

# РЕГУЛИРОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ КРУПНОЗЕРНИСТОГО И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНА МЕТОДОМ ТРАВЛЕНИЯ

Г.С. Дьяконов<sup>1</sup>, Е.В. Стенина<sup>2</sup>, Е.В. Свиридова<sup>2</sup>, Г.Х. Салимгареева<sup>1</sup>,  
И.П. Семенова<sup>1</sup>, Е.Г. Земцова<sup>3\*</sup>, Р.З. Валиев<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт Физики Перспективных Материалов ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», г. Уфа, 450000, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, 199034, Россия

\*e-mail: ezimtsova@yandex.ru

**Аннотация.** В данной работе изучена поверхностная модификация титана Grade 4 методом химического травления титана с крупнозернистой (КЗ) и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой. Показано, что наиболее однородный микрорельеф поверхности формируется в образцах с УМЗ структурой после химического травления в растворе 30 % HNO<sub>3</sub>+3 % HF. Результаты исследования поверхности титана с КЗ и УМЗ структурой после химического травления указывают на то, что мелкозернистое состояние более интенсивно подвергается травлению, вследствие чего формируется более однородный микрорельеф.

## 1. Введение

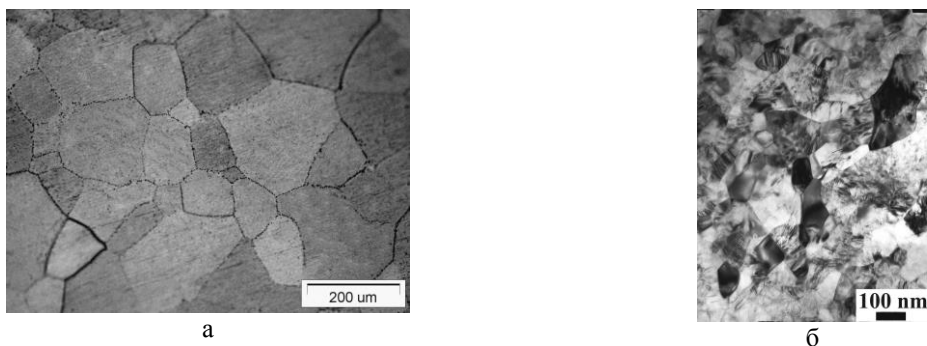
Технически чистый титан находит широкое применение в области медицины. Биологическая инертность и высокие коррозионные свойства, обеспеченные наличием окисной пленки толщиной менее 10 нм [1], делают данный материал исключительно привлекательным для изготовления костных имплантатов и медицинских инструментов [2]. Важным параметром титана является топография поверхности, оказывающая значительное влияние на приживаемость клеток на поверхности титановых изделий для медицинского применения [3, 4].

Известно, что дополнительная обработка титана такими методами как: пескоструйная обработка, химическое травление, плазменная обработка, ионная имплантация, спекание, электрохимическая обработка и т.д., позволяют улучшить свойства поверхности [3]. Формирующийся, в ходе дополнительной обработки, обновленный оксидный слой отличается от исходного морфологией, структурой оксидной пленки и рельефом поверхности [2]. Использование того или иного метода модификации поверхности отражается на параметрах оксидного слоя, в том числе на его фазовом составе. Различают три основные формы оксида титана (анатаз, брукит и рутил) которые могут существовать отдельно или одновременно в различных пропорциях. Установлено, что естественная оксидная пленка титана имеет структуру анатаза [5], в ряде работ отмечается ее неоднородность по структуре [2,3]. Одним из наиболее популярных методов обработки поверхности титана и его малолегированных сплавов является химическое травление. В состав большинства растворов для



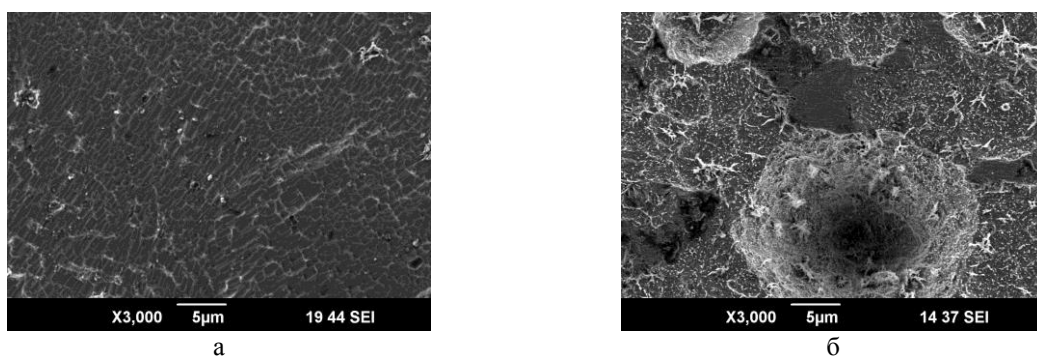
25 мкм представляет собой рекристаллизованные зерна равноосной формы с прямолинейными границами (Рис. 1а). В ультрамелкозернистом состоянии средний размер зерен/субзерен составил 0.21 мкм. Для исследования свойств поверхности образцы с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурой сначала механически полировались, а затем подвергались поверхностной модификации. Механическая полировка поверхности приводит к формированию микрорельефа с величиной средней шероховатости  $R_a$  около 0.15 мкм, а толщина формирующейся на воздухе оксидной пленки составляет 2-6 нм [1].

Формирование в титане УМЗ структуры, как показано в работе [9], приводит к изменению морфологии формирующейся оксидной пленки. Подобные изменения обусловлены повышением внутренней энергии материала, при переходе в УМЗ состояние, для которого характерны большая плотность высокоугловых границ и дефектов. Границы в УМЗ материале обладают избыточной энергией и, вследствие этого, интенсивное течение реакции происходит именно в области границ зерен. За счет проникновения оксидной пленки на границе возрастает пассивная адгезия пленки.



**Рис. 1.** Микроструктура титана а) крупнозернистое состояние со средним размером зерна  $d=25$  мкм и б) ультрамелкозернистое состояние  $d=210$  нм.

Предварительно механически полированные образцы в течение 20 минут были погружены в раствор состава 1 %  $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ . Согласно данным [10] модификация поверхности методом химического травления позволяет сформировать микрорельеф, оказывающий благоприятное воздействие на параметры приживаемости клеток, а формирование групп  $\text{TiF}$  в процессе травления стимулирует процессы образования новой костной ткани [11].



**Рис. 2.** Поверхность а) КЗ титана б) УМЗ титана после травления в 1 % растворе плавиковой кислоты ( $\text{HF}$ ) в течение 20 минут, РЭМ.

Как показано на рисунке 2, в ходе химической реакции формируется поверхность, которая характеризуется углублениями/ямками различной формы и размера.

На поверхности титана с крупнозернистой структурой наблюдаются углубления



после травления в смеси кислот составила  $R_a=2.1$  мкм (Таблица 2). После травления титана с УМЗ структурой в смеси кислот  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  формируется поверхность с высокой плотностью питтинг-ямок. Их диаметр изменяется в пределах от 1 до 7 мкм. Величина микрошероховатости, согласно данным СЗМ (Таблица 2), равна  $R_a=1.7$  мкм. Из представленных результатов видно, что присутствие в растворе азотной кислоты способствует более интенсивному взаимодействию травителя с поверхностью титана.

Таблица 1. Параметры поверхности титана Grade 4 после поверхностной модификации методом химического травления.

| Титан, модифицирующий раствор  | $R_a$ , мкм | Средний диаметр ямок, мкм |
|--|-------------|---------------------------|
| Grade 4 КЗ, 1 % $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$                           | 0.4         | -                         |
| Grade 4 УМЗ, 1 % $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$                          | 0.6         | 4.5                       |
| Grade 4 КЗ,<br>30 % $\text{HNO}_3$ + 3 % $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$  | 2.1         | 2.3                       |
| Grade 4 УМЗ,<br>30 % $\text{HNO}_3$ + 3 % $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ | 1.7         | 3                         |

Для образцов с УМЗ структурой после химического травления характерен более однородный микрорельеф по сравнению с КЗ состоянием. По данным [12] формирование развитого рельефа, который характеризуется равномерным распределением выступов и углублений, значительно увеличивает взаимодействие и последующую адгезию живых клеток на поверхности титана.

Результаты исследования поверхности титана с КЗ и УМЗ структурой после химического травления указывают на то, что мелкозернистое состояние более интенсивно подвергается травлению, вследствие чего формируется более однородный микрорельеф.

#### 4. Выводы

Результаты исследования поверхности титана с КЗ и УМЗ структурой после химического травления указывают на то, что мелкозернистое состояние более интенсивно подвергается травлению, вследствие чего формируется более однородный микрорельеф. Показано, что наиболее однородный микрорельеф поверхности формируется в образцах с УМЗ структурой после химического травления в растворе 30 %  $\text{HNO}_3$ +3 %  $\text{HF}$ .

Установлено, что обработка поверхности титана Grade 4 с КЗ и УМЗ структурой методом химического травления растворами, содержащими  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ , приводит к формированию развитого микрорельефа.

*Работа выполнена в рамках ФЦП “ Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы “ контракт № 14.604.21.0084 .*

#### Литература

- [1] E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme, H. Hildebrand // *Biomolecular Engineering* **19** (2002) 243.
- [2] Tadeusz Hryniewicz, Ryszard Rokicki, Krzysztof Rokosz, In: *Biomaterials Science and Engineering*, ed. by R. Pignatello (North Holland, Amsterdam, 2011), p. 227.
- [3] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in medicine* (Springer Berlin, 2001).

- [4] R. Valiev // *Nature Materials* **3** (2004) 511.
- [5] R.G. Wilks, E. Santosjr, E.Z. Kurmaev, M.V. Yablonskikh, A. Moewes, N.K. Kuromoto, G.A. Soares // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **19** (2009) 46.
- [6] Р.З. Валиев, И.В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (М., Логос, 2000).
- [7] Н.А. Амирханова, Р.З. Валиев, Е.Ю. Черняева, Е.Б. Якушина, И.П. Семенова // *Металлы* **3** (2010) 101.
- [8] I.P. Semenova, A.V. Polyakov, G.I. Raab, T.C. Lowe, R.Z. Valiev // *Journal of Materials Science* **47** (2012) 7777.
- [9] S. Kumar, S. Narayanan, S.G.S. Raman, S.K. Seshadri // *Materials Characterization* **61** (2010) 589.
- [10] J.E. Ellingsen, C.B. Johansson, A.A. Wennerberg, A. Holmen // *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants* **19** (2004) 659.
- [11] J.E. Davies // *Journal of Dental Education* **67(8)** (2003) 932.
- [12] A.L. Thor, L. Rasmusson, A. Wennerberg, P. Thomsen, J. Hirsch, B. Nilsson, J. Hong // *Biomaterials* **28** (2007) 966.

## REGULATION OF THE SURFACE MICRORELIEF OF COARSE-GRAINED AND ULTRAFINE-GRAINED TITANIUM BY ETCHING METHOD

**G.S. D'jkonov<sup>1</sup>, E.V. Stenina<sup>2</sup>, E.V. Sviridova<sup>2</sup>, G.Ch. Salimgareeva<sup>1</sup>, I.P. Semenova<sup>1</sup>,  
E.G. Zemtsova<sup>3\*</sup>, R.Z. Valiev<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Physics of Advanced Materials, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "Ufa State Aviation Technical University", Ufa, 450000, Russia

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia

<sup>3</sup>Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034, Russia

\*e-mail: ezimtsova@yandex.ru

**Abstract.** In this paper we study the surface modification of titanium Grade 4 by the method of chemical etching of titanium with coarse-grained (CG) and ultrafine-grained (UFG) structure. It is shown that the most homogeneous the surface micro relief is formed in samples with UMP structure after chemical etching in a solution of 30 % HNO<sub>3</sub>+3 % HF. The results of the study of the surface of titanium with CG and UFG structure after chemical etching indicate that fine-grained state more intensively subjected to etching. As the result, more homogeneous surface is formed.

### **Acknowledgements**

*This work was supported by Russian Ministry of Education and Science in the framework of the Federal target program "Research and development on priority directions of development of scientific-technological complex of Russia for 2014-2020", contract No. 14.604.21.0084.*

### **References**

- [1] E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V.Biehl, H. Duschner, J. Breme, H. Hildebrand // *Biomolecular Engineering* **19** (2002) 243.
- [2] Tadeusz Hryniewicz, Ryszard Rokicki, Krzysztof Rokosz, In: *Biomaterials Science and*

- Engineering*, ed. by R. Pignatello (North Holland, Amsterdam, 2011), p. 227.
- [3] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in medicine* (Springer Berlin, 2001).
- [4] R.Valiev // *Nature Materials* **3** (2004) 511.
- [5] R.G. Wilks, E. Santosjr, E.Z. Kurmaev, M.V. Yablonskikh, A. Moewes, N.K. Kuromoto, G.A. Soares // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **19** (2009) 46.
- [6] R.Z. Valiev, I.V. Aleksandrov, *Nanostructured materials obtained by severe plastic deformation* (Logos, Moscow, 2000).
- [7] Н.А. Амирханова, Р.З. Валиев, Е.Ю. Черняева, Е.Б. Якушина, И.П. Семенова // *Металлы* **3** (2010) 101.
- [8] I.P. Semenova, A.V. Polyakov, G.I. Raab, T.C. Lowe, R.Z. Valiev // *Journal of Materials Science* **47** (2012) 7777.
- [9] S. Kumar, S. Narayanan, S.G.S. Raman, S.K. Seshadri // *Materials Characterization* **61** (2010) 589.
- [10] J.E. Ellingsen, C.B. Johansson, A.A. Wennerberg, A. Holmen // *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants* **19** (2004) 659.
- [11] J.E. Davies // *Journal of Dental Education* **67(8)** (2003) 932.
- [12] A.L. Thor, L. Rasmusson, A. Wennerberg, P. Thomsen, J. Hirsch, B. Nilsson, J. Hong // *Biomaterials* **28** (2007) 966.