

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИМПЛАНТАТОВ В РАСТВОРЕ РИНГЕРА, СОДЕРЖАЩЕМ ИОНЫ ЙОДА*

INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE OF MEDICAL MATERIALS FOR IMPLANTS IN RINGER'S SOLUTION CONTAINING IODINE IONS

Ю.В. ЧЕРНЫШОВА (Yu.V. Chernyshova), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Е.О. АГАРКОВА (E.O. Agarkova), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», e-mail: agarkovaeo@mat.i.ru

А.В. НЕЙМАН (A.V. Neiman), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

А.А. ЛИДЖИЕВ (A.A. Lidzhiev), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

А.В. ЗАИРОВ (A.V. Zairov), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Исследована коррозионная стойкость основных материалов для имплантации в растворе Рингера с добавлением повидон-йода.

Установлено, что наиболее высокую коррозионную стойкость имеют образцы технически чистого титана, титановых сплавов VT6 и VT20 и сплава ТН1 на основе никелида титана. Показано, что добавление повидон-йода в раствор Рингера приводит к снижению коррозионных характеристик кобальт-хромового сплава и практически полной потере коррозионной стойкости аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Изучено влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования (ВИПА) на электрохимические характеристики образцов технически чистого титана, титановых сплавов VT6 и VT20 в растворе, содержащем повидон-йод. Установлено, что применение ВИПА приводит к значительному росту стационарных потенциалов и снижению плотности тока в пассивной области, т.е. оказывает положительный эффект на коррозионную стойкость исследуемых материалов в растворе с добавлением повидон-йода.

Ключевые слова: раствор повидон-йод, титановые сплавы, медицинские материалы.

The corrosion resistance of the main materials for implantation in Ringer's solution with the addition of povidone-iodine was studied.

It has been established that samples of commercially pure titanium, VT6 and VT20 titanium alloys, and TN1 alloy based on titanium nickelide have the highest corrosion resistance. It has been shown that the addition of povidone-iodine to Ringer's solution leads to a decrease in the corrosion characteristics of the cobalt-chromium alloy and an almost complete loss of the corrosion resistance of 12Kh18N10T austenitic stainless steel.

The effect of vacuum ion-plasma nitriding (VIPA) on the electrochemical characteristics of samples of commercially pure titanium, VT6 and VT20 titanium alloys in a solution containing povidone-iodine has been studied. It has been established that the use of HIPA leads to a significant increase in stationary potentials and a decrease in the current density in the passive region, i.e. has a positive effect on the corrosion resistance of the studied materials in a solution with the addition of povidone-iodine.

Keywords: povidone-iodine, titanium alloys, medical materials.

* Исследования выполнены с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ

Введение

В медицинской практике широко применяется раствор повидон-йода, относящийся к группе лекарственных средств, которые обладают противомикробным и антисептическим действием. Обработка кожи повидон-йодом проводится до и после хирургических операций. Известно, что влияние ионов йода на разные металлические материалы может быть неоднородным и в ряде случаев приводит к значительному снижению коррозионной стойкости.

Однако в последнее время в ряде исследований сообщается об эффективности повидон-йода не только в качестве бактерицидного, но и в качестве ингибирующего коррозию вещества [1, 2]. В этих исследованиях испытания проводятся в физиологическом растворе с добавлением бетадина, основным действующим веществом которого является повидон-йод.

Как показывают результаты исследований [1, 2], добавление бетадина в физраствор оказывает влияние на электрохимические характеристики, приводя к сдвигу потенциала коррозии в анодном направлении с одновременным снижением анодных токов. То есть повидон-йод действует как анодный ингибитор и замедляет реакцию растворения металла путем адсорбции на анодных участках сплава.

Однако в тех же исследованиях делается вывод, что для некоторых сплавов на основе титана ингибирующий эффект повидон-йода может отсутствовать. Имеются также данные об отрицательном влиянии ионов йода на коррозионную стойкость металлических материалов. Поскольку адсорбция представляет собой сложное явление, которое включает взаимодействие между электролитом, исследуемым веществом (ингибитором коррозии) и поверхностью сплава [2], напрашивается вывод, что ингибирование коррозии может быть очень специфичным для конкретного металлического материала, коррозионной среды и ингибитора.

Поэтому в настоящей работе было проведено исследование коррозионной стойкости основных медицинских материалов, применяемых для имплантации, в физиологическом растворе с добавлением бетадина.

Использованные материалы, оборудование, методики экспериментов

Для исследований были выбраны образцы технически чистого титана ВТ1-0, а также титановых сплавов ВТ20 и ВТ6, являющихся основными материала-

ми для изготовления эндопротезов крупных суставов человека, сплава ТН1 на основе никелида титана, применяемого для имплантатов различного назначения.

Также были исследованы образцы сплава системы Co-Cr-Mo и аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Сплавы на основе кобальта и хрома, несмотря на содержащиеся в них токсичные для человеческого организма элементы, все еще находят достаточно широкое применение, в частности за рубежом, в качестве материала для изготовления головок эндопротезов тазобедренного сустава и компонентов узлов трения эндопротезов коленного сустава из-за невозможности использования в них титановых сплавов без специальной упрочняющей обработки. Аустенитные нержавеющие стали используются в основном для изготовления медицинского инструмента. В качестве материала для эндопротезов они применяются ограниченно.

Образцы всех исследуемых материалов были механически отполированы с использованием алмазной пасты до значений параметра шероховатости R_a 0,02–0,04 мкм для устранения исходной неоднородности поверхности, которая могла бы отрицательно повлиять на исследуемые свойства. Параметр шероховатости измеряли на приборе «Hommel-Tester T500» на линейной базе 800 мкм.

Вакуумное ионно-плазменное азотирование образцов титановых сплавов и технически чистого титана осуществляли в модифицированной установке «Булат-6Т» при температуре 550°C в течение 60 минут в смеси газов азота и аргона.

Исследования коррозионной стойкости проводили потенциодинамическим методом [3, 4] в 0,9% водном растворе NaCl с добавлением бетадина (1%) при комнатной температуре с использованием потенциостата ПИ-50-1.1, трехэлектродной ячейки, вспомогательного электрода из платиновой проволоки и хлорсеребряного электрода в качестве электрода сравнения. Поляризационные кривые были получены при скорости развертки потенциала 0,2 мВ/с [4, 5]. Оценку коррозионной стойкости образцов осуществляли, сравнивая установившиеся стационарные значения электродных потенциалов ($E_{ст}$), потенциалы питтингообразования ($E_{по}$) и плотности тока пассивного состояния ($i_{пас}$).

Поверхность образцов после коррозионных испытаний исследовали на стереоскопическом микроскопе МБС-10.

Результаты и их обсуждение

Для достижения стационарных потенциалов исследуемые образцы погружали в электрохимическую ячейку в испытательный раствор, измеряя их потенциалы в течение 90 минут до достижения стационарного значения.

Затем их подвергали анодной поляризации, принудительно смещая потенциал в положительную сторону. Рост плотности тока на начальных участках поляризационных кривых свидетельствует об активном состоянии поверхности. Появление пассивной области, в которой плотность тока практически не изменяется, либо изменяется незначительно с увеличением потенциала, свидетельствует о коррозионностойком состоянии. Чем больше эта область и ниже в ней плотность тока, тем выше коррозионная стойкость материала. Рост плотности анодного тока при достижении потенциала питтингообразования ($E_{\text{по}}$) говорит о том, что материал образца подвергается коррозии.

Как показали проведенные исследования, характер изменения потенциалов образцов всех исследованных материалов при выдержке в испытательном растворе до начала принудительной анодной поляризации свидетельствует о пассивации поверхности.

Из гистограммы, приведенной на рисунке 1, видно, что при добавлении бетадина в раствор Рингера наблюдается значительное увеличение потенциалов образцов, что в целом свидетельствует о положительном влиянии йода на коррозионную стойкость всех исследуемых материалов. Наиболее значительное увеличение стационарного потенциала (на 376 мВ) получено для технически чистого титана ВТ1-0.

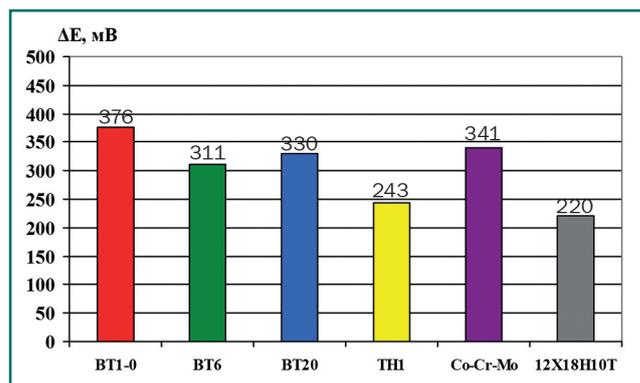


Рис. 1 Изменение стационарных потенциалов исследуемых материалов в растворе Рингера после добавления бетадина

Стационарные потенциалы образцов из титановых сплавов ВТ6 и ВТ20 возрастают на 311 и 330 мВ, соответственно, образца из сплава ТН1 – на 243 мВ, образцов из кобальт-хромового сплава и аустенитной нержавеющей стали – на 341 и 220 мВ, соответственно. Наблюдаемый при добавлении бетадина положительный эффект обусловлен адсорбцией ионов йода на анодных участках поверхности образцов и созданием таким образом барьерного слоя, препятствующего протеканию анодной электрохимической реакции растворения.

В таблице 1 приведены электрохимические характеристики образцов, полученные в растворе Рингера с добавлением и без добавления бетадина.

Исследование материалов методом анодной потенциодинамической поляризации показало следующее. В растворе Рингера без добавления бетадина на анодных кривых всех образцов титановых сплавов наблюдается протяженная область пассивного состояния,

Таблица 1

Электрохимические характеристики образцов, полученные при испытаниях в растворе Рингера с добавлением и без добавления бетадина

Сплав	Среда испытания	$E_{\text{ст}}$, мВ, относ. н.в.э.	Плотность тока пассивного состояния, А/см ²	$E_{\text{по}}$, мВ, относ. н.в.э.
ВТ1-0	Раствор Рингера	-94	$8,25 \cdot 10^{-7} \div 1,45 \cdot 10^{-6}$	пробой не получен
ВТ6		-112	$7,75 \cdot 10^{-7} \div 9,75 \cdot 10^{-7}$	пробой не получен
ВТ20		-87	$7,5 \cdot 10^{-7} \div 1,1 \cdot 10^{-6}$	пробой не получен
ТН1		-88	$2,00 \cdot 10^{-7} \div 1,33 \cdot 10^{-6}$	пробой не получен
Co-Cr-Mo		+25	$7,9 \cdot 10^{-7} \div 9,8 \cdot 10^{-7}$	+675
12X18H10T		+167	—	+607
ВТ1-0	Раствор Рингера с добавлением бетадина	+282	$9,00 \cdot 10^{-7} \div 7,58 \cdot 10^{-6}$	пробой не получен
ВТ6		+199	$7,5 \cdot 10^{-7} \div 1,0 \cdot 10^{-5}$	пробой не получен
ВТ20		+243	$9,4 \cdot 10^{-7} \div 1,0 \cdot 10^{-5}$	пробой не получен
ТН1		+155	$3,00 \cdot 10^{-7} \div 1,25 \cdot 10^{-6}$	пробой не получен
Co-Cr-Mo		+366	$6,7 \cdot 10^{-7} \div 1,02 \cdot 10^{-6}$	+806
12X18H10T		+387	—	+387

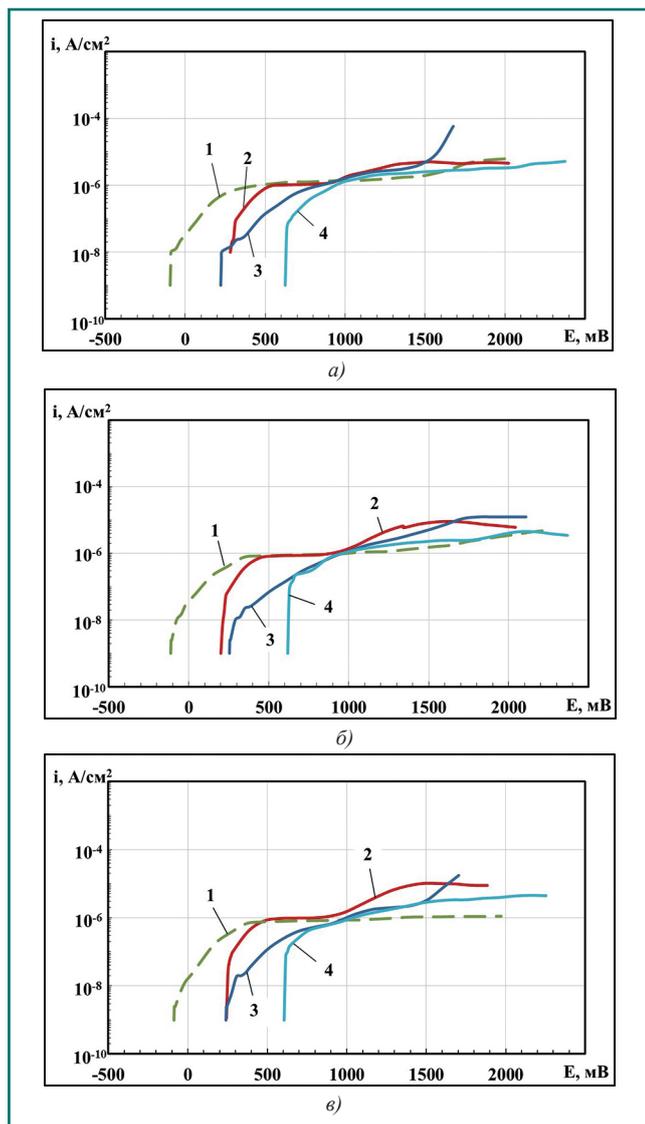


Рис. 2 Анодные поляризационные кривые образцов ВТ1-0 (а), ВТ6 (б), ВТ20 (в): 1 – полирование, кривая получена в растворе Рингера; 2 – полирование, кривая получена в растворе Рингера с добавлением бетадина; 3 – полирование+ВИПА, кривая получена в растворе Рингера; 4 – полирование+ВИПА, кривая получена в растворе Рингера с добавлением бетадина

плотность тока в которой практически не изменяется с ростом потенциала, либо изменяется очень незначительно (рис. 2).

Для образцов из технического чистого титана и сплава ВТ6 при достижении потенциалом значения +1300 мВ на анодных кривых появляется участок, соответствующий протеканию побочного анодного процесса – электрохимического разложения воды на запассивированной поверхности.

Добавление бетадина в раствор приводит к росту плотности тока в пассивной области, начиная со значений потенциала порядка +850 ÷ +900 мВ, что сви-

детельствует о некотором снижении коррозионной стойкости.

Плотность тока достигает максимума в интервале +1500 ÷ +1550 мВ, а затем снижается. Для технически чистого титана ВТ1-0 плотность тока в указанном интервале потенциалов увеличивается приблизительно в 2,5 раза (рис. 2а), для сплава ВТ6 в 5–6 раз (рис. 2б) и для сплава ВТ20 почти на порядок (рис. 2в) по сравнению со значениями, полученными в растворе без добавления бетадина.

Изучение образцов под микроскопом после испытаний не выявило заметных изменений и коррозионных повреждений на поверхности (рис. 3), наблюдалось лишь незначительное ее потемнение. Для образцов из технического чистого титана ВТ1-0 наблюдали также небольшое возрастание параметра шероховатости R_a – с 0,03 мкм до 0,06 мкм.

Анодная поляризационная кривая образца сплава ТН1 в растворе без добавления бетадина (рис. 4а) имеет характер, аналогичный характеру кривых, полученных для титановых сплавов – на анодной кривой присутствует протяженная область пассивного состояния. При достижении потенциалом образца величины +1300 мВ наблюдается рост плотности тока в результате протекания на поверхности побочного анодного процесса электролиза.

При добавлении бетадина сокращения пассивной области и увеличения плотности тока пассивного состояния, в отличие от титановых сплавов, практически не наблюдается. Исследование поверхности образцов под микроскопом показало отсутствие каких-либо следов локальной коррозии (рис. 5). Изменения цвета поверхности и увеличения шероховатости не выявлено.

Как видно из рисунка 4б, на анодной кривой образца кобальт-хромового сплава протяженность пассивной области значительно меньше, чем у образцов титановых сплавов. При добавлении бетадина плотность тока пассивного состояния практически не увеличивается, но при этом наблюдается сокращение протяженности пассивной области, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости.

После испытаний образцов в растворе с добавлением и без добавления бетадина (в обоих испытательных средах) наблюдается потемнение поверхности и появление синего оттенка. Локальные коррозионные повреждения не обнаружены, однако на поверхности присутствует рельеф, который свидетельствует о начале структурно-избирательной коррозии, что под-

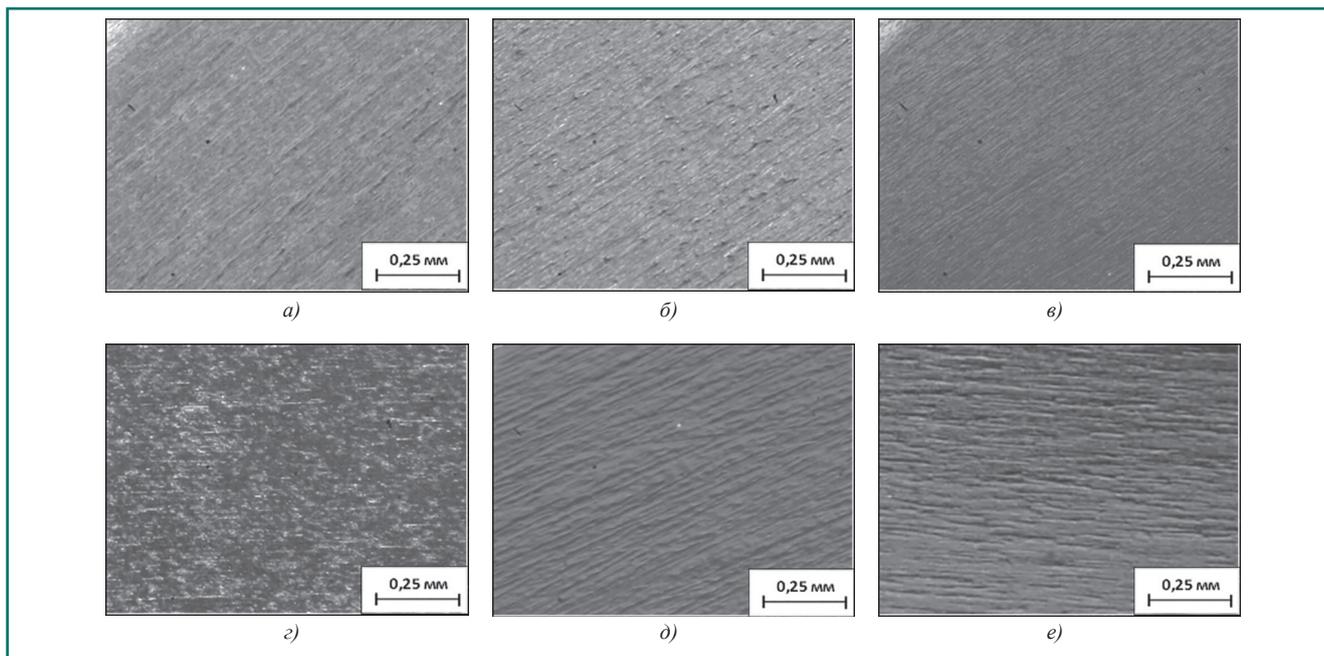


Рис. 3 Внешний вид поверхности образцов: VT1-0 до испытаний (а) и после испытаний (б); VT6 до испытаний (в) и после испытаний (г); VT20 до испытаний (д) и после испытаний (е)

тверждается увеличением параметра шероховатости поверхности R_a со значений 0,03 мкм до 0,09 мкм.

Испытания образца аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T показали следующее. На анодной поляризационной кривой (см. рис. 4в), полученной в растворе Рингера без добавления бетадина, присутствует область пассивного состояния, но она непродолжительна – при потенциале +607 мВ наблюдается образование питтинга на поверхности.

Добавление в раствор бетадина приводит к полной потере коррозионной стойкости стального образца. Резкий рост плотности тока на анодной кривой, наблюдаемый сразу после начала анодной поляризации, свидетельствует об активировании поверхности образца из-за повреждения оксидной пленки в результате адсорбции на ней агрессивных анионов йода.

Осмотр поверхности образцов после испытаний выявил наличие локальных коррозионных повреждений (см. рис. 5).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее высокую коррозионную стойкость в растворе Рингера с добавлением бетадина из всех исследованных материалов имеют технически чистый титан, сплавы VT6 и VT20, а также сплав ТН1.

При отсутствии внешней поляризации анодным током добавление бетадина в раствор Рингера оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость титановых сплавов и сплава на основе никели-

да титана, поскольку бетадин выступает в качестве анодного ингибитора коррозии, повышая их стационарные потенциалы. При этом эффективность ингибирования для разных титановых сплавов различается, что, по-видимому, обусловлено влиянием легирующих элементов, содержащихся в сплавах. Однако вызывает опасение увеличение анодного тока, наблюдаемое на поляризационных кривых при смещении потенциала в положительную область в результате анодной поляризации, поскольку это свидетельствует об увеличении скорости растворения материала.

В отличие от титановых сплавов, коррозионная стойкость образцов из кобальт-хромового сплава и стали 12X18H10T в растворе с добавлением бетадина значительно снижается, о чем свидетельствует характер анодных кривых и наличие коррозионных повреждений на поверхности после испытаний.

Известно, что естественная защитная оксидная пленка (TiO_2) на титане и его сплавах имеет плохую адгезию с поверхностью, что может приводить к интенсивному износу при использовании этих материалов в узлах трения имплантатов. Модифицирование поверхностных слоев титановых сплавов с помощью технологии вакуумного ионно-плазменного азотирования позволяет обеспечить не только высокие триботехнические свойства, но и сохранить на высоком уровне коррозионную стойкость имплантатов из титановых сплавов в биологической среде [6–12].

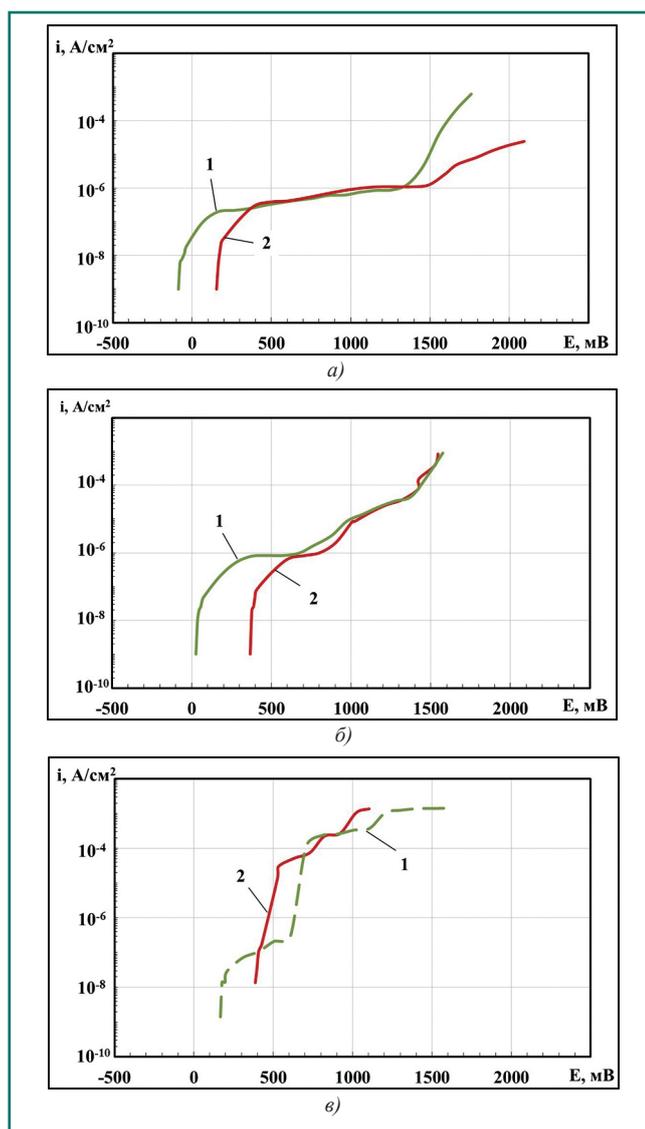


Рис. 4 Анодные поляризационные кривые образцов ТН1 (а), Со-Сг-Мо (б), 12Х18Н10Т (в): 1 – полирование, кривая получена в растворе Рингера; 2 – полирование, кривая получена в растворе Рингера с добавлением бетадина

Поэтому на следующем этапе работы для исследования коррозионной стойкости были выбраны образцы из технического титана ВТ1-0 и титановых сплавов ВТ6 и ВТ20, предварительно подвергнутые механическому полированию поверхности и затем вакуумному ионно-плазменному азотированию (ВИПА) при температуре 550°C в течение 60 минут.

Результаты испытаний показали, что характер изменения потенциалов образцов всех исследованных материалов при выдержке в испытательном растворе до начала принудительной поляризации свидетельствует о пассивации поверхности. Азотирование приводит к росту значений стационарных потенциалов всех образцов в растворе Рингера. Такая же тенденция сохраняется в растворе с добавлением бета-

Таблица 2

Электрохимические характеристики образцов после азотирования, полученные при испытаниях в растворе Рингера с добавлением бетадина

Материал	$E_{ст}$, мВ, относ. н.в.э.	Плотность тока пассивного состояния, A/cm^2	$E_{по}$, мВ, относ. н.в.э.
ВТ1-0	+282	$9,00 \cdot 10^{-7} \div 7,58 \cdot 10^{-6}$	пробой не получен
	+625	$7,8 \cdot 10^{-8} \div 5,2 \cdot 10^{-6}$	пробой не получен
ВТ6	+199	$7,5 \cdot 10^{-7} \div 1,0 \cdot 10^{-5}$	пробой не получен
	+617	$1,88 \cdot 10^{-7} \div 4,5 \cdot 10^{-6}$	пробой не получен
ВТ20	+243	$9,4 \cdot 10^{-7} \div 1,0 \cdot 10^{-5}$	пробой не получен
	+605	$1,37 \cdot 10^{-7} \div 4,39 \cdot 10^{-6}$	пробой не получен

дина, что свидетельствует о положительном влиянии азотирования на коррозионную стойкость образцов. Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что значительное увеличение потенциала после азотирования получено для образца из сплава ВТ6.

При дальнейшем исследовании методом анодной потенциодинамической поляризации было установлено, что азотирование приводит к изменению характера поляризационных кривых всех исследуемых материалов в растворе с бетадинам (см. рис. 2), появлению на них четко выраженного участка пассивного состояния без максимумов тока при потенциалах +1500 ÷ +1550 мВ, характерных для исходных (не азотированных) образцов.

Установлено также, что для всех образцов с азотированной поверхностью плотность тока пассивного состояния имеет более низкую величину (см. табл. 2). Изучение образцов после испытаний показало незначительное потемнение поверхности, отсутствие на ней следов коррозии и изменения шероховатости. На основании полученных данных можно сделать вывод, что применение ВИПА оказывает положительный эффект на коррозионную стойкость титановых сплавов в растворе Рингера с добавлением бетадина.

Выводы

1. Установлено, что добавление повидон-йода в раствор Рингера приводит к росту стационарных потенциалов образцов всех исследуемых материалов за счет адсорбции ионов йода на их поверхности и создания барьерного слоя, препятствующего протеканию электрохимической реакции растворения.

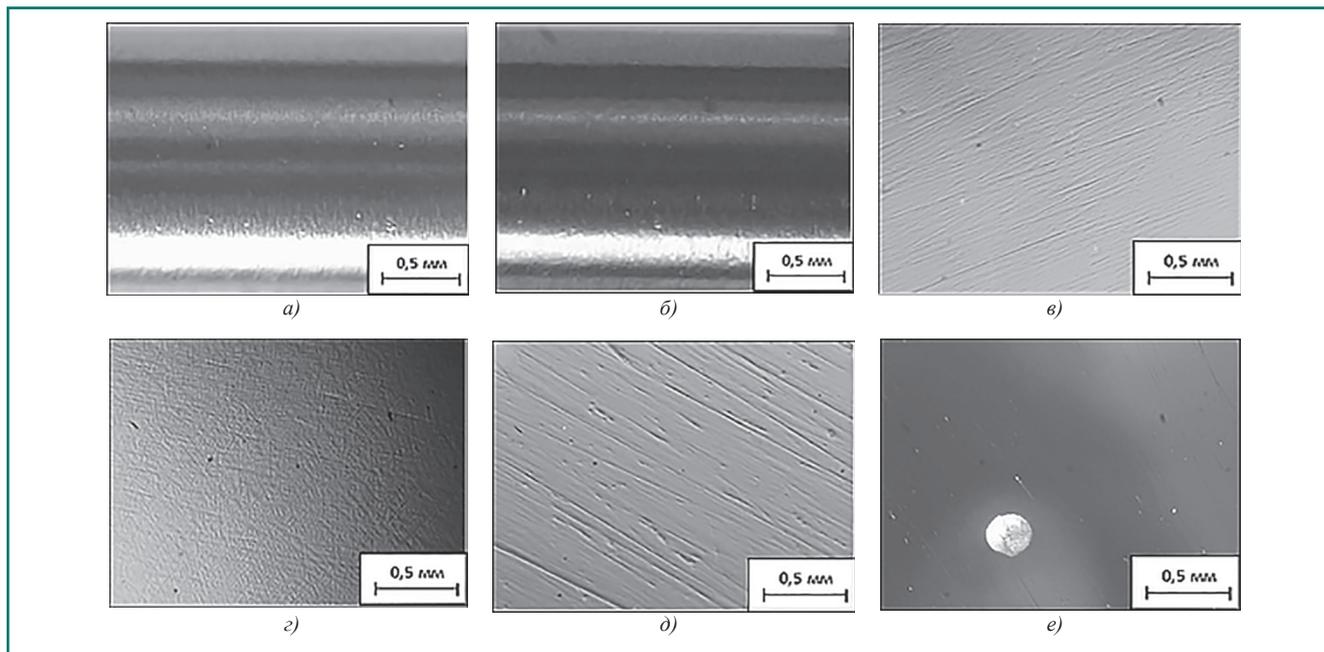


Рис. 5 Внешний вид поверхности образцов: сплава ТН1 до испытаний (а) и после испытаний (б); сплава Со-Сг-Мо до испытаний (в) и после испытаний (г); стали 12Х18Н10Т до испытаний (д) и после испытаний (е)

2. Установлено, что наиболее высокую коррозионную стойкость в растворе с добавлением повидон-йода имеют образцы из технического чистого титана и титановых сплавов ВТ6 и ВТ20, а также сплава ТН1 на основе никелида титана.

3. Показано, что добавление повидон-йода в раствор Рингера приводит к снижению коррозионных

характеристик кобальт-хромового сплава и практически полной потере коррозионной стойкости аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

4. Применение ВИПА позволяет повысить коррозионную стойкость образцов из технического чистого титана и титановых сплавов ВТ6 и ВТ20 в растворе Рингера, содержащем повидон-йод.

Литература

- Bhola, R. Effect of povidone-iodine addition on the corrosion behavior of cp-Ti in normal saline [Текст] / R. Bhola, S. M. Bhola, B. Mishra et al. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2010. – Volume 21. – №5. – pp. 1413-1420
- Bhola, S. M. Povidone-iodine as a corrosion inhibitor towards a low modulus beta Ti-45Nb implant alloy in a simulated body fluid [Текст] / S. M. Bhola, R. Bhola, B. Mishra et al. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2011. – Volume 22. – pp. 773-779
- Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии [Текст] / И. В. Семенова, А. В. Хорошилов, Г. М. Флорианович – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: ФИЗМАТЛИТ. – 2006. – 376 с.
- ГОСТ 9.912 – 89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. – Москва: Издательство стандартов, 1993. – 19 с.
- ASTM G5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- Ильин А.А., Федирко В.Н., Мамонов А.М., Сарычев С.М. Влияние комплексных технологий обработки на структурное состояние поверхности и эксплуатационные свойства медицинских имплантатов из титанового сплава ВТ6 // Титан. 2014. №4. с. 22-29
- Ильин А.А., Скворцова С.В., Петров Л.М., Чернышова Ю.В., Лукина Е.А. Исследование влияния вакуумной ионно-плазменной обработки на характеристики электрохимической коррозии имплантатов из титановых сплавов // Металлы. 2007. №5. с. 97-104.
- Мамонов А.М., Скворцова С.В., Спектор В.С., Нейман А.П., Лукина Е.А., Митропольская Н.Г. Принципы построения комплексных технологических процессов производства имплантатов из титановых сплавов, включающих вакуумные ионно-плазменные нанотехнологии // Титан. 2012. №3. с. 45-50.
- Мамонов А.М., Спектор В.С., Лукина Е.А., Сарычев С.М. Применение вакуумного ионно-плазменного азотирования для повышения износостойкости медицинских имплантатов // Титан. 2010. №2. с. 23-30.
- Слезов С.С., Мамонов А.М., Лиджиев А.А., Агаркова Е.О., Чернышова Ю.В. Влияние технологии обработки на структуру и коррозионную стойкость опытного титанового сплава с повышенным содержанием алюминия // Титан. 2019. №4. с. 4-8.
- Мамонов А.М., Слезов С.С., Агаркова Е.О., Нейман А.П., Сарычев С.М., Нейман А.В. Влияние термоводородной обработки, пластической деформации и вакуумного ионно-плазменного азотирования на фазовый состав, текстуру и твердость титанового сплава с интерметаллидным упрочнением // Титан. 2019. №1. с. 31-36.
- Ильин А.А., Мамонов А.М., Карпов В.Н., Петров Л.М., Овчинников А.В. Комплексные технологии создания износостойких высоконагруженных компонентов эндопротезов крупных суставов из титановых сплавов // Технология машиностроения. 2007. №9. с. 43-46.