

Научный редактор раздела
докт. техн. наук, профессор В.С. Синявский

УДК 669.295'24:620.193.4

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛУФАБРИКАТОВ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА*

М.Ю. Коллеров, докт. техн. наук, Д.Е. Гусев, канд. техн. наук
(МАТИ–РГТУ им. К.Э. Циолковского, e-mail:mitom@implants.ru),
А.В. Александров (ЗАО «Межгосударственная ассоциация «Титан»),
Ю.В. Чернышова, канд. техн. наук (МАТИ–РГТУ им. К.Э. Циолковского)

Исследовано влияние способов получения слитков и последующей термической обработки на структуру и коррозионную стойкость сплавов на основе никелида титана. Показано, что коррозионные свойства сплавов на основе никелида титана зависят от объемной доли и морфологии интерметаллидных фаз, содержащихся в структуре. Рассмотрено влияние финишной обработки поверхности полуфабрикатов на коррозионные свойства готовых изделий.

Ключевые слова: никелид титана, слитки, вакуумный дуговой переплав, гарни-сажный переплав, индукционный переплав, коррозионная стойкость, обработка поверхности.

The Influence of a Structure of Semifinished Products and Technology of Their Treatment on Corrosion Resistance of Titanium Nickelide Medical Devices.
M.Yu. Kollerov, D.Ye. Goosev, A.V. Alexandrov, Yu.V. Chernyshova.

The influence of ingot production techniques and subsequent thermal treatment on a structure and corrosion resistance of titanium nickelide based alloys has been investigated. Corrosive properties of titanium nickelide alloys are shown to depend on a fraction volume and morphology of intermetallide phases containing in the structure. The influence of finished surface treatment of semifinished products on corrosive properties of final products is discussed.

Key words: titanium nickelide, ingots, vacuum arc remelting, scull remelting, induction remelting, corrosion resistance, surface treatment.

В настоящее время сплавы на основе никелида титана являются одними из наиболее перспективных материалов для изготовления имплантатов и медицинского инструмента [1–4] благодаря высокому комплексу механических свойств и хорошей биосовместимости, один из показателей которой – коррозионная стойкость [5–7].

Цель данного исследования – установление связи между коррозионными свойствами медицинских изделий и способом получения слитков, а также параметрами объемной и поверхностной структуры, формируемой в результате обработки полуфабрикатов.

Влияние структуры на коррозионные свойства сплавов на основе никелида титана

* Исследования выполнены при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2010 годы), проект 2.1.2/6652.

определяли на проволочных образцах, изготовленных из слитков различных плавов, полученных комбинированным вакуумным дуговым и гарнисажным переплавами (плавки 1 и 2), а также методом индукционной плавки (плавки 3 и 4). Химический состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1.

Проведенные исследования показали, что микроструктура полуфабрикатов и их коррозионные свойства зависят от способа выплавки слитков. Наиболее благоприятной структурой характеризуются слитки, полученные индукционной плавкой. Способ плавки в первую очередь сказывается на морфологии

Таблица 1
Химический состав исследуемых сплавов

Номер плавки	Способ выплавки	Содержание никеля и примесей в сплаве, % мас.							
		Ni	Fe	Si	Co	C	N	O	H
1	Комбинированный вакуумный дуговой и гарнисажный (ВДП+ГП)	55,97	0,1	0,15	0,01	0,023	0,009	0,16	0,0017
2		56,5	0,11	0,15	0,01	0,047	0,05	0,13	0,013
3	Индукционный (ИП)	55,7	0,05	0,01	0,016	0,012	0,005	0,12	0,0011
4		55,8	0,05	0,01	0,016	0,012	0,006	0,013	0,0011

Для преобразования объемной структуры сплавов использовали отжиг в интервале температур от 700 до 900 °С и старение при 450–550 °С. Поверхностную структуру сплавов формировали методами химической (травление в смеси плавиковой и азотной кислот), электрохимической (электролитическое полирование в смеси уксусной и хлорной кислот) и механической (пескоструйная обработка, матирование, галтование) обработки поверхности.

Перед исследованиями воздействия термической обработки на коррозионную стойкость сплавов на основе никелида титана образцы для устранения влияния поверхностной структурной неоднородности подвергали электролитической полировке до значений шероховатости поверхности $R_a=0,02-0,04$ мкм.

Коррозионные испытания исследуемых сплавов проводили методом анодной потенциодинамической поляризации (скорость изменения потенциала составляла 0,2 мВ/с). Основные показатели коррозионной стойкости, такие как стационарный потенциал $E_{ст}$, потенциал пробоя $E_{по}$ и плотность тока пассивного состояния $i_{пас}$ определяли по стандартным электрохимическим методикам [8, 9] при температуре 37 ± 1 °С в растворе Рингера (0,9 %-ный водный раствор NaCl), имитирующем биологическую среду.

частиц интерметаллида Ti_2Ni , образующегося в процессе кристаллизации слитка и всегда присутствующего в структуре сплава. Полуфабрикаты из слитков комбинированного вакуумного дугового и гарнисажного переплава характеризуются более грубой структурой и большей объемной долей частиц Ti_2Ni , чем полуфабрикаты из слитков индукционной плавки (рис. 1).

В структуре полуфабрикатов кроме крупных частиц Ti_2Ni присутствуют также дисперсные частицы Ti_2Ni_3 и Ti_3Ni_4 , выделяющиеся из матрицы сплава при его нагреве в процессе горячей или теплой обработки давлением (ковка, прокатка, волочение).

Образцы плавов 1 и 2 содержат большее количество никеля и имеют большую объемную долю частиц Ti_2Ni . Это приводит к обогащению В2-фазы никелем и, как следствие, выделению частиц интерметаллидов, богатых никелем, при охлаждении от температур отжига. В образцах плавов 3 и 4 эти частицы не обнаружены.

Отжиг сплавов позволяет снизить дефектность структуры проволочных полуфабрикатов, а также в некоторой степени преобразовать морфологию и изменить объемную долю частиц Ti_2Ni (рис. 2). С увеличением температуры отжига объемная доля частиц уменьшается. При этом, чем больше исходное количество частиц Ti_2Ni , тем более заметно это уменьшение.

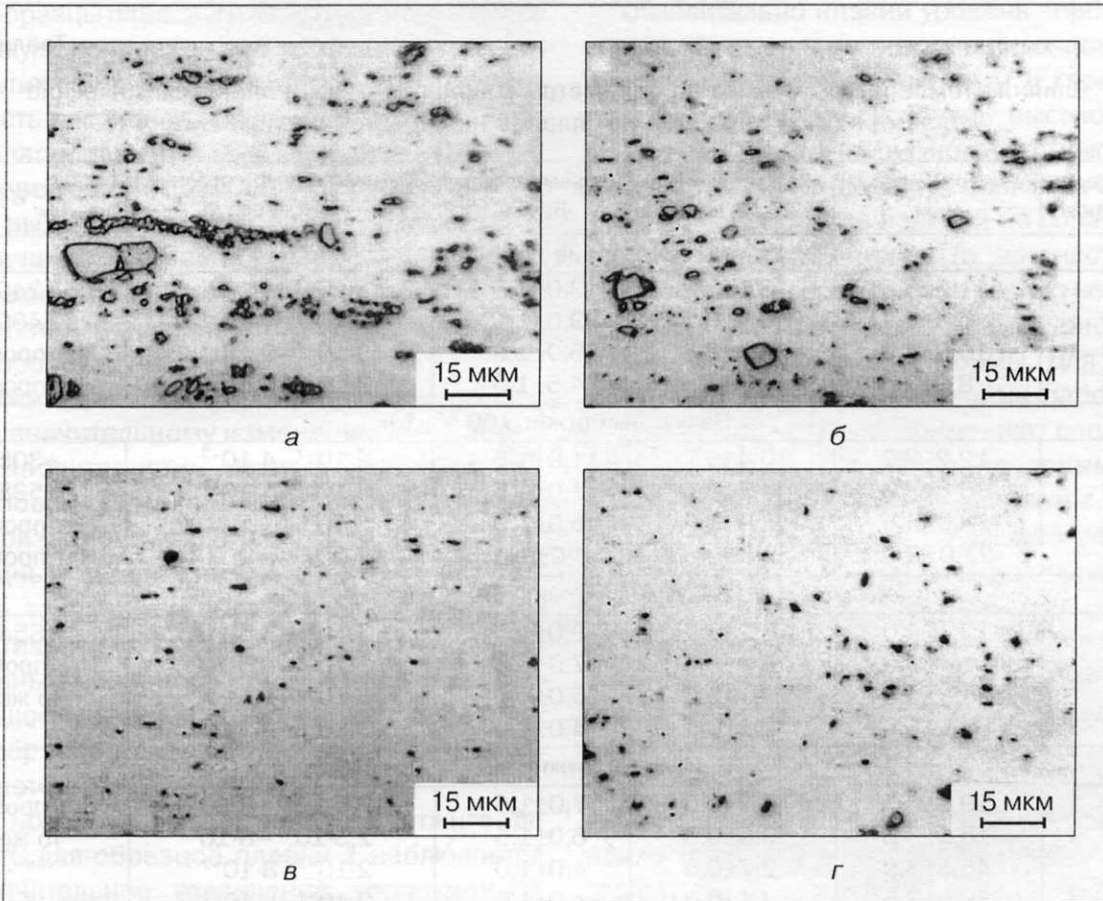


Рис. 1. Микроструктура образцов (электролитическое полирование) из сплавов на основе никелида титана, отожженных при 700 °С в течение 1 ч:
а, б, в, г – плавки 1, 2, 3, 4 соответственно

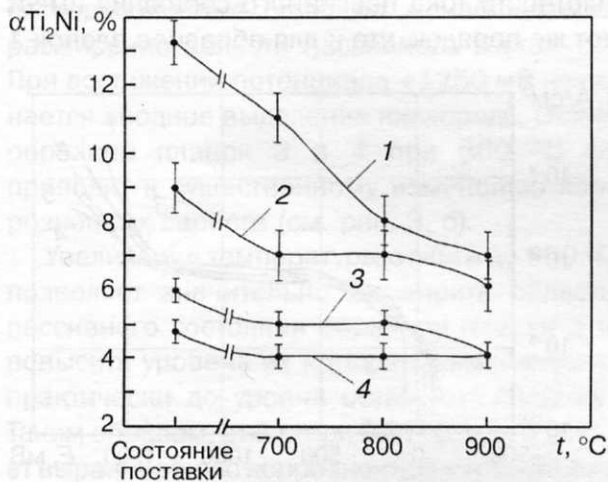


Рис. 2. Объемная доля интерметаллида Ti_2Ni (αTi_2Ni) в образцах плавок 1–4 в состоянии поставки и после вакуумного отжига

В табл. 2 приведены результаты металлографических исследований и коррозионных испытаний образцов разных плавок после отжига. Повышение температуры отжига приводит к снижению среднего размера частиц Ti_2Ni и росту В2-зерен в образцах всех плавок. В образцах плавок 1 и 2 зерна растут значительно медленнее, что можно объяснить наличием большего количества интерметаллида, который препятствует росту зерна.

Из полученных результатов следует, что коррозионные свойства сплавов зависят как от способа получения слитка, так и от структуры, формирующейся при отжиге. Для образцов плавок 1 и 2, полученных комбинированным вакуумным дуговым и гарнисажным переплавом, в исходном состоянии плотность тока в пассивной области составляет $3 \cdot 10^{-7}$ –

Таблица 2

Влияние температуры отжига на параметры микроструктуры и электрохимические характеристики образцов из сплавов на основе никелида титана

Номер плавки	Размер В2-зерна, мкм	Размер частиц Ti_2Ni , мкм	Объемная доля Ti_2Ni , %	Ток пассивного состояния $i_{пасс}$, A/cm^2	$E_{по}$, мВ
Состояние поставки					
1	11,2±3,5	6,0±0,8	13,0±2,5	$3 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	+240
2	5,8±2,7	5,5±0,5	9,0±1,5	$3 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	+460
3	10,8±4,3	3,4±0,5	6,0±1,0	$3 \cdot 10^{-7} - 9 \cdot 10^{-7}$	Нет пробоя
4	8,1±2,0	2,0±0,5	4,5±1,0	$3 \cdot 10^{-7} - 8,5 \cdot 10^{-7}$	Нет пробоя
Вакуумный отжиг 700 °С, 1 ч					
1	12,2±3,7	6,4±0,7	11,0±1,5	$3 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	+305
2	8,8±3,3	4,5±0,5	7,0±1,5	$3 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	+538
3	18,0±4,5	3,4±0,6	5,0±1,0	$2,5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	Нет пробоя
4	22,9±3,0	2,7±0,5	4,0±1,0	$2,0 \cdot 10^{-7} - 9 \cdot 10^{-7}$	Нет пробоя
Вакуумный отжиг 800 °С, 1 ч					
1	13,1±4,0	6,2±0,7	8,0±1,5	$3 \cdot 10^{-7} - 3,5 \cdot 10^{-7}$	+554
2	11,4±4,0	3,8±0,7	7,0±1,5	$3 \cdot 10^{-7} - 4,5 \cdot 10^{-7}$	Нет пробоя
3	26,3±4,3	3,1±0,6	5,0±1,0	$3 \cdot 10^{-7} - 10 \cdot 10^{-6}$	То же
4	39,1±4,5	2,3±0,4	4,0±1,0	$3 \cdot 10^{-7} - 9 \cdot 10^{-7}$	"
Вакуумный отжиг 900 °С, 1 ч					
1	19,5±3,5	4,2±0,5	7,0±1,5	$2,5 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}$	Нет пробоя
2	15,1±3,8	3,9±0,5	6,0±1,5	$2,3 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}$	То же
3	46,5±3,9	2,7±0,5	4,0±1,0	$2 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}$	"
4	39,9±3,5	2,1±0,6	4,0±1,0	$2 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}$	"

$4 \cdot 10^{-7} A/cm^2$, однако пассивное состояние не продолжительно (см. табл. 2). Образцы плавки 1 (рис. 3, а) поляризуются лишь до потенциала +240 мВ, а плавки 2 – до +460 мВ, после чего на поверхности образцов появляются множественные пробои.

Для образцов плавки 3 и 4, полученных методом индукционной плавки, анодные поляризационные кривые имеют иной характер (рис. 3, б). Несмотря на то, что величина плотности тока пассивного состояния имеет тот же порядок, что и для образцов плавки 1

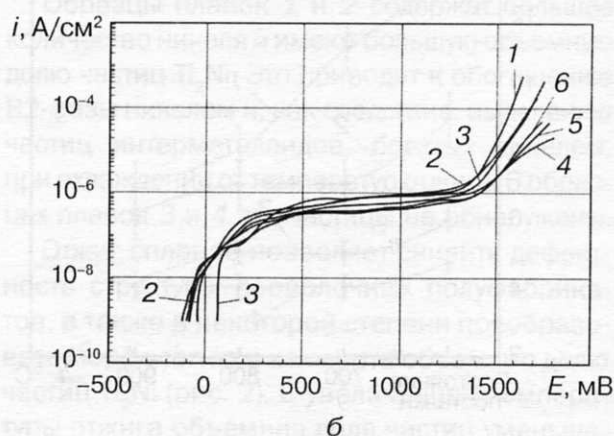
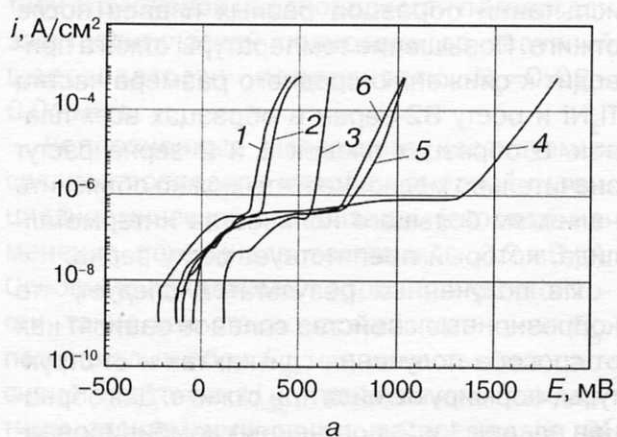


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые образцов из сплавов на основе никелида титана:

а, б – образцы плавки 1, 3 соответственно; кривая 1 – исходное состояние; кривые 2, 3, 4 – после отжига в течение 1 ч при 700, 800, 900 °С соответственно; кривые 5, 6 – после отжига 900 °С+старения при 450, 550 °С соответственно

и 2, образцы плавки 3 и 4 обнаруживают более высокую коррозионную стойкость, так как для этих сплавов характерна более широкая область пассивного состояния (см. рис. 3, б). В области потенциалов +1250 – +1300 мВ на поверхности образцов начинается анодное выделение кислорода и наблюдается увеличение плотности тока. Исследование поверхности образцов этих сплавов после испытаний показало отсутствие коррозионных повреждений.

Отжиг при 700 °С не приводит к какому-либо значительному изменению коррозионных характеристик исследуемых сплавов. Для обеих групп сплавов характер анодных поляризационных кривых по сравнению с исходным состоянием не изменяется. Плотность тока пассивного состояния остается практически в тех же пределах, что и для исходных образцов. Наблюдается лишь небольшое увеличение потенциалов пробоя для образцов плавки 1 и 2 – на 65 и 78 мВ соответственно.

С повышением температуры отжига до 800 °С для образцов плавки 1 наблюдается незначительное увеличение коррозионной стойкости – потенциал пробоя увеличивается на 314 мВ по сравнению с исходным состоянием и на 249 мВ по сравнению с отожженным при 700 °С состоянием. Для образцов плавки 2 с увеличением температуры вакуумного отжига до 800 °С значительно улучшаются коррозионные свойства – наблюдается расширение области пассивного состояния. При достижении потенциала +1250 мВ начинается анодное выделение кислорода. Отжиг образцов плавки 3 и 4 при 800 °С не приводит к существенному изменению коррозионных свойств (см. рис. 3, б).

Увеличение температуры отжига до 900 °С позволяет значительно расширить область пассивного состояния образцов плавки 1 и повысить уровень их коррозионных свойств практически до уровня остальных сплавов. Таким образом, отжиг при 900 °С способствует выравниванию коррозионных свойств всех исследуемых сплавов. При потенциалах +1300 – +1400 мВ на поверхности образцов всех исследуемых сплавов наблюдается анодное выделение кислорода.

Относительно низкий уровень коррозионных свойств сплавов, полученных комбинированным вакуумным дуговым и гарнисажным переплавом, обусловлен высокой неоднородностью структуры, которую можно устранить, подняв температуру отжига до 900 °С.

При производстве изделий из сплавов на основе никелида титана (в частности для имплантатов) основной сложностью является обеспечение заданного температурного интервала восстановления формы. Для достижения требуемых характеристик работоспособности имплантатов применяют специальную термическую обработку, основными этапами которой служат отжиг и старение. После отжига получают рекристаллизованную структуру, а старение обеспечивает выделение богатых никелем интерметаллидов и обеднение В2-фазы никелем, в результате достигается необходимый интервал температур начала и конца восстановления формы имплантатов.

Выделение дисперсных частиц интерметаллидов Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 в процессе старения может привести к снижению коррозионных свойств полуфабрикатов медицинских изделий (см. рис. 3, а). Поэтому образцы плавки 1 и 3, предварительно отожженные при 700 и 900 °С, были подвергнуты старению при 450, 500, 550 °С в течение 1 ч, а также двухступенчатому старению (по режиму 550 °С, 1 ч + 450 °С, 1 ч).

Образцы плавки 1 после предварительного отжига при 700 °С и старения, отличаются низкими коррозионными свойствами по сравнению с образцами плавки 3 (табл. 3). Для образцов плавки 1 после старения характер анодных поляризационных кривых по сравнению с отожженным состоянием практически не изменяется. Для всех состаренных образцов в интервале +230 – +305 мВ наблюдается пробой пассивной пленки, что свидетельствует о резком ухудшении коррозионных свойств.

Образцы плавки 1, отожженные при 900 °С и состаренные по разным режимам, имеют более высокие коррозионные свойства. После старения при температуре 450 °С на поверхности образцов начинается образование пробоев при достижении потенциа-

Таблица 3

Влияние режимов старения на потенциал пробоя в сплавах на основе никелида титана

Номер плавки	Способ выплавки	Режим старения после отжига	$E_{по}$, мВ	
			Отжиг 700 °С, 1 ч	Отжиг 900 °С, 1 ч
1	ВДП+ГП	Без старения	+305	Нет пробоя
		450 °С, 1 ч	+260	+740
		500 °С, 1 ч	+250	+725
		550 °С, 1 ч	+240	+700
		550 °С, 1 ч+450 °С, 1 ч	+232	+725
3	ИП	Без старения	Нет пробоя	Нет пробоя
		450 °С, 1 ч	То же	То же
		500 °С, 1 ч	"	"
		550 °С, 1 ч	"	"
		550 °С, 1 ч+450 °С, 1 ч	"	"

ся с образованием толстой плотной оксидной пленки. На последнем этапе производства изделий из сплавов на основе никелида титана сформировавшуюся оксидную пленку удаляют с поверхности. Наиболее благоприятная с точки зрения коррозионной стойкости поверхностная структура формируется при удалении оксидной пленки методом электролитического полирования [7]. Но при серийном изготовлении изделий из сплавов на основе никелида титана данный метод съема оксидной пленки малопроизводителен. Поэтому для сокращения времени

ла +740 мВ. Повышение температуры старения приводит к незначительному снижению потенциалов пробоя. Плотность тока пассивного состояния для всех образцов примерно одинакова и находится в пределах $2 \cdot 10^{-7}$ – $6 \cdot 10^{-7}$ А/см².

Все образцы плавки 3 как в отожженном состоянии, так и после старения, имеют высокую коррозионную стойкость – полученные анодные поляризационные кривые имеют протяженную пассивную область. Плотность тока пассивного состояния находится в пределах $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ А/см². Исследование поверхности образцов после коррозионных испытаний показало отсутствие коррозионных повреждений.

В процессе термической обработки поверхность полуфабрикатов интенсивно окисляет-

финишной обработки поверхности изделий целесообразно использовать механическую обработку (матирование, галтование, пескоструйная обработка) или химическое травление. Однако перечисленные выше методы обработки поверхности значительно изменяют поверхностную структуру сплавов и, следовательно, влияют на коррозионные свойства.

Влияние поверхностной структуры на коррозионную стойкость сплавов на основе никелида титана исследовали на проволочных образцах плавки 4 и готовых изделиях (фиксаторах для остеосинтеза грудины), изготовленных из проволоки плавки 3.

Проволочные образцы предварительно отжигали при температуре 700 °С в течение 1 ч, а затем подвергали различным обработкам поверхности (табл. 4).

Таблица 4

Результаты потенциодинамических испытаний проволочных образцов из сплава ТН1 (плавка 4) с различной поверхностной структурой

Обработка поверхности	Шероховатость поверхности, мкм	$i_{нас}$, А/см ²	$E_{по}$, мВ
Электролитическое полирование	$R_a=0,02-0,04$	$2,3 \cdot 10^{-7}-9 \cdot 10^{-7}$	Нет пробоя
Матирование	$R_a=0,6-0,8$	$2,5 \cdot 10^{-7}-3,5 \cdot 10^{-7}$	+348
Травление	$R_a=1-3$	$4,8 \cdot 10^{-7}-6,1 \cdot 10^{-7}$	+354
Пескоструйная обработка (размер зерна 70 мкм)	$R_z=14-18$	$2,2 \cdot 10^{-7}-3 \cdot 10^{-7}$	+450
Пескоструйная обработка (размер зерна 300 мкм)	$R_z=30-34$	$2,2 \cdot 10^{-7}-3 \cdot 10^{-7}$	+430
Пескоструйная обработка (размер зерна 1000 мкм)	$R_z=36-40$	$2,2 \cdot 10^{-7}-3 \cdot 10^{-7}$	+410

Проведенные исследования показали, что образцы с поверхностной структурой, сформированной при электролитическом полировании ($R_a \leq 0,04$ мкм), имеют самую высокую коррозионную стойкость. Анодные поляризационные кривые, полученные для этих образцов (рис. 4, а), характеризуются большой протяженностью пассивной области и низким значением плотности тока в пассивной области.

У образцов, подвергнутых обработке поверхности стеклянными микросферами (размером 20–40 мкм) и имеющих матированную поверхность ($R_a = 0,6–0,8$ мкм), наблюдается пробой оксидной пленки при потен-

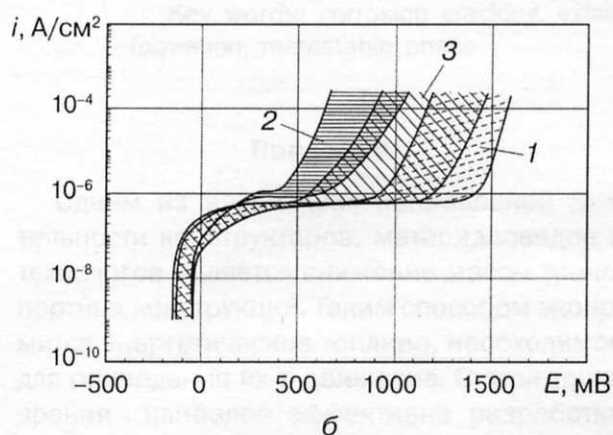
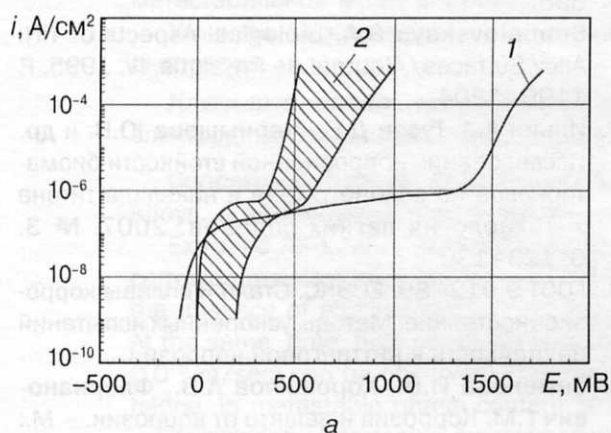


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые образцов и готовых изделий из сплавов на основе никелида титана: а – образцы плавки 4 после отжига 700 °С и разных финишных обработок поверхности (1 – электрополирование, 2 – матирование, травление и пескоструйная обработка); б – фиксаторы грудины (плавка 4) после отжига 700 °С и ступенчатого старения (550 °С+450 °С) и разных финишных обработок поверхности (1 – электрополирование, 2 – галтование, 3 – галтование и электрополирование)

циале +348 мВ (см. рис. 4), что указывает на резкое ухудшение коррозионных свойств.

После пескоструйной обработки (зерном корунда Al_2O_3 размером 300 мкм) поверхности образцов область пассивного состояния резко сокращается – при потенциалах +410 – +450 мВ на поверхности образцов образуются пробои. Увеличение размера зерна карбокорунда, применяемого при пескоструйной обработке, приводит к росту значений шероховатости R_z от 14–18 до 36–40 мкм и ухудшению коррозионных свойств.

Фиксаторы грудины были изготовлены по технологии, которая включала в себя этапы придания заданной геометрии изделию, а также этап термической обработки: отжиг при 700 °С и ступенчатое старение 550 °С+450 °С. Поскольку химическое травление и пескоструйная обработка приводят к ухудшению коррозионных свойств, то в исследовании поверхности фиксаторов для финишной обработки были выбраны методы галтования и электролитического полирования, а также разные сочетания этих обработок.

Как и в случае проволочных образцов, наиболее высокие коррозионные свойства наблюдали у фиксаторов, подвергнутых электролитическому полированию. Применение галтования различными абразивными материалами приводит к снижению коррозионной стойкости. Комбинированные методы обработки поверхности, сочетающие предварительное галтование с последующим электролитическим полированием, позволяют повысить коррозионную стойкость изделий, приблизив их свойства к свойствам полированных фиксаторов (см. рис. 4, б). Таким образом, при серийном производстве изделий из сплавов на основе никелида титана в качестве финишной обработки поверхности целесообразно использовать комбинированный метод: механическую обработку галтованием с электролитическим полированием.

Выводы

1. Коррозионная стойкость сплавов, полученных методом комбинированного вакуумного дугового и гарнисажного переплавов, ниже, чем коррозионная стойкость сплавов,

полученных методом индукционной плавки, из-за высокой неоднородности структуры и большой объемной доли интерметаллидных фаз.

2. Отжиг сплавов на основе никелида титана, полученных методом комбинированного вакуумного дугового и гарнисажного переплавов, в интервале 700–900 °С в течение 1 ч приводит к растворению дисперсных интерметаллидов Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 и уменьшению объемной доли интерметаллида Ti_2Ni и среднего размера его частиц. Это позволяет ис-

ключить пробой вплоть до значений анодного потенциала +1500 мВ.

3. Старение сплавов, приводящее к выделению интерметаллидов Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni_3 , вызывает снижение коррозионной стойкости.

4. Наиболее высокими коррозионными свойствами обладают имплантаты из никелида титана, подвергнутые финишной обработке поверхности методом электролитического полирования, а также комбинированным методом, сочетающим галтование и электролитическое полирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука К., Симидазу К., Судзуки Ю. Сплавы с эффектом памяти формы. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
2. Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: ТГУ, 1998. – 487 с.
3. Савич В.В., Киселев М.Г., Воронович А.И. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов. – Минск: ООО «Доктор-Дизайн», 2004. – 104 с.
4. Shabalovskaya S.A. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material//Bio-Medical Materials and Engineering. 2002. 12. P. 69–109.
5. Shabalovskaya S., Rondelli G., Itin V., Anderegg J. Surface and corrosion aspects of NiTi alloys// SMST – 2000. Conf. Proc. SMST. 2000. P. 299–308.
6. Shabalovskaya S.A. Biological Aspects of TiNi Alloy Surfaces//Journal de Physique. IV. 1995. P. 1199–1204.
7. Ильин А.А., Гусев Д.Е., Чернышова Ю.В. и др. Исследование коррозионной стойкости биоматериалов на основе титана и никелида титана //Технология легких сплавов. 2007. № 3. С. 123–130.
8. ГОСТ 9.912–89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии.
9. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2006. – 376 с.