

кую возможность изменять свойства обрабатываемых поверхностей путем варьирования электрическими параметрами импульсов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Н.И. Электроискровое легирование металлических поверхностей. М., Машиностроение, 1976.
2. Rybalko A.V., Hamurari V.I., Grichuk D.M. Perspectives of the productivity increase in electro-spark coating // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 1999. № 1. P. 10–13.
3. Рыбалко А.В., Гричук Д.М., Сомаараджа К.Р.С., Сахин Орхан. Некоторые особенности осуществления процесса электроискрового легирования на установках типа ЭЛИТРОН // Электронная обработка материалов. 2000. № 5. С. 133–139.
4. Pat. № 1414. Moldova. 2000. Procedeu de aplicare a acoperirilor prin electrodare. Rabalco Alexandru, Gricuc Dumitru, Ermilov Vladimir, Orhan Sahin.
5. Pat. № 1053. Moldova. 1998. Procedeu de aliere prin electrodare. Rabalco Alexandru, Gricuc Dumitru, Ermilov Vladimir, Mandru Dumitru.

Поступила 11.08.2000

Summary

The article reflects possibility of a heightening of productivity and improvement of quality of process ESA at usage of impulses with energy less than 0,5 J. In a bottom of the offered solution – waiving of conventional philosophy of forming of the spark channel encounter by a treating electrode and detail. The tendered electrode system ensures an opportunity of feeding of impulse at any moment of time, allows to implement requirements of forming of the spark channel by explosion of contacting asperities of adjoining electrodes were in continuous driving from each other (slide of a electrode on a detail) in one plane. The enumerated results of study productivity, roughness of formed coverages.

Е.К. Севидова, Л.И. Пупань, Ю.Я. Волков*, В.Е. Стрельницкий*, А.И. Тимошенко*

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

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

**Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина*

Введение

Алмазоподобные углеродные покрытия (АУП) наряду с уникальными физико-механическими свойствами отличаются высоким показателем биоинертности, что делает их привлекательными для применения на изделиях-имплантатах [1, 2]. Достоинства алмазоподобных углеродных покрытий как перспективного биосовместимого материала могут быть использованы в медицине только при наличии у них комплекса удовлетворительных эксплуатационных характеристик – высокой износостойкости, адгезии и коррозионной стойкости, а точнее – коррозионно-защитной способности. Последнее требование предполагает не только абсолютную коррозионную или химическую стойкость собственно субстрата пленки, но и минимальную ее пористость, сводящую к минимуму агрессивное воздействие жидкой физиологической среды на металлический материал основы имплантата – нержавеющие стали, титан и его сплавы и др. При выборе метода формирования АУП и оптимизации условий осаждения покрытия коррозионно-защитный эффект является одним из наиболее важных критериев.

© Севидова Е.К., Пупань Л.И., Волков Ю.Я., Стрельницкий В.Е., Тимошенко А.И., Электронная обработка материалов, 2001, № 2, С. 21–25.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение защитной способности АУП, полученных разложением газообразных углеводов в тлеющем ВЧ-разряде (АУП₁) и электродуговым методом (АУП₂).

Методика исследования

В качестве подложек использовали материалы, которые традиционно применяются в ортопедической хирургии – нержавеющей сталь 12Х18Н10Т и титановый сплав ОТ4-1.

Покрывают электродуговым методом наносили на установке оригинальной конструкции с импульсным источником, преимущества которого приведены в работе [1]. Толщина покрытий составляла ~2,5–2,7 мкм, которая была выбрана как оптимальная на этапе ранее проведенных исследований. При этой толщине формируются пленки АУП с минимальной дефектностью (пористостью) без нарушения целостности слоев из-за внутренних напряжений сжатия.

Осаждение алмазоподобных покрытий из газовой фазы производили в атмосфере ацетилена в тлеющем ВЧ-разряде при давлении 0,13 Па. Толщина гидрогенизированных АУП составляла ~ 3 мкм.

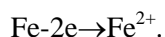
Оценку коррозионно-защитного эффекта алмазоподобных покрытий проводили с помощью электрохимического метода. В качестве критериев использовали значения потенциалов коррозии, $E_{кор}$, питтингообразования, $E_{но}$, характеристики анодных поляризационных кривых $i-E$, снятых в физиологическом растворе (0,9% растворе NaCl) при температуре (37 ± 2) °С. Исследования в стационарных условиях проводили с помощью стандартных методик на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1. Для имитации условий трения в отдельных случаях эксплуатации имплантатов была использована оригинальная установка [3], позволяющая исследовать электрохимические характеристики при механической депассивации (зачистке) поверхности.

Обсуждение результатов

Из двух типов исследуемых материалов подложек более ненадежной является нержавеющая сталь 12Х18Н10Т – аналог стали 316L, широко используемой в практике ортопедической хирургии.

Чаще всего причиной поломки ортопедических изделий, которые эксплуатируются внутри организма, становится локальная (питтинговая) коррозия таких сталей [4]. Титановые сплавы практически не подвержены этому типу коррозионного разрушения. Склонность к процессу питтингообразования достаточно корректно оценивается электрохимической величиной $\Delta E_{но} = E_{но} - E_{кор}$.

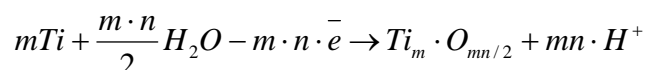
Идентичный характер анодных кривых на исходной нержавеющей стали и стали с покрытием АУП, полученным обоими методами (рис. 1), свидетельствует о наличии сквозных пор в защитных слоях при исследуемых толщинах. Скачкообразный подъем тока на $i-E$ зависимостях, соответствует реакции питтингообразования, происходящей на материале подложки с образованием растворимых соединений железа.



По отношению к исходному материалу оба типа покрытий оказывают защитный эффект – сдвигают значения $E_{но}$ в область положительных значений и увеличивают показатель $\Delta E_{но}$. Однако при почти сопоставимой толщине защитная способность покрытий АУП, полученных электродуговым методом, несколько выше, что свидетельствует о меньшем количестве в них единичных сквозных пор. Полученный результат коррелирует со значениями плотности покрытий – для первых она выше – 3,0–3,2 г/см³ и 2,0–2,4 г/см³, соответственно.

Повысить эффективность защиты за счет уменьшения сквозной пористости можно путем нанесения промежуточных слоев, например, нитрида титана, толщиной 3–5 мкм (рис. 1, кривая 4). Характерный для нержавеющей стали питтинговый пробой в рамках исследуемых потенциалов в этом случае не наблюдался. Ограничивающим фактором для использования такой системы защитных слоев могут быть внутренние напряжения в них и, как следствие, ухудшение адгезионной прочности.

Наличие пор в алмазоподобных покрытиях, в том числе и сквозных, подтверждают анодные кривые конструкций в АУП на основе из титанового сплава (рис. 2). По характеру $i-E$ зависимостей видно, что при анодной поляризации до потенциала выделения кислорода происходит электрохимическое окисление титана и карбидов титана, образующихся на поверхности сплава при нанесении углеродных слоев:



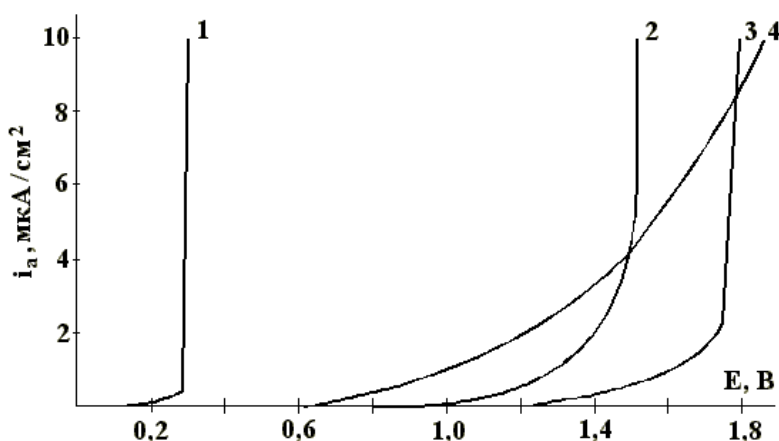
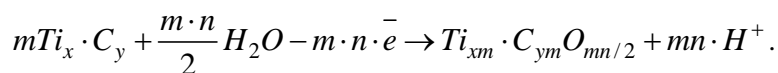


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые конструкций на основе стали: 1 – 12X18H10T; 2 – 12X18H10T + АУП₁; 3 – 12X18H10T + АУП₂; 4 – 12X18H10T + TiN + АУП₁.

Оксиды и карбооксиды титана (продукты окисления) пассивируют поверхность, что подтверждают i – E зависимости при повторной поляризации (рис. 2, кривые 1'–3'). Как и на подложках с нержавеющей сталью большую защитную способность проявляют АУП, сформированные электродуговым способом (кривые 3, 3').

В принципе наличие единичных дефектов АУП в виде пор не представляет большой опасности для подложек на титановой основе. Чистый титан, как и его сплавы, склонен к процессу самопассивации в физиологической среде, что и гарантирует его высокую коррозионную стойкость в человеческом организме. Анодная поляризация в наших исследованиях ускоряет процесс формирования инертных оксидных пленок, что, кстати, может использоваться как технологический прием при изготовлении биоинертных покрытий на изделиях – имплантатах.

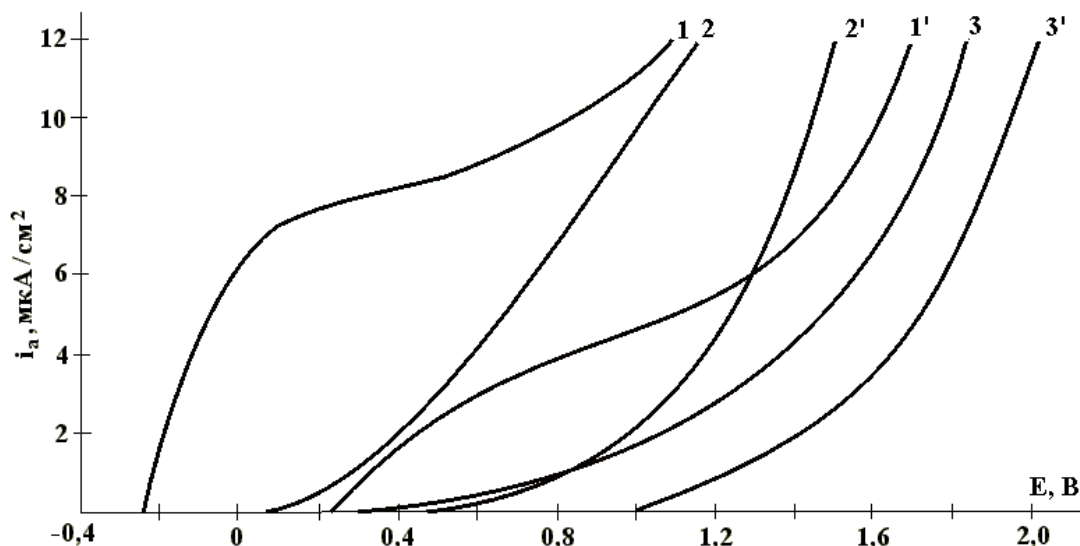


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые конструкций на основе титанового сплава: 1,1' – OT4-1; 2,2' – OT4-1 + АУП₁; 3,3' – OT4-1 + АУП₂; 1,2,3 – первичная поляризация; 1',2',3' – повторная поляризация.

Коррозионная стойкость титановых сплавов, как и других благородных металлов и сплавов, химическая инертность которых обеспечивается наличием окисных пленок, уменьшается при нарушении целостности этих защитных слоев. Поэтому изделия имплантаты из данных материалов

разрушаются чаще всего по причине химико-механической коррозии, то есть коррозии при одновременном механическом воздействии – знакопеременной нагрузке или трении поверхности.

Механическая депассивация поверхности, имитирующая условия трения, приводит к резкому разблагораживанию (сдвигу в область отрицательных значений) потенциалов коррозии исходных материалов (рис. 3, кривые 1 и 2)), что свидетельствует о повышении коррозионной активности. Возникновение существенной разности потенциалов на двух участках одного металлического изделия чревато (опасно) еще в одном аспекте – возникновением короткозамкнутой гальванической пары. В свою очередь, гальванопара может спровоцировать протекание в организме необратимых биоэлектрохимических процессов, вызывающих патологические изменения.

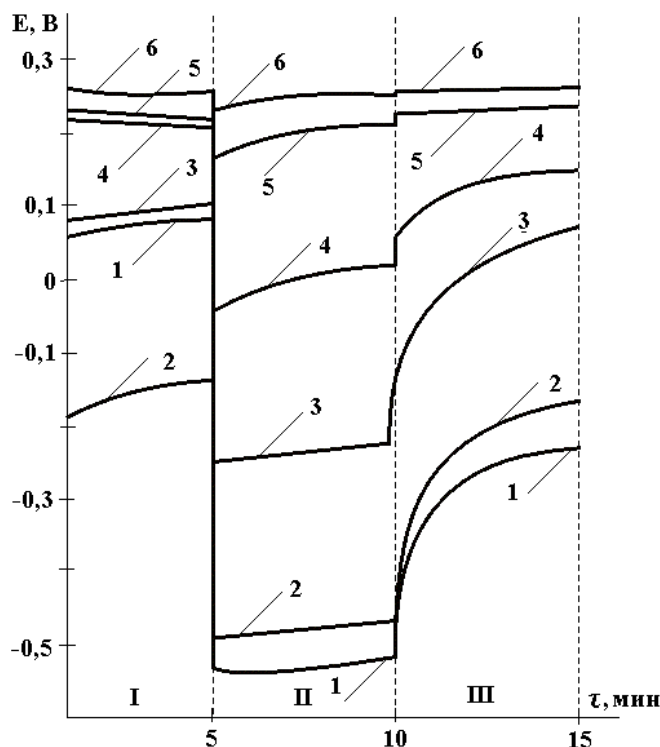


Рис. 3. Влияние механической депассивации поверхности на значения $E_{кор}$ различных конструкций: 1 – 12X18H10T; 2 – OT4-1; 3 – 12X18H10T + TiN; 4 – 12X18H10T + АУП₁; 5 – 12X18H10T + АУП₂; 6 – графит. I – стационарные состояния, II – момент депассивации; III – после снятия депассивации.

Нанесение защитных покрытий, в том числе, нитрида титана (кривая 3), уменьшает разность потенциалов коррозии между запассивированной и активированной поверхностью, что является положительным эффектом. По отношению к нитридным покрытиям оба типа АУП имеют преимущества – разность $\Delta E_{кор}$ у них меньше. Это отличие объясняется наличием фазовой окисной пленки на поверхности металлоподобного TiN, которая придает конструкции с покрытием дополнительную инертность. В случае АУП инертность внешней поверхности обеспечивается термодинамической устойчивостью углеродной субстанции, независимо от аллотропических форм его существования – графита, алмаза, карбина и т.д. Это подтверждает $E-t$ зависимость, полученная на образце с АУП, сформированным электродуговым методом (рис.3, кривая 5). Она идентична аналогичной зависимости, полученной на чистом графите (рис. 3, кривая 6). Небольшие различия в значениях потенциалов коррозии между двумя образцами связаны с влиянием материала основы в порах покрытия.

Наличие водорода в АУП сформированных из газовой фазы, вероятно, способствует образованию, если не фазовых, то хемосорбированных кислородосодержащих слоев (например, OH⁻), удаление которых приводит к разблагораживанию значения $E_{кор}$. По сравнению с электродуговыми покрытиями $\Delta E_{кор}$ для конструкций с таким видом АУП на 100-120 мВ больше ($\Delta E_{кор} = E_{кор} - E_{кор}^*$, где $E_{кор}^*$ – значения потенциалов коррозии в момент депассивации поверхности).

Заключение

На основе проведенных электрохимических исследований можно утверждать, что при сопоставимых толщинах, порядка 2,5-3 мкм, алмазоподобные углеродные покрытия, сформированные

электродуговым способом, оказывают относительно больший защитный эффект от коррозии в физиологической среде, чем гидрогенизированные алмазоподобные пленки, полученные из тлеющего ВЧ-разряда. Лучшие защитные свойства обеспечиваются меньшим количеством сквозных пор и химической однородностью внешних слоев АУП, не содержащих посторонних элементов, в частности, водорода. Оба типа покрытий эффективно защищают металлические основы имплантатов от абразивного износа и уменьшают вероятность возникновения короткозамкнутых гальванических элементов, которые могут вызвать появление необратимых биоэлектрохимических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sevidova E.K., Strel'nitsky V.E., Volkov Yu. Ya., Pupan L.I. Effect of diamond-like carbon coatings on electrochemical behaviour of metal biomedical materials. Proc. 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials. Kharkov, Ukraine, 20–22 September, 1999, pp. 319–322.
2. Olborska A., Swider M., Wolowiec R., Niedzielski P., Rylski A., Mitura S. Amorphous carbon-biomaterial for implant coatings //Diamond and Related Materials, 1994. № 3. P. 899–901.
3. Котляр А.М., Севидова Е.К., Стеглик Т.В. Измерение токов коррозионных элементов при их механической депассивации //Физико-химическая механика материалов. 1991. №1. С. 103–105.
4. Личковський Е.Ю. Особливості корозії імплантатів в біологічних тканинах //Матер. IV міжнар. конф.-виставки: Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів. 1998. Львів. С. 111–112.

Поступила 29.11.2000

Summary

Comparative estimation of corrosion resistance of structural materials for medical implants coated with a diamond-like carbon (DLC) layer in physiological solution was made. It was established, that within the comparable thickness range (2,5–3 μm) DLC coatings produced by the electric-arc methods differ from the a-C:H coatings produced by RF-glow discharge method by relatively greater protective effect under stationary conditions and under conditions of mechanical depassivation imitated the friction process at endoprosthesis articulations.
