

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПОСЛЕ ХИМИКОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**Константинов В.М., Курило И.И., Верещак Н.А., Касач А.А.***Белорусский национальный технический университет**Белорусский государственный технологический университет**Минск, Беларусь**vm.konstantinov@bntu.by, september@tut.by*

Совокупность биосовместимости с тканями человеческого организма, низкой плотности и невысокого модуля упругости обусловила перспективность сплавов титана для использования в качестве материала для медицинских имплантатов [1]. Однако титан имеет невысокие показатели коррозионной стойкости в биологических средах. Поэтому, проблема повышения коррозионной стойкости сплавов титана весьма актуальна. Известно, что ионно-плазменное азотирование позволяет существенно повысить механические показатели титановых сплавов [2]. Есть весомые основания полагать, что указанная обработка позволит изменить электрохимический потенциал поверхности и трансформировать коррозионное поведение титановых сплавов.

Исследовали образцы титана ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91) в состоянии поставки, после отжига на равновесное состояние, а также после ионно-плазменного азотирования. Ионно-плазменное азотирование ВТ1-0 проводилось на установке ИПА 0.361 при температуре 550 °С в течение 5 часов в аргоно-водородной среде [3]. Исследование коррозионной устойчивости образцов титана проводили с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGNST 302N в растворе искусственной слюны следующего состава, г/дм³: KCl – 0.4; NaCl – 0.4; CaCl₂ – 0.795; Na₂HPO₄ – 0.69; Na₂S·9H₂O – 0.005; (NH₂)₂CO – 1.0; NaF – 1.0. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 мВ до +1000 мВ относительно бестокового потенциала. Скорость развертки потенциала составляла 1 мВ/с. Спектры импеданса снимали при значении стационарного потенциала в диапазоне частот измерения от 10⁵ до 10⁻² Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество точек на декаду колебаний – 7.

Структурными исследованиями было установлено, что низкотемпературное азотирование технического титана по разработанным режимам приводит к формированию тонких модифицированных азотом слоев, преимущественно содержащих изоморфные твердый раствор азота в α-титане и низкоазотистую нитридную фазу с ГПУ решеткой. Микротвердость азотированного слоя при этом составляет ≈ 200 HV 0.05 [3]. Увеличение температуры ионного азотирования титана до 620 °С сопровождается образованием в его поверхностном слое прочной гетерогенной структуры, содержащей высокоазотистые нитридные фазы [4].

Динамика изменения бестокового потенциала исследуемых образцов в растворе искусственной слюны представлена на рис. 1. С увеличением времени выдержки образцов наблюдается постепенное смещение значений бестокового потенциала в более в электроположительную область, что, вероятно, обусловлено образованием оксидной пленки на поверхности электрода. Установившееся значение бестокового потенциала сплава титана после 1800 с испытаний составило –0.42 В. Проведение отжига, а также азотирования исследуемого сплава приводит к смещению *E-t*-зависимостей в более электроположительную область до значений потенциалов – 0.27–(–0.18) В, что может свидетельствовать об увеличении коррозионной устойчивости образцов в среде искусственной слюны.

Интересно сравнить полученные результаты с данными французских ученых по исследованию влияния оксидирования технического титана на его коррозионную стойкость [5]. Эксперимент проводился по близкой методике. В нашем случае оценка коррозионной устойчивости проводилась в растворе искусственной слюны, а французские коллеги использовали для этих целей PBS (phosphate buffered solution) –

фосфатный буферный раствор следующего состава, г/дм³: NaCl – 8.19; KCl – 0.2235; Na₂HPO₄ – 1.42; KH₂PO₄ – 0.272. Относительные показатели коррозионной стойкости образцов технического титана после различных видов модификации поверхности по сравнению с необработанными образцами, представляют большой интерес и позволяют делать сравнительный анализ результатов коррозионной стойкости, получаемой после режима ионно-плазменного азотирования.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые полученных образцов в исследуемой коррозионной среде. На анодных ветвях поляризационных кривых в диапазоне потенциалов от 0.15 до 0.75 В можно выделить пассивную область, которая характеризуется соответствующим значением анодной плотности тока ($i_{нас}$). Наименьшим значением $i_{нас}$ характеризуются образцы, подверженные отжигу и отжигу с последующим азотированием. Рассчитанные электрохимические параметры коррозионных процессов исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Скорость коррозии исходного образца сплава составила $2.00 \cdot 10^{-7}$ А/см². Азотирование и отжиг исследуемого сплава приводят к снижению плотности тока коррозии в ≈ 2 и ≈ 3 раза соответственно. Дополнительное азотирование образцов после отжига способствует увеличению их коррозионной устойчивости на 33.4 %.

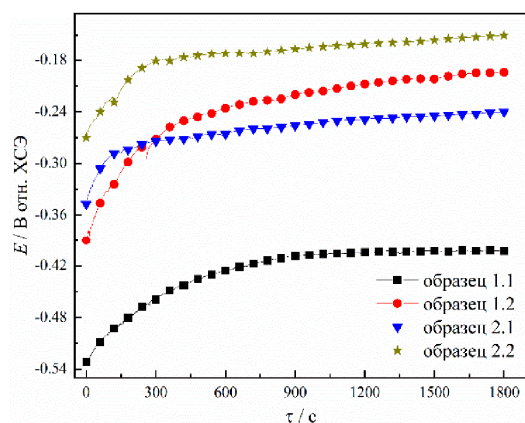


Рисунок 1 – Динамика изменения бестокового потенциала исследуемых образцов в растворе искусственной слюны

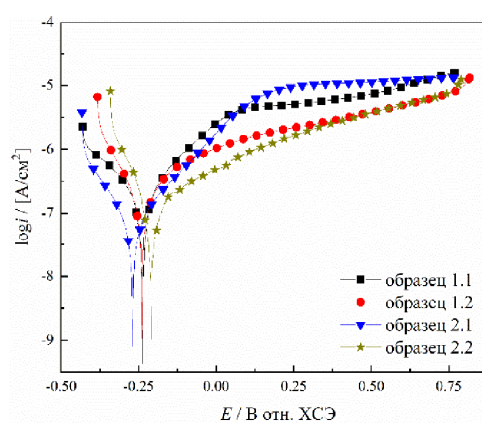


Рисунок 2 – Поляризационные кривые исследуемых образцов в растворе искусственной слюны

Таблица 1 – Электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов в растворе искусственной слюны

Образец	$a_k, В$	$b_k, В$	$a_a, В$	$b_a, В$	$E_{кор}, В$	$i_{кор}, А/см^2$
1.1	-1.80	-0.23	1.26	0.23	-0.25	$2.00 \cdot 10^{-7}$
1.2	-0.98	-0.11	0.65	0.13	-0.24	$1.03 \cdot 10^{-7}$
2.1	-1.31	-0.15	1.09	0.19	-0.27	$6.76 \cdot 10^{-8}$
2.2	-0.59	-0.05	0.50	0.10	-0.21	$4.57 \cdot 10^{-8}$

На рис. 3 представлены спектры импеданса исследуемых образцов в виде диаграмм Найквиста в растворе искусственной слюны. На полученных спектрах для всех исследуемых образцов можно выделить только одну временную константу: емкостную полуокружность. Установлено, что термообработка и азотирование титана ВТ1-0 способствует увеличению модуля импеданса, что свидетельствует о увеличении защитных свойств поверхности.

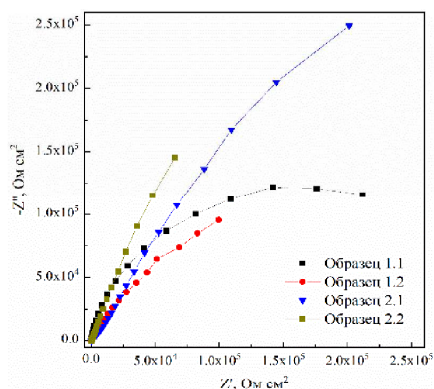


Рисунок 3 – Спектры импеданса исследуемых образцов в виде диаграмм Найквиста в растворе искусственной слюны

Сопоставление различных экспериментальных данных свидетельствует о следующем. Установившееся значение бестокового потенциала для образца технического титана, подверженного отжигу на равновесное состояние, соответствует данным, полученным французскими исследователями (-0.26 и -0.27 В соответственно). Следовательно, мы можем сопоставлять значения установившегося бестокового потенциала у образцов после отжига на равновесное состояние и ионно-плазменного азотирования по предложенному режиму с данным показателем после оксидирования и нанесения биологически активных покрытий. Установившийся бестоковый потенциал отожженного на равновесное состояние и подверженного ионно-плазменному азотированию образца технического титана равен -0.18 В. Для образца после термического оксидирования в течение 48 ч этот показатель составляет -0.015 , что на порядок выше полученного нами показателя, и может свидетельствовать о повышенной коррозионной стойкости образцов технического титана после термического оксидирования по сравнению с образцами технического титана после азотирования по предложенному нами режиму. Логичным является объединения этих двух процессов с целью получения композиционного слоя из твердого раствора азота в титане и оксида титана.

Таким образом, проведенные электрохимические исследования коррозионного поведения образцов титана после ионно-плазменного азотирования позволили установить наиболее перспективный способ поверхностного упрочнения сплавов на основе титана для использования в имплантационной хирургии костных тканей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эппле, М. Биоматериалы и биоминерализация / М. Эппле. Пер. с немецкого под ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск: изд. «Ветер», 2007. – 137 с.
2. Белый, А.В. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота / А.В. Белый, В.А. Кукареко, А. Патеюк, Минск: Белорусская наука. - 2007. – 244 с.
3. Кукареко В.А. Структура технического титана, подвергнутого низкотемпературному ионному азотированию / Кукареко В.А., Константинов В.М., Верещак Н.А., Григорчик А.Н. // Механика машин, механизмов и материалов –2022. - № 1(58) С. 48-55.
4. Верещак Н.А Исследование процесса азотирования сплавов медицинского назначения Специальность 1-42 80 01 «Инновационные технологии в металлургии». маг. Дисс.... Минск 2022 90 С.
5. Мишель Ш., Гантуа М. Изучение азотирования ионной бомбардировкой титана и титановых сплавов // Сообщение из конференции французского металлургического общества. Париж, Октябрь 1971. (Перевод № МР76/66867 в ГПНТБ).