

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТИТАНОВЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ

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

Электрохимическая активность титана и его сплавов как биоинженерных материалов представляет интерес прежде всего для прогнозирования их коррозионной стойкости в физиологической среде организма. Кроме того, показатели электрохимической активности используются при оценке вероятности образования гальванических пар между разнородными металлическими имплантатами, функционирование которых отрицательно сказывается на остеогенных процессах [1].

Хотя среди других металлических биоматериалов, в том числе нержавеющей стали, хромокобальтовых сплавов и нитрида титана, группа титановых сплавов считается наиболее коррозионно-устойчивой, проблема улучшения этого показателя не перестает быть актуальной. Для повышения коррозионной стойкости имплантатов из титановых сплавов предлагают проводить модификацию поверхности, в том числе путем нанесения ионноплазменных защитных покрытий [3], поверхностной имплантации ионами азота, углерода, кислорода [4], различными методами оксидирования.

В реальном производстве титановых изделий остеосинтеза чаще всего подготовка их поверхности заключается в полировке, как правило, механической. В отдельных случаях предварительно полированные имплантаты подвергают анодированию с получением интерференционно окрашенных оксидных пленок, выполняющих защитную и маркировочную функции [5].

На некоторых предприятиях механическую полировку имплантатов пытаются заменить химической или электрохимической, но это вызывает неоднозначные отклики у медиков. По их мнению, «металлозные» явления возле таких изделий усиливаются, что связано с увеличением скорости коррозионных процессов на поверхности.

Цель работы – исследование влияния различных видов технологической обработки поверхности имплантатов, выполненных из титана и титановых сплавов, на их электрохимическую активность в физиологическом растворе.

### **Методика проведения экспериментов**

В качестве исследуемых биоматериалов использовали сплавы ОТ4, ВТ5, ВТ3-1, ВТ-14 и ВТ-16, составы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав титановых сплавов (в %)

Марка сплава	Al	Mn	Mo	V	Cr	Fe	Si
ОТ4	3,5–5,0	0,8–2,0					
ВТ-5	4,3–6,2						
ВТ3-1	5,5–7,0		2,0–3,0		1,0–2,5	0,2–0,7	0,15–0,4
ВТ-14	4,5–6,3		2,5–3,8	0,9–1,9			
ВТ-16	1,6–3,0		4,5–5,5	4,0–5,0			

Поверхность образцов обрабатывали по нескольким технологическим схемам: 1 – механическая полировка наждачной бумагой с зернистостью М5, 2 – электрохимическая полировка в смеси плавиковой и ортофосфорной кислот, 3 – механическая полировка с последующим ано-

дированием в смеси одно- и двузамещенных ортофосфатов натрия. Промежуточную обработку – активацию поверхности сплавов перед анодированием – проводили в одном случае путем травления в смеси плавиковой и ортофосфорной кислот, в другом – кипячением в 10% растворе кальцинированной соды.

Электрохимическую активность поверхности оценивали по значениям стационарных потенциалов коррозии  $E_{кор}$  и характеристикам анодных поляризационных кривых, снятых в потенциодинамическом режиме со скоростью 1 мВ/с на потенциостате ПИ-50-1.1. Электрод сравнения – хлоридсеребряный. Физиологической средой служил 0,9% раствор хлорида натрия. Время выдержки образцов в физиологическом растворе при первичном погружении до установления стационарных значений  $E_{кор}$  – 0,5 часа.

### Обсуждение результатов

Анализ значений потенциалов коррозии (табл. 2) позволяет определить лишь тенденцию изменения их значений от времени выдержки в физиологическом растворе (0,9% NaCl) в течение суток. Однозначно можно утверждать, что для неоксидированных образцов всех типов сплавов независимо от метода полировки поверхности наблюдается «облагораживание»  $E_{кор}$ , связанное с самопассивацией последней. Разница между установившимися «суточными» значениями  $E_{кор}$  невелика, и определить преимущественный вариант, обеспечивающий наименьшую электрохимическую активность, затруднительно. Относительно худшим показателем отличается лишь сплав ВТ3-1, отполированный электрохимически,  $E_{кор}$  которого на 0,1–0,15 В отрицательнее потенциала ВТ5.

Таблица 2. Сводная таблица стационарных потенциалов титановых сплавов

Вид подготовки поверхности	Полирование				Анодирование			
					С предварительной обработкой			
	Механическое		Электрохимическое		HF + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
Сплавы	Начальный	После выдержки	Начальный	После выдержки	Начальный	После выдержки	Начальный	После выдержки
ВТ-5	-0,300	+0,120	-0,190,	+0,120	+0,040	+0,015	+0,030	+0,120
ВТ-16	-0,210	+0,085	- 0,130	+0,085	-0,310	+0,095	-0,135	+0,085
ВТ3-1	-0,125	+0,065	-0,270	+0,005	-0,310	+0,190	-0,145	+0,065
ВТ-14	-0,155	-0,130	-0,050	+0,055	+0,014	+0,380	+0,010	-0,130
ОТ4	-0,350	+0,110	-0,280	+0,070	-0,060	+0,070	+0,130	+0,0110

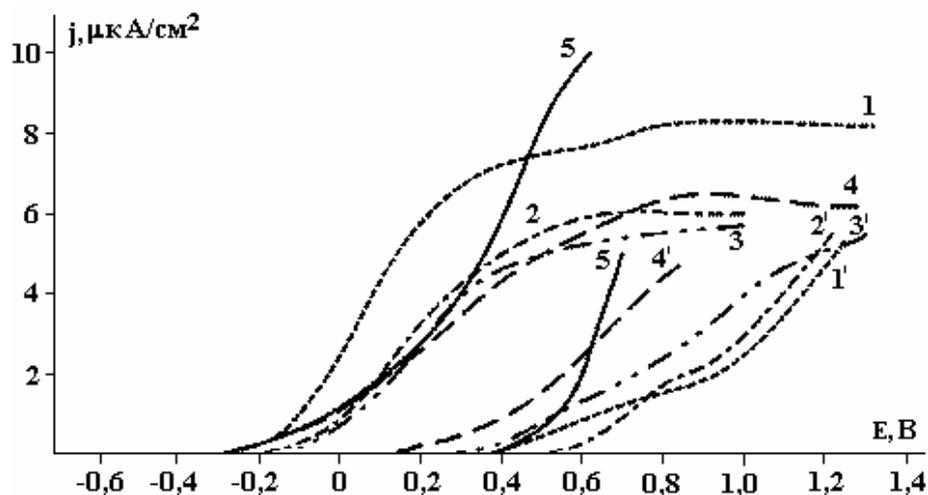
Более осязаемое различие в электрохимической активности титановых сплавов наблюдается при снятии поляризационных кривых. Сравнение  $J-E$  зависимостей (рис. 1) свидетельствует об активности анодных процессов на образцах, подвергнутых электрохимической полировке (ЭХП) (рис. 1,б).

В случае ЭХП поверхности более значимое влияние на анодную активность сплавов оказывают их химический и фазовый составы. Различия сохраняются и после суточной выдержки в физиологическом растворе, среди рассмотренных относительно меньше уязвимыми к растрыву при полировке оказались ОТ4, ВТ-14 и ВТ-5, в большей степени этому процессу подвержены ВТ3-1, ВТ-16.

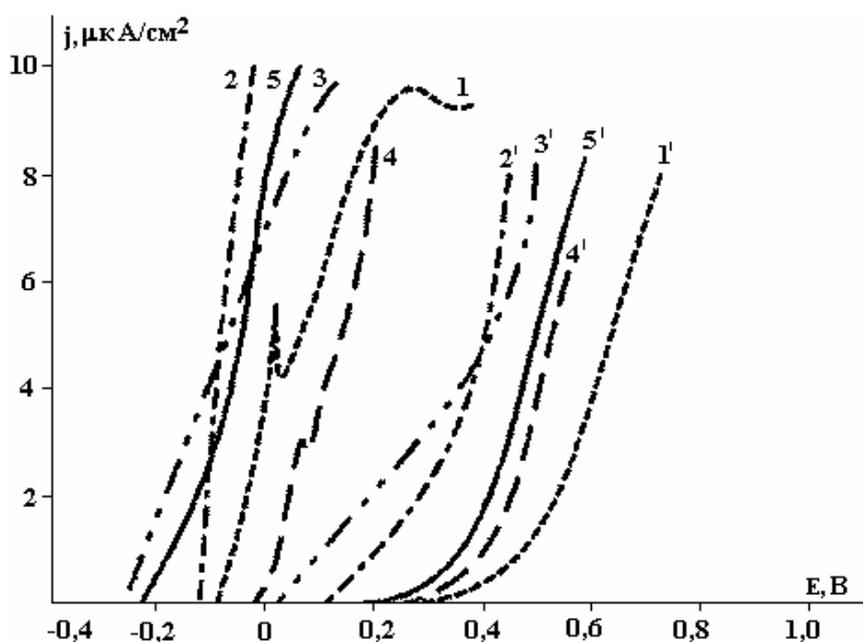
Предпочтительнее с точки зрения повышения инертности имплантатов представляется их механическая полировка (рис. 1,а), в результате которой происходит механический наклеп поверхности. Это способствует сглаживанию и выравниванию скоростей анодных реакций всех видов сплавов, в том числе и ВТ3-1, отличающимся высокой активностью после ЭХП. Судя по наклону  $J-E$  зависимостей, самопассивация поверхности после механической полировки происходит более полно, а оксидные пленки характеризуются лучшими защитными свойствами, что увеличивает поляризуемость анодных процессов.

Для группы оксидированных образцов тенденция изменения электрохимической активности от времени выдержки в физиологическом растворе другая. У всех анодированных материалов, независимо от промежуточного способа активации поверхности – в соде или смеси кислот, с увеличением

времени выдержки электрохимическая активность возрастает, что проявляется в разблагораживании потенциалов коррозии, уменьшении поляризуемости анодных процессов и сужении области потенциалов первоначальной пассивации. Как было отмечено ранее [5], это связано с длительностью диффузионно-сорбционных процессов из-за невысокой смачиваемости самих оксидных слоев.



а



б

Рис. 1. Анодные поляризационные кривые титановых сплавов в растворе NaCl: а) после механической обработки поверхности; б) после электрохимической полировки. 1, 1' – VT-5; 2, 2' – VT-16; 3, 3' – VT3-1; 4, 4' – VT-14; 5, 5' – OT4; 1, 2, 3, 4, 5 – при первичных испытаниях; 1', 2', 3', 4', 5' – после выдержки в течение одних суток

Однозначное улучшение электрохимических показателей при анодировании (снижение анодной активности) наблюдается только для двух сплавов – OT4 и VT-5, причем для первого в большей степени независимо от состава раствора предварительной активации (рис. 2).

Анодирование поверхности привело к явному усилению электрохимической активности в физиологическом растворе сплавов VT3-1 и VT-16, обработанных по обеим технологическим схемам. Для анодированного сплава VT-14 значимое влияние на защитные свойства АОП оказывает способ травления – после кипячения в соде формируются менее дефектные оксидные пленки (рис. 2, б).

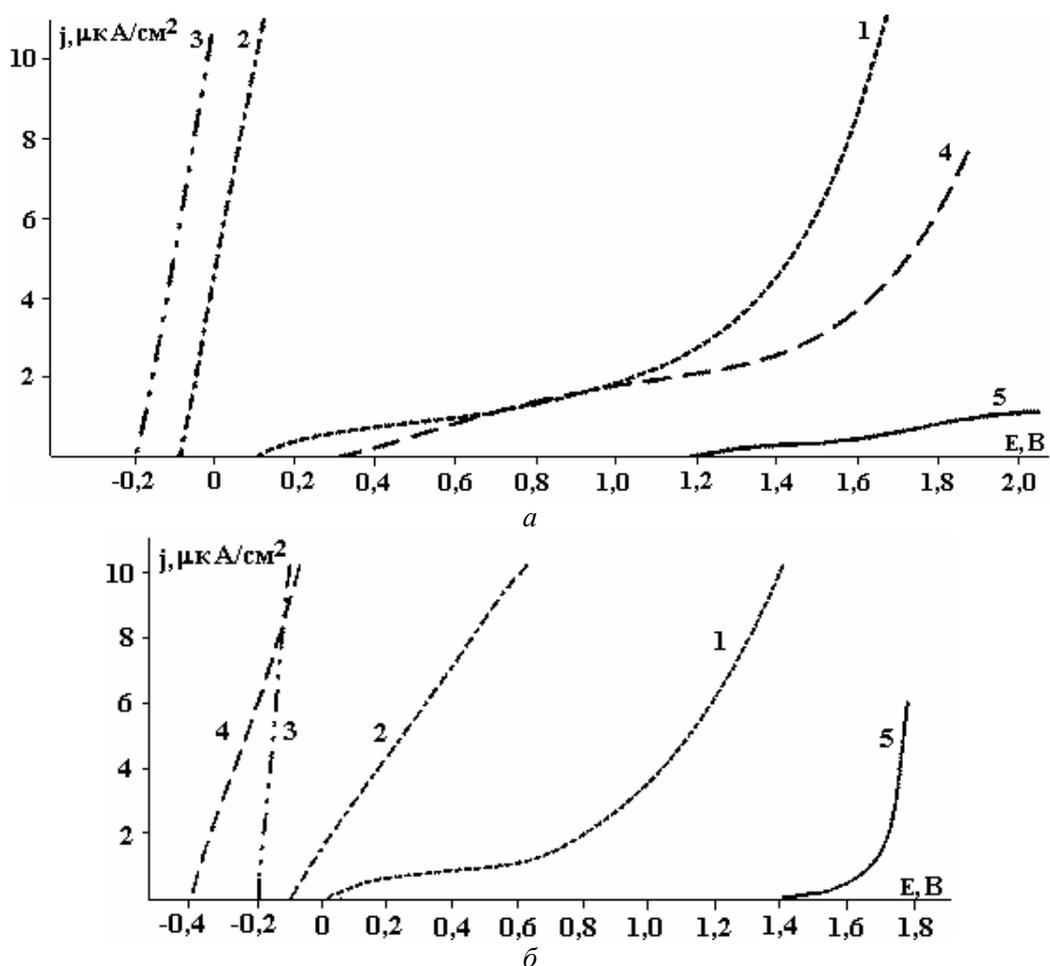


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые анодированных титановых сплавов после выдержки в NaCl в течение суток с предварительной обработкой: а) в  $\text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ; б) в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 1 – VT-5; 2 – VT-16; 3 – VT3-1; 4 – VT-14; 5 – OT4

Можно утверждать, что общепринятая активация поверхности титановых сплавов перед анодированием травлением в смеси плавиковой и ортофосфорной кислот может привести к межзеренному растрыву, что отрицательно сказывается на защитных свойствах АОП. В первую очередь этому подвержены сложнoleгированные сплавы, к которым относятся VT3-1, VT-16 и VT-14, структурно состоящие из  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [6].

#### Заключение

Установлено, что при использовании рассмотренных титановых сплавов в качестве биоконструкционных материалов поверхность изделий-имплантатов следует полировать механически. Электрохимическое полирование способствует активации анодных процессов в физиологическом растворе, а следовательно, увеличивает вероятность коррозионных явлений на их поверхности.

Анодирование образцов в смеси одно- и двумещенных солей ортофосфорной кислоты обеспечивает надежное улучшение (снижение электрохимической активности) только для  $\alpha$ -сплавов OT4 и VT-5. Анодное окисление приводит к существенной электрохимической активности сплавов VT3-1 и VT-16 в физиологическом растворе по сравнению с механически отполированными.

Из двух технологических схем анодирования более предпочтительной представляется та, в которой процесс подготовки поверхности перед формированием АОП осуществляется кипячением в 10% растворе кальцинированной соды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Канькин А.Ю., Городний И.П. Электрохимическое тестирование конструкций, предназначенных для имплантатов // Тр. научно-практической конференции SiCOT, 23-25 мая 2002 г., Санкт-Петербург, Россия. С. 59–60.
2. Биологическая реакция на пассивное растворение титановых черепных микропластин. Biological response to passive dissolution of titanium craniofacial microplastest / Jorgeson D.S., Centeno J.A., Majer M.H., Torper M.J., Nossov P.C., Mullik F/g., Nanson P.N. //Biomaterials. 1999. 20., N 7. С. 675–682.

3. Повышение твердости и коррозионной стойкости хирургических имплантатов путем формирования на их поверхности тонких керамических пленок. Hardness and corrosion protection enhancement behavior of surgical implant surfaces treated with ceramic thin films/ Hubler R // Surface and Coat. Technol. 1999. 119.Sep. С. 1111–1115.
4. Влияние ионной имплантации углерода на структуру и коррозионную стойкость титанового сплава ОТ-4-0. Effekt of carbon ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-440 titanium alloy /Krupa D., Jagielski J., and other. // Surface and Coat. Technol. 1999. N 2–3. С. 250–259.
5. Севидова Е.К., Степанова И.И., Рой И. Д., Машикина О.Ю. Формирование защитных интерференционных пленок на титановых сплавах в растворах солей ортофосфорной кислоты // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 19–24.
6. Фокин М.Н., Рускол Ю.С., Мосолов А.В. Титан и его сплавы в химической промышленности: Справочное пособие. Л.: Химия, 1978. 200 с.

Поступила 02.06.06

### Summary

Here are the results of research of activity of bioengineering titanic alloys – OT4-1, BT-5, BT3-1, BT14, BT16 with different treatment of surface. It is set that most sluggishness in physiological solution (0,9% th NaCl) is characterize  $\alpha$  - alloys OT4-1 and BT-5, the surface of which is preliminary polished by a mechanical method with the subsequent anodizing in solution of potassium phosphate. Intermediate poisoning of surface before the receipt of films of oxides of anodes preferably to conduct by boiling in a 10% solution of the calcinated soda. On the alloys of BT3-1 and BT16 the anode oxidizing results in the substantial activating of processes of anodes as compared to mechanically polished.

---

В.Н. Цуркин, В.М. Грабовый, А.В. Синчук

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА В КОВШЕ

*Институт импульсных процессов и технологий НАНУ,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*

Научные фундаментальные и прикладные проблемы обработки материалов высококонцентрированными (во времени и/или пространстве) потоками энергии определяют постановку и решение задач, направленных на изучение путей и методов получения высоких показателей воздействия.

Обработка расплава вне печного агрегата осуществляется различными технологическими методами, которые имеют разные функциональные возможности по повышению качества литого металла. Как подчеркнуто в [1], практически все методы внепечной обработки являются многофункциональными, многоцелевыми, но не универсальными, а значит, не решают полностью все задачи оптимальной подготовки расплава к разливке. Иными словами, ни один из методов не дает 100% степени обрабатываемости расплава, то есть возможности сформировать оптимально состав, структуру и свойства литого металла через изменение расплава перед разливкой.

Серьезной проблемой здесь выступают многофакторность происходящих при внепечной обработке процессов и учет адаптации обработанного металла к условиям литья. Опыт показывает, что интегрально обрабатываемость расплава можно рассматривать по таким показателям, как дегазация и рафинирование от нежелательных включений, его гомогенизация в макрообъеме, активация потенциальных центров зародышеобразования. Эти явления многофакторные и взаимообусловленные, однако из-за отсутствия стройной теории внепечной обработки расплавов, сведенной к формализации процессов даже в рамках допущений и ограничений, часто приходится рассматривать