

Е.К. Севидова*, Л.А. Забашта**, В.Н. Ридозуб**, В.А. Мухина**

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПИТТИНГОСТОЙКОСТЬ СТАЛИ 12Х18Н10Т В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, grinko@kpi.kharkov.ua

**Акционерное общество научно-технологический институт транскрипции,
трансляции и репликации, ул. Коломенская, 3, г. Харьков, 61166, Украина

Введение

Среди металлических материалов, используемых в медицинской практике при изготовлении имплантатов (в том числе эндопротезов и изделий остеосинтеза), доля аустенитных нержавеющей сталей остается достаточно высокой. Как конструкционный биоматериал сталь 12Х18Н10Т уступает титановым сплавам только в коррозионной стойкости, что ограничивает и сужает номенклатуру стальных имплантатов, пригодных для длительной эксплуатации в организме.

Коррозия аустенитных хромоникелевых нержавеющей сталей типа 12Х18Н10Т в нейтральных растворах, содержащих хлорид-ионы, каким является физиологический раствор, носит локальный, питтинговый характер [1, 2]. В связи с этим одним из определяющих критериев коррозионной стойкости нержавеющей сталей, используемых в имплантологии, можно считать питтингостойкость.

Проблему повышения питтингостойкости нержавеющей аустенитных сталей, используемых в том числе для биомедицинских целей, в основном решают двумя путями. В первом случае совершенствуют их составы за счет введения легирующих компонентов, повышения содержания азота до 0,5–0,7% и создания супераустенитных структур, устойчивых к локальной коррозии [3].

Второе направление разработок связано с применением различных методов поверхностной обработки нержавеющей сталей [4, 5], позволяющих модифицировать поверхностный слой или сформировать защитное покрытие.

Цель настоящей работы – исследование влияния различных ионно-плазменных методов воздействия, в том числе за счет нанесения покрытий и ионного азотирования, на коррозионную стойкость аустенитных нержавеющей сталей в физиологическом растворе – 0,9% растворе хлорида натрия.

Методика исследования

Исследуемым материалом служила нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, образцы которой вырезали из технологического листа толщиной 1 мм. Предварительную обработку поверхности проводили по аналогии с подготовкой изделий остеосинтеза – полировали механически до $R_a = 0,1–0,16$.

Ионно-плазменную обработку образцов по четырем технологическим схемам (табл. 1) проводили на установке «Булат-б».

Для электрохимических исследований, в т.ч. измерения потенциалов коррозии $E_{корр}$ и снятия анодных поляризационных кривых (АПК), использовали импульсный потенциостат ПИ-50-1. Показатели снимали при первичном погружении в течение часа и после 40-дневной выдержки. Значения потенциалов приведены относительно потенциала хлоридсеребряного электрода.

В качестве оценочного критерия питтингостойкости принимали значение $\Delta E_{no} - E_{no} - E_{корр}$ / $\Delta E_{no} - E_{no} - E_{корр}$, где E_{no} – потенциал питтингования, определяемый с помощью анодных поляризационных кривых (измеренный в точках перегиба АПК).

При коррозионных испытаниях применяли метод полного погружения с периодическим последующим визуальным осмотром поверхности. Температура раствора – комнатная. Время выдержки – 45 суток.

Таблица 1. Режимы обработки стали 12Х18Н10Т

№ варианта технологической обработки	Вид обработки	Режим обработки					Внешний вид
		P_{N_2} , Па	P_{O_2} , Па	U , В	I_d , А	τ , мин	
1	Исходный	-	-	-	-	-	Серебристо-белый
2	Азотирование	$7,5 \cdot 10^{-2}$	-	400	-	10	С желтоватым отливом
3	Азотирование + покрытие нитрида титана	$7,5 \cdot 10^{-2}$	-	400	-	10	Золотисто-желтый
		$1,25 \cdot 10^{-1}$	-	200	90	10	
4	Покрытия титана + оксида титана	$2 \cdot 10^{-3}$	-	190	90	5	Сине-фиолетовый
		$1,5 \cdot 10^{-2}$	-		90	10	
5	Покрытия титана + нитрида титана	$2 \cdot 10^{-3}$	-	190	90	5	Золотисто-желтый
		$1,25 \cdot 10^{-1}$	-	200	90	10	

Обсуждение результатов

В течение первичной экспозиции образцов (одного часа погружения) наблюдались аperiodические колебания и всплески потенциалов коррозии, которые обычно связывают с нарушением стойкости пассивной пленки хлорид-ионами [6]. Их можно также трактовать как инициирование очагов питтинговой коррозии на начальных стадиях, проходящих соответственно фазы зарождения и заживания [7].

В большей степени при первичном погружении осцилляция потенциалов проявлялась на образцах с покрытиями, в которых на кинетику зарождения и репассивацию питтингов, происходящих в порах или других дефектах внешних слоев, влияли размерно-количественные характеристики этих дефектов и природа контактируемых материалов. Этот процесс принято рассматривать как случайно распределенный во времени и на поверхности, описываемый вероятностным законом распределения [7, 8]. Поэтому зафиксированные при эксперименте значения $E_{корр}$ можно считать лишь условно стационарными, статистически усредненная величина которых может быть использована для сравнительной качественной оценки коррозионной стойкости поверхности.

В частности, из результатов наших исследований (см. табл. 2) следует, что по значениям $E_{корр}$, измеренным после часовой выдержки в физиологическом растворе, определить преимущество обработанных поверхностей практически невозможно. Этот показатель становится информативным только после длительной (45-суточной) выдержки, когда стабилизируются физико-химические процессы на поверхности, в том числе связанные со смачиванием, адсорбцией и т.д. Наиболее положительные значения потенциалов коррозии были зафиксированы для образцов, обработанных по технологическим схемам №2 и №3, то есть подвергавшихся ионному азотированию. Существенно, что только для этих вариантов обработки с увеличением времени экспозиции наблюдалось относительное «облагораживание» $E_{корр}$, то есть сдвиг их значений в область положительных значений.

Таблица 2. Коррозионно-электрохимические характеристики стали 12Х18Н10Т в физиологическом растворе

Вид обработки поверхности	Первичные (через 1 час)		После выдержки (через 45 суток)		Время появления очагов коррозии, сутки
	$E_{корр}$, В	$\Delta E_{но}$, В	$E_{корр}$, В	$\Delta E_{но}$, В	
1. Исходный	0,12	0,13	0,01	0,04	11
2. Азотирование	0,12	0,21	0,2	0,43	-
3. Азотирование + покрытие TiN	0,11	0,25	0,21	0,65	-
4. Покрытия Ti + TiO _x	0,14	0,18	0,06	0,38	20
5. Покрытия Ti + TiN	0,10	0,21	0,03	0,34	15

Показатель питтингостойкости оказался более чувствителен к различным видам обработки. Относительно исходного состояния улучшение (увеличение) ΔE_{no} на 50–120 мВ наблюдалось для всех образцов уже на этапе первоначальных исследований. Небольшое преимущество при этом можно все-таки отметить у образцов вариантов 2 и 5, которое существенно увеличилось после 1,5-месячной выдержки образцов в коррозионной среде. Наилучшие результаты ($\Delta E_{no} = 650$ мВ) отмечены для образцов, обработанных по варианту №3, то есть подвергнутых ионному азотированию с последующим нанесением покрытия TiN. За это же время ΔE_{no} исходной поверхности практически упал до нуля.

С показателями электрохимических исследований коррелируют результаты коррозионных испытаний. Видимые очаговые коррозионные повреждения поверхности появились на исходной поверхности уже на 11-й день. Нанесение двухслойных покрытий Ti+TiO₂ и Ti+TiN замедляет коррозионные процессы, но, как и в электрохимических исследованиях, эти технологические решения уступают по эффективности вариантам 2 и 3. За время наблюдения на азотированных образцах (в т.ч. и без внешнего покрытия TiN) очаговые коррозионные повреждения со следами ржавчины не были обнаружены.

Очевидно, что определяющая роль в ингибировании питтинговой коррозии стали 12Х18Н10Т в данном случае принадлежит слою, сформированному в процессе ионного азотирования. При идентичности физико-химических характеристик внешнего слоя TiN (варианты 3 и 5) он защищает подложку более эффективно, чем титановый подслоя. Благоприятное влияние ионного азотирования на питтингостойкость исследователи объясняют созданием на поверхности относительно тонкого, но бездефектного слоя химически гомогенной аморфной коррозионностойкой субстанции [9, 10].

Двухслойные ионно-плазменные покрытия из титана и соответственно нитридов и оксидов титана (варианты 4 и 5) не обеспечивают полной защиты подложки из-за наличия в них сквозных пор и дефектов. Более того, наличие разности потенциалов между материалами основы и покрытия может привести к анодно-анионной активации поверхностной пленки и ускорить появление локальных очагов коррозии. В частности, из результатов наших исследований следует, что пленка оксидов титана при сопоставимых толщинах более эффективно защищает основу от агрессивных хлоридов по сравнению с нитридами. С одной стороны, это может быть объяснено меньшей напряженностью и дефектностью оксидов, а с другой – меньшей их эффективностью, как катодов в гальванопарах. Однако при выборе рациональных покрытий применительно к медицинским имплантатам следует также учитывать, что нитриды титана превосходят оксиды по износостойкости. Поэтому при наличии трущихся поверхностей преимущества TiO_x могут нивелироваться из-за ускоренного износа.

Выводы

1. Все виды ионно-плазменной обработки, в т.ч. азотирование и нанесение различных двухслойных покрытий, повышают устойчивость нержавеющей стали к питтинговой коррозии в физиологическом растворе.

2. Наиболее эффективную защиту от питтинговой коррозии оказывает ионное азотирование поверхности, связанное с образованием гомогенного аморфного коррозионностойкого слоя. Ингибирующее действие усиливается при нанесении на азотированную поверхность ионно-плазменного покрытия нитрида титана, который отличается также высокой механической износостойкостью и сможет защищать поверхность медицинских имплантатов от коррозии в условиях трения.

3. В качестве внешнего слоя в двухслойном покрытии защитная способность оксидов титана проявляется в большей мере, чем у нитридов. Это может быть связано как с меньшей дефектностью оксидных соединений, так и с их относительной инертностью в качестве катодов гальванопар подложка-покрытие.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Burstein G.T., Liu C.* Nucleation of corrosion pits in Ringers solution containing bovine serum // *Corros. Sci.* 2007. 49. № 11. P. 4296–4306.
2. *Замалетдинов И.И.* О питтингообразовании на пассивных металлах // *Защита металлов.* 2007. Т. 43. № 5. С. 515–521.
3. *Чигиринская Л.А., Чернова Г.П., Томашов Н.Д.* Коррозионное поведение хромоникель-молибденовой стали с азотом // *Защита металлов.* 1984. Т. 20. № 3. С. 404–407.
4. Формирование коррозионностойких слоев на нержавеющей стали при ионной имплантации / *Чигиринская Л.А., Гусева М.И., Владимиров Б.Г. и др.* // *Защита металлов.* 1987. Т. 23. № 4. С. 588–593.

5. Повышение коррозионной стойкости стали 12X18H10T путем обработки интенсивным пучком низкоускоренных электронов /Гончаренко И.М., Итин В.И., Исиченко С.В. и др. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 932–937.
6. *Конюхов А.Д., Котиков В.Е.* Использование осцилляций потенциала для оценки устойчивости пассивного состояния стали // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 2. С. 212–216.
7. *Котенев В.А.* Лазерная диагностика микролокализованных случайных коррозионных процессов // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 3. С. 229–236.
8. *Сахненко Н.Д., Капустенко П.А., Ведь М.В., Желавский С.Г.* Анализ питтингостойкости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 4. С. 378–383.
9. *Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Шкурпело А.И., Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л.* Коррозионно-электрохимическое поведение стали 40Х после различных вариантов азотирования // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 1. С. 53–56.
10. *Охота Г.Г., Калахан О.С., Похмурська Г.В.* Вплив іонної імплантації азоту і бору та покритву TiN на кородування титанового сплаву ВТ-6 // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2008. № 3. С. 89–94.

Поступила 19.02.09

Summary

Corrosion-electrochemical study in 0,9% NaCl physiological solution of the steel 12X18H10T subjected to ion-plasma treatment on different flowsheet processes was made. It is set that most effectively pitting-resistance of substrate rises when use of combine technology – ionic nitriding and arc deposition (КИБ) of titanium nitride Advantage of processed steel is increased in relation to initial depending of stay measure in a corrosion environment.
