

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Nb-Si В ТКАНЕВОЙ ЖИДКОСТИ

За допомогою електродугової плавки виготовлено 4 сплави системи Ti-Nb-Si (Ti-5Nb-1,2Si, Ti-25Nb-1,5Si, Ti-25Nb-3,5Si, Ti-35Nb-1,5Si) та за методом поляризаційних кривих встановлені особливості їх корозії в гіпертонічному розчині Хенка (3% NaCl) при 37 °С. Встановлено, що на початку можливого окисного процесу титан-ніобій-кремнієві сплави мають наступний порядок зростання корозійної стійкості: Ti-5Nb-1,2Si → Ti-25Nb-3,5Si → Ti-25Nb-1,5Si → Ti-35Nb-1,5Si. Показано, що в даних умовах ніобій має позитивний вплив на електрохімічні характеристики досліджених сплавів, які не поступаються за цим показником відомому сплаву VT6.

Ключові слова: сплав титан-ніобій-кремній, взаємодія з гіпертонічним розчином Хенка, анодна поляризація, особливості процесу окиснення

Введение

Материалы медицинского назначения должны обладать высокими как физико-механическими, так и коррозионными свойствами. Постоянное воздействие теплого солевого раствора биологической среды подвергает материал коррозии, из-за которой снижается его механическая прочность и происходит интоксикация организма, перешедшими в жидкую среду ионами металлов. Кроме того, материал подвергается разрушению и в результате биохимического взаимодействия с биологической средой, вызванного иммунными реакциями организма, существенно зависящими от биосовместимости материала [1, 2, 3].

Сочетание низкой реакционной активности с высокой прочностью делает титан и сплавы на его основе одними из лучших металлических материалов при использовании в костной хирургии [2, 3]. Чистый (иодидный) титан обладает отличной коррозионной устойчивостью. Он особенно резистентен к растворам солей, которые считаются агрессивными средами. К сожалению, механические свойства чистого титана не позволяют использовать его для изготовления костных имплантатов, несущих значительные нагрузки, поэтому для изготовления эндооссальных имплантатов обычно используется сплав VT6 (по ГОСТ 19807-91). Введение легирующих добавок (V, Al) в этот сплав улучшает его механические свойства, но значительно ухудшает биологические свойства из-за токсичности ванадия и неблагоприятного воздействия алюминия на организм человека. Разрабатываемые в Институте проблем материаловедения НАН Украины новые титановые сплавы медицинского назна-

чения системы Ti-Nb-Si обладают улучшенными биомеханическими свойствами, при этом по прочности не уступающими широко применяемому в медицинской практике сплаву VT6. Преимуществом таких сплавов является и их хорошая биосовместимость благодаря, во-первых, исключению токсичных элементов V и Al и введению остеотропных элементов Si и Nb, благоприятно влияющих на репаративные процессы в костной ткани.

Целью проведенной работы было получение сплавов системы титан-ниобий-кремний (Ti-5Nb-1,2Si, Ti-25Nb-1,5Si, Ti-25Nb-3,5Si, Ti-35Nb-1,5Si) и исследование электрохимических процессов, происходящих на поверхности этих сплавов в гипертоническом растворе Хенка при 37 °С.

Методика эксперимента

Для изготовления сплавов системы Ti-Nb-Si использовали электродуговую плавку, с помощью которой можно достаточно точно обеспечить химический состав получаемых сплавов. В качестве шихтовых материалов взяты иодидный титан (99,99% Ti), кремний полупроводниковый (99,99% Si) и прессованные штабики ниобия марки Н6Ш2. Полученные слитки весом 100 г и диаметром 15 мм были изготовлены дуговой плавкой на водоохлаждаемой медной подине в атмосфере аргона с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Для обеспечения химической однородности лабораторные слитки были переплавлены 8 раз. Затем слитки были разрезаны на заготовки круглой формы и шлифованы по плоскостям для их дальнейших коррозионных исследований.

Особенности взаимодействия полученных сплавов, с основной тканевой жидкостью организма изучались с использованием гипертонического раствора Хенка, основным компонентом которого является 3% раствор NaCl.

В проведенной работе, процесс взаимодействия предлагаемых сплавов системы Ti-Nb-Si с электролитом живого организма, моделировали анодной поляризацией от внешнего источника тока с использованием потенциостата ПИ-50-1. Такое моделирование правомерно в случаях: при непосредственном контакте имплантатов разной природы, удаленных разнородных имплантатов на расстояние и в микрогальванических парах, на поверхности единственного имплантата в организме.

Катодные и анодные потенциодинамические поляризационные кривые для образцов системы Ti-Nb-Si (Ti-5Nb-1,2Si, Ti-25Nb-1,5Si, Ti-25Nb-3,5Si, Ti-35Nb-1,5Si) были получены в электрохимической ячейке с Pt-катодом при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с в интервалах потенциалов от стационарных до + 1,80 В с использованием Ag/AgCl/NaCl-электрода сравнения. В тех же условиях были получены поляризационные кривые для иодидного титана и сплава ВТ6.

Исходный гипертонический раствор готовился растворением 30 г соли NaCl в 970 мл бидистиллированной воды. Температура электролита во всех опытах составляла 37°C. Поверхность всех образцов, перед началом исследований, не зачищалась от пленки, а рiогi существующей на ней, а промывалась этанолом.

Результаты коррозионных исследований представлены на рис. 1.

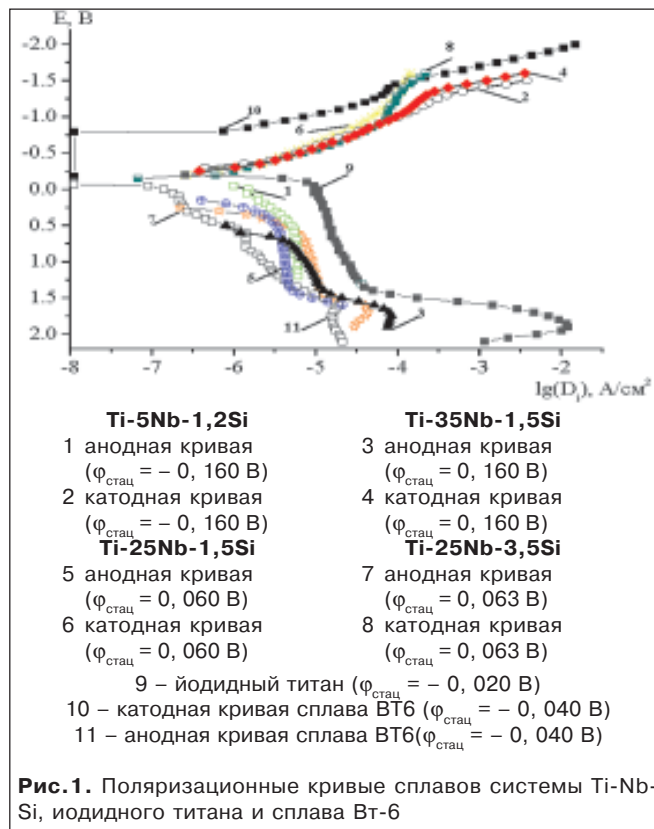
Анализируя полученные зависимости плотности тока ($D, A/cm^2$), образовавшегося на поверхности исследуемых образцов, при изменении потенциала $E, В$, подаваемого со скоростью развертки 0,5 мВ/с на эту поверхность, в первую очередь, необходимо отметить идентичность хода катодных кривых сплавов Ti-Nb-Si (кривые 2, 4, 6, 8, рис.1).

Полученные катодные поляризационные кривые состоят из двух участков. Первый из них (практически прямолинейный, от стационарных потенциалов до $E = -0,75 В$) относится к десорбции адсорбированного на воздухе кислорода, связанного с поверхностью силами Ван-дер-Ваальса, и второй, начинающийся с потенциала $E = -0,75 В$ в виде обратной параболы, соответствует процессу выделения водорода.

Относительно кривой 10 (рис.1), которая показывает катодное поведение сплава ВТ6, можно заметить, что от стационарного потенциала $\phi_{стак} = -0,040 В$ до $E = -0,75 В$ катодный процесс на его поверхности отсутствует вовсе, а далее на поверхности ВТ6 протекают процессы, аналогичные на поверхности сплавов системы Ti-Nb-Si.

Среди всех изученных сплавов наиболее положительным стационарным потенциалом ($\phi_{стак} = 0,160 В$) обладает сплав с максимальным содержанием ниобия Ti-35Nb-1,5Si, а у сплава с минимальным содержанием Nb (Ti-5Nb-1,2Si) $\phi_{стак} = -0,160 В$, что однозначно свидетельствует об облагораживающем влиянии данного элемента на электрохимические характеристики сплавов системы Ti-Nb-Si в тканевой жидкости.

Анодное окисление (кривые 1, 3, 5, 7) более близко к процессам, происходящим при контакте имплантата со средой организма. Следует отметить значительно более высокую стойкость ис-



следованных образцов к анодному окислению по сравнению с иодидным титаном. Самый нестойкий относительно других сплавов этой системы сплав Ti-5Nb-1,2Si в начальной стадии процесса окисления (наиболее характерной для реальных случаев) почти на порядок более коррозионностоек, чем иодидный титан. На начальной стадии анодного процесса (от стационарных потенциалов до $E = 0,50 В$) наиболее стойким к окислению оказался сплав Ti-35Nb-1,5Si (кривая 3), т.е. сплав с максимальным содержанием ниобия, а сплавы Ti-25Nb-3,5Si (кривая 7) и Ti-25Nb-1,5Si (кривая 5) в начале процесса уступают ему полпорядка.

Таким образом, в начале возможного окислительного процесса исследуемые сплавы имеют такой порядок возрастания коррозионной стойкости: Ti-5Nb-1,2Si \rightarrow Ti-25Nb-1,5Si \rightarrow Ti-25Nb-3,5Si \rightarrow Ti-35Nb-1,5Si, т.е. определяющим элементом, положительно действующим на коррозионную стойкость сплавов данной системы в начале окислительного процесса является ниобий. Ход кривых 1, 3, 5, 7 после достижения потенциала поляризации $E = 0,50 В$, при общем их подобии, все же несколько меняется. В диапазоне потенциалов $E = 0,50 \div 1,50 В$ наиболее предпочтительным является сплав Ti-25Nb-1,5Si (кривая 5), который на полпорядка более коррозионно-устойчив по сравнению со сплавами Ti-35Nb-1,5Si (кривая 3) и Ti-25Nb-3,5Si (кривая 7). Сплав Ti-5Nb-1,2Si (кривая 1) по коррозионной стойкости в этом диапазоне потенциалов занимает промежуточное положение

ние. Исследуемые сплавы при длительной поляризации (при $E > 1,50$ В) имеют такой порядок возрастания коррозионной стойкости: Ti-35Nb-1,5Si \rightarrow Ti-25Nb-3,5Si \rightarrow Ti-5Nb-1,2Si \rightarrow Ti-25Nb-1,5Si; на данном этапе окислительного процесса нельзя считать ниобий элементом, способствующим возрастанию коррозионной стойкости сплавов данной системы, в этой области анодного процесса вероятно, проявляется влияние кремния, способного (при данных условиях) образовывать на поверхности сплавов TiSi₂ [4]. Также необходимо указать, что сплавы Ti-35Nb-1,5Si (кривая 3) и Ti-25Nb-3,5Si (кривая 7) в начале анодного процесса не уступают по своей коррозионной стойкости известному сплаву ВТ6 (анодная кривая 11), но при дальнейшем возрастании потенциалов поляризации поверхности сплав ВТ6 выглядит более предпочтительно, чем все исследованные Ti-Nb-Si-сплавы, особенно в диапазоне $E = 0,60 \div 1,30$ В. Однако четко выраженного участка пассивации на кривой 11 не наблюдается в отличие от анодных кривых иодидного титана и Ti-Nb-Si-сплавов. При $E > 1,30$ В Ti-Nb-Si-сплавы не уступают ВТ6 по своей коррозионной стойкости в среде живого организма, хотя такие значения потенциалов маловероятны при службе имплантатов. Сплав ВТ6 имеет в своем составе 3,5 ч 5,3 ванадия и 5,3÷6,8 алюминия, которые, как свидетельствует ход кривой 11, растворяются в тканевой жидкости при анодном процессе и неблагоприятно действуют на живой организм. Все анодные кривые сплавов системы Ti-Nb-Si (кривые 1, 3, 5, 7) состоят из трех участков: небольшого растворения ($E \leq 0,65$ В), затем относительной пассивации анодного процесса (от 0,65 В до 1,50 В) и вновь небольшого растворения $E \geq 1,50$ В. Можно предположить, учитывая значительное подобие хода анодной кривой 9 для иодидного титана с анодными кривыми сплавов Ti-Nb-Si, что в течение процесса происходит, главным образом, незначительное окисление титановой составляющей с последующим образованием и ростом пассивирующей пленки оксидов титана, преимущественно в виде рутила TiO₂ и, при достаточно высоких значениях потенциалов поляризации, некоторое ее растворение. Практически очевидно, что ниобий (как, впрочем, и кремний) лишь замедляет процесс коррозии сплава на основе титана, сам не окисляясь и не переходя в раствор. Более детально механизмы коррозии сплавов Ti-Nb-Si в тканевой жидкости могут прояснить дальнейшие исследования.

Выводы

1. Проведенные исследования показали, что в начале возможного окислительного процесса исследуемые сплавы имеют следующий порядок возрастания коррозионной стойкости: Ti-5Nb-1,2Si \rightarrow Ti-25Nb-1,5Si \rightarrow Ti-25Nb-3,5Si \rightarrow Ti-35Nb-1,5Si. Показано,

что в данных условиях ниобий и кремний имеет положительное влияние на электрохимические характеристики сплавов, не уступающие известному сплаву ВТ6.

2. Подобие хода кривых исследуемых сплавов в сравнении с кривой для иодидного титана свидетельствуют о не участии Nb и Si в анодном процессе.

3. Изученные сплавы владеют достаточно протяженной областью пассивации, в которой идет нарастание защитной оксидной пленки, отсутствующей на поверхности сплава ВТ6.

Список литературы

1. Пуляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал, 2004, №1, с. 44-50.
2. Л.Слущкий, Я.Ветра. Биологические вопросы биоматериаловедения. Латвийская медицинская академия. Рига. 2001
3. Д.Ф.Вильямс, Р.Роуф. Имплантаты в хирургии. Москва. «Медицина». 1978 г.
4. Чиркін А.Д., Лавренко В.О., Талаш В.М. Високотемпературне та електрохімічне окиснення силіцидів перехідних металів // Порошкова металургия. – 2009. – № 5/6. – С.105-124.

Л.Д.Кулак, В.М.Талаш, М.М.Кузьменко, Н.В.Ульянчик **Корозійні властивості сплавів системи Ti-Nb-Si в тканинній рідині**

За допомогою електродугової плавки виготовлено 4 сплави системи Ti-Nb-Si (Ti-5Nb-1,2Si, Ti-25Nb-1,5Si, Ti-25Nb-3,5Si, Ti-35Nb-1,5Si) та за методом поляризаційних кривих встановлені особливості їх корозії в гіпертонічному розчині Хенка (3 % NaCl) при 37 °С. Встановлено, що на початку можливого окисного процесу титан-ніобій-кремнієві сплави мають наступний порядок зростання корозійної стійкості: Ti-5Nb-1,2Si \rightarrow Ti-25Nb-3,5Si \rightarrow Ti-25Nb-1,5Si \rightarrow Ti-35Nb-1,5Si. Показано, що в даних умовах ніобій має позитивний вплив на електрохімічні характеристики досліджених сплавів, які не поступаються за цим показником відомому сплаву ВТ6.
Ключові слова: сплав титан-ніобій-кремній, взаємодія з гіпертонічним розчином Хенка, анодна поляризація, особливості процесу окиснення

L.D.Kulak, V.N.Talash, N.N.Kuzmenko, N.V.Ulianchych **Corrosion properties of alloys of the system Ti-Nb-Si in the tissue fluid**

The polarization curves technique is used to study features of corrosion behaviour of four electric-arc melted Ti-Nb-Si alloys (Ti-5Nb-1.2Si, Ti-25Nb-1.5Si, Ti-25Nb-3.5Si, Ti-35Nb-1.5Si) in hypertonic Henk solution (3% NaCl) at 37 °C. It is established that in initial stage of suggested oxidation process the alloys have the following order of corrosion resistance growth: Ti-5Nb-1.2Si \rightarrow Ti-25Nb-1.5Si \rightarrow Ti-25Nb-3.5Si \rightarrow Ti-35Nb-1.5Si. It is shown that in these conditions niobium has a positive effect on the electrochemical characteristics of the studied alloys, which are not inferior to those of well known alloy VT6.

Key words: Ti-Nb-Si alloy, interaction with hypertonic Henk solution, anodic polarization, oxidation process