

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ФІЗІОЛОГІЧНОГО РОЗЧИНУ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ТИТАНОВИХ ІМПЛАНТАТІВ З ПОКРИТТЯМИ

Досліджено вплив зміни температури розчину Рінгера від 36 до 40 °С на корозійну стійкість титанового сплаву ВТ6с з нітридним та оксинітридним покриттями. Показано, що з підвищенням температури фізіологічного розчину корозійні процеси на нітридному покритті пришвидшуються, в той час як оксинітридне покриття забезпечує стабільні характеристики. В умовах запального стану людського тіла оксинітридне покриття ефективніше, ніж нітридне.

Ключові слова: титановий сплав ВТ6с, покриття, корозія, розчин Рінгера.

Вступ

Титановий сплав ВТ6с системи Ti-Al-V часто використовується для ортопедичних застосувань, оскільки володіє високою питомою міцністю, відмінною корозійною стійкістю та доброю сумісністю з тканинами [1, 2]. Для практичного використання сплаву в біомедицині потрібно підвищити його механічні та трибологічні властивості [3, 4].

Нітриди титану, які дозволяють покращити поверхневі властивості сплаву, використовують в ортопедичних імплантатах, зокрема, в якості покриття для головок протезів кульшового суглоба [5]. Останнім часом зріс інтерес до оксинітридів титану завдяки їх фізичним і хімічним властивостям, що може мати значний потенціал для біомедичних застосувань [6, 7]. Вони володіють кращими властивостями, ніж металевий нітрид титану і діелектричний оксид титану.

В загальному, придатність металевих біоматеріалів оцінюють за електрохімічними дослідженнями у фізіологічних розчинах при температурі людського тіла [8, 9]. В основному такі дослідження проводили за температури 37 °С, чим моделювали запальний процес. В той же час в літературі відсутня інформація щодо впливу на корозійну стійкість біоматеріалу зміни температури людського тіла від нормальної до температури запального процесу.

Мета роботи – вивчити вплив температури фізіологічного розчину (Рінгера) на корозійну стійкість титанового сплаву ВТ6с з нітридним та оксинітридним покриттями.

Матеріал та методи

Досліджували зразки розміром 10x15x1 мм з (a+b) титанового сплаву ВТ6с. Зразки попередньо полірували алмазною пастою для досяг-

нення шорсткості $R_a = 0.4 \mu\text{m}$, промивали в спирті та висушували.

Азотування титанового сплаву ВТ6с проводили шляхом термодифузійного насичення в азоті при 850 °С протягом 12 год за його парціального тиску $p_{N_2} = 10^5 \text{ Па}$ [10].

Оксинітрування здійснювали шляхом окиснення попередньо азотованих зразків сплаву на стадії охолодження від 650 до 500 °С в кисневмісному газовому середовищі.

Фазовий та хімічний склад поверхневих шарів визначали з допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 та енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350 відповідно.

Електрохімічні дослідження титанового сплаву ВТ6с з нітридним та оксинітридним покриттями проводили в розчині Рінгера ((в г/л): NaCl – 9,0; KCl – 0,43; CaCl₂ – 0,24; NaHCO₃ – 0,20) за температур 36 °С і 40 °С, що моделює середовище людського організму в нормальному та запальному станах відповідно. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали на потенціостаті у діапазоні потенціалів -1.0...2.5 В зі швидкістю розгортки 2 мВ/с. Потенціал вимірювали відносно хлор-срібного електрода порівняння.

Результати та обговорення

В результаті азотування титанового сплаву ВТ6с на його поверхні формується нітридне покриття, яке містить дифузійну зону (твердий розчин азоту в α -титані) та нітридну плівку [10]. Нітридна плівка, у свою чергу, складається з Ti₂N фази (~ 18 %) і TiN фази (~ 67 %). Товщина нітридної плівки становить біля 7 мкм.

При окисненні титанового сплаву ВТ6с з нітридним покриттям відбувається заміщення атомів азоту на атоми кисню з формуванням на поверхні оксинітридної плівки. Згідно результатів рентгенівського фазового аналізу, її ідентифікували за рефлексами (111), (200) і (220) оксинітридної фази TiN_xO_{1-x}.

Корозія є одним із основних процесів, що спричиняють проблеми при використанні металів і сплавів в якості імплантатів у людському тілі [8, 9]. Одним із основних критеріїв вибору матеріалів для імплантатів є їх корозійна тривкість у фізіологічних розчинах, які моделюють середовище людського організму. Оскільки корозія ім-

Параметри корозії титанового сплаву VT6с з нітридним покриттям у розчині Рінгера

покриття	36 °С		40 °С	
	$E_k, \text{В}$	$i_k, \text{А/м}^2$	$E_k, \text{В}$	$i_k, \text{А/м}^2$
нітридне	-0.24	0.005	-0.32	0.021
оксинітридне	-0.32	0.009	-0.22	0.005

плантатів в людському тілі відбувається через електрохімічні реакції, то дослідимо вплив температури розчину Рінгера на електрохімічну поведінку титанового сплаву VT6с з нітридними та оксинітридними покриттями.

На анодній гілці потенціодинамічної кривої титанового сплаву VT6с з нітридним покриттям, знятої у розчині Рінгера за 36 °С (Рис. 1, крива 1), спостерігаються дві короткі пасивні області. Перша пасивна область існує за потенціалів -0,1...0,05 В, що, очевидно, пов'язано з екрануючою дією поверхневої нітридної плівки. В діапазоні потенціалів 0,15...0,45 В присутня друга пасивна область, що зумовлено окисненням в процесі поляризації нітридної плівки до оксинітридної. Це підтверджують результати проведеної після поляризації енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, оскільки на поверхні виявлено сліди оксинітридної плівки, на що вказує присутність титану, азоту і кисню.

З підвищенням температури розчину до 40 °С густина струму корозії сплаву зростає в 4 рази, а потенціал корозії зсувається в негативну область потенціалів (див. таблицю), тобто корозійні характеристики покриття погіршуються. Це підтверджує і хід анодної гілки потенціодинамічної кривої (Рис. 1, крива 2), демонструючи розчинення нітридної плівки практично у всьому діапазоні потенціалів.

На анодній гілці потенціодинамічної кривої титанового сплаву VT6с з оксинітридним покриттям, знятої у розчині Рінгера за 36 °С (Рис. 2, крива 1), в діапазоні потенціалів 0,05...0,7 В спостерігається широка пасивна область завдяки стійкості сформованої в процесі окиснення нітриду титану оксинітридної плівки.

З підвищенням температури розчину до 40 °С густина струму корозії сплаву знижується майже

вдвічі, а потенціал корозії зсувається на 0,1 В в позитивний діапазон потенціалів (див. таблицю), що вказує позитивні тенденції у корозійному захисті такого покриття.

На анодній гілці потенціодинамічної кривої (Рис. 2, крива 2) в діапазоні потенціалів 0,08...0,25 В спостерігається коротка пасивна область. Подальше зростання густини анодного струму до потенціалу пасивації 0,55 В зумовлено розчиненням поверхневої плівки. За потенціалів 0,65...1,05 В спостерігається друга пасивна область, що, очевидно, зумовлено формуванням на поверхні продуктів корозії, які сповільнюють розчинення.

Висновки

Зміна температури розчину Рінгера від 36 до 40 °С, що моделює перехід від нормального до запального стану людського тіла, не погіршує захисної функції оксинітридного покриття на титановому сплаві VT6с, в той час як на нітридному покритті спостерігається пришвидшення корозійних процесів. При цьому ефективність захисту сплаву оксинітридним покриттям в умовах запального стану людського тіла вища, ніж нітридним.

Література

1. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy / I. Milošev, M. Metikos-Hukovia, H. H. Strehblow // *Biomater.* – 2000. – 21. – В. 2103-2113.

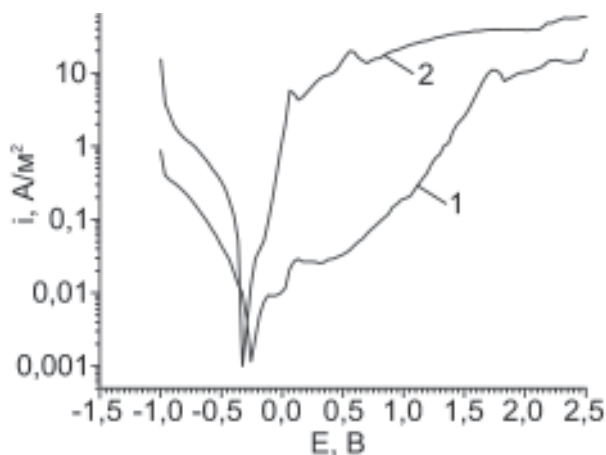


Рис. 1. Потенціодинамічні криві титанового сплаву VT6с з нітридним покриттям у розчині Рінгера (а) за 36 °С (крива 1) і 40 °С (крива 2)

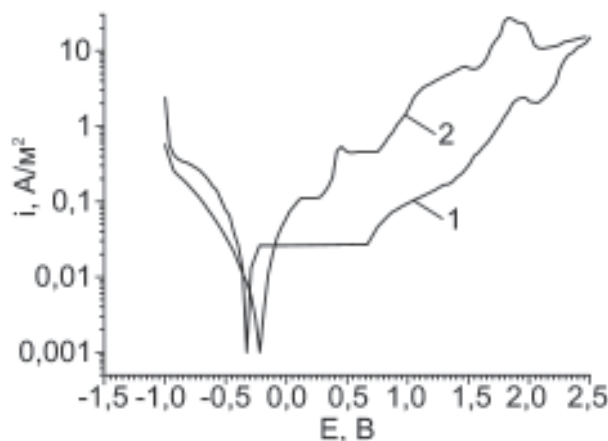


Рис. 2. Потенціодинамічні криві титанового сплаву VT6с з оксинітридним покриттям у розчині Рінгера за 36 °С (крива 1) і 40 °С (крива 2)

2. Study of the biotribocorrosion behaviour of titanium biomedical alloys in simulated body fluids by electrochemical techniques / M.K. Dimah, F. Devesa Albeza, V. Amigó Borrás, A. Igual Muñoz // *Wear*. – 2012. – 294-295. – P. 409-418.
3. *Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature* / M. Rahman, I. Reid, P. Duggan, D.P. Dowling, G. Hughes, M.S.J. Hashmi // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – 201. – P. 4865-4872.
4. *Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys* / A. Vadiraj, M. Kamaraj // *Tribol.Int.* – 2007. – 40. – P. 82-88.
5. Bioactivity of TiN-coated titanium implants / S. Pisanec, L.Colombi Ciacchi, E. Vesselli, G. Comelli, O. Sbaizero, S. Meriani, A. De Vita // *Acta Mater.* – 2004. – 52. – P. 1237–1245.
6. TiO₂N_y coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition / F. Maury, F.-D. Duminica // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – 205. – P. 1287–1293.
7. Structure and property of epitaxial titanium oxynitride grown on MgO(001) substrate by pulsed laser deposition / H. Do, Y.-H. Wu, V.-T. Dai, C.-Y. Peng, T.-C. Yen, L. Chang // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – 214. – P. 91–96.
8. The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution / G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto // *Biomater.* – 2005. – 26. – P. 245-256.
9. *In situ* impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C / V.A. Alves, R.Q. Reis, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T. de F. Gonçalves, M.A. Pereira-da-Silva, A. Rossi, L.A. da Silva // *Corros. Sci.* – 2009. – 51. – P. 2473-2482.
10. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy with nitride coatings in Ringer's solution / I.M. Pohorelyuk, V.M. Fedirko, O.V. Tkachuk, R.V. Proskurnyak // *Corros. Sci.* – 2013. – 66. – P. 392-398.

И. М. Погрелюк, А. В. Ткачук, Г. В. Проскурняк
Физико-механический институт им. Г. В. Карпенко
НАНУ, Львов, Украина

Влияние температуры физиологического раствора на коррозионную стойкость титановых имплантатов с покрытиями

Исследовано влияние изменения температуры раствора Рингера от 36 до 40 °С на коррозионную стойкость титанового сплава VT6с с нитридным и оксинитридным покрытиями. Показано, что с повышением температуры физиологического раствора коррозионные процессы на нитридном покрытии ускоряются, в то время как оксинитридное покрытие обеспечивает стабильные характеристики. В условиях воспалительного состояния человеческого тела оксинитридное покрытие эффективнее, чем нитридное.

Ключевые слова: титановый сплав VT6с, покрытия, коррозия, раствор Рингера.

I. M. Pohoreliuk, A. V. Tkachuk, H. V. Proskurniak
Physical and mechanical Institute. V. Karpenko NASU,
Lviv, Ukraine

The influence of the temperature of physiological solution for corrosion resistance of titanium implants with coverings

The effect of temperature change of Ringer's solution from 36 to 40 °C on the corrosion resistance of VT6s titanium alloy with nitride and oxynitride coatings was investigated. It was shown that by increasing of the solution temperature the corrosion processes on nitride coating are accelerated, while oxynitride coating provides the stable characteristics. In the inflammatory condition of human body the oxynitride coating is more effective than nitride.

Key words: titanium alloy VT6s, coatings, corrosion, ringer solution.