

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

*Национальный технический университет,
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина
Харьковский политехнический институт,
ул. Фрунзе, 13, Харьков, 61002, Украина*

Введение

В медицинской промышленности титан и его сплавы считаются лучшими биоинженерными материалами для изготовления имплантатов, в том числе различных эндопротезов и деталей остеосинтеза [1]. Его высокая биосовместимость определяется прежде всего наличием поверхностной оксидной пленки, инертной в физиологической среде организма. К сожалению, тонкие, прозрачные, естественные оксидные пленки не всегда могут представить надежную защиту от коррозии. Особенно это актуально для сплавов титана, стойкость которых уменьшается с ростом количества легирующих элементов.

Для повышения коррозионной стойкости применяют оксидные покрытия, получаемые на поверхности металла химическим или электрохимическим методами. Сформированные пленки характеризуются определенной толщиной, однородностью химического состава, плотностью и относительной беспористостью оксидного слоя, что обеспечивает им сравнительно высокие защитные свойства.

Применительно к объектам медицины целесообразность анодирования титана и его сплавов обусловлена двумя аспектами: во-первых, необходимостью повышения их коррозионной стойкости и электрохимической инертности в условиях длительной эксплуатации в организме человека, во-вторых – рациональностью использования цветного анодирования с целью маркировки изделий остеосинтеза, которые имеют похожие конструкции, но различное назначение или изготовлены из разных материалов.

К сожалению, в практике имплантологии анодные оксидные пленки (АОП) на титановых материалах в настоящее время не получили широкого распространения. Основная причина, на наш взгляд, – экологические проблемы, связанные с самим производством АОП, а также с их качеством.

Согласно литературным данным [2–4] и анализу производственного опыта, оксидирование титана и его сплавов осуществляется в растворах на основе кислот – серной, хромовой, фосфорной, щавелевой и т.д. Агрессивность электролитов отрицательно сказывается на защитных свойствах АОП на сплавах, особенно легированных железом. Кроме того, чужеродные организму анионы кислот, которые, согласно исследованиям [5], обязательно включаются в структуру оксидов, ухудшают биосовместимость таких пленок с организмом.

Вызывают интерес процессы получения оксидных слоев на титановых материалах в экологических «лояльных» электролитах, в том числе растворах солей. Согласно исследованиям [6] в определенных составах таких растворов в зависимости от режимов анодирования и марки титановых сплавов на поверхности формируются интерференционно-окрашенные пленки различных цветов. Относительно небольшая толщина (300 – 400 Å) тем не менее обеспечивает существенное улучшение антикоррозионных свойств даже в некоторых агрессивных средах.

Цель настоящей работы – исследование технологических возможностей цветного оксидирования медицинских титановых сплавов в растворах солей, в частности, одно- и двузамещенного фосфата натрия. Ожидаемый результат – улучшение коррозионной стойкости и снижение электрохимической активности сплавов в физиологической среде. Выбор ортофосфатов в качестве основных ингредиентов электролитов солей ортофосфорной кислоты вызван соображениями биосовместимости формируемых оксидных слоев. Фосфат-ионы входят в минеральный состав костных тканей и жидкой

физиологической среды организма [7]. При включении фосфат-ионов в структуру оксидов они не должны вызывать аллергическую реакцию организма, обеспечивая тем самым лучшие показатели биосовместимости АОП. Другое преимущество фосфатов по сравнению с солями, рассмотренными в [6], заключается в их нерастворимости, в том числе и для солей металлов, которыми легируют титановые сплавы. Это служит предпосылкой образования пассивирующих защитных слоев на сложнолегируемых сплавах.

Методика экспериментов

В качестве исследуемых электролитов использовали 1–10% растворы натрия фосфорнокислого однозамещенного (дигидрофосфата натрия) и натрия фосфорно-кислого двузамещенного (гидрофосфата натрия). Для сравнения и сопоставления результатов анодирования в растворах других солей, имеющих соответственно кислую и щелочную среды, использованы также 5% растворы хлорида аммония и ацетата натрия, рекомендованные авторами [6].

Основные исследования проводили на титановом сплаве ВТ5, который широко используется в практике остеосинтеза. На отдельных этапах исследований апробированы также сплавы ОТ4-1 и ВТ1-0.

Для реализации процесса анодирования использовали универсальный источник тока БЗ-5, позволяющий вести анодирование в гальваностатическом и потенциостатическом режимах.

На первоначальном этапе сравнительных исследований анодирование проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока $j = 0,01 \text{ А/см}^2$ в течение 1–50 с до выхода на формовочное напряжение (в нашем случае $U_{\text{фор}} = 30 \text{ В}$), что идентично условиям экспериментов [6]. На этапе подбора рациональных режимов анодирования в растворах фосфатов электрохимическое окисление титана проводили по ранее использованной нами двухступенчатой схеме – сначала в гальваностатическом режиме, а после выхода на формовочное напряжение – в потенциостатическом [8].

Образцы перед анодированием обезжировали и химически травили в смеси кислот $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HF}$ (объемные соотношения 3:1).

Защитные свойства сформированных оксидных пленок оценивали по электрохимическим критериям – значениям потенциалов коррозии, $E_{\text{кор}}$ и характеристикам поляризационных зависимостей, $j-E$.

Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 1 мВ/с на потенциостате ПИ-50-1.1, в физиологическом растворе – 0,9% NaCl. Температура испытаний – 20⁰С. Электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный – платиновый. Значения потенциалов приведены относительно н.в.э.

В процессе определения рациональных условий анодирования в растворах фосфатов (диапазонов концентраций, начальных плотностей тока и времени выдержки в потенциостатическом режиме) для оценки качества сформированных АОП использовали значения остаточных токов, измеряемых с помощью микроамперметра, включенного в схему анодирования.

Дефектность оксидных слоев оценивали также путем подсчета цветных точек на анодированной поверхности после предварительного катодного осаждения на ней меди.

Результаты и их обсуждение

При анодировании в гальваностатическом режиме с $j_{\text{нач}} = 0,01 \text{ А/см}^2$ во всех растворах на образцах из ВТ5 в течение 5–10 с были сформированы окрашенные оксидные пленки: в хлориде аммония – фиолетовая, в ацетате натрия – голубовато-зеленая, в обоих видах фосфатов – голубая. Различия в цвете и величинах достигнутого напряжения свидетельствуют, в первую очередь, о различной толщине оксидных покрытий. Минимальное значение напряжения в хлориде аммония и соответственно максимальные остаточные токи (см. таблицу), регистрируемые в режиме подачи постоянного напряжения, характеризуют также большую дефектность АОП в этом электролите и, следовательно, худшие защитные свойства.

По отношению к исходному материалу все анодированные образцы проявляют существенное снижение электрохимической активности, что выражается «облагороженными» значениями стационарных потенциалов коррозии и продолжительной областью пассивности при анодной поляризации (см. рис. 1, таблицу). При первичных испытаниях, то есть после 20 минутной выдержки (до установления стационарного значения $E_{\text{кор}}$) в физиологическом растворе вновь анодированных образцов, различие в защитных свойствах АОП, сформированных в исследуемых электролитах, малозаметно. Активизация анодных процессов на свежих образцах начинается при сравнительно высоких анодных потенциалах и может быть связана как с доокислением системы металл–АОП, так и выделением кислорода.

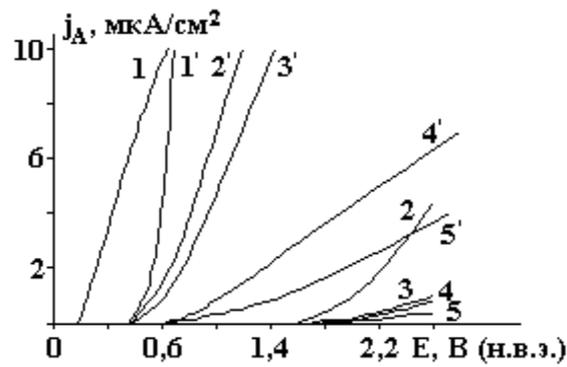


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые образцов на основе VT5 в физиологическом растворе: 1, 1' – VT5; 2, 2'; 3, 3'; 4, 4'; 5, 5' – VT5+АОП, полученные в растворах: 2, 2' – NH_4Cl ; 3, 3' – NaCH_3COO ; 4, 4' – NaH_2PO_4 ; 5, 5' – Na_2HPO_4 ; 1, 2, 3, 4, 5 – при первичных испытаниях; 1', 2', 3', 4', 5' – после выдержки в течение 3 суток

Таблица

№ п/п	Состав электролита анодирования	U_ϕ	$J_{\text{ост}}$	$E_{\text{кор.}}, \text{В}$		$\Delta E, \text{В}$	
				нач.	после выдерж.	нач.	после выдерж.
1	–	–	0,001	-0,150	0,270	0	0,03
2	NH_4Cl	13,6	0,001	0,250	0,245	1,45	0,05
3	CH_3COONa	30	0,001	0,306	0,240	0,30	0,06
4	NaHPO_4	30	0,001	0,305	0,290	1,50	0,31
5	NaH_2PO_4	30	0,0006	0,300	0,270	1,50	0,33

Более достоверную информацию о влиянии АОП на коррозионно-электрохимическое поведение имплантационных титановых материалов можно получить после относительно длительной выдержки их в физиологическом растворе. С одной стороны, это необходимо для более корректного моделирования условий длительной эксплуатации имплантатов в организме человека (полгода и более), а с другой – для протекания всех диффузионных и сорбционных процессов. Из-за невысокой смачиваемости оксидов водой и водными растворами эти процессы замедлены и для установления равновесного состояния в системе раствор–металл с покрытием требуется определенное время.

После 6-дневной выдержки в физиологическом растворе значения потенциалов коррозии всех анодированных образцов разблагораживаются (см. таблицу), а активация анодных процессов начинается до равновесного потенциала кислорода в среде. Наиболее вероятными анодными реакциями в данном интервале потенциалов может быть окисление титана (в порах АОП) или доокисление оксидов титана [9].

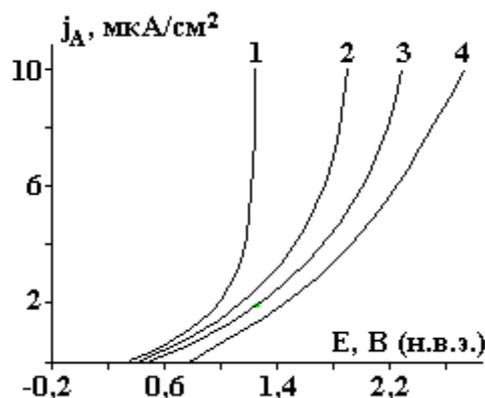


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов на основе OT4-1 в физиологическом растворе после суточной выдержки: 1 – OT4-1; 2, 3, 4 – OT4-1+АОП, полученные (анодированные) в растворах: 2 – NaCH_3COO ; 3 – Na_2CO_3 ; 4 – Na_2HPO_4

Несмотря на то, что исходный образец VT5 после аналогичной выдержки улучшает свои коррозионно-электрохимические показатели за счет самопассивации, все анодированные образцы пре-

восходят его по этим характеристикам. Наиболее существенно защитный эффект от АОП проявился на образцах, заанодированных в обоих типах фосфатов. Такое же преимущество «фосфатных» АОП наблюдается и для анодированных образцов сплава ОТ4-1 (см. рис. 2), что подтверждает целесообразность использования этих электролитов в практике электрохимического оксидирования титановых материалов.

На этапе определения рациональных параметров анодирования в растворах солей ортофосфатов исследовали диапазон значений начальных плотностей тока от 0,01 до 0,5 А/см² и концентраций растворов от 1 до 10%. Оптимальное время ведения процесса в потенциостатическом режиме определялось продолжительностью установления минимального значения остаточных токов.

Анализ зависимостей (см. рис. 3) показывает, что на величину остаточных токов, а предположительно и на качество сформированных в гальваностатическом режиме АОП влияют все исследуемые параметры и особенно природа электролита.

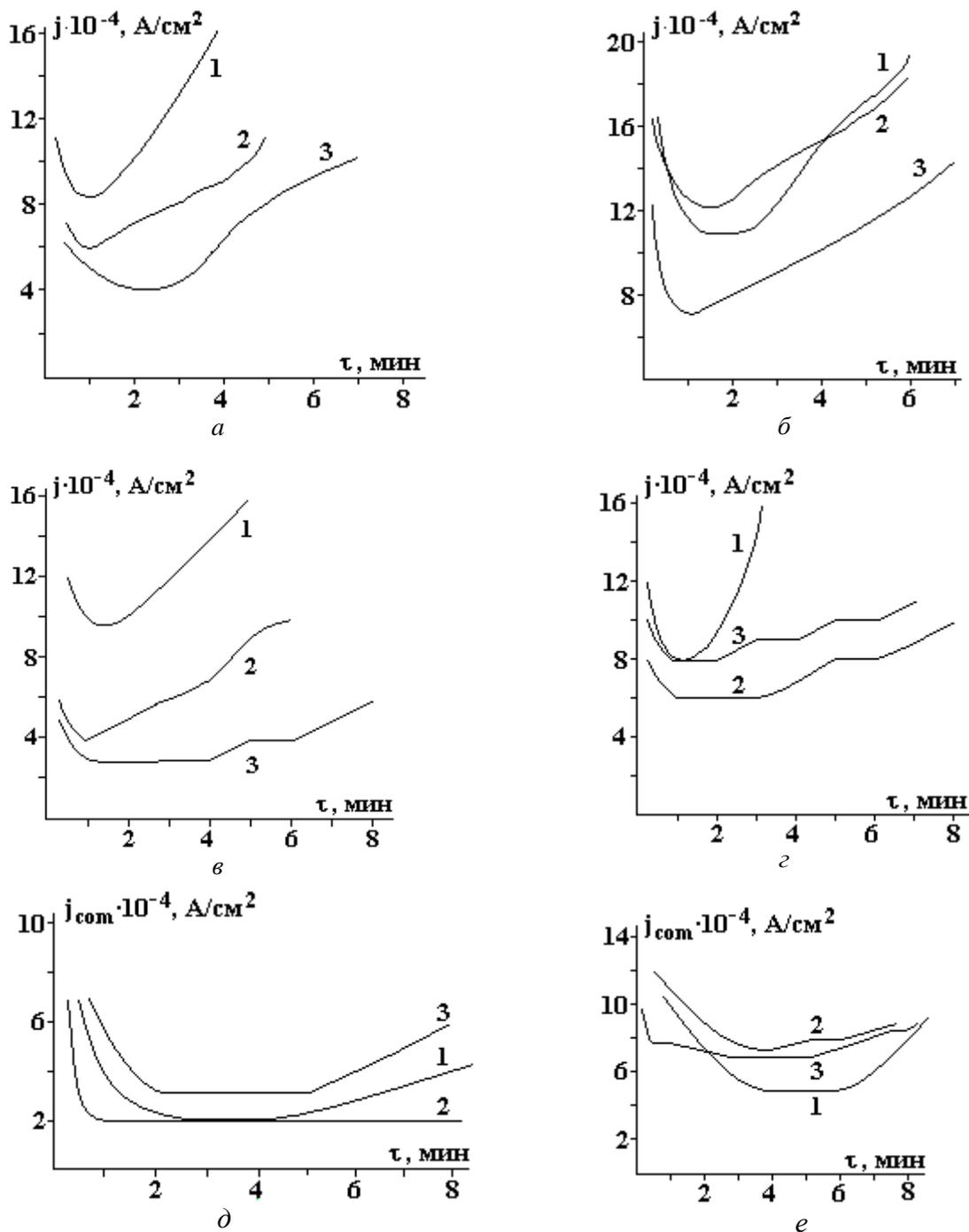


Рис. 3. Потенциостатические кривые ($U_{\phi}=30$ В) анодированных образцов в растворах NaH_2PO_4 (а, б, в) и Na_2HPO_4 (г, д, е) при различных концентрациях соли (%): а, г – 1; б, д – 5; в, е – 10 и различных начальных плотностях тока (А/см²): 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 0,5

В частности, можно отметить, что остаточные токи при идентичных режимах анодирования на образцах с АОП, сформированных в дигидрофосфатах натрия, больше, чем на образцах, заанодированных в гидрофосфатах. Последующее повышение значений остаточных токов при потенциостатической выдержке в слабокислых растворах дигидрофосфатов также наступает быстрее и, как правило, сопровождается большим выделением кислорода, что объясняется увеличением электронной проводимости АОП вследствие увеличения их дефектности из-за химического травления пленки. Кислотность электролитов увеличивается в результате подкисления прианодного пространства как в результате окислообразования, так и реакции разложения воды и выделения кислорода [10].

Особенно интенсивно процесс выделения кислорода наблюдается при анодировании в 10% растворах, что совпадает с данными исследований [6].

Такие же процессы подкисления происходят и в слабощелочном растворе гидрофосфата, но общая кислотность здесь останется ниже, поэтому критическое время потенциостатической выдержки (до начала подъема тока больше) соответственно в 1,5–3 раза.

Значимым фактором для процесса формирования АОП является также концентрация электролитов анодирования. 5% растворы, особенно гидрофосфата, обеспечивают лучшие результаты: стабильные остаточные токи и время их достижения, несущественно зависящие от начальных плотностей тока гальваностатического режима.

Увеличение формовочных плотностей тока в первоначальном гальваностатическом режиме однозначно сказывается только на сокращении времени выхода на формовочное напряжение –30 В. При изменении $J_{\text{нач}}$ от 0,01 до 0,1 А/см² продолжительность сокращается в 10–15 раз. Можно отметить также, что с АОП, сформированной при малой плотности тока (0,01 А/см²), быстрее начинают увеличиваться остаточные токи при выдержке на формовочном напряжении. Поэтому оптимальное время ведения процесса в этом случае находится в узком интервале.

Наиболее восприимчивы к начальным значениям плотностей тока АОП, сформированные в 1% растворах обоих типов электролитов, что свидетельствует о концентрационных ограничениях процесса оксидирования, а следовательно, нестабильности его результатов. В 10% растворах при определенных плотностях тока и времени выдержки при U_{const} в обоих растворах можно получить анодированные образцы с относительно низкими значениями остаточных токов. Но в общем случае их абсолютная величина несколько больше, чем для аналогичных режимов в 5% растворе. Особенно заметно это на примере раствора гидрофосфата натрия, где усиленное выделение кислорода приводит к подкислению, а следовательно, увеличению дефектности оксида титана.

Исследование поверхности анодированных образцов с помощью цветных пятен катодноосажденной меди показало, что их число или общая суммарная площадь качественно коррелирует в основном с объемом (скоростью) выделившегося кислорода. Это закономерно, поскольку выделение кислорода на поверхности происходит в местах с электронной проводимостью, то есть в дефектах пленки, где соответственно и осаждается катодная медь.

Менее однозначная зависимость отмечена для величины остаточного тока и площади дефектов. На некоторых анодированных образцах медные точки визуально не наблюдались ни в начале потенциостатического формирования АОП, ни после выхода на минимальные остаточные токи, свидетельствующие, согласно [6], о завершении формирования барьерной оксидной пленки определенной толщины. В этих случаях уменьшение остаточного тока во времени непосредственно связано с падением ионного тока, которое является следствием усовершенствования оксидной пленки и увеличения ее толщины.

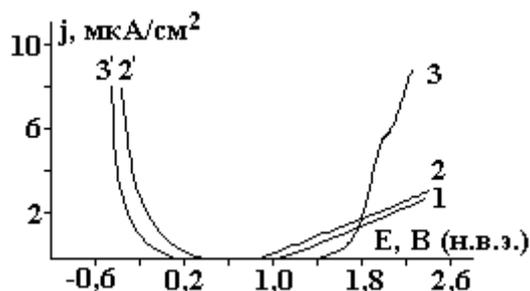


Рис. 4. Поляризационные кривые анодированных образцов на основе OT4-1 (1), BT5 (2–2'), BT1-0 (3–3') в физиологическом растворе после выдержки образцов в течение 3 суток: 1, 2, 3 – анодная поляризация; 2', 3' – катодная поляризация

В 5% растворе гидрофосфата натрия при начальной плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ и 2-минутной выдержке при $U_{\phi} = 30 \text{ В}$ были сформированы оксидные пленки голубого цвета на образцах сплавов VT5, OT4-1 и VT1-0. Анодные поляризационные кривые, снятые в физиологическом растворе после 3-дневной выдержки (рис. 4), подтверждают высокие защитные свойства АОП на этих сплавах. Область электрохимической пассивности потенциалов между началом активации анодных и катодных процессов для всех типов анодированных образцов существенно увеличивается по сравнению с материалами подложки и составляет $\approx 600\text{--}1000 \text{ мВ}$ (см. рис. 4).

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что 5–10% растворы гидро- и дигидрофосфатов натрия можно использовать для получения оксидных интерференционных пленок на титановых сплавах, применяемых в медицинской имплантологии, в том числе VT5, OT4-1 и VT1-0. АОП, сформированные в оптимальных режимах по двухступенчатой схеме анодирования (гальваностатической и потенциостатической), существенно снижают коррозионную и электрохимическую активность имплантационных материалов, повышая тем самым их биосовместимость с организмом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остеосинтез: Руководство для врачей / Под ред. С.С.Ткаченко. Л., 1987.
2. Способ анодирования титана в смеси хромовой кислоты и фторида. Патент США № 447346, С25Д11/02, 11/34, 1984.
3. Федорова Е.А. Анодная обработка титановых сплавов во фторсодержащих серноокислых электролитах // Защита металлов. 2002. Т. 38. 34. С. 415–418.
4. Электролит для анодирования титановых сплавов. А.С. СССР № 968969, М. Кл. С25Д 11/26. 1982.
5. Одынец Л.И. Механизм внедрения и состав анодных оксидных пленок, полученных в растворах неорганических кислот // Физика оксидных пленок. Петрозаводск, 1988.
6. Пекшиева Н.П. Интерференционные окисные пленки на титане и его сплавах. Красноярск, 1988.
7. Семенов Н.В. Биохимические компоненты и константы жидких сред и тканей человека. М., 1971.
8. Севидова Е.К., Степанова И.И. Влияние режимов анодирования на электрохимическое поведение титанового сплава OT4-1 в физиологическом растворе // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. Т. 1. № 3. С. 35–40.
9. Севидова Е.К., Степанова И.И. Оценка методов оксидирования титановых имплантатов по защитным свойствам пассивирующих слоев // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 14–17.
10. Байрачный Б.И., Андриющенко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов. Харьков, 1985.

Поступила 27.02.04

Summary

On the example of titanium alloys VT5, OT4-1 and VT1-0 used at medicine, it is shown that formation on their surface of anodic colored oxide films can be made using 5–10% solutions of hydro- and digydrophosphate natrium. Anticorrosive protective power anodic oxide films (AOF) can be raised using the following $j_{\text{beg}} = 0.1\text{--}0.5 \text{ A/sm}^2$, $\tau_{\text{keep}} = 2\text{--}5 \text{ min}$ at two-step oxidation scheme. It is found that, more stable results of AOF formation can be obtained in the solutions of gydrophosphate natrium, aqueous solutions of which have alkaline reaction.