

## 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  $\alpha$ - (BT1-0), псевдо  $\alpha$ - (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  $\alpha$ -сплава BT1-0 (титан технической чистоты), псевдо  $\alpha$ -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  $37 \pm 1$  °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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -фазе азота ( $\alpha_N$ -фаза) [7, 10]. В процессе обработки при температурах 550—600 °С на поверхности образцов за счет термохимической реакции формируется слой, состоящий в основном из  $\epsilon$ -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  $\delta$ -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-

