

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКУУМНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

©2007 г. А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Л.М. Петров, Ю.В. Чернышова, Е.А. Лукина

*«МАТИ» — Российский государственный технологический университет
им. К.Э. Циолковского, Москва
E-mail: ilyin@implants.ru*

Поступила в редакцию 14 августа 2007 г.

Проведены исследования влияния механического полирования и разных видов вакуумной ионно-плазменной обработки на характеристики электрохимической коррозии в 0,9%-ном растворе NaCl (раствор Рингера) модельных имплантатов из титановых сплавов BT1-0, BT20 и BT6. Показано, что ионное азотирование и нанесение покрытия из нитрида титана приводят к формированию структуры поверхности имплантатов, обеспечивающей не только повышение твердости и износостойкости, но и увеличение коррозионной стойкости.

Последние годы характеризуются все более широким применением титана и его сплавов для нужд не только авиакосмической техники, но и в других областях экономики [1]. В частности, в медицине титан и сплавы на его основе становятся основными конструкционными материалами для изготовления медицинских имплантатов и хирургического инструмента [1—4], вытесняя коррозионно-стойкие (нержавеющие) стали и кобальтхромовые сплавы.

Титановые сплавы медицинского применения (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-6,5Al-1V-1Mo-2Zr и др.) при достаточно высокой прочности ($\sigma_b > 900$ МПа) имеют высокую коррозионную стойкость в биологических средах. Это обусловлено образованием на поверхности титана и его сплавов пленки оксидов титана нанометровой толщины [2]. Оксидная пленка препятствует выходу ионов компонентов в электролит при помещении титановых сплавов в биологические среды и обеспечивает хорошую биосовместимость имплантатов из титана и его сплавов. В то же время отмечается недостаточная связь с основой данной естественной защитной пленки. В результате при эксплуатации имплантатов в условиях действия механических контактных напряжений оксидная пленка отслаивается от титановой основы и проис-

ходит интенсивное изнашивание титановых компонентов имплантатов. Особенно остро проблема изнашивания поверхности титановых имплантатов возникает, когда циклические контактные напряжения действуют в биологической среде. В ряде случаев это приводит к преждевременному выходу из строя имплантатов и необходимости проведения повторных операций [2, 5].

В серии наших исследований [6—10] показано, что износостойкость титановых сплавов может быть повышена методами вакуумной ионно-плазменной обработки поверхности при относительно низких температурах, при которых фазовый состав и структура в объеме изделия не изменяются. В связи с этим важна оценка влияния поверхностной структуры имплантатов на коррозионные свойства. Поэтому в настоящей работе поставлена задача провести исследование влияния структуры поверхности модельных имплантатов из титановых сплавов α - (BT1-0), псевдо α - (BT20) и $(\alpha+\beta)$ - (BT6) классов на электрохимическую коррозию в биологической среде.

Материалы и методы исследования. Для исследования выбраны модельные имплантаты в виде пластин размером 20×50×1 мм из титанового α -сплава BT1-0 (титан технической чистоты), псевдо α -сплава BT20 (Ti-

6,5Al-1V-1Mo-2Zr) и ($\alpha+\beta$)-сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V). Исходные заготовки титановых сплавов отжигали при температуре на 150 °С ниже температуры завершения ($\alpha\rightarrow\beta$)-превращения.

Образцы подвергали механическому полированию, которое обеспечивало шероховатость поверхности на уровне $Ra = 0,02-0,04$ мкм. Процесс вакуумной ионно-плазменной обработки поверхности образцов осуществляли вакуумно-дуговым методом на модифицированной установке «Булат» в среде газовой смеси аргона и азота при ее общем давлении в камере $3\cdot 10^{-3}$ Па при температурах 550, 600, 700 и 800 °С [11].

Топографию поверхности изучали на растровом электронном микроскопе LEO 430i при увеличении до 4000 крат. Шероховатость поверхности измеряли на приборе для определения параметров шероховатости HOMMEL TESTER T500 в соответствии с ГОСТ 2789-73. Фазовый состав поверхности определяли рентгеноструктурным методом, применяя специальные режимы съемки [6].

Исследование коррозионной стойкости проводили в растворе Рингера без перемешивания в условиях естественной аэрации при температуре 37 ± 1 °С. Раствор Рингера представляет собой 0,9%-ный раствор NaCl и является имитатором биологической среды в экспериментах *in vitro* [2]. Применяли метод получения и анализа потенциодинамических поляризационных кривых. Для исследований использовали трехэлектродную термостатированную ячейку и вспомогательный электрод из платиновой проволоки. Электродом сравнения являлся хлор-серебряный электрод. Измеренные по отношению к нему значения потенциала пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода [12, 13].

Исследуемый образец выдерживали в испытательном растворе до достижения стационарного значения потенциала $E_{ст}$, затем осуществляли анодную поляризацию. Скорость развертки потенциала составляла 0,2 мВ/с. Коррозионную стойкость титановых сплавов оценивали, сравнивая стационарные потенциалы $E_{ст}$ в исходном состоянии и после соответствующих обработок поверхности, а также по плотности анодных токов в пассивной области $i_{пас}$.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Исследование электрохимической коррозии модельных имплантатов из титановых

сплавов проводили в трех сериях экспериментов. При этом в каждой серии экспериментов поверхность образцов имела разные фазовый состав и структуру, что достигалось применением нескольких видов обработки поверхности. В частности, в первой серии экспериментов испытания на электрохимическую коррозию проводили на образцах, подвергнутых механическому полированию. Измерение проводили сразу после завершения процесса полирования. Во второй серии экспериментов образцы после механического полирования были подвергнуты одному из видов вакуумной ионно-плазменной обработки — ионному азотированию [9, 10]. Это позволяло получить в поверхностном и подповерхностном слоях твердый раствор азота в α -фазе титана, а также нитриды, образующиеся в результате термохимического взаимодействия азота и материала основы. В третьей серии экспериментов применяли комбинированную обработку: на поверхность образцов, подвергнутых ионному азотированию, конденсационным методом наносили, используя плазмохимическую реакцию, покрытие разной толщины из нитридов титана (TiN). Результаты экспериментов приведены в табл. 1, 2 и на фиг. 1—3.

Детальные исследования, проведенные на образцах сплава ВТ20, показали (см. табл. 1, фиг. 1 и 2), что фазовый состав и структура поверхности существенно зависят от вида и температуры вакуумной ионно-плазменной обработки. В частности, при ионном азотировании растворение азота в подповерхностном слое приводит к ($\beta\rightarrow\alpha$)-превращению и интенсивному увеличению твердости от 3000 до 5000 $HV_{0,05}$ за счет растворенного в α -фазе азота (α_N -фаза) [7, 10]. В процессе обработки при температурах 550—600 °С на поверхности образцов за счет термохимической реакции формируется слой, состоящий в основном из ϵ -фазы и представляющий собой твердый раствор азота в нитриде Ti_2N . Обработка же при 700 и 800 °С приводит к формированию слоя, состоящего в основном из δ -фазы (твердого раствора на основе нитрида TiN). По косвенным оценкам толщина нитридного слоя меняется от 50—100 нм в результате азотирования при 550—600 °С до 200—300 нм после азотирования при 700—800 °С. Следует также отметить, что повышение температуры ионного азотирования приводит к усилению дефектности нитридного слоя, вы-

Таблица 1

Влияние вида поверхностной обработки образцов сплава ВТ20 на фазовый состав их поверхностного слоя, микрогеометрию поверхности (шероховатость Ra) и электрохимические характеристики

Вид обработки поверхности	Фазовый состав поверхности	Ra , мкм	$E_{ст}$, мВ	$i_{пас}$, А/см ²
Механическое полирование	$\alpha + 5\% \beta$	0,02—0,04	-87	$6,7 \cdot 10^{-7}$ — $8,3 \cdot 10^{-7}$
Ионное азотирование при 550 °С, 60 мин	$\alpha_N + \varepsilon(Ti_2N)$	0,02—0,04	+239	$2 \cdot 10^{-8}$ — $6,5 \cdot 10^{-7}$
То же, при 600 °С, 30 мин	$\alpha_N + \varepsilon(Ti_2N)$	0,02—0,04	+310	$1,5 \cdot 10^{-8}$ — $2,4 \cdot 10^{-7}$
• •, при 700 или 800 °С, 30 мин	$\delta(TiN) + \varepsilon(Ti_2N)$	0,07—0,15	+300	$3,1 \cdot 10^{-8}$ — $6,5 \cdot 10^{-7}$
Комбинированная обработка: ионное азотирование при 550 °С, 60 мин + покрытие TiN толщиной $h=0,4$ мкм	TiN	0,03—0,04	+258	$2,0 \cdot 10^{-8}$ — $2,6 \cdot 10^{-7}$
То же, при 600 °С, 30 мин + покрытие TiN толщиной $h=1,2$ мкм	TiN	0,03—0,04	+365	$2,5 \cdot 10^{-8}$ — $2,6 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2

Влияние вида обработки поверхности образцов титановых сплавов на их электрохимические характеристики

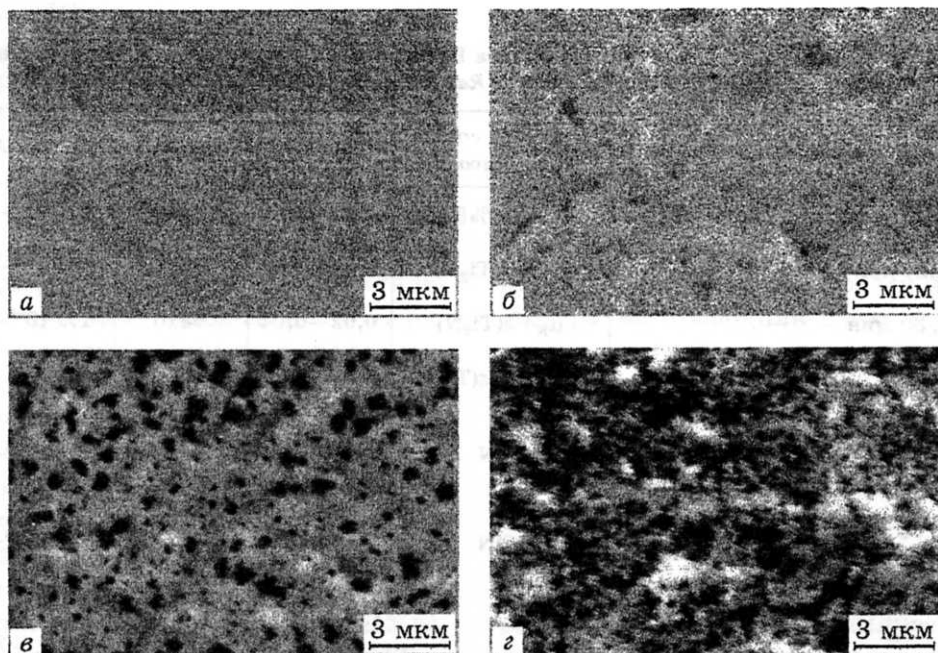
Вид обработки поверхности	Сплав	Фазовый состав поверхности	$E_{ст}$, мВ	$i_{пас}$, А/см ²
Механическое полирование	ВТ1-0	α	-94	$6 \cdot 10^{-7}$ — $1,3 \cdot 10^{-6}$
	ВТ20	$\alpha + 5\% \beta$	-87	$6,7 \cdot 10^{-7}$ — $8,3 \cdot 10^{-7}$
	ВТ6	$\alpha + 15\% \beta$	-112	$7,7 \cdot 10^{-7}$ — $9,5 \cdot 10^{-7}$
Ионное азотирование	ВТ1-0	$\alpha_N + \varepsilon(Ti_2N)$	+222	$1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
	ВТ20	$\alpha_N + \varepsilon(Ti_2N)$	+239	$2 \cdot 10^{-8}$ — $6,5 \cdot 10^{-7}$
	ВТ6	$\alpha_N + \varepsilon(Ti_2N)$	+253	$2,3 \cdot 10^{-8}$ — $8,3 \cdot 10^{-7}$
Комбинированная обработка	ВТ1-0	TiN	+428	$3 \cdot 10^{-8}$ — $2,5 \cdot 10^{-7}$
	ВТ20	TiN	+258	$2 \cdot 10^{-8}$ — $2,3 \cdot 10^{-7}$
	ВТ6	TiN	+273	$2,5 \cdot 10^{-8}$ — $2,5 \cdot 10^{-7}$

ражанному в появлении пор нано- и микрометрового размера (см. фиг. 1) и возрастания шероховатости поверхности до значений $Ra = 0,07$ — $0,15$ мкм (см. табл. 1).

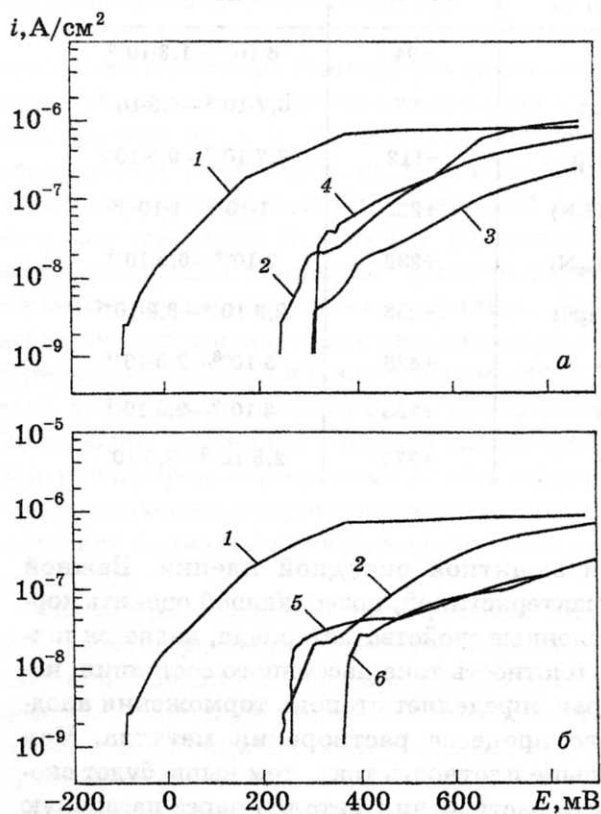
Первоначальное представление об электрохимических процессах, протекающих на поверхности исследуемого материала, можно составить по величине его стационарного (установившегося) потенциала $E_{ст}$, т.е. незначительно изменяющегося во времени значения потенциала. Именно это значение характеризует коррозионное поведение материала в течение длительного времени. Величина стационарного потенциала связана с наличием или отсутствием на его поверхности сплош-

ной защитной оксидной пленки. Важной характеристикой, позволяющей оценить коррозионные свойства материала, является также плотность тока пассивного состояния, которая определяет степень торможения анодного процесса растворения металла. Чем больше плотность тока, тем выше будет скорость растворения металла через пассивную пленку.

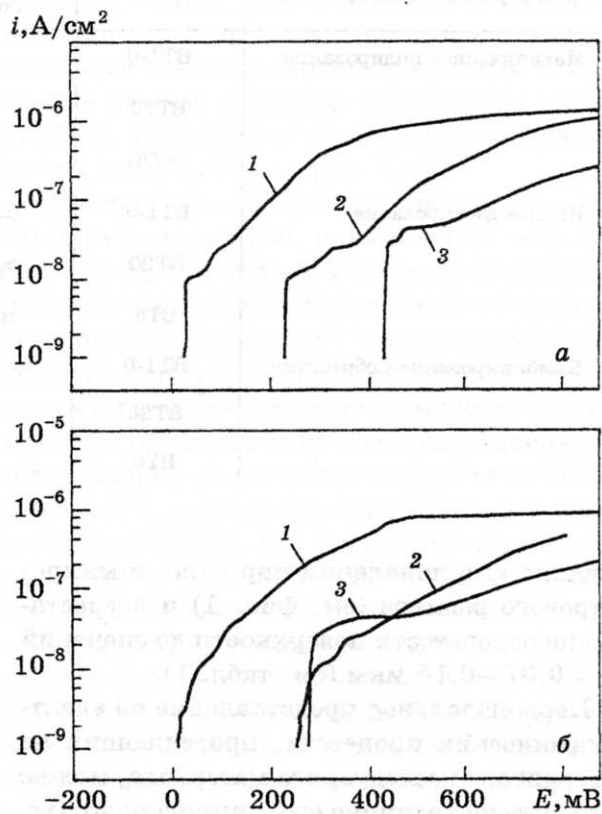
Проведенные исследования показали (см. табл. 1), что для образцов сплава ВТ20 в свежеполитованном состоянии стационарный потенциал имеет отрицательную величину, равную -87 мВ, что связано с отсутствием



Фиг. 1. Изменение структуры поверхностного слоя образцов сплава ВТ20 после ионного азотирования при температурах, °С: 550 (а), 600 (б), 700 (в) и 800 (г)



Фиг. 2. Анодные поляризационные кривые, полученные в растворе Рингера, для образцов сплава ВТ20 после разного вида обработки поверхности (а, б): 1 — исходное состояние (механическое полирование); 2 — ионное азотирование при 550 °С, 60 мин; 3 — то же, при 600 °С, 30 мин; 4 — то же, при 800 °С, 30 мин; 5 — ионное азотирование при 550 °С, 60 мин + покрытие TiN толщиной 0,4 мкм; 6 — то же, толщина 1,2 мкм



Фиг. 3. Анодные поляризационные кривые, полученные в растворе Рингера, для образцов сплавов ВТ1-0 (а) и ВТ6 (б) после разного вида обработки: 1 — механическое полирование; 2 — ионное азотирование; 3 — комбинированная обработка (ионное азотирование + покрытие TiN)

на поверхности достаточно плотной оксидной пленки.

После проведения ионного азотирования наблюдается смещение стационарного потенциала в положительную область, что свидетельствует об увеличении коррозионной стойкости сплава. После ионного азотирования при температуре 550 °С в течение 60 мин значение стационарного потенциала достигает +239 мВ, а после азотирования при температуре 600 °С в течение 30 мин $E_{ст} = +310$ мВ. Повышение температуры азотирования до 700 и 800 °С приводит к снижению $E_{ст}$ до +300 мВ.

Сравнение анодных поляризационных кривых образцов сплава ВТ20 в исходном состоянии и после ионного азотирования (см. фиг. 2, кр. 1—4) показывает, что азотирование при температуре 550 °С приводит к снижению плотности тока пассивного состояния. Повышение температуры азотирования до 600 °С, вызывающее некоторое увеличение толщины слоя ϵ -нитридов, способствует дальнейшему торможению выхода ионов компонентов сплава с поверхности образца. Однако при температуре азотирования, повышенной до 700—800 °С, на анодных поляризационных кривых наблюдается рост плотности тока, что обусловлено усилением электрохимической неоднородности вследствие гетерофазности структуры (δ + ϵ -фазы) поверхности и появления в нитридном слое значительного количества пор, а также возрастания ее шероховатости.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что применение ионного азотирования при температурах 550—600 °С и формирование поверхностного слоя толщиной 50—100 нм из ϵ -фазы позволяет не только улучшить триботехнические характеристики титанового сплава ВТ20 [7, 8], но и повысить его коррозионную стойкость в биологических средах.

Для большинства изделий, в том числе для медицинских имплантатов, желательно, чтобы финишная вакуумная ионно-плазменная обработка поверхности проводилась при низких температурах, когда не происходит изменений структуры в объеме изделия. Поэтому на следующем этапе работы исследовалась возможность применения комбинированной обработки, включающей наряду с азотированием при температуре 550 °С дополнительное нанесение конденсационным ме-

тодом покрытия нитрида титана (TiN) [8, 14]. В частности, на поверхность образцов сплава ВТ20, предварительно азотированных при температуре 550 °С в течение 60 мин, нанесли покрытия эквивалентного состава TiN толщиной 0,4 и 1,2 мкм.

Результаты исследований показали, что формирование на поверхности образцов слоя нитрида титана TiN толщиной 0,4 мкм приводит наряду с увеличением коррозионной стойкости к росту микротвердости поверхности до 6500 $HV_{0,05}$. По сравнению с азотированным состоянием стационарный потенциал образцов, подвергнутых комбинированной обработке, возрастает, а плотность тока пассивного состояния снижается (см. табл. 1, фиг. 2, кр. 5). С увеличением толщины покрытия до 1,2 мкм (см. фиг. 2, кр. 6) наблюдаются дальнейший рост микротвердости поверхности до 8500 $HV_{0,05}$ и увеличение стационарного потенциала, однако при этом плотность тока пассивного состояния практически не изменяется. Таким образом, для повышения коррозионной стойкости имплантатов из титанового сплава ВТ20 целесообразно применять комплексную вакуумную ионно-плазменную обработку поверхности, включающую низкотемпературное ионное азотирование при 550 °С и конденсационное покрытие нитридом титана TiN толщиной не менее 0,4 мкм.

На следующем этапе проведены сравнительные исследования коррозионной стойкости ряда титановых сплавов после ионного азотирования и комбинированной обработки. Образцы технического чистого титана марки ВТ1-0 и титанового (α + β)-сплава ВТ6 подвергли азотированию при температуре 550 °С в течение 60 мин. Далее на часть образцов нанесли покрытие нитрида титана толщиной 0,4 мкм. Кроме того, исследовали образцы в исходном полированном состоянии.

Проведенные исследования показали (см. табл. 2), что для образцов из технического титана и сплава ВТ6, как и для образцов из сплава ВТ20, в исходном состоянии характерны отрицательные значения стационарных потенциалов: -94 мВ (ВТ1-0) и -112 мВ (ВТ6), обусловленные отсутствием защитной оксидной пленки на поверхности образцов сразу после полировки.

Ионное азотирование приводит к увеличению стационарных потенциалов образцов всех трех сплавов и их смещению в поло-

жительную область, что свидетельствует об увеличении коррозионной стойкости. Разность значений стационарных потенциалов азотированных и исходных полированных образцов составляет 316 мВ для титана VT1-0, 326 мВ для сплава VT20 и 74 мВ для сплава VT6. Комбинированная обработка, включающая азотирование и нанесение покрытия, приводит к дальнейшему росту стационарных потенциалов. Так, для образцов из сплава VT1-0 величина $E_{ст}$ возросла на 522 мВ по сравнению с исходным состоянием. Для образцов сплавов VT20 и VT6 стационарные потенциалы изменились менее значительно — на 345 и 385 мВ соответственно (см. табл. 2).

Сравнение анодных поляризационных кривых исследуемых образцов (см. фиг. 3) показывает, что плотности тока пассивной области для всех исходных образцов трех сплавов лежат в пределах $6 \cdot 10^{-7}$ — $1,3 \cdot 10^{-6}$ А/см², а для всех азотированных — в пределах $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ А/см². После комбинированной обработки плотность тока по сравнению с исходным состоянием для всех образцов снижается почти на порядок, находясь в интервале $2 \cdot 10^{-8}$ — $2,5 \cdot 10^{-7}$ А/см² (см. табл. 2).

Таким образом, исследования показали, что применение ионного азотирования при температурах 550—600 °С и комбинированной обработки, включающей ионное азотирование при температуре 550 °С с дополнительным нанесением конденсационным методом покрытия нитрида титана состава TiN, приводит не только к повышению поверхностной твердости и износостойкости титановых сплавов, но и к увеличению их коррозионной стойкости.

Выводы. Исследовано влияние механического полирования и разных видов вакуумной обработки имплантатов из разных классов титановых сплавов VT1-0 (α -сплав), VT20 (псевдо α -сплав) и VT6 ($(\alpha+\beta)$ -сплав) на характеристики электрохимической коррозии в растворе Рингера (0,9%-ный раствор NaCl). Показано, что механическое полирование, способствующее удалению защитной оксидной пленки, всегда присутствующей на поверхности титановых сплавов, приводит к снижению коррозионной стойкости, что выражается в отрицательных значениях стационарного потенциала. В то же время создание на поверхности имплантатов из титановых сплавов пленки толщиной 50—100 нм,

состоящей из ϵ -твердого раствора на основе нитрида Ti₂N и подслоя в виде твердого раствора азота в α -фазе, полученных в процессе термохимической реакции при низкотемпературном (550—600 °С) ионном азотировании, способствует повышению не только поверхностной твердости и износостойкости, но и коррозионной стойкости. Последнее выражается в сильно положительных значениях стационарного потенциала и в значительно более низких значениях плотности тока пассивной области, чем для имплантатов без обработки поверхности. Применение комбинированной обработки, состоящей в дополнительном нанесении конденсационным методом покрытия нитрида титана низкотемпературного ионного азотирования, обеспечивает дальнейшее повышение поверхностной твердости, износостойкости и стойкости к электрохимической коррозии имплантатов из всех исследованных сплавов в биологических средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niinomi M., Williams J.C. Properties and applications of Ti current status and future needs // Ti-2003 Science and Technology // Proc. 10th World conf. of Titanium Held at the CCH-Congress Center. Hamburg, 13—18 July, 2003 / Ed. G. Lutjering, J. Albrecht. 2004. V.1. P.95—110.
2. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications. Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer, 2001. 1020 p.
3. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Карпов В.Н. Применение материалов на основе титана для изготовления медицинских имплантатов // Металлы. 2002. №3. С.97—105.
4. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М. и др. Применение титана и его сплавов в медицине // Перспективные технологии легких и специальных сплавов. К 100-летию со дня рождения академика А.Ф. Белова. М.: Физматлит, 2006. С.399—408.
5. Massoud S.N., Hunter J.B., Holdsworth B.J. Early femoral loosening in one design of cemented hip replacement // J. Bone Joint Surg [Br]. 1997. V.79-B. P.603—608.
6. Ильин А.А., Петров Л.М., Бецофен С.Я. и др. Влияние ионного азотирования на формирование структуры поверхностных слоев титановых сплавов и сталей // Матер. XV Междунар. конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-2001). М., 2001. Т.1. С.120—123.
7. Ильин А.А., Скворцова С.В., Лукина Е.А. и др. Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава VT20 в различных структурных состояниях // Металлы. 2005. №2. С.38—44.
8. Скворцова С.В., Ильин А.А., Петров Л.М. и др. Ионно-вакуумное азотирование как способ повышения

- триботехнических характеристик титановых сплавов // Междунар. конф. Ti-2005 в СНГ. Украина, Киев 22—25 мая 2005 г. / Межгосударственная ассоциация титан, 2005. С.231—236.
9. Ильин А.А., Скворцова С.В., Петров Л.М. и др. Структурные аспекты вакуумного ионно-плазменного азотирования титановых сплавов разных классов // Сб. тр. Междунар. конф. Ti-2006 в СНГ. Межгосударственная ассоциация титан, 2006. С.296—300.
 10. Ильин А.А., Скворцова С.В., Петров Л.М. и др. Влияние фазового состава и структуры на взаимодействие титановых сплавов с азотом при низкотемпературном ионном азотировании // *Металлы*. 2006. №5. С.40—46.
 11. Ильин А.А., Спектор В.С., Петров Л.М. Количественная оценка обеспечения работоспособности титановых сплавов методами вакуумной ионно-плазменной обработки // *Авиац. пром-сть*. 2005. №2. С.27—32.
 12. ГОСТ 9.912—89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии.
 13. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2006. 376 с.
 14. Петров Л.М., Ильин А.А., Плихунов В.В. и др. Особенности подготовки поверхности титановых сплавов при вакуумной ионно-плазменной обработке // *Авиац. пром-сть*. 2006. №4. С.23—26.