

# ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТИТАНА С НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Е.К. Севидова, А.А. Симонова

*Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»,  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, [grinko@kpi.kharkov.ua](mailto:grinko@kpi.kharkov.ua)*

## Введение

К безусловным достижениям науки и техники относится разработка нанокристаллических объемных металлов с уникальными физико-механическими свойствами, существенно расширяющими области их эффективного использования.

Одной из перспективных областей применения наноструктурного титана может быть медицина, в частности имплантология [1–4]. Согласно проведенным исследованиям [1, 5] технически чистый титан ВТ1-0 в наноструктурном состоянии (с размером зерна менее 100 нм) по своим физико-механическим свойствам – пределам упругости, текучести, прочности и твердости – не уступает характеристикам высокопрочных легированных сплавов медицинского назначения – ВТ5, ВТ6, ВТ16 и т.д.

Априори предполагается, что при этом сохраняется основное преимущество макрозернистого титана – высокая биологическая совместимость с организмом, которая базируется, прежде всего, на коррозионной стойкости и электрохимической инертности данного металла. По характеру взаимодействия границы титанового имплантата с тканями организма его относят к биоинертным конструкционным материалам [6]. Условием сохранения или улучшения показателя биосовместимости титана с измельченной структурой является сохранение или улучшение его коррозионно-электрохимического поведения в физиологической среде.

По результатам исследований, приведенных в литературе [7, 8], нельзя сделать однозначный вывод о характере влияния величины зерна металла на его коррозионно-электрохимическую активность. Переход в нанокристаллическое состояние методами интенсивной пластической деформации может привести и к улучшению (снижению) этого показателя [8], и к ухудшению [7].

Особенности коррозионного поведения титановых материалов еще более усиливают неопределенность такого прогнозирования, поскольку высокое сопротивление коррозии титана в большинстве водных растворов обусловлено не его термодинамической стойкостью, а способностью образовывать на поверхности тонкие защитные пленки оксидов [9, 10]. В свою очередь способность самопроизвольной пассивации существенно зависит от состояния поверхности – шероховатости, наличия дефектов и напряжений, структуры, размера кристаллов и т.д.

В связи с изложенным правомерно предположить, что отличие в коррозионно-электрохимическом поведении макро- и нанокристаллического титана может быть вызвано не только величиной зерна, но и возникающими в процессе получения вторичными факторами.

Цель настоящих исследований – сравнение коррозионно-электрохимической активности титана ВТ1-0 с различной зернистостью структуры и методами ее формирования в физиологическом 0,9% растворе хлорида натрия.

## Методика экспериментов

В качестве исследуемых использовали образцы макрокристаллического ( $d \sim 10$  мкм) ВТ1-0 из двух различных исходных состояний поставки – в виде прутка  $\varnothing 14$  и листового материала толщиной 4 мм. Из пруткового материала методом многостороннейковки был сформирован пруток  $\varnothing 8$  субмикрокристаллического титана ( $d \sim 250$  нм), а из листа путем прокатки в условиях криогенных температур – нанокристаллический металл ( $d \sim 50$  нм) [11]. Площадь исследуемых образцов составляла  $1 \text{ см}^2$ .

На листовых образцах кроме размерности кристаллической структуры исследовали также влияние шероховатости их поверхности на электрохимическое поведение. Для этого часть образцов была обработана на шлифовальной шкурке N 400, а другая – на полировальном круге с пастой на основе окиси хрома.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата ПИ50.1-1 в растворе 0,9% NaCl при комнатной температуре.

Основными критериями электрохимически-коррозионного поведения были приняты потенциал коррозии  $E_{кор}$ , измеряемый относительно хлорид-серебряного электрода после различного времени выдержки, и характеристики поляризационных кривых  $j-E$ , снятых в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала  $V = \text{мВ/сек}$ .

Исследования проводили на исходных образцах с различной кристаллической структурой и на этих же образцах, подвергнутых анодному оксидированию. Анодировали ВТ1-0 в 2М растворе пирофосфата натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  при двух формовочных напряжениях – 30 и 90 В – и начальной плотности тока  $j=0,5 \text{ А/см}^2$ . В первом случае реализовался процесс «классического», традиционного окисления Ti, в результате которого образовалась тонкая (~700–800 Å), интерференционно-окрашенная пленка аморфных оксидов. При формовочном напряжении 90 В оксидирование происходило в микродуговом режиме с образованием на поверхности пленки оксидов с кристаллической структурой рутила и анатаза. Согласно литературным данным [12–14] такие покрытия характеризуются повышенной твердостью и износостойкостью.

### Результаты исследований

Измерение потенциалов коррозии (см. таблицу) показало, что их установившиеся в течение пяти дней значения мало отличаются для полированных образцов с различной зернистостью структуры и состоянием поставки. Более выраженное влияние на  $E_{кор}$  оказывает шероховатость поверхности. Независимо от величины зерна на шлифованных листовых образцах устанавливаются значения на 30–120 мВ отрицательнее, чем на полированных. Эффект разблагораживания стационарного потенциала пассивирующихся металлов после механического шлифования известен и объясняется прежде всего образованием на такой поверхности менее совершенных защитных пленок вследствие возникающих механических напряжений, нагартовки, дефектов и т.д.

*Значения потенциалов коррозии  $E_{кор}$  образцов ВТ1-0 с различной зернистостью в растворе 0,9% NaCl*

№ обр.	Величина зерна, мкм	Состояние поверхности	Форма поставки	$E_{кор}$ , В (после выдержки)		
				15'	30'	5 суток
1	10	Полирован.	лист	-0,25	-0,23	0,02
2	0,05	Полирован.	лист	-0,29	-0,26	0,06
3	10	Шлифован.	лист	-0,28	-0,21	-0,010
4	0,05	Шлифован.	лист	-0,34	-0,29	-0,014
5	0,25	Полирован.	пруток	-0,22	-0,16	0,07
6	10	Полирован.	пруток	-0,33	-0,26	0,10

Основное различие в электрохимическом поведении ВТ1-0 в зависимости от зернистости их кристаллической структуры однозначно проявилось на полированной поверхности при снятии анодных поляризационных кривых (АПК). Как следует из рис. 1, образцы листового титана ВТ1-0 с различной зернистостью структуры и шероховатостью поверхности после зачистки «микронной» шкуркой, промывки дистиллированной водой и 15-минутной выдержки в растворе находятся в активном состоянии. При наложении анодной поляризации их поведение можно охарактеризовать как активно-пассивное, типичное для титана и его сплавов. При идентичности характера кривых можно отметить, что токи растворения нанокристаллического титана (рис. 1, кривая 2), особенно на 2-м участке пассивности (в области потенциалов от 0,8 до 1,4 В), почти в 2 раза превышают аналогичный показатель для макрокристаллического металла (рис. 1, кривая 1).

Изменение порядка подготовки перед снятием АПК, в частности за счет дополнительной обработки поверхности содовой кашицей перед промывкой водой, привело к видоизменению поляризационных зависимостей (рис. 2), вырождению вторичных участков активации – пассивации и увеличению области первичной пассивности до ~ 1,4 В. Однако и в этом случае титан с нанокристаллической структурой оставался более активным (кривая 4) по сравнению с макрокристаллическим аналогом (кривая 3).

Аналогичное соотношение электрохимической активности наблюдалось также для образцов ВТ1-0, полученных из прутка. Кованный титан субмикрозернистой структуры (рис. 2, кривая 2) в диапазоне потенциалов от 0,2 до 0,6 В растворяется в 1,5-2 раза быстрее исходного материала (рис. 2, кривая 1).

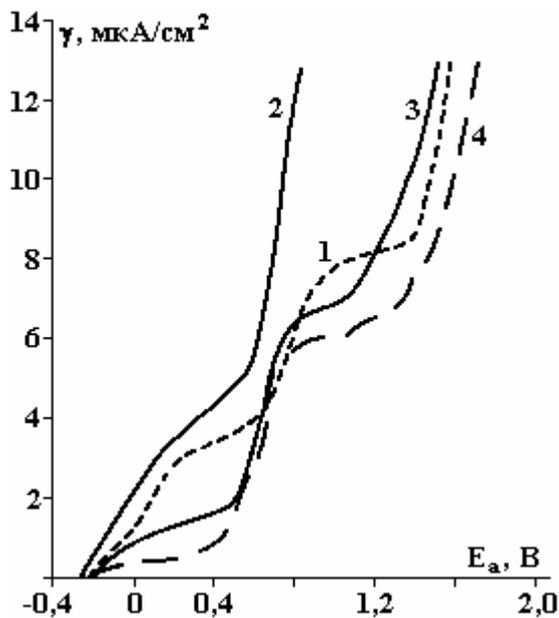


Рис. 1. АПК листового VT1-0 в физиологическом растворе при различной зернистости  $d$ , мкм: 1, 3 ~ 10; 2, 4 – 0,05; с подготовкой полированием (1, 2); шлифованием (3, 4)

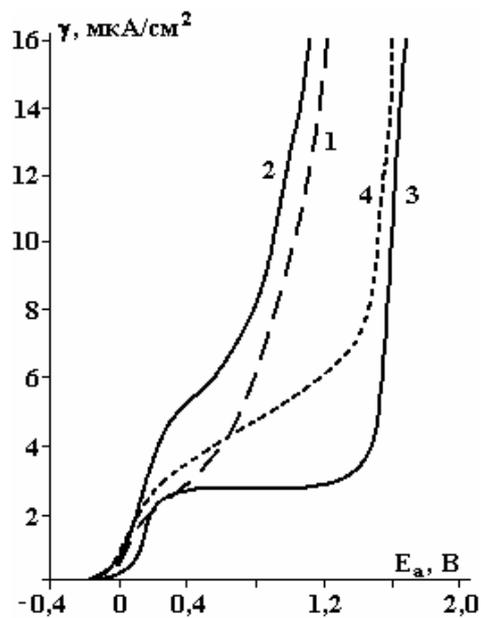


Рис. 2. АПК VT1-0 в физиологическом растворе при различной зернистости  $d$ , мкм: 1, 3 ~ 10; 2 ~ 0,25; 4 ~ 0,05; при состоянии поставки: 1, 2 – пруток; 3, 4 – лист

В целом образцы из прутка (в т.ч. и исходные) отличаются повышенной электрохимической активностью по сравнению с листовым материалом – процесс вторичной активации на них начинается на 0,6–0,7 В раньше, области пассивности практически отсутствуют.

Полученные результаты позволяют предположить, что на субмикро- и нанокристаллических структурах VT1-0 при анодной поляризации образуются пассивные пленки, уступающие по своим защитным свойствам пленкам на исходных материалах.

Длительная (5-дневная) выдержка в растворе приводит к выравниванию потенциалов коррозии, но не только не устраняет различия в электрохимическом поведении при наложении анодной поляризации, а даже усиливает их (рис. 3, кривые 1, 2; рис. 4, кривые 1–4).

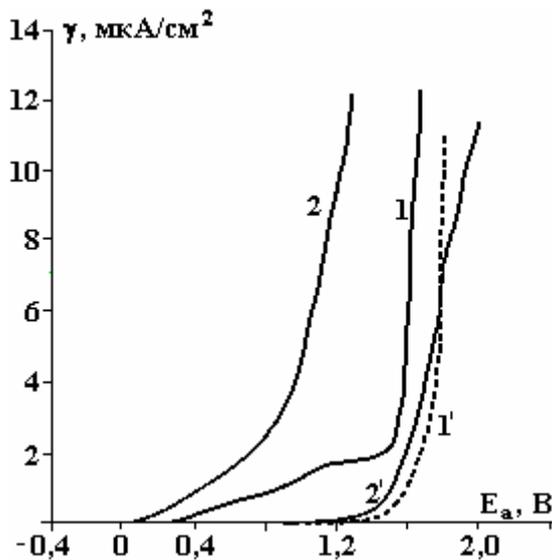


Рис. 3. АПК образца VT1-0 из прутка в физиологическом растворе при различной зернистости  $d$ , мкм: 1, 1' ~ 10; 2, 2' ~ 0,25; и при состоянии поверхности: 1, 2 – с естественной оксидной пленкой после 5-суточной выдержки в растворе, 1', 2' – с анодными оксидными пленками

Наиболее вероятной причиной данного факта могут быть наличие различных дефектов и напряженности структуры, возникающие в процессе механического формирования нано- и субмикрористаллов, которые отрицательно влияют на сплошность поверхностных защитных слоев.

Существенно снижает электрохимическую активность всех образцов, в т.ч. с макро-, субмикро- и нанокристаллической структурами, анодная оксидная пленка (АОП) на их поверхности, сформированная при 30 В. Согласно [15] толщина интерференционно-окрашенной (голубой) пленки может достигать порядка 70÷80 нм (2,6 нм/В × 30 В). Как следует из рис. 3 и 4, область первоначальной пассивности образцов любой структуры распространяется от потенциалов коррозии до 0,8–1,3 В, где последующая активация может быть связана с дальнейшим окислением титана в 4-валентном состоянии и образованием оксидов высшей валентности. Термодинамически при этих потенциалах возможна параллельная реакция выделения кислорода из молекул воды, однако с заметной скоростью данный процесс согласно исследованиям [16] происходит при потенциалах положительнее 2,7 В (н.к.э.).

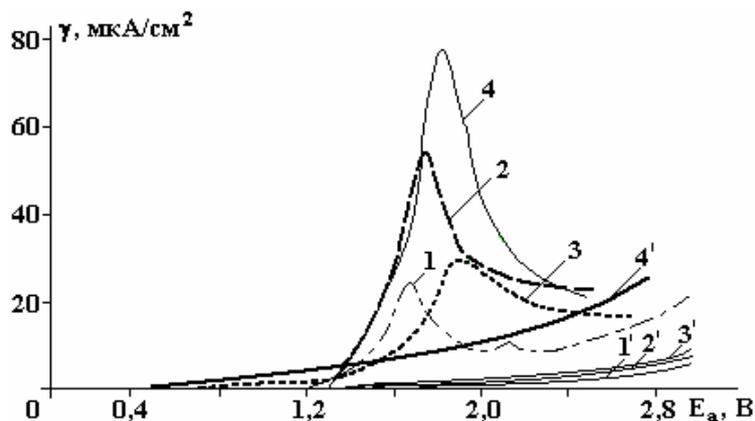


Рис. 4. АПК листового VT1-0 в физиологическом растворе при различной зернистости  $d$ , мкм: 1, 1', 3, 3' ~ 10; 2, 2', 4, 4' – 0,050; и при состоянии поверхности: 1, 1', 2, 2' – исходно полированные; 3, 3', 4, 4' – шлифованные; 1, 2, 3, 4 – с естественной оксидной пленкой после 5-суточной выдержки в растворе; 1', 2', 3', 4' – с анодными оксидными пленками

Образцы с АОП любой кристаллической структуры из одной группы ведут себя идентично, а различие наблюдается только между образцами из прутка и листа. Как и в исходном состоянии, анодная активность листовых образцов с АОП в общем случае ниже. Относительно более высокая скорость анодных процессов среди них была отмечена для исходно шлифованного образца с нанокристаллической структурой (рис. 4, кривая 4), значение  $E_{кор}$  которого на 100÷180 мВ отрицательнее остальных, а область первичной пассивности сужена на ~ 800 мВ.

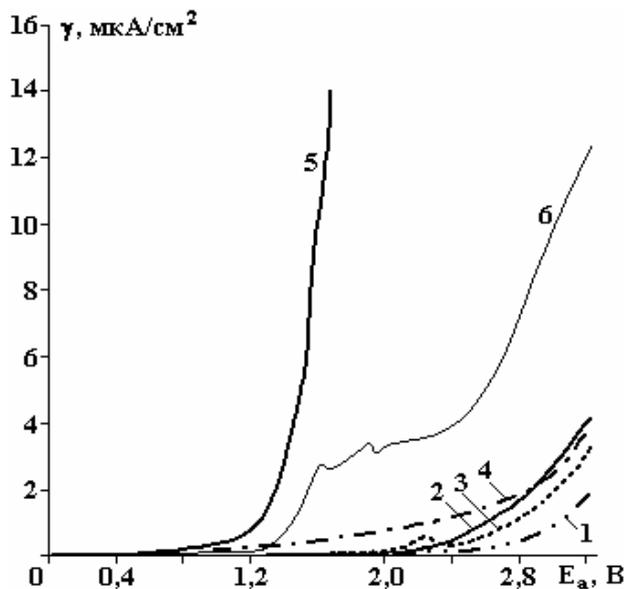


Рис. 5. АПК VT1-0 с анодно-искровыми покрытиями в физиологическом растворе при различной зернистости  $d$ , мкм: 1, 3, 6 ~ 10; 2, 4 ~ 0,050; 5 – 0,25; и при состоянии поставки: 1, 2, 5, 6 – исходно полированные; 3, 4 – шлифованные; 1, 2, 3, 4 – листового материал; 5, 6 – из прутка

Можно предположить, что аномальное поведение вызвано увеличением дефектности поверхностной структуры за счет суммарного механического воздействия при криопротекании и шлифовании, которые дополнительно вскрываются на этапе травления в смеси кислот ( $H_3PO_4 : HF$ ) перед анодированием.

К существенному снижению анодной активности исследуемых образцов, сопоставимому с эффектом АОП, привело также анодирование их в микродуговом режиме (см. рис. 5). При определенных параметрах оксидирования на поверхности формируется относительно малопористая пленка с высокими антикоррозионными свойствами, которая благодаря кристаллической структуре отличается также повышенной износостойкостью. Такие покрытия целесообразно наносить на объекты, эксплуатируемые в условиях одновременного механического и коррозионного воздействия. Примечательно, что и в случае микродугового оксидирования макрозернистые образцы с покрытиями остаются менее активными, чем их нано- и субмикрозернистые аналоги.

#### **Выводы**

1. Образцы титана ВТ1-0 с субмикро- и нанозернистой структурами проявляют относительно большую электрохимическую активность в физиологическом растворе (0,9% растворе NaCl), чем их макрозернистые аналоги. Наиболее вероятная причина такого поведения – всевозможные дефекты, возникающие в объеме и на поверхности титана в процессе пластической деформации методомковки или прокатки. Дефекты препятствуют образованию сплошной естественной защитной пленки на титане.

2. Выдержка образцов в физиологическом растворе в течение пяти дней приводит к облагораживанию и практическому выравниванию значений потенциалов коррозии на всех видах исследуемых образцов независимо от зернистости их кристаллической структуры. Однако при анодной поляризации таких образцов сохраняется порядок расположения кривых, характерных для исходных объектов, – субмикро- и нанокристаллический титан более активен, чем макрокристаллический.

3. Анодное оксидирование титана в пирофосфате калия в доискровом режиме с образованием на поверхности интерференционно-окрашенной (голубой) пленки приводит к существенному замедлению электрохимических реакций при анодной поляризации на всех видах образцов. При этом различие в активности между титаном макро- и субмикро-, макро- и нанозернистости практически нивелируется.

4. Защитные пленки, сформированные в условиях микродугового оксидирования, снижают и сближают показатели активности всех кристаллических структур ВТ1-0. Некоторое преимущество макрозернистых образцов (относительная инертность) сохраняется, но в большей степени проявляется в паре с субмикрозернистым аналогом, полученным методомковки.

*Авторы благодарят В.А. Москаленко за предоставленные для исследования образцы нанокристаллического титана.*

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Кашин О.А., Братчиков А.Д., Нехорошков О.Н. Объемный наноструктурный титан медицинского применения. *Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины: сборник материалов научно-практической конференции с международным участием*: в 2-х ч. 11–12 октября 2007 г. Новосибирск, 2007. С. 157–163.
2. Кочетков Ю.С., Кашин О.А., Винокуров В.А., Фараджев Р.Г., Лунев С.А. Применение имплантатов с наноструктурными биосовместимыми покрытиями для улучшения фиксации костных фрагментов при фескостном остеосинтезе по Илизарову. *Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины: сборник материалов научно-практической конференции с международным участием*: в 2-х ч. 11–12 октября 2007 г. Новосибирск, 2007. С. 100–103.
3. Михайлов О.В., Ткаченко Л.Н., Штерн М.Б., Дубок В.А. Оптимизация состава и геометрической формы имплантатов на основе компьютерного моделирования. *Порошковая металлургия*. 2003, (1–2), 10–16.
4. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Кононов А.Г., Уваркин П.В., Толкачева Т.В. Изучение поведения биоконструкта на основе наноструктурного титана и кальций – фосфатного покрытия в условиях трибонагружения. *Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины: сборник материалов научно-практической конференции с международным участием*: в 2-х ч. 11–12 октября 2007 г. Новосибирск, 2007. Ч. 2. С. 204.
5. Валиев Р.З., Александров И.В. *Наноструктурные материалы, полученные методом интенсивной пластической деформации*. М.: Логос, 2002. 272 с.
6. Дубок В.А. Биокерамика – вчера, сегодня, завтра. *Порошковая металлургия*. 2008, (7–8), 69–87.
7. Luo Wie, Qiang Cong, Wu Xi-jun, Yan Mi. Электрохимическая коррозия объемной нанокристаллической меди. *J. Thejiang Univ. Eng. Sci.* 2006, **40**(9), 1587–1590.

8. Li Nan, Li Ying, Wang Shenggang, Wang Fuhui. Коррозионное поведение нанокристаллизованной в объеме нержавеющей стали – 304. II Защитная пассивная пленка. *J. Chin. Soc. Corros. And Prot.* 2007, **27**(3), С. 142–146.
9. Фокин М.Н., Рускол Ю.С., Мосолов А.В. *Титан и его сплавы в химической промышленности. Справочное пособие.* Л.: Химия, 1978. 200 с.
10. Томашов Н.Д. *Титан и коррозионно-стойкие сплавы на его основе.* М.: Metallurgy, 1985. 80 с.
11. Москаленко В.А., Смирнов А.Р., Москаленко А.В. Нанокристаллический титан, полученный криомеханическим методом: микроструктура и механические свойства. *Физика низких температур.* 2009, **35**(11), 1160–1164.
12. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Скоробогатова Т.М., Гордиенко П.С. Свойства покрытий на титане, полученных методом микродугового оксидирования в гипосфит-алюминатном электролите. *Электрохимия.* 1998, **34**(9), 1046–1051.
13. Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Шаркеев Ю.П., Гриценко Б.П., Найденкин Е.В. Технология обработки поверхности изделий технического и медицинского назначения высокоэнергетическими потоками для восстановления их геометрических размеров и увеличения срока эксплуатации. *Технология машиностроения.* 2006, (4), 39–44.
14. Гордиенко П.С., Харченко У.В., Буланова С.Б., Панин Е.С., Усольцев В.К., Достовалов В.А. Физико-химические свойства покрытий на титане, сформированных методом микродугового оксидирования с регулированием энергии в зонах пробоя. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2008, **44**(5), 510–513.
15. Пекшева Н.П. *Интерференционные оксидные пленки на титане и его сплавах.* Красноярск: 1988.
16. Земскова О.В. *Механизм анодной активации пассивного титана и его сплавов.* Автореф. дис. канд. хим. наук. М., 1986. 18 с.

Поступила 14.09.10

### Summary

Corrosion potential measurements and analysis of polarization characteristics allowed to conclude that titanium VT1-0 with nano- and submicro grain structure shows higher electrochemical activity in 0,9% NaCl solution than its minor granular analogs. Formation of all types of anode oxide films in various modes, including micro arc mode, on the titanium surface reduces and approximates corresponding indicators, but does not remove the differences, peculiar to substrates.

---