

Е.К. Севидова, И.И. Степанова

ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ ПО ЗАЩИТНЫМ СВОЙСТВАМ ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЕВ

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

Введение

Целесообразность защиты медицинских имплантатов из титана и титановых сплавов различными покрытиями для улучшения их функционально-эксплуатационных свойств, в том числе биосовместимости, коррозионной стойкости, износостойкости, прочности подтверждена исследованиями и не вызывает сомнений. Для этих целей исследователями предлагается широкий спектр материалов – чистые металлы (ниобий, тантал [1]), нитриды и карбонитриды [2], алмазоподобные углеродные [3], керамические [4] и оксидные пленки [5].

К сожалению, практическая реализация большинства из перечисленных разработок ограничена технологическими трудностями нанесения функционально-защитных покрытий с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками на сложные поверхности изделий остеосинтеза и имплантатов. Как правило, для их формирования требуется специальное вакуумно-плазменное оборудование.

Наиболее приемлем для реального воплощения вариант с оксидными пленками и прежде всего благодаря простоте их формирования – химический или электрохимический. Согласно [6] оксидные пленки улучшают биосовместимость изделий за счет снижения химической активности и уменьшения значений поверхностной энергии. И хотя такие пленки не отличаются высокой износостойкостью и твердостью их применение вполне оправдано на изделиях, не подвергающихся трению, например, на каркасах протезов сердечных клапанов или черепных пластин. При этом лучшие показатели биосовместимости отмечаются у анодно-оксидированных изделий [5].

В связи с развитием вакуумно-плазменных технологий представляется еще одна возможность получения оксидных слоев титана на имплантационных материалах. По сравнению с электрохимическим способом физические методы, в частности КИБ (конденсация в условиях ионной бомбардировки поверхности), реализуемая на установках типа «Булат», имеет ряд преимуществ. Во-первых, оксидные слои титана можно сформировать практически на любом виде биоинженерного материала, а не только на титане и титановых сплавах. В то же время известно, что при электрохимическом оксидировании наиболее плотные защитные пленки образуются на чистом титане. Легирование титана Al, V, Fe ухудшает структуру пленок, увеличивает ее дефектность в местах включения компонентов [7].

Защитные свойства вакуумно-плазменных оксидных пленок растут с толщиной, поскольку связаны с эффектом перекрытия регулярной пористости между осаждающимися микрочастицами оксидов Ti_xO_y . Толщина оксидного слоя ограничивается возникающими внутренними напряжениями в оксиде, отрицательно влияющими на адгезионную прочность с основным материалом, что может привести к растрескиванию и отслаиванию внешних слоев. В анодированных слоях титана защитные свойства, как правило, обеспечивает относительно тонкий барьерный слой, основной же слой увеличивает свою дефектность по мере роста толщины.

Существенным преимуществом вакуумно-плазменной технологии оксидирования является экологическая чистота процесса, что исключает включение в оксидные слои посторонних ионов-анионов минеральных кислот, в которых традиционно осуществляются процессы анодирования.

В процессе длительной эксплуатации чужеродные анионы, попадая в организм человека, могут вызывать патологические реакции и ухудшать показатели биосовместимости.

К недостаткам физических методов формирования оксидных слоев можно отнести необходимость наличия дорогостоящего специализированного оборудования.

В рамках настоящей работы были проведены сравнительные испытания защитных свойств оксидных слоев на титановых биоинженерных материалах, сформированных электрохимическим и физическим методами. В качестве титановых материалов использовали ВТ1-0 и ОТ4-1.

Методика исследования

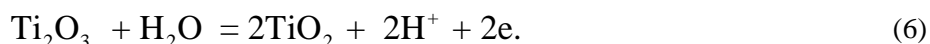
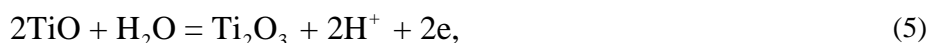
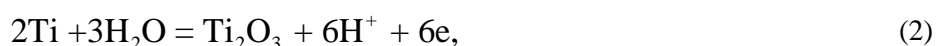
Вакуумно-плазменное покрытие (ВПП) получали на установке «Булат-6Т» по КИБовской схеме – ионным распылением титана в атмосфере кислорода при давлении $1,25 \cdot 10^{-1}$ Па. Время напыления – 400 с. Толщина защитного слоя, оцененная визуально по интерференционной окраске, составляла ~ 0,2 мкм. Для улучшения адгезионной связи между оксидом и материалом основы наносили промежуточный слой титана.

Электрохимическое окисление титановых сплавов проводили в 10% растворе серной кислоты с добавкой лимонной кислоты. Согласно проведенным ранее исследованиям [8], этот электролит при оптимальных режимах анодирования и проведении дополнительной операции «подформовка» с последующим кипячением изделий в дистиллированной воде обеспечивает получение анодных оксидных пленок (АОП) толщиной 0,1 мкм, характеризующихся высокой защитной способностью.

Оценку коррозионно-защитных свойств оксидных слоев проводили с помощью электрохимических методов. В качестве критериев использовали значения потенциалов коррозии $E_{кор}$ и характеристики анодных поляризационных кривых $i-E$, полученных в физиологическом растворе (0,9 % NaCl) при температуре $(37+2)^{\circ}\text{C}$. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью подачи потенциала 1 мВ/с на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1. Значения потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

Обсуждение результатов

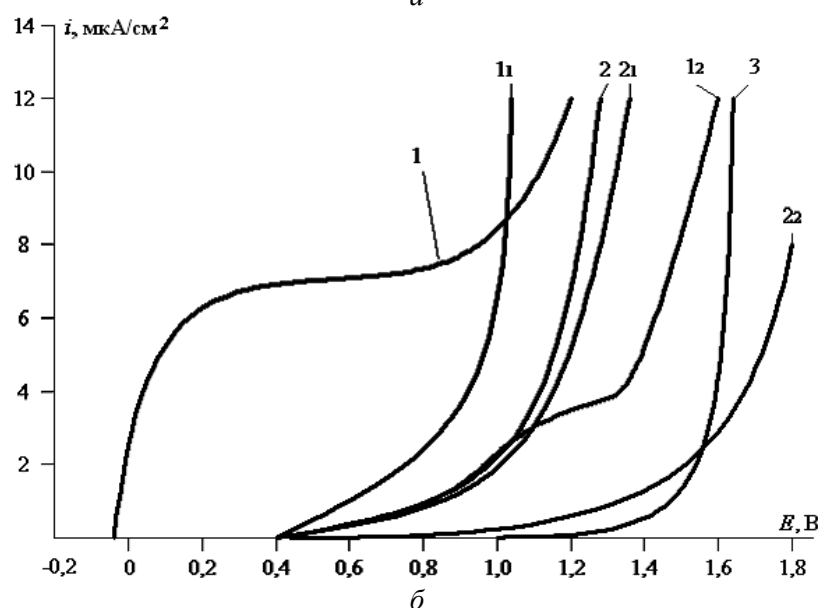
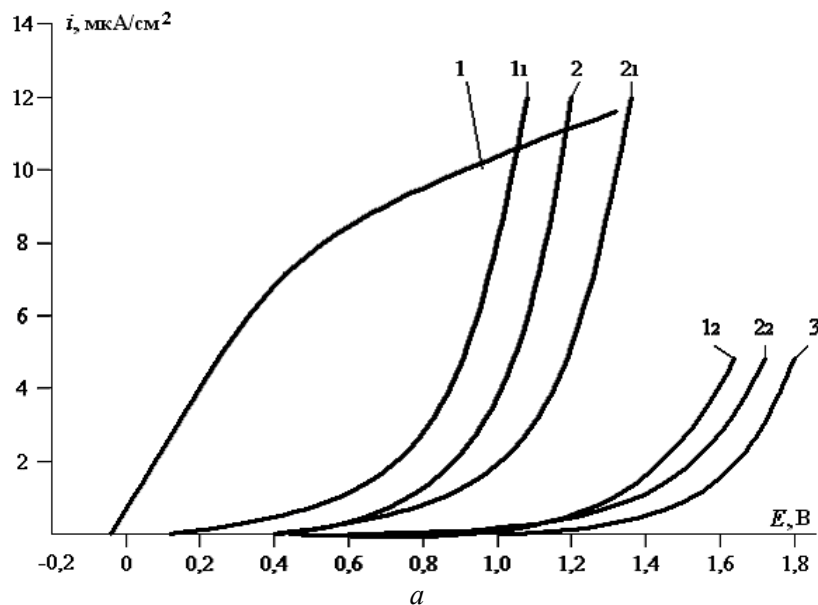
При анодной поляризации исходных титановых сплавов были получены классические кривые, типичные для металлов, склонных к пассивации [7], с характерными участками активно-пассивного растворения. Первичные подъемы на кривых начинаются непосредственно от потенциалов коррозии, установившихся в течение 30 минут после погружения в раствор. Скорее всего, это связано с процессами окислообразования по реакциям (1)–(4), равновесные потенциалы которых намного отрицательнее установившихся потенциалов коррозии, поскольку растворение основного компонента сплава титана в виде активных ионов Ti^{+2} и Ti^{3+} маловероятно. Кроме того, возможно также протекание реакций доокисления естественно образованных на воздухе и в растворе окислов (5), (6)



Выдержка сплавов в физиологическом растворе в течение суток приводит к облагораживанию потенциалов коррозии на 80–100 мВ и изменению характера поляризационных кривых, что связано с процессами самопассивации их поверхности. Как и следовало ожидать, на ВТ1-0 (см. рисунок, а), данные явления выражены в большей степени, так как на них образуются более плотные защитные оксидные слои из-за отсутствия легирующих компонентов. Это подтверждается также медицинским опытом – коррозии в организме человека в первую очередь подвергаются изделия из сплавов титана, уступая по коррозионной стойкости изделиям из титана и малолегированных сплавов.

Более кардинальное влияние на электрохимическое поведение имплантационных материалов оказывают оксидные слои, предварительно сформированные (кривые 2–3). Оба метода оксидирования обеспечивают снижение электрохимической активности систем с покрытием по отношению к исходным материалам, но эффективность их защитного действия различна.

На образцах с ВПП анодные процессы активируются практически от значений стационарных потенциалов коррозии, которые на 200–300 мВ положительнее аналогичных показателей для материалов подложки. Очевидно, эти процессы связаны с окислением титана, присутствующего в виде капельной фазы непосредственно в субстанции покрытия или в его порах как материал подслоя. Кроме того следует учесть, что при вакуумно-плазменном осаждении оксидов не исключено образование нестехиометрических соединений Ti_xO_y , в том числе и оксидов титана низшего порядка, которые будут доокисляться в процессе анодной поляризации по реакциям (5)–(6). Поэтому для образцов с ВПП, как и для исходных материалов, наблюдалась зависимость характеристик поляризационных кривых от времени выдержки в физиологическом растворе, связанная с явлениями самопроизвольного окисления.



Анодные поляризационные кривые имплантационных материалов на основе VT1-0 (а) и OT4-1 (б) в физиологическом растворе: 1, 1₁, 1₂ – материал основы, 2, 2₁, 2₂ – основа + ВПП, 3 – основа + АОП, 1, 2, 3 – вновь установленные, 1₁, 2₁ – после суточной выдержки в растворе, 1₂, 2₂ – после 50 суток выдержки.

Анодное поведение систем с ВПП практически не зависит от типа подложек и в основном определяется составом (стехиометрией структуры) защитного покрытия. Следует отметить, что защитная способность оксидных слоев, полученных за счет самопассивации, ограничена – даже после 50-суточной выдержки в физиологическом растворе анодная активация материалов и конструкций с покрытием ВПП начинается в одной и той же области потенциалов – 0,4–0,45 В.

В отличие от оксидных слоев, сформированных по вакуумно-плазменной технологии, АОП

полученные в сернокислотном электролите [8] в оптимальном режиме, обеспечивают титановым материалам электрохимическую инертность вплоть до потенциалов выделения кислорода. Это свидетельствует об образовании оксидов преимущественно стехиометрического состава с высокой степенью сплошности покрытия.

Для образцов с АОП были зафиксированы самые высокие значения потенциалов $E_{кор.} - 0,62$ В, которые практически не изменялись при различном времени выдержки в физиологическом растворе, что в свою очередь подтверждает высокую термодинамическую стойкость окисленных материалов.

При высоких анодных потенциалах (более 1,5 В) в области активного выделения кислорода (кривые 3, рисунка, *a* и *b*) наблюдаются различия в кинетике процесса анодированных образцов из ВТ1-0 и сплава ОТ4-1. В первом случае поляризуемость выше, что объясняется более совершенной структурой защитных покрытий на ВТ1-0. Однако в реальных условиях эксплуатации – в организме человека – достижение таких значений потенциалов маловероятно, поэтому обе конструкции можно считать электрохимически инертными и коррозионностойкими.

Заключение

Из приведенных результатов следует, что на рассмотренных типах имплантационных титановых материалов и режимов формирования анодные оксидные пассивирующие слои характеризуются более высокими защитными свойствами и обеспечивают изделиям большую область электрохимической инертности по сравнению с вакуумно-плазменными оксидными покрытиями. Преимущество обеспечивается за счет стехиометрического состава и упорядоченной структуры оксида титана, которым отличается электрохимический метод его получения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gunsel R., Mandl S., Richter E., Chi P.* Противокоррозионная защита титана осаждением тонких пленок ниобия // Corrosion protection of titanium by deposition of niobium thin films // Surface and Coat Technol. 1999. 119, Sep. P. 1107–1110.
2. *Krupa D., Baczkiewicz L., Lezirska E. and other.* Влияние имплантации ионов азота на коррозионную стойкость титанового сплава ОТ4-4-0 в 0,9% растворе NaCl. Effekt of nitrogen ion implantation on the corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy in 0,9% NaCl environment // Surface and Coat Technol. 1999. 119. N 1. P. 86–91.
3. *Mitura S.* Medical Aspect and NCD Application. Prot. 4-th International symposium on Diamond Films and Related Materials. Kharkov, Ukrain, 20-22 Sep., 1999. P. 355–364.
4. *Hubber R.* Повышение твердости и коррозионной стойкости хирургических имплантатов путем формирования на их поверхности тонких керамических пленок. Hardness and corrosion protection enhancement behavior of surgical implant treated with ceramic thin films // Surface and Coat Technol. 1999. 119. Sep. P. 1111–1115.
5. *Jorgenson D.S., Centeno I.A., Mager M.H., Topper M.I.* Биологическая реакция на пассивное растворение титановых черепных микропластин. Biologic response to passive dissolution of titanium craniofacial microplates // Biomaterials. 1999. 20, N 7. P. 675–682.
6. *Schreckenbach J.P., Marx G., Schlottig F., Textor M., Spencer N.D.* Характеристика титановых поверхностей, подвергнутых искровому анодированию и используемых в биомедицине. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical application. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1999. 10. P. 453–457.
7. *Томашов Н.Д.* Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. М., 1985.
8. *Севидова Е.К., Степанова И.И.* Влияние режимов анодирования на электрохимическое поведение титанового сплава ОТ4-1 в физиологическом растворе // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. 6. № 3.С. 35–40.

Поступила 01.03.2002

Summary

The protective properties of the oxidic layers on titanium bioengineering materials ВТ1-0 and ОТ4-1 formed by anodizing and vacuum-plasma deposition were studied. It was established that the anodic oxide films (AOF) by the thickness of 0,05 μm provide the rather large region of electrochemical inertness of the initial materials than the vacuum-plasma films (VPF) by the thickness of 0,5 μm . An activity of the systems with VPF up to the potentials of oxygen isolation is explained by the penetration of drop-shaped phase of titanium in the substratum of coatings, by the influence of titanium sublayer in pores of the coating and by the formation of oxides of the lowest order which suffer an additional oxidation at the anode polarization.