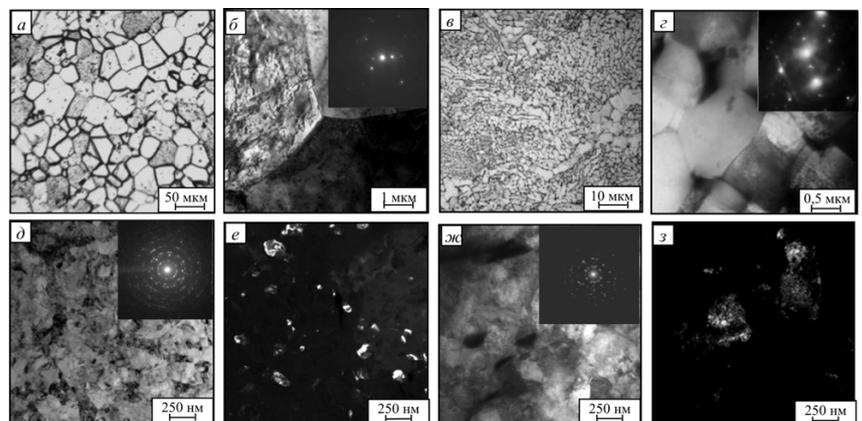


Рис. 1. Микроструктура титана и циркония в исходном (а-з) и наноструктурированном состоянии (д-з): оптические изображения титана (а) и циркония (в); светлопольные изображения с микродифракционными картинами титана (б, д) и циркония (з, ж); темнопольные изображения титана (е) и циркония (з)

Средний размер структурных элементов циркония составил 280 нм, а частиц ниобия – 200 нм. Микродифракционный анализ выявил после *abc*-прессования фазу  $ZrO_2$ , которая, очевидно, образуется в результате термомеханической обработки сплава.

Анализ результатов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактографии показал, что микродуговые кальций-фосфатные покрытия на титане непосредственно после нанесения находятся в рентгеноаморфном состоянии, на что указывает размытое гало (рис. 2, *a-в*), в то время как покрытия на цирконии имеют кристаллическую структуру и состоят из  $CaZr_4(PO_4)_6$ ,  $ZrP_2O_7$ ,  $ZrO_2$  (рис. 2, *з-е*).

Кальций-фосфатные покрытия на титане обладают более высокой пористостью (20–25 %) и размером пор (1,5...13 мкм), большей однородностью ( $Ra = 1,9...6$  мкм) в сравнении с покрытиями на цирконии. Покрытия на цирконии имеют более развитый рельеф поверхности ( $Ra = 0,6...11$  мкм), они более плотные и имеют низкую пористость (10–15 %) и размер пор (0,5...1,8 мкм) [4].

Различие свойств микродуговых покрытий на титане и цирконии, легированном ниобием, обусловлены разными физико-химическими характеристиками металлов, а также оксидных пленок на их основе. По-видимому, процесс оксидирования циркония начинается в микрообластях, содержащих дисперсные частицы  $\beta$ -Nb, несмотря на их малое количество в сплаве Zr–1 % Nb, поскольку его теплопроводность ( $\lambda = 54,5$  Вт/м К) выше, чем основной компонент сплава циркония ( $\lambda = 16,8$  Вт/м К). Ниобий также имеет малое удельное электрическое сопротивление

( $\rho = 0,152$  мкОм · м) по сравнению с цирконием ( $\rho = 0,41$  мкОм · м) и титаном ( $\rho = 0,55$  мкОм · м). Кроме того, оксидная пленка  $Nb_2O_5$  имеет достаточно узкую ширину запрещенной зоны, и для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости необходима энергия 1,6 эВ, а ширина запрещенной зоны  $ZrO_2$  составляет 6 эВ и приближается к значениям таковой для диэлектриков, что также указывает на более высокую вероятность микродуговых процессов на частицах  $\beta$ -Nb. Оксидная пленка титана  $TiO_2$  имеет промежуточное положение по полупроводниковым свойствам между  $ZrO_2$  и  $Nb_2O_5$ , и для нее ширина запрещенной зоны составляет 3 эВ, что также влияет на однородность и фазовый состав кальций-фосфатных покрытий.

Коррозионные испытания показали, что кальций-фосфатные покрытия на поверхности наноструктурированного титана и циркония защищают от коррозионных процессов в агрессивной среде. При травлении титана без покрытия происходит его постепенное растворение с потерей массы на 12-й минуте травления до  $15 \pm 3$  % для крупнокристаллического титана и до  $17 \pm 3$  % для наноструктурированного титана. Изменение массы образцов титана с покрытием не происходит до 6 минут травления, растворение покрытия начинается на 9-й минуте травления, при этом наблюдается потеря массы до  $5 \pm 1$  %.

Травление циркония протекает практически на порядок быстрее, поскольку цирконий, легированный ниобием, представляет собой гальваническую пару, и при его травлении имеет место электрохимическая коррозия. Так, уже на 5-й минуте убыль массы образца мелкокристаллического циркония достигает более 80 %, в то время как для наноструктурированного циркония скорость травления снижается, и потеря массы составляет  $63 \pm 9$  %. По-видимому, это обусловлено формированием диоксида циркония при интенсивной пластической деформации, который в некоторой степени защищает материал от травления. Для покрытий на цирконии в первые две минуты потеря массы образцов составила  $8 \pm 4$  %, после чего происходит его постепенная деградация и полное растворение, а через 3,5 минуты покрытие полностью отслаивается, и потеря массы составила  $19 \pm 4$  %.

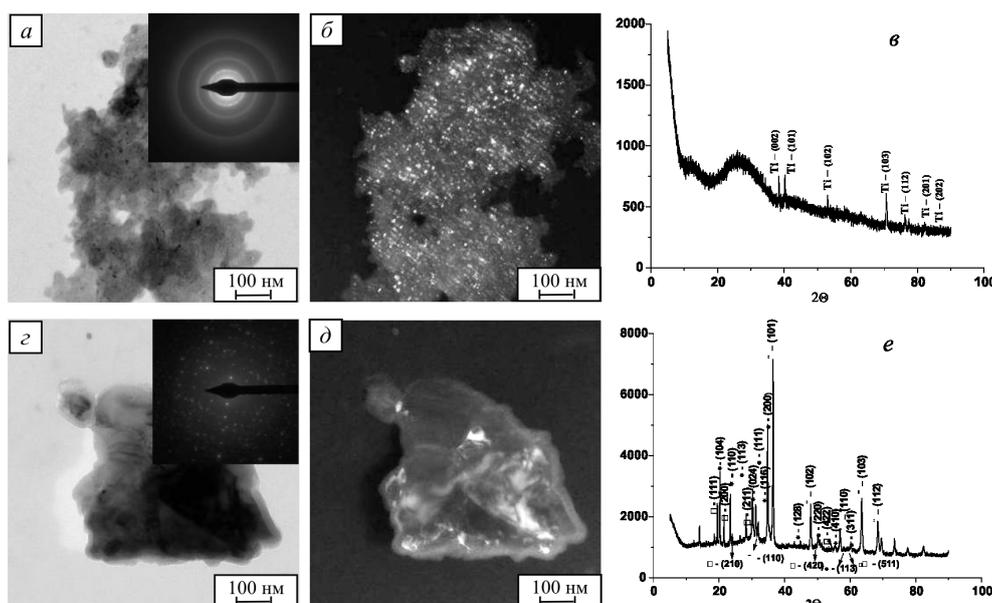


Рис. 2. Микроструктура и фазовый состав микродуговых кальций-фосфатных покрытий на наноструктурированном титане (*a-в*) и цирконии (*з-е*): *a, з* – светлопольные электронно-микроскопические изображения с микродифракционными картинками; *б, д* – темнопольные изображения, *в, е* – рентгенограммы: \* –  $CaZr_4(PO_4)_6$ ; □ –  $ZrP_2O_7$ ; ♦ – Zr; ● –  $ZrO_2$

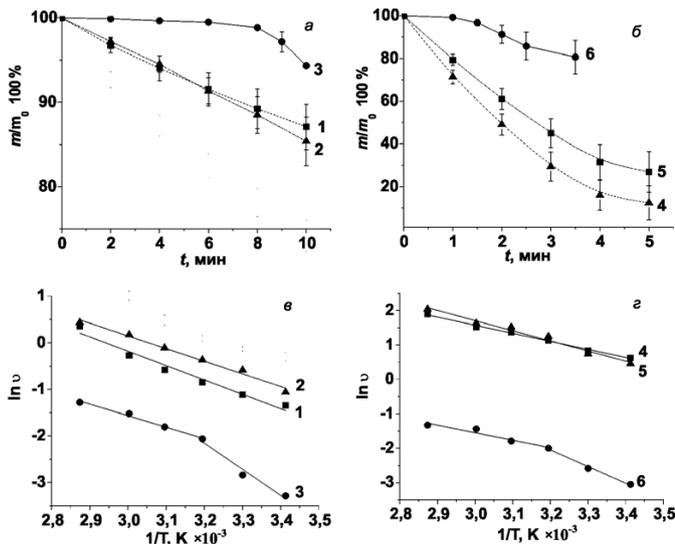


Рис. 3. Зависимости изменения массы от времени травления (а, б) и логарифма скорости коррозии от обратной температуры (в, г):

1 – крупнокристаллический титан; 2 – наноструктурированный титан; 3 – наноструктурированный титан с кальций-фосфатным покрытием; 4 – мелкокристаллический цирконий; 5 – наноструктурированный цирконий; 6 – наноструктурированный цирконий с кальций-фосфатным покрытием

Исследование влияния температуры в интервале 20...75 °С на процесс растворения в смеси плавиковой и серной кислот с использованием уравнения Аррениуса позволило определить энергию активации. Энергия активации составляет соответственно 26±3 и 23±3 кДж/моль для крупнокристаллического и наноструктурированного титана (рис. 3, в). Однако согласно существующей классификации по типу коррозии для наноструктурированного титана преимущественно наблюдается локальный тип разрушения, в то время как для крупнокристаллического титана происходит общее равномерное стравливание поверхности (рис. 4).

Травление крупнокристаллического титана при температуре ниже 40 °С происходит в основном по границам зерен (рис. 4, а), а при более высоких температурах и по дефектам внутреннего кристаллического строения (местам локализации дислокаций, двойников и т.д. рис. 4, б, в). С повышением температуры выше 40 °С идет более интенсивное травление наноструктурированного титана на локальных участках (рис. 4, г, д), что связано с концентрационной неоднородностью поверхности наноструктурированного титана в результате интенсивной пластической деформации.

Энергетический барьер коррозионного процесса в смеси плавиковой и серной кислот для мелкокристаллического циркония меньше по сравнению с титаном и составляет 19±1 кДж/моль. Формирование наноструктурированного состояния в цирконии в отличие от титана приводит к повышению энергии активации до 24±2 кДж/моль, что связано с формированием диоксида циркония при интенсивной пластической деформации. При травлении циркония при температурах до 40 °С конкурируют процессы образования и растворения оксида циркония на его поверхности. На РЭМ-изображениях хорошо видны осажденные нерастворимые продукты коррозии (рис. 5, а, б, г, д).

При более высоких температурах коррозионный рельеф усиливается, при этом увеличиваются количество темного цвета областей, что указывает на более активные процессы формирования и растворения оксидной пленки на поверхности циркония (рис. 5, в, е).

Коррозионное поведение наноструктурированного титана и циркония с кальций-фосфатными покрытиями протекает в два этапа. На первом этапе (20...40 °С) энергия активации коррозии титана и циркония с покрытием возрастает в 2 раза по сравнению с металлами без покрытия и составляет 47±8 кДж/моль, 40±4 кДж/моль и 40±4 кДж/моль соответственно. Изменения морфологии поверхности кальций-фосфатных покрытий практически не наблюдается, что также указывает на его хорошие защитные свойства в агрессивной среде (рис. 4 и

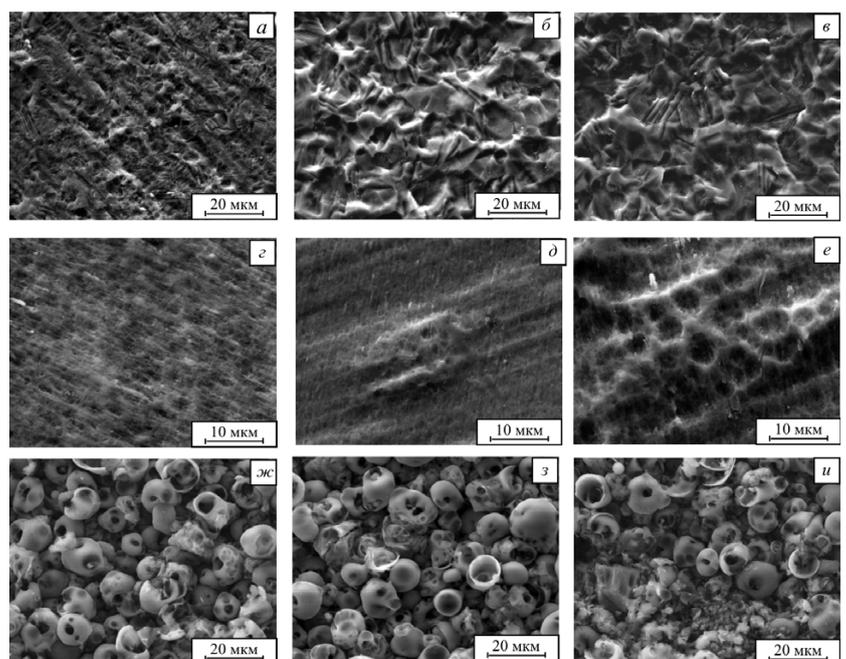


Рис. 4. РЭМ-изображения крупнокристаллического и наноструктурированного титана без покрытия (а–и) и с кальций-фосфатным покрытием (ж–з) после травления при температурах: а, г, ж – 20 °С; б, д, з – 40 °С; в, е, и – 75 °С

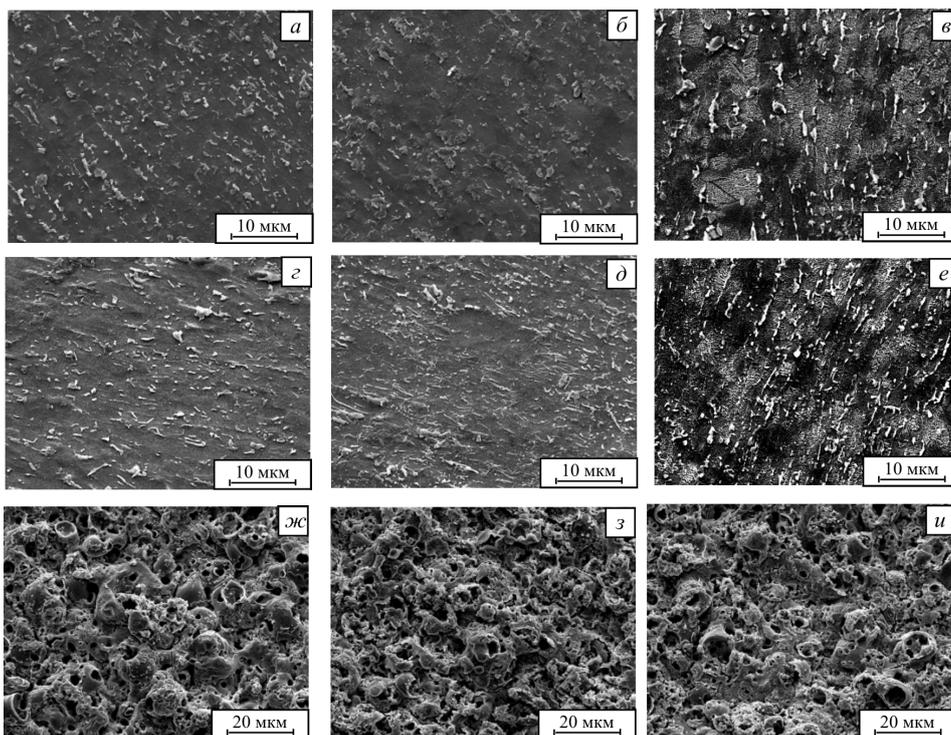


Рис. 5. РЭМ-изображения мелкокристаллического и наноструктурированного циркония без покрытия (а–и) и с кальций-фосфатным покрытием (ж–з) после травления при температурах: а, г, ж – 20 °С; б, д, з – 40 °С; в, е, и – 75 °С

5, ж, з). На втором этапе при повышении температуры до 75 °С начинается разрушение покрытия (рис. 4 и 5, и), что приводит к снижению энергии активации до значения  $21 \pm 2$  кДж/моль и  $18 \pm 4$  кДж/моль, соответствующего необработанным титановым и циркониевым основам.

### Заключение

Сравнительное исследование кинетических закономерностей коррозионного процесса и энергии активации в смеси плавиковой и серной кислот показало, что коррозионные процессы в цирконии в исходном состоянии протекают более интенсивно по сравнению с титаном. Формирование наноструктурированного состояния в титане приводит к снижению коррозионной устойчивости в титане за счет вы-

соконапряженного состояния и повышению – в цирконии благодаря образованию диоксида циркония. Кальций-фосфатные покрытия на поверхности наноструктурированного титана и циркония защищают металлы от коррозии в агрессивной среде. Кристаллические кальций-фосфатные покрытия на цирконии обладают меньшими защитными свойствами по сравнению с рентгеноаморфными покрытиями на титане.

Авторы признательны сотруднику лаб. ФНБ ИФПМ СО РАН Куляшовой К.С. за участие в выполнении части эксперимента.

### Список литературы

1. Шаркеев Ю.П., Братчиков А.Д., Колобов Ю.Р. и др. Наноструктурный титан биомедицинского назначения // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. Спец. вып. – Ч. 2. – С. 107–110.
2. Garbacz H., Pisarek M., Kurzydowski K. J. Corrosion resistance of nanostructured titanium // Biomolecular Engineering. – 2007. – № 24. – Р. 599–563.
3. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного *abc*-прессованием и прокаткой // Перспективные материалы. – 2009. – Спец. вып. № 7. – С. 107–112.
4. Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В., Хлусов И.А. и др. Физико-химические и биологические свойства микродуговых кальций-фосфатных биопокровтий на титане и цирконии // ФизХОМ. – 2012. – № 2. – С. 18–25.
5. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Толкачева Т.В. и др. Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения. Патент РФ на изобретение № 2385740. Оpubл. 10.04.2010. Бюл. № 10.

### Influence of structural state of titanium and zirconium and calcium-phosphate coating on their surface on behavior in corrosive medium

E.V. Legostaeva, A.Yu. Eroshenko, Yu.P. Sharkeev, G.V. Lyamina, V.S. Kozyreva, A.I. Smirnov, V.A. Bataev

The microstructure of titanium and zirconium in coarse-grain and nanostructured states and calcium-phosphate coatings on their surface were studied. The kinetic regularities of the processes in corrosive medium was obtained, activation energy was determined and the corrosive relief on was investigated. It was shown that calcium-phosphate coating protects of metals from attack of corrosion medium.

**Key words:** nanostructured titanium and zirconium, calcium-phosphate coating, micro-arc oxidation, corrosion.