

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ti-Zr В МОДЕЛЬНОМ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

Теплякова Т.О., Жукова Ю.С., Коробкова А.А., Подгорный Д.А.

НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

t.teplyakova95@mail.ru, yulia.s.zhukova@gmail.com, nastyakorobkova@gmail.com, podgorny_d@misis.ru

Одними из наиболее распространенных материалов, применяемых в качестве медицинских имплантатов, являются сплавы на основе титана. Преимущество данных материалов состоит в том, что они обладают сравнительно малой плотностью, высокой прочностью и коррозионной стойкостью, а также могут проявлять улучшенную биомеханическую совместимость с костной тканью за счет эффекта сверхупругости. На данный момент перспективным является изучение сплавов систем Ti-Zr-Nb и Ti-Zr-Nb-Ta, обладающих сверхупругими свойствами и состоящих только из биосовместимых компонентов. Так как имплантаты весь срок службы проводят в агрессивных средах человеческого организма, важным является способность материала к защите от их негативного воздействия. В связи с этим, необходимо изучить электрохимическое поведение данных сплавов в физиологических растворах, имитирующих эти среды, а также исследовать изменение элементного состава в приповерхностной области после воздействия соответствующих биологических жидкостей или их имитаций.

В данной работе получены сплавы составов Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-14Nb-4Ta, Ti-30Zr-12Nb методом вакуумно-дугового переплава и последующей гомогенизацией при температуре 900 °C в течение 60 минут в атмосфере аргона и закалкой в воду. Изменение потенциала свободной коррозии производилось в трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата IPC Pro MF (Volta Co, Россия) в растворе Хэнкса (состав (г/л): 8 NaCl, 0.4 KCl, 0.12 Na₂HPO₄ · 12H₂O, 0.06 KH₂PO₄, 0.2 MgSO₄ · 7H₂O, 0.35 NaHCO₃, 0.14 CaCl₂, H₂O (до 1 л раствора); pH 7.4) при температуре 37 °C. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорид-серебряный электрод. Исследование элементного состава поверхности образцов проводилось методом электронной оже-спектроскопии на установке PHI-680 Physical Electronics в сочетании с ионным травлением (скорость травления 5 нм/мин) до и после экспозиции образцов исследуемых сплавов в растворе Хэнкса в течение 7 суток.

Получены хронопотенциограммы сплавов (рисунок 1), по которым было установлено, что потенциалы свободной коррозии сплавов значительно смещаются в положительную сторону, что свидетельствует о склонности материала к пассивации и соответственно формированию на поверхности сплавов защитных оксидных пленок.

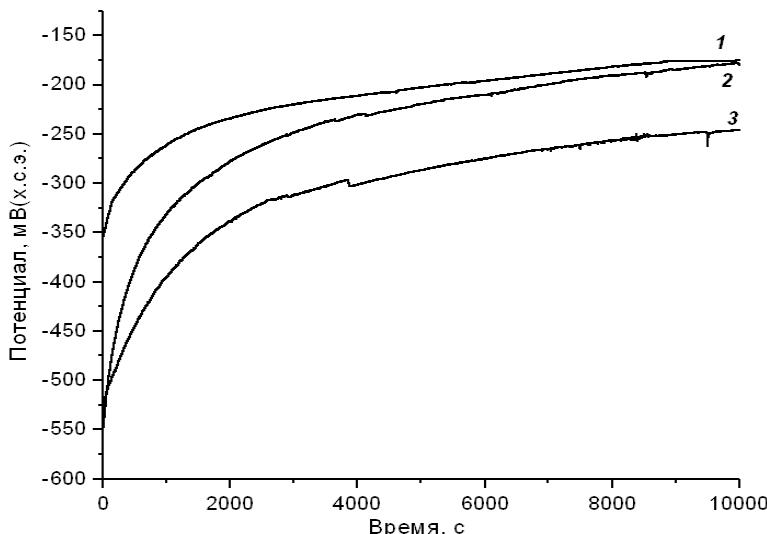


Рисунок 1 – Хронопотенциограммы сплавов Ti-18Zr-14Nb (1), Ti-30Zr-12Nb (2), Ti-18Zr-14Nb-4Ta (3)

Значения стационарного потенциала для трехкомпонентных сплавов близки и составляют около -180 мВ, в то время как для четырехкомпонентного сплава он значительно ниже (-250 мВ). С одной стороны, это указывает на несколько пониженную термодинамическую стабильность сплава Ti-18Zr-14Nb-4Ta в модельном растворе по сравнению со сплавами Ti-Zr-Nb, но, с другой стороны, более низкое значение потенциала должно благоприятствовать осаждению положительно заряженных ионов (Ca, P), тем самым способствуя интеграции имплантата в окружающие ткани.

По результатам анализа элементного состава поверхности исследуемых образцов было обнаружено, что в сплавах без обработки в растворе Хэнкса отсутствуют примеси, а на поверхности образцов после обработки – компоненты этого раствора (Ca, Na). Для очистки поверхности от загрязнения и получения профилей распределения элементов по глубине было использовано ионное травление. После ионного травления на поверхности присутствовали только основные компоненты сплава. Оценка толщины оксидной пленки осуществлялась на основании анализа профилей распределения кислорода по глубине для каждого образца. Значение глубины оксидной пленки соответствует точке перегиба на профиле распределения кислорода по глубине; типичные кривые приведены на рисунке 2.

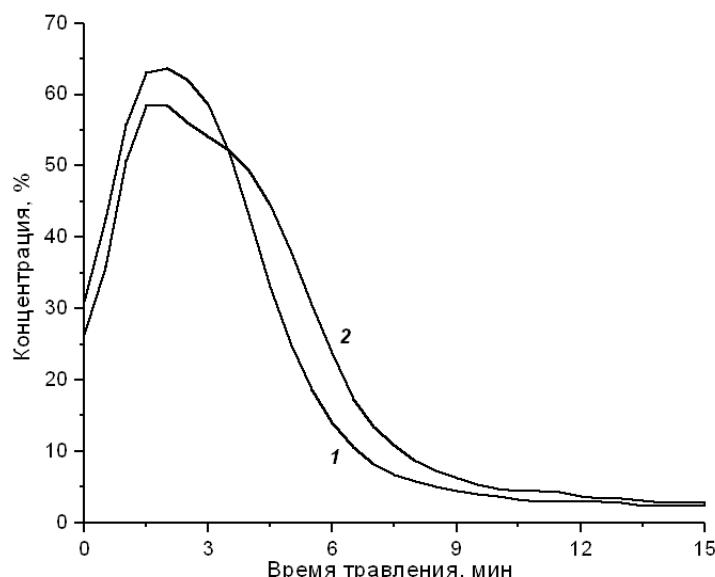


Рисунок 2 – Профили распределения кислорода по глубине для сплава Ti-30Zr-12Nb до (1) и после (2) экспозиции в растворе Хэнкса в течение 7 суток

Полученные значения показали, что при экспозиции в растворе Хэнкса происходит окисление образцов, по сравнению с образцами в исходном состоянии – увеличивается толщина оксидной пленки. Для сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-30Zr-12Nb оксидная пленка увеличилась на 4 нм и 6 нм, соответственно. Исключение составил сплав Ti-18Zr-14Nb-4Ta, для которого в обоих состояниях толщина пленки изменилась незначительно (порядка 1 нм), что может указывать на устойчивость этого материала к воздействию раствора Хэнкса, по сравнению с другими сплавами.

Проанализировав и обработав полученные результаты, можно сделать вывод, что все сплавы склонны к пассивации в физиологическом растворе, которая сопровождается образованием защитных оксидных пленок. Методом электронной оже-спектроскопии, было выявлено, что самой тонкой оксидной пленкой обладает сплав Ti-18Zr-14Nb-4Ta, а также было замечено, что экспозиция в растворе Хэнкса сильнее повлияла на толщину оксидной пленки на образцах сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-30Zr-12Nb.