

Вплив поверхневих текстур сплаву NiTi, виготовлених мікрофрезеруванням, на статичні та динамічні кути змочування

Характеристики змочування поверхонь матеріалів мають важливе значення для їх застосування в біомедицині, приладо- та машинобудуванні, а також в інших галузях промисловості. Аустенітні сплави NiTi використовуються в цих сферах завдяки унікальному поєднанню ефекту пам'яті форми, надпружності та біосумісності. Формування поверхневих текстур методом мікрофрезерування змінює топографію поверхні, що зумовлює модифікацію її змочувальних властивостей. Оскільки поведінка змочування мікрофрезерованих текстур поверхонь аустенітного сплаву $Ni_{56,5}Ti_{43,5}$ залишається недостатньо вивченою, у даній роботі експериментально досліджено вплив мезомасштабних (200–1000 мкм) текстур у вигляді мікропазів, мікростовпчиків та мікроямок на статичні та динамічні кути змочування водою. Проведено порівняння видимих кутів змочування текстурованих поверхонь з еталонними зразками, отриманими шліфуванням і поліруванням. Показано, що змочування мікрофрезерованих поверхонь гідрофільного сплаву NiTi є некомпозитним і може мати як ізотропний, так і анізотропний характер залежно від топографії поверхні. Встановлено взаємозв'язок між геометрією текстур і поведінкою змочування, а також проаналізовано особливості руху краплі по текстурованих поверхнях. Експериментально підтверджено, що мікрофрезеровані мезомасштабні текстури здатні зміщувати режим змочування у стан, за якого домінує закріплення трифазної лінії контакту з високим гістерезисом кута змочування. Таким чином, технологія мікрофрезерного текстуровання забезпечує ефективне керування змочувальними властивостями сплаву NiTi, зокрема динамікою трифазної лінії контакту, та відкриває перспективи цілеспрямованого керування змочуванням шляхом варіювання геометрії текстур для застосування у біомедичних та інженерних системах.

Ключові слова: мікрофрезерування; сплав NiTi; кут змочування; топографія поверхні; технологія текстуровання.

Актуальність теми. Нікелід титану (NiTi, нітинол) є важливим біомедичним матеріалом. Завдяки ефекту пам'яті форми та надпружності його широко застосовують для виготовлення механічно адаптивних фіксувальних елементів, зокрема кісткових скоб і затискачів [1, 2]. Модуль пружності NiTi є нижчим, ніж у багатьох традиційних металевих імплантаційних матеріалів, і ближчим до модуля пружності кісткової тканини, що сприяє зменшенню ефекту екранування навантаження та, відповідно, ризику резорбції кістки [3, 4]. Виготовлення механічно адаптивних фіксувальних імплантатів потребує високої точності розмірів при одночасному збереженні функціональних властивостей, чутливих до термомеханічного впливу. Водночас окремі методи обробки можуть спричинити фазові перетворення та мікроструктурні зміни в приповерхневому шарі внаслідок локального теплового і силового впливу [5, 6], що здатне погіршувати прояви ефекту пам'яті форми та надпружності сплавів NiTi.

Стан поверхні сплаву NiTi визначає характер її взаємодії з рідиною і залежить як від топографії, так і від хімічного складу поверхневого шару, зокрема від властивостей природних або технологічно сформованих оксидних плівок. У такому разі змочуваність поверхні можна цілеспрямовано змінювати шляхом керування геометрією поверхневого рельєфу та станом її оксидного шару. При цьому динаміка змочування визначає, як саме рідини розтікаються поверхнею або локально утримуються на ній, а отже, контролює стійкість початкової водної плівки [7].

Текстуровання є одним із ефективних методів модифікації поверхні, оскільки дає змогу впливати на поведінку змочування, передусім геометрично, за рахунок формування поверхневих текстур, що кардинально збільшує площу поверхні, кількість, щільність і довжину периметру кромки елементів поверхні. Мікрофрезерування стає все більш технічно доступним способом механічної обробки і може розглядатися як ефективний спосіб формування стійких мезомасштабних текстур розміром від 100 мкм [8, 9] з меншим тепловим впливом, ніж, наприклад, лазерна обробка, що критично важливо саме для нітинолів. Мікрофрезерування дає змогу цілеспрямовано змінювати топографію поверхні і дозволяє подальшу обробку для забезпечення необхідної хімії поверхневого оксидного шару.

Незважаючи на перспективність мікрофрезерування, як способу виготовлення мезомасштабних текстур на поверхнях сплавів NiTi, питання впливу геометрії текстур на змочуваність поверхонь досліджено недостатньо. Це обмежує можливості обґрунтованого керування поведінкою змочування поверхонь імплантатів з нітинолу. Тому подальші дослідження в цьому напрямі є актуальними як для

біомедицини, так і для інших галузей, в яких функціональні властивості поверхні визначаються особливостями її змочування.

Аналіз останніх досліджень та публікацій, на які спирається автор.

Основні характеристики змочування. Змочуваність – це властивість твердої поверхні взаємодіяти з рідиною, яка проявляється в характері розтікання рідини та її здатності зберігати контакт із поверхнею. Вона визначається співвідношенням міжфазних енергій на межах поділу між твердим тілом, рідиною та навколишнім газовим середовищем. Для гладких і хімічно однорідних поверхонь рівноважний кут змочування θ описується рівнянням Юнга (1), яке встановлює зв'язок між поверхневими енергіями на межах поділу «тверде тіло – рідина», «тверде тіло – газ» і «рідина – газ»:

$$\cos\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}, \quad (1)$$

де γ_{sv} , γ_{sl} і γ_{lv} – поверхневі натяги (тверда речовина/пара, тверда речовина/рідина і рідина/пара відповідно) (рис. 1, а). Поверхні з кутом змочування менше 90° називаються гідрофільними, а з кутом понад 90° – гідрофобними.

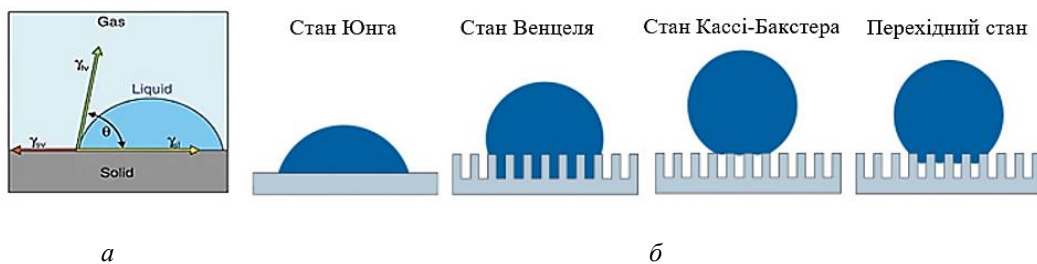


Рис. 1. Крапля рідини на твердій підкладці в газовому середовищі: а – крайовий кут змочування θ [10], б – вплив структури поверхні на стан змочування [11]

У стані Венцеля (рис. 1,б) рідина повністю заповнює нерівності шорсткої поверхні в зоні контакту:

$$\cos\theta_w = r \cdot \cos\theta, \quad (2)$$

де θ_w – видимий кут змочування, а r – коефіцієнт шорсткості поверхні, який визначається як відношення дійсної площі поверхні до її проекції.

У стані Кассі-Бакстера під рідиною залишаються газові порожнини, унаслідок чого рідина контактує з композитною поверхнею «тверде тіло–газ» (рис. 1, б):

$$\cos\theta_c = -1 + f_s(\cos\theta + 1), \quad (3)$$

де f_s – частка площі поверхні твердого тіла, що контактує з рідиною.

Основною характеристикою динаміки змочування є гістерезис кута змочування ($\Delta\theta$, англ. *contact angle hysteresis*, CAH):

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R, \quad (4)$$

який визначається як різниця між кутами натікання θ_A і відтікання θ_R краплі рідини (рис. 2, а).

Гістерезис кута змочування найчастіше зумовлений енергетичними бар'єрами, що виникають через хімічну та (або) топографічну неоднорідність поверхні. Він характеризує здатність поверхні утримувати рідину, тобто рухливість крапель та силу їх адгезії до поверхні та (рис. 2).

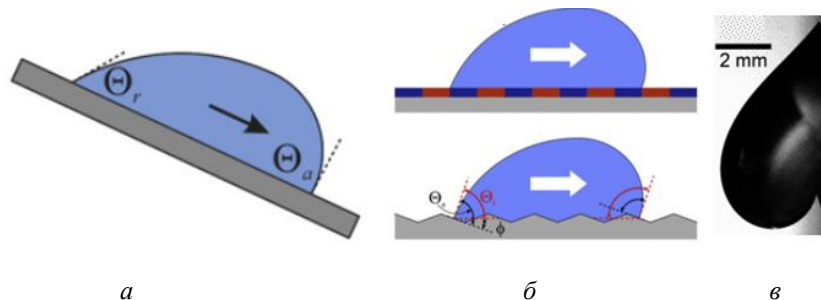


Рис. 2. Гістерезис кута змочування: а – визначення [12], б – вплив хімічної та топографічної неоднорідності поверхні [12], в – крапля води, закріплена на вертикальній орієнтованій підкладці (закріплення трифазної лінії контакту) [13]

Іншою важливою характеристикою динаміки змочування є закріплення трифазної лінії контакту (англ. *three-phase contact line pinning*, *TPCL pinning*). Закріплення TPCL виникає, коли особливості поверхні заважають TPCL вільно просуватися вперед або відступати (рис. 2, в). Закріплення TPCL призводить до САН, стабілізує краплі на поверхні та може впливати на взаємодію з фізіологічними рідинами, білками та клітинами. Існує прямий і важливий для інженерії взаємозв'язок: на текстурованих поверхнях закріплення TPCL і САН зазвичай збільшуються із збільшенням щільності кромки текстури (тобто загальної довжини периметра елементів текстури на одиницю площі) і з загальною довжиною країв, які перетинаються рухомою TPCL. Кожна кромка, кут або перехід кривизни діє як місце закріплення, яке може призупинити TPCL, сприяючи руху типу «прилипання-ковзання» (англ. *stick-slip*). Як результат, для подолання послідовних порогів відкріплення необхідні більші зміни у кутах змочування, що підвищує кут натікання, знижує кут відтікання, і, отже, збільшує САН.

Класичні моделі змочування (Юнга, Венцеля, Кассі-Бакстера) не враховують САН і закріплення TPCL. Підходи, що ґрунтуються на дисипації енергії та порогах відкріплення, пропонують механістичний опис кутів натікання θ_A і відтікання θ_R через «stick-slip» рух TPCL, однак їх застосовність обмежена ідеалізованими поверхнями з контрольованою мікроструктурою та окремими режимами змочування [14]. Тому на сьогодні відсутні надійні математичні моделі, здатні адекватно описувати динаміку змочування поверхонь із мезомасштабними текстурями в стані Венцеля. Для таких поверхонь характерні інтенсивне закріплення TPCL і високі значення САН. Це пов'язано з тим, що процеси переміщення лінії контакту істотно залежать від попереднього перебігу взаємодії та визначаються метастабільними станами, дисипативними явищами і порогами відриву. Додаткову складність створюють виробничі похибки мікрофрезерування, зокрема заокруглення кромки текстур, сліди від проходження інструмента та змінна для різних ділянок текстур шорсткість, які виступають додатковими осередками закріплення TPCL і змінюють величину гістерезису кута змочування. Унаслідок цього поведінку змочування таких поверхонь неможливо надійно прогнозувати лише за номінальними геометричними параметрами рельєфу.

Застосовувані методи модифікації поверхні. Низка методів модифікації поверхні застосовується для керування хімічним станом поверхневого шару (наприклад, складом і товщиною оксидної плівки, корозійною поведінкою, інтенсивністю вивільнення Ni) та/або топографією з метою поліпшення міжфазних властивостей. До поширених методів належать термічна та лазерна обробка, електрохімічні й хімічні методи (травлення, електрополірування, пасивація, анодування), плазмова та іонна обробка, а також нанесення покриттів [15, 16].

Лазерна обробка дає змогу формувати поверхневі текстури (канавки, лунки) і водночас змінювати хімічний стан поверхні. Однак вона супроводжується інтенсивним локальним нагріванням та окисненням поверхні [17]. Такі впливи можуть спричинити небажані зміни у приповерхневому шарі та негативно позначатися на прояві ефекту пам'яті форми й надпружності сплавів NiTi, знижуючи функціональні властивості готових виробів.

Електрохімічні методи широко застосовують для поліпшення якості поверхні та корозійної стійкості NiTi, однак їх можливість обмежені переважно гладкими або слабо текстурованими поверхнями. Водночас після мікрофрезерування наведені методи є важливими операціями постобробки, оскільки дають змогу видаляти задирки, зменшувати шорсткість і керувати станом оксидної плівки поверхонь [18]. Анодування, зокрема, може формувати на NiTi оксидні шари з нано- та мікроструктурою [19].

Покриття, а також плазмова та іонна обробка забезпечують захисні або біофункціональні поверхневі шари. Проте їх довготривала ефективність часто обмежується накопиченням пошкоджень під механічним навантаженням (знос, зародження мікротріщин). Для покриттів існує ризик втрати зчеплення з підкладкою. Унаслідок цього їх довговічність є меншою, ніж для топографій, сформованих безпосередньо в матеріалі підкладки NiTi [20].

Загалом, хоча описані методи дають змогу змінювати хімічний стан і топографію поверхні, жоден із них не забезпечує виробничо придатного формування довговічних мезомасштабних текстур із добре керованою та варійованою геометрією і передбачуваними характеристиками САН та закріпленням TPCL.

Властивості змочування поверхонь сплаву NiTi, отриманих механічною та фінішною обробкою. Плоскі, поліровані, ізотропні поверхні NiTi ($R_a \approx 0,07 \mu\text{m}$) зазвичай виявляють гідрофільну поведінку зі статичним кутом змочування водою в діапазоні $80...86^\circ$ [21]. Водночас відомості про поведінку змочування поверхонь NiTi після шліфування або фрезерування є обмеженими.

Анізотропія змочування полірованих, шліфованих і фрезерованих поверхонь металів і сплавів зазвичай зумовлена напрямною топографією, що формується кінематикою механічної обробки. Така топографія характеризується рисками, які виникають унаслідок взаємодії із шліфувальним кругом, а також слідами подачі, що утворюються під час проходження різальних кромки фрези [22–24].

Анізотропія змочування виникає в першу чергу через енергетичний бар'єр, що виникає, коли TPCL рухається перпендикулярно до канавок (рисок) поверхні [22] (рис. 3).

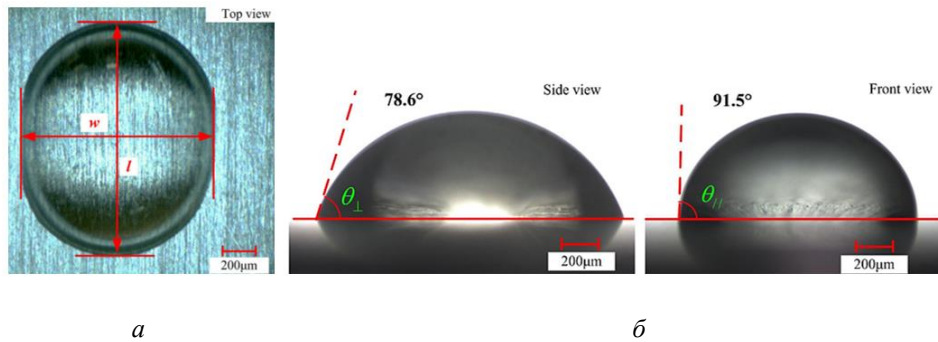


Рис. 3. Анізотропія змочування полірованої поверхні сплаву AA6061 [22]:
 а – вид зверху; б – вид збоку та спереду (видимі кути змочування)

Різні методи обробки значно змінюють не тільки топографію поверхні, а й впливають на характеристики оксидного шару. Наприклад, оксид титану утворюється спонтанно на щойно обробленій поверхні NiTi навіть за звичайних умов навколишнього середовища, а механічне полірування призводить до появи дефектів у вигляді подряпин, які можуть зробити природний оксид неоднорідним. Постобробка електрополіруванням з подальшою пасивацією може зменшити вміст нікелю в поверхневому шарі за рахунок переважного окислення титану. Отже, традиційна обробка поверхні змінює як топографію, так і хімічний склад поверхні [25], а їхній сукупний вплив на змочуваність, і зокрема на САН і фіксацію TPCL, залишається недостатньо вивченим.

Мікрофрезерне текстурування поверхонь біомедичних сплавів. Мікрофрезерування є перспективним способом виготовлення мезомасштабних поверхневих текстур. Цей метод реалізується шляхом механічного видалення матеріалу і супроводжується меншим тепловим впливом, порівняно із іншими методами текстурування поверхонь. До його ключових переваг належать також широка варіативність топографії текстур завдяки керованим траєкторіям обробки та вибору геометрії інструмента, і високий рівень керованості топографією текстур. Автори [26] виготовили мікроструктури на адитивно виготовленому NiTi методом надточного мікрофрезерування та повідомили про зростання видимого кута змочування для масиву стовпчиків із розміром 0,2 мм на 66,27 % порівняно із дзеркально полірованою поверхнею (рис. 4).

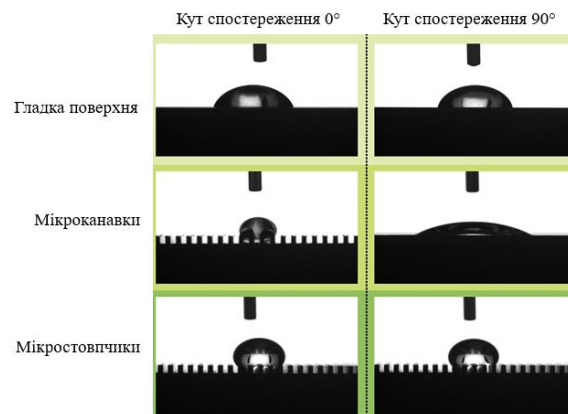


Рис. 4. Крапля води на мікрофрезерованих текстах адитивно виготовленого сплаву NiTi [26]

Автори [27] та [28] виготовили напівсферичні мікроканавки (з характерними розмірами 0,1...0,3 мм) та мікроямки (діаметром 0,2 і 0,4 мм) на плоских поверхнях сплаву Ti6Al4V за допомогою мікрофрезерування на спеціальних мікрообробних центрах, що забезпечило покращення змочуваності поверхні та ще раз підтвердило можливість модифікації змочування поверхонь шляхом їх текстурування. При цьому більшість робіт із мікрофрезерного текстурування ґрунтуються на застосуванні дорогавартісних ультрапрецизійних верстатів, що обмежує практичне застосування цього методу. Однак мезомасштабні текстури (від 0,2 мм) можуть бути виготовлені за допомогою обробних центрів високої, а не ультрапрецизійної точності, оскільки NiTi вимагає відносно низької швидкості різання (~15–20 м/хв) [29].

Технологічну можливість мікрофрезерного текстурування нітинолів на оброблюючих центрах звичайної швидкості було доведено в попередній роботі [9]. Відповідна технологія мікрофрезерного

текстурування поверхонь сплаву NiTi передбачає застосування універсального обробного центра, що дозволяє також шліфування, наприклад DMU 65 FDS monoblock 2-го покоління.

Мікрофрезерування текстур є однією із операцій технології поверхневого текстурування. Цей процес може включати також попереднє торцеве фрезерування, шліфування, мікрофрезерування текстур, шліфування для видалення заусенців, а також електро-хімічне полірування та анодування. При цьому кожна із операцій змінює топографію поверхні, хімічний склад і мікроструктуру приповерхневого шару. Наприклад, в попередніх дослідженнях [29] було показано, що сухе торцеве фрезерування аустенітного NiTi викликає глибокі мартенситні перетворення в поверхневому шарі (глибиною до ~205 мкм), що вимагає, щоб наступні операції видаляли цей змінений шар, якщо функціональна цілісність є критично важливою для виробу (рис. 5).

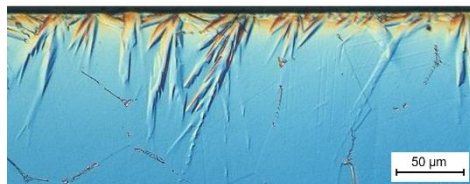


Рис. 5. Мікроструктура приповерхневого шару аустенітного сплаву NiTi після торцевого фрезерування [29]

Попри окремі успіхи, дослідження мікрофрезерного текстурування сплавів NiTi досі не встановили залежностей між станом поверхні і динамікою змочування. У літературі бракує узгодженої експериментальної методики й репрезентативної бази даних для мезомасштабних текстур. Більшість робіт обмежується статичними або квазістатичними кутами змочування для номінально гладких поверхонь, тоді як систематичні вимірювання θ_A , θ_R , CAH і закріплення TPCL для мікрофрезерованих текстур залишаються поодинокими.

Метою статті є експериментальне визначення статичних та динамічних кутів змочування поверхонь аустенітного сплаву NiTi, текстурованих методом мікрофрезерування.

Викладення основного матеріалу.

Оброблюваний матеріал та обладнання. Виготовлення текстур виконувалося на поверхнях заготовок із аустенітного сплаву Ni_{56,5}Ti_{43,5} (мас. %) розміром 30×30×30 мм. Поверхні заготовок були попередньо профрезеровані. Хімічний склад, основні механічні та теплофізичні властивості, а також мікроструктура та фазовий склад оброблюваного матеріалу наведені в попередніх роботах [9, 29].

У процесі експериментальних досліджень застосовувався вертикальний обробний центр DMU 65 FDS monoblock 2-го покоління. На першому етапі виконувалося попереднє шліфування поверхонь із застосуванням шліфувального круга 200×40X×2 A60K6V до досягнення шорсткості Ra ≈ 1,5 мкм. Наступним етапом було формування поверхневих текстур методом мікрофрезерування, яке здійснювалося твердосплавними мікрофрезами GARANT Master Titan з покриттям TiAlN діаметрами 0,2, 0,5 та 1 мм із охолодженням повітрям (рис. 6). Обидві технологічні операції проводилися за однієї установки заготовки, що забезпечувало сталість технологічної бази, підвищення точності взаємного розташування оброблюваних поверхонь і виключення додаткових похибок, пов'язаних із переустановленням. Швидкість різання при мікрофрезеруванні складала 12,5 та 20 м/хв, глибина різання – 0,033 та 0,1 мм, подача – 0,000025, 0,1 та 0,15 мм/зуб [9]. Формувалися текстури трьох типів: у вигляді прямолінійних прямокутних мікропазів, квадратних мікростовпчиків та циліндричних мікроямок.

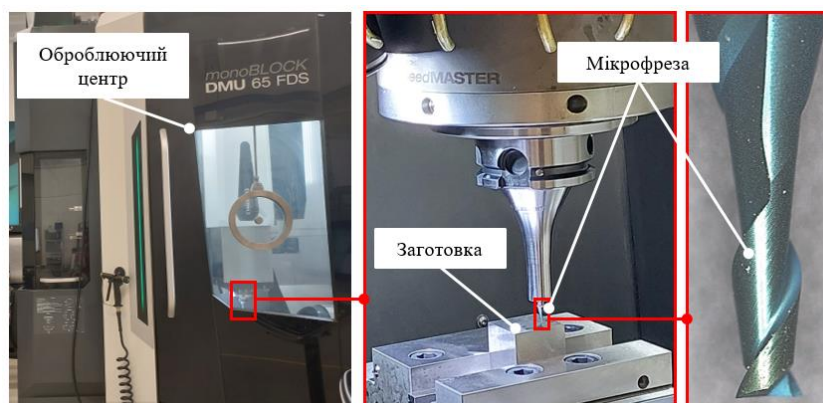


Рис. 6. Технологічна система

В якості бази для порівняння властивостей змочування було також виготовлено зразки із полірованою поверхнею ($R_a = 0,07$ мкм) та шліфованою анізотропною плоскою поверхнею ($R_z = 5,0$ та $9,5$ мкм у взаємноперпендикулярних напрямках).

Профілометрія текстурованих поверхонь. Дослідження топографії текстурованих поверхонь проводилося за допомогою оптичного профілометра KEYENCE VR-6000.

Поверхневі текстури, виготовлені за допомогою фрези діаметром $0,5$ мм з наступним ручним видаленням заусенців, а також їх усереднений за 5 рядами профіль, наведені на рис. 7.

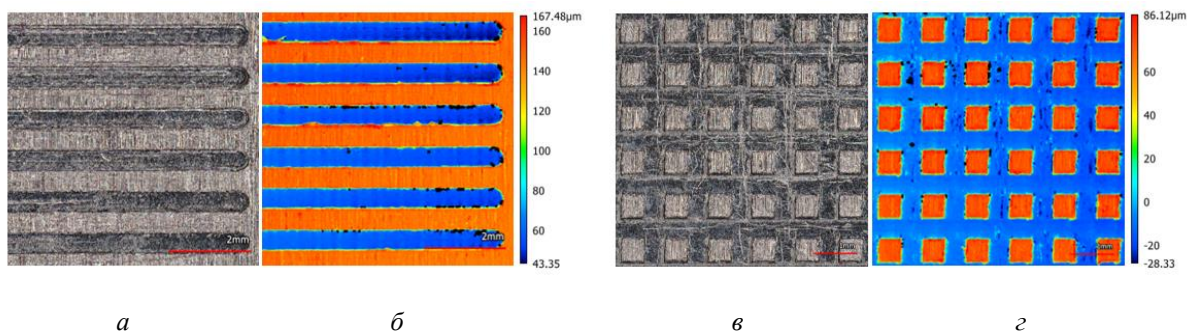


Рис. 7. Текстуровані поверхні сплаву NiTi:
 а – мікропази; б – мікростовпчики; в – мікроямки; г – номінальні розміри

Вимірювання кутів змочування. Перед вимірюванням статичних та динамічних кутів змочування дослідні зразки промивали ізопропанолом, сушили у потоці повітря при температурі 40 °С протягом 30 хв., а потім протирали етилацетатом. В якості змочувального агента використовували дистильовану воду (ISO 3696, 1-й клас).

Значення статичних видимих кутів змочування (англ. *apparent contact angle*, APCA) визначали методом сидячої краплі за допомогою оптичного гоніометра (BGD-190, Bigued Precision Instruments, КНР). Оскільки оброблені поверхні мають складну топографію, крапля повинна бути достатньо великою, щоб вирівняти локальні неоднорідності [30]. У цьому дослідженні об'єм краплі становив $6 \pm 0,1$ мкл. Значення APCA для кожного зразка вимірювали п'ять разів і обчислювали середнє значення. Похибка вимірювання кутів змочування становила $\pm 1,5$ °.

При контакті з рідиною всі зразки перебували у стані Венцеля, що відповідає повному змочуванню оброблених поверхонь. Рисунок 8 демонструє вплив анізотропії поверхневої топографії на анізотропію змочувальних властивостей на прикладі полірованого, шліфованого та одного із текстурованого зразків.

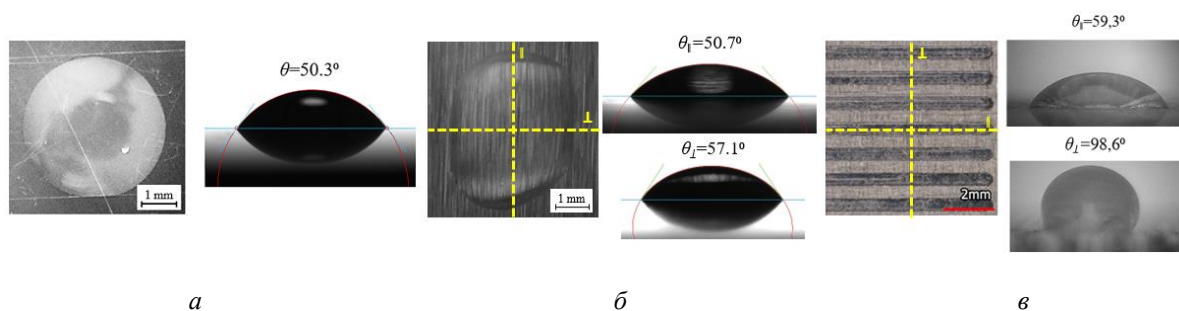


Рис. 8. Вплив анізотропії поверхневої топографії на анізотропію змочувальних властивостей поверхонь сплаву NiTi: а – фото краплі води на полірованій ($R_a = 0,07$ мкм) поверхні та APCA; б – фото краплі води на шліфованій ($R_z = 5,0$ та $9,5$ мкм) поверхні та APCA; в – фото текстурованої (рис. 7, а) поверхні та APCA

Полірована поверхня сплаву NiTi характеризується ізотропними гідрофільними властивостями (рис. 8, а).

Змочування шліфованої поверхні є гідрофільним та анізотропним, що зумовлено анізотропією її топографії (рис. 8, б). При цьому значення APCA уздовж рисок шліфування є меншим, ніж у напрямку, перпендикулярному до них. Ступінь анізотропії змочування $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 = 6,4$ °. Незважаючи на збільшення шорсткості поверхні R_z до 5 і $9,5$ мкм, значення APCA зростає незначно порівняно з полірованою поверхнею.

Змочування текстурованих поверхонь є ізотропним для текстур у вигляді мікростовпчиків та мікроямок та анізотропним для випадку мікропазів (рис. 8, в). У всіх зразках із мікропазами значення АРСА уздовж пазів є меншим, ніж у напрямку, перпендикулярному до них. Але, на відміну від випадку шліфованої поверхні, спостерігається висока анізотропія змочування (ступінь анізотропії змочування $\Delta\theta = 39...42^\circ$).

Мікрофрезерування мезомасштабних поверхневих текстур (200...1000 мкм) дозволило змінити АРСА у широкому діапазоні. В даному дослідженні діапазон зміни видимих кутів змочування для текстурованих поверхонь складав 50...98,6°. Найбільшими значеннями кутів змочування характеризувалися текстури у вигляді мікропазів (50...98,6°) і мікростовпчиків (50...95°), і найменшими – мікроямкові (57...70°). Такий результат може бути пояснений різною часткою площі плато текстури. Наприклад, для текстур, представлених на рис. 7, б (мікростовпчики) та 7, в (мікроямки) ця частка складає 0,25 та 0,154 відповідно. Тобто текстури із більшою щільністю поверхневих елементів відрізняються більшими значеннями крайових кутів змочування. Крім того, має вплив також загальна довжина кромок поверхневих елементів, яка буде більшою для текстур у вигляді мікростовпчиків і меншою для циліндричних мікроямок. Така інтерпретація результатів експериментів узгоджується із [14], де встановлений зв'язок між часткою площі плато текстури та дисипацією енергії під час руху TPCL.

Також було виявлено, що рух краплі по текстурованих поверхнях не є динамічно плавним, а скоріше дискретним і стрибкоподібним (англ. «stick-slip»). Тому було застосовано модифікований метод сидячої краплі для більш точного визначення кутів натікання та відтікання для текстурованих зразків у мезомасштабі [31]. Для вимірювання динамічних кутів змочування (кутів натікання та відтікання) каплю спочатку саджали на горизонтально розташовану поверхню. Потім поверхню встановлювали вертикально. Після стабілізації краплі під дією гравітації її об'єм збільшували додатковою рідиною за допомогою голки. Момент руху краплі, спричинений збільшенням її об'єму, фіксувався цифровою камерою мод. UCMOS 1300 (Sigeta). Відео оброблялося за допомогою програмного забезпечення TopView (TopViewTek). Рух краплі аналізувався кадр за кадром (рис. 9), при цьому фіксувалися найбільші значення кутів натікання та найменші значення кутів відтікання.

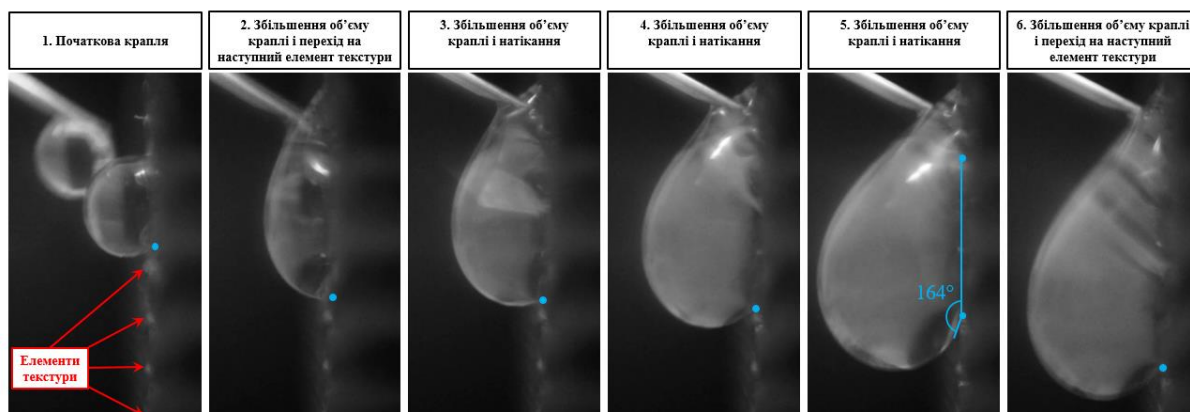


Рис. 9. Просування краплі поперек мікропазів (рис. 7, а) та експериментальне значення максимального кута натікання

В цілому для всіх дослідних зразків кут натікання змінювався в межах від 75 до 164°, кут відтікання – від 18 до 36°, відповідно гістерезис змочування складав 51...133°. При цьому найбільші значення кутів натікання спостерігалися на текстурах у вигляді мікропазів при вимірюванні поперек (153...164°) і мікростовпчиків (81...153 °), і найменші на текстурах у вигляді мікроямок (85...110°). Кути відтікання склали 24...32° для мікропазів, 18...36° для мікростовпчиків і 21...32° для мікроямок. Відповідно найбільший гістерезис кута змочування характерний для мікропазів у поперечному напрямку. Отримані результати також пояснюються різною часткою площі плато текстури та дисипацією енергії під час руху TPCL та узгоджуються із даними [14].

Таким чином експерименти демонструють, що мікрофрезеровані мезомасштабні текстури здатні зміщувати режим змочування поверхонь сплаву NiTi у стан, де домінує закріплення TPCL із високим САН. Отже виготовлення текстур на поверхнях сплаву NiTi може бути ефективним способом керування їх змочувальними властивостями, а саме динамікою трифазної лінії змочування. Сильне закріплення TPCL може забезпечувати специфічні функції, зокрема тимчасову фіксацію рідин, утримання лікарських засобів або застосування у тканинній інженерії на основі каркасів [13].

Висновки та перспективи подальших досліджень. На основі експериментальних досліджень впливу мікрофрезерного текстурювання поверхонь на статичні та динамічні кути змочування водою сплаву NiTi встановлено:

– мезомасштабні текстури розміром 200...1000 мкм, виготовлені методом мікрофрезерування на поверхнях сплаву NiTi у формі мікропазів, мікростовпчиків та мікроямок, суттєво змінюють поведінку змочування поверхонь. Вони дозволяють регулювати видимий кут змочування в широкому діапазоні 50...98,6°, при цьому поверхні залишаються у стані Венцеля, що свідчить про повне заповнення рідиною мікротекстур;

– мікрофрезеровані мезомасштабні текстури здатні змішувати режим змочування поверхонь сплаву NiTi у стан, де домінує закріплення трифазної лінії контакту із високим гістерезисом кута змочування (51...133°). Рух краплі по текстурованим поверхням є дискретним і стрибкоподібним;

– текстури у вигляді мікропазів характеризуються найбільшими значеннями статичних видимих кутів змочування (50...98,6°), кутів натікання при вимірюванні поперек пазів (153...164°), а також високою анізотропією змочування ($\Delta\theta = 39...42^\circ$), що зумовлено анізотропією текстури поверхні.

– мікроямкові текстури демонструють найменші значення статичних видимих кутів змочування (57...70°) та кутів натікання (85...110°), що пов'язано із меншою щільністю та загальною довжиною кромки поверхневих елементів порівняно із іншими типами текстур;

– мікрофрезерне текстурювання сплавів NiTi на оброблюючих центрах звичайної швидкості, що підтримують технологію шліфування, дозволяє цілеспрямовано і гнучко змінювати топографію поверхні та пов'язані з нею змочувальні властивості без значного теплового впливу, що важливо для збереження фазового складу та функціональних властивостей NiTi, включаючи ефект пам'яті форми та надпружність.

Можливими напрямками подальших наукових робіт можуть бути: подальше дослідження впливу геометрії поверхневих текстур на контрольоване керування поведінкою змочування для конкретних інженерних і біомедичних застосувань, а також вивчення комбінацій мікрофрезерування з електрохімічним поліруванням, анодуванням та іншими методами модифікації поверхні для досягнення оптимального стану поверхні та змочувальних властивостей.

Список використаної літератури:

1. *Petrini L.* Biomedical applications of shape memory alloys / *L.Petrini, F.Migliavacca* // *JOM*. – 2011. – Vol. 63, № 5. – P. 58–61. DOI: 10.1155/2011/501483.
2. Nitinol implants / Medline Unite [Electronic resource]. – Access mode : <https://medlineunite.com/products/nitinol-implants/>.
3. Porous NiTi for bone implants: A review / *A.Bansiddhi, T.D. Sargeant, S.I. Stupp, D.C. Dunand* // *Acta Biomaterialia*. – 2008. – Vol. 4, № 4. – P. 773–782. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.02.009.
4. In vitro evaluation of the biocompatibility and bioactivity of a SLM-fabricated NiTi alloy with superior tensile property / *Y.Sun, Z.Zhang, Q.Liu and other* // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2024. – Vol. 35, № 1. DOI: 10.1007/s10856-024-06822-x.
5. *Балицька Н.О.* Фазові перетворення у сплавах NiTi при лезовій обробці / *Н.О. Балицька* // *Технічні науки та технології*. – 2025. – № 4 (42). – С. 43–54. DOI: 10.25140/2411-5363-2025-4(42)-43-54.
6. *Калафатова Л.П.* Вплив швидкості різання на знос інструменту, шорсткість та мікроструктуру обробленої поверхні при фрезеруванні сплавів NiTi: аналітичний огляд / *Л.П. Калафатова* // *Технічна інженерія*. – 2025. – № 2 (96). – С. 22–30. DOI: 10.26642/ten-2025-2(96)-22-30.
7. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects / *R.A. Gittens, L.Scheideler, F.Rupp and other* // *Acta Biomaterialia*. – 2014. – Vol. 10, № 7. – P. 2907–2918. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.03.032.
8. *Балицька Н.О.* Мікрофрезерування, як спосіб текстурювання поверхонь сплавів NiTi для модифікації змочуваності / *Н.О. Балицька, П.П. Мельничук* // *Вісник Хмельницького національного університету. Серія : Технічні науки*. – 2025. – № 347 (1). – С. 478–485. DOI: 10.31891/2307-5732-2025-347-65.
9. *Балицька Н.О.* Технологічні особливості мікрофрезерного текстурювання поверхонь сплаву NiTi / *Н.О. Балицька* // *Технічна інженерія*. – 2025. – № 2 (96). – С. 3–12. DOI: 10.26642/ten-2025-2(96)-3-12.
10. *Gould P.* Smart, clean surfaces / *P.Gould* // *Materials Today*. – 2003. – Vol. 6, № 11. – P. 44–48. DOI: 10.1016/S1369-7021(03)01131-3.
11. *Jiang L.* Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces / *L.Jiang, X.Feng* // *Advanced Materials*. – 2006. – Vol. 18, № 23. – P. 3063–3078. DOI: 10.1002/adma.200501961.
12. Contact angle hysteresis / *H.-J.Butt, J.Liu, K.Koynov and other* // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2022. – Vol. 59. DOI: 10.1016/j.cocis.2022.101574.
13. *Kalinin Y.V.* Contact line pinning by microfabricated patterns: Effects of microscale topography / *Y.V. Kalinin, V.Berejnov, R.E. Thorne* // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25, № 9. – P. 5391–5397. DOI: 10.1021/la804095y.
14. *Kumar P.* Energy dissipation during homogeneous wetting of surfaces with randomly and periodically distributed cylindrical pillars / *P.Kumar, P.Mulvaney, D.J.E. Harvie* // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2024. – Vol. 659. – P. 105–118. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.12.134.
15. *Shabalovskaya S.* Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications / *S.Shabalovskaya, J.Anderegg, J.van Humbeeck* // *Acta Biomaterialia*. – 2008. – Vol. 4, № 3. – P. 447–467. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.01.013

16. Surface finishing of Nitinol for implantable medical devices: A review / *G.Mani, D.Porter, K.Grove and other* // *Journal of Biomedical Materials Research. Part B : Applied Biomaterials.* – 2022. – Vol. 110, № 12. – P. 2763–2778. DOI: 10.1002/jbm.b.35112.
17. Exploring the potential of laser-textured metal alloys: Fine-tuning vascular cell responses through in vitro and ex vivo analysis / *I.Jun, H.Choi, H.Kim and other* // *Bioactive Materials.* – 2025. – Vol. 43. – P. 181–194. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2024.09.019.
18. Electropolishing and passivation of NiTi shape memory alloy / *W.Simka, M.Kaczmarek, A.Baron-Wiecheć and other* // *Electrochimica Acta.* – 2010. – Vol. 55, № 7. – P. 2437–2441. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.097.
19. Preparation, characterization, corrosion behavior and bioactivity of Ni₂O₃-doped TiO₂ nanotubes on NiTi alloy / *R.Hang, X.Huang, L.Tian and other* // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 70. – P. 382–393. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.085.
20. Recent advancements in materials and coatings for biomedical implants / *K.K.A. Mosas, A.R. Chandrasekar, A.Dasan and other* // *Gels.* – 2022. – Vol. 8, № 5. DOI: 10.3390/gels8050323.
21. Evaluation of wettability and surface energy of native Nitinol surfaces in relation to hemocompatibility / *S.A. Shabalovskaya, D.Siegismund, E.Heurich, M.Rettenmayr* // *Materials Science and Engineering C.* – 2013. – Vol. 33, № 1. – P. 127–132. DOI: 10.1016/j.msec.2012.08.018.
22. Anisotropic wetting characteristics versus roughness on machined surfaces of hydrophilic and hydrophobic materials / *Y.Liang, L.Shu, W.Natsu, F.He* // *Applied Surface Science.* – 2015. – Vol. 331. – P. 41–49. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.12.071.
23. *Calvimontes* A. Topographical anisotropy and wetting of ground stainless steel surfaces / *A.Calvimontes, M.Mauermann, C.Bellmann* // *Materials.* – 2012. – Vol. 5, № 12. – P. 2773–2787. DOI: 10.3390/ma5122773.
24. Sooraj V.S. Effect of cutting tool feed rate on contact angle of water drops in non-composite wetting of CNC milled aluminum AA6061 surfaces / *V.S. Sooraj* // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part E : Journal of Process Mechanical Engineering.* – 2021. – Vol. 235, № 2. – P. 219–229. DOI: 10.1177/0954408920951720.
25. Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hanks' solution / *O.Cissé, O.Savado, M.Wu, L.-H. Yahia* // *Journal of Biomedical Materials Research.* – 2002. – Vol. 61, № 3. – P. 339–345. DOI: 10.1002/jbm.10114.
26. Feasibility study on ultraprecision micro-milling of the additively manufactured NiTi alloy for generating microstructure arrays / *H.Du, C.Wu, D.Li and other* // *Journal of Materials Research and Technology.* – 2023. – Vol. 25. – P. 55–67. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.05.214.
27. Tej P. Direction dependent dynamic wetting of semi-hemispherical end micro-groove textured Ti-6Al-4V surface / *P.Teji, P.Karali* // *Surface and Coatings Technology.* – 2018. – Vol. 356. – P. 138–149. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.037.
28. Surface free energy and bacterial attachment on microtextured Ti6Al4V alloy / *A.Jain, K.Nisha, J.Sheela, B.Vivek* // *Journal of Materials Engineering and Performance.* – 2021. – Vol. 30. – P. 3968–3975. DOI: 10.1007/s11665-021-05651-1.
29. Face milling performance on austenitic NiTi shape memory alloy / *N.Balytska, L.Penter, A.Manokhin, S.Ihlenfeldt* // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* – 2025. – Vol. 141. – P. 3181–3198. DOI: 10.1007/s00170-025-16777-0.
30. An in-depth evaluation of sample and measurement induced influences on static contact angle measurements / *S.M. Löblein, R.Merz, D.W. Müller and other* // *Scientific Reports.* – 2022. – Vol. 12, № 1. – P. 1–16. DOI: 10.1038/s41598-022-23341-3.
31. Determination of 60–500 µm textures on polydimethylsiloxane surfaces wetting properties / *O.Myronyuk, D.Baklan, A.Rodin and other* // *2025 IEEE 6th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek).* – 2025. – P. 1–4. DOI: 10.1109/KhPIWeek61436.2025.11288681.

References:

1. Petrini, L. and Migliavacca, F. (2011), «Biomedical applications of shape memory alloys», *JOM*, Vol. 63, No. 5, pp. 58–61, doi: 10.1155/2011/501483.
2. «Nitinol implants», *Medline Unite*, [Online], available at: <https://medlineunite.com/products/nitinol-implants/>
3. Bansiddhi, A., Sargeant, T.D., Stupp, S.I. and Dunand, D.C. (2008), «Porous NiTi for bone implants: A review», *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, No. 4, pp. 773–782, doi: 10.1016/j.actbio.2008.02.009.
4. Sun, Y., Zhang, Z., Liu, Q. et al. (2024), «In vitro evaluation of the biocompatibility and bioactivity of a SLM-fabricated NiTi alloy with superior tensile property», *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 35, No. 1, doi: 10.1007/s10856-024-06822-x.
5. Balytska, N.O. (2025), «Fazovi peretvorennia u splavakh NiTi pry lezovii obrobtsi», *Tekhnichni nauky ta tekhnolohii*, No. 4 (42), pp. 43–54, doi: 10.25140/2411-5363-2025-4(42)-43-54.
6. Kalafatova, L.P. (2025), «Vplyv shvydkosti rizannia na znos instrumentu, shorstkist ta mikrostrukturu obroblenoї poverkhni pry frezeruvanni splaviv NiTi: analitychnyi ohliad», *Tekhnichna inzheneriia*, No. 2 (96), pp. 22–30, doi: 10.26642/ten-2025-2(96)-22-30.
7. Gittens, R.A., Scheideler, L., Rupp, F. et al. (2014), «A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects», *Acta Biomaterialia*, Vol. 10, No. 7, pp. 2907–2918, doi: 10.1016/j.actbio.2014.03.032.
8. Balytska, N.O. and Melnychuk, P.P. (2025), «Mikrofrezeruvannia, yak sposib teksturuvannia poverkhon splaviv NiTi dlia modyfikatsii zmochuvanosti», *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Serii. Tekhnichni nauky*, No. 347 (1), pp. 478–485, doi: 10.31891/2307-5732-2025-347-65.

9. Balytska, N.O. (2025), «Tekhnolohichni osoblyvosti mikrofrezernoho teksturuвання poverkhon splavu NiTi», *Tekhnichna inzheneriia*, No. 2 (96), pp. 3–12, doi: 10.26642/ten-2025-2(96)-3-12.
10. Gould, P. (2003), «Smart, clean surfaces», *Materials Today*, Vol. 6, No. 11, pp. 44–48, doi: 10.1016/S1369-7021(03)01131-3.
11. Jiang, L. and Feng, X. (2006), «Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces», *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 23, pp. 3063–3078, doi: 10.1002/adma.200501961.
12. Butt, H.-J., Liu, J., Koynov, K. et al. (2022), «Current Opinion in Colloid & Interface Science», Vol. 59, doi: 10.1016/j.cocis.2022.101574.
13. Kalinin, Y.V., Berejnov, V. and Thorne, R.E. (2009), «Contact line pinning by microfabricated patterns: Effects of microscale topography», *Langmuir*, Vol. 25, No. 9, pp. 5391–5397, doi: 10.1021/la804095y.
14. Kumar, P., Mulvaney, P. and Harvie, D.J.E. (2024), «Energy dissipation during homogeneous wetting of surfaces with randomly and periodically distributed cylindrical pillars», *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 659, pp. 105–118, doi: 10.1016/j.jcis.2023.12.134.
15. Shabalovskaya, S., Anderegg, J. and van Humbeeck, J. (2008), «Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications», *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, No. 3, pp. 447–467, doi: 10.1016/j.actbio.2008.01.013.
16. Mani, G., Porter, D., Grove, K. et al. (2022), «Surface finishing of Nitinol for implantable medical devices: A review», *Journal of Biomedical Materials Research. Part B. Applied Biomaterials*, Vol. 110, No. 12, pp. 2763–2778, doi: 10.1002/jbm.b.35112.
17. Jun, I., Choi, H., Kim, H. et al. (2025), «Exploring the potential of laser-textured metal alloys: Fine-tuning vascular cell responses through in vitro and ex vivo analysis», *Bioactive Materials*, Vol. 43, pp. 181–194, doi: 10.1016/j.bioactmat.2024.09.019.
18. Simka, W., Kaczmarek, M., Baron-Wiecheć, A. et al. (2010), «Electropolishing and passivation of NiTi shape memory alloy», *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 7, pp. 2437–2441, doi: 10.1016/j.electacta.2009.11.097.
19. Hang, R., Huang, X., Tian, L. et al. (2012), «Preparation, characterization, corrosion behavior and bioactivity of Ni₂O₃-doped TiO₂ nanotubes on NiTi alloy», *Electrochim. Acta*, Vol. 70, pp. 382–393, doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.085.
20. Mosas, K.K.A., Chandrasekar, A.R., Dasan, A. et al. (2022), «Recent advancements in materials and coatings for biomedical implants», *Gels*, Vol. 8, No. 5, doi: 10.3390/gels8050323.
21. Shabalovskaya, S.A., Siegismund, D., Heurich, E. and Rettenmayr, M. (2013), «Evaluation of wettability and surface energy of native Nitinol surfaces in relation to hemocompatibility», *Materials Science and Engineering C*, Vol. 33, No. 1, pp. 127–132, doi: 10.1016/j.msec.2012.08.018.
22. Liang, Y., Shu, L., Natsu, W. and He, F. (2015), «Anisotropic wetting characteristics versus roughness on machined surfaces of hydrophilic and hydrophobic materials», *Applied Surface Science*, Vol. 331, pp. 41–49, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.071.
23. Calvimontes, A., Mauermann, M. and Bellmann, C. (2012), «Topographical anisotropy and wetting of ground stainless steel surfaces», *Materials*, Vol. 5, No. 12, pp. 2773–2787, doi: 10.3390/ma5122773.
24. Sooraj, V.S. (2021), «Effect of cutting tool feed rate on contact angle of water drops in non-composite wetting of CNC milled aluminum AA6061 surfaces», *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part E. Journal of Process Mechanical Engineering*, Vol. 235, No. 2, pp. 219–229, doi: 10.1177/0954408920951720.
25. Cissé, O., Savadogo, O., Wu, M. and Yahia, L.-H. (2002), «Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hanks' solution», *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 61, No. 3, pp. 339–345, doi: 10.1002/jbm.10114.
26. Du, H., Wu, C., Li, D. et al. (2023), «Feasibility study on ultraprecision micro-milling of the additively manufactured NiTi alloy for generating microstructure arrays», *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 25, pp. 55–67, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.05.214.
27. Tej, P. and Karali, P. (2018), «Direction dependent dynamic wetting of semi-hemispherical end micro-groove textured Ti-6Al-4V surface», *Surface and Coatings Technology*, Vol. 356, pp. 138–149, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.037.
28. Jain, A., Nisha, K., Sheeja, J. and Vivek, B. (2021), «Surface free energy and bacterial attachment on microtextured Ti6Al4V alloy», *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 30, pp. 3968–3975, doi: 10.1007/s11665-021-05651-1.
29. Balytska, N., Penter, L., Manokhin, A. and Ihlenfeldt, S. (2025), «Face milling performance on austenitic NiTi shape memory alloy», *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 141, pp. 3181–3198, doi: 10.1007/s00170-025-16777-0.
30. Lößlein, S.M., Merz, R., Müller, D.W. et al. (2022), «An in-depth evaluation of sample and measurement induced influences on static contact angle measurements», *Scientific Reports*, Vol. 12, No. 1, pp. 1–16, doi: 10.1038/s41598-022-23341-3.
31. Myronyuk, O., Baklan, D., Rodin, A. et al. (2025), «Determination of 60–500 μm textures on polydimethylsiloxane surfaces wetting properties», *2025 IEEE 6th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek)*, pp. 1–4, doi: 10.1109/KhPIWeek61436.2025.11288681.

Балицька Наталія Олександрівна – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри механічної інженерії та автомобільного транспорту Державного університету «Житомирська політехніка».

<https://orcid.org/0000-0003-1363-8110>.

Наукові інтереси:

- дослідження процесів механічної обробки важкооброблюваних матеріалів;
- забезпечення експлуатаційних характеристик виробів формуванням періодичної текстури поверхонь;
- проектування різальних інструментів.

Balytska N.O.

The effect of surface textures of NiTi alloys, fabricated by micro-milling, on static and dynamic contact angles

The wetting characteristics of material surfaces are of significant importance for their applications in biomedicine, instrumentation, mechanical engineering and other industrial fields. Austenitic NiTi alloys are widely used due to their combination of a shape memory effect, superelasticity and biocompatibility. Surface texturing by micro-milling modifies the surface topography, thereby altering wetting properties. Since the wetting behavior of micro-milled surface textures of the austenitic alloy Ni_{56.5}Ti_{43.5} remains poorly understood, this study experimentally investigates the influence of mesoscale (200–1000 μm) textures in the form of microgrooves, microcolumns and micropits on the static and dynamic water contact angles. Contact angles were compared between textured surfaces and reference samples obtained by grinding and polishing. The wetting behavior of micro-milled hydrophilic NiTi surfaces was found to be non-composite and to exhibit either isotropic or anisotropic behavior depending on the surface topography. The relationship between texture geometry and wetting behavior was established and droplet dynamics on textured surfaces were analysed. The experimental results confirmed that micro-milled mesoscale textures can shift the wetting regime towards a state in which the pinning of the three-phase contact line dominates, resulting in high contact angle hysteresis. Therefore, micro-milling texturing technology can effectively control the wettability of NiTi alloys and the dynamics of the three-phase contact line. This opens up the possibility of modifying wetting by varying the geometry of surface textures for applications in biomedicine and engineering.

Keywords: micro-milling; NiTi alloy; contact angle; surface topography; texturing technology.

Стаття надійшла до редакції 24.12.2025.