

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНА VT1-0 НА СТРУКТУРУ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ, ИМИТИРУЮЩЕМ РОТОВУЮ ЖИДКОСТЬ

Фролова О.С.¹, Санкевич В.И.², Черенкевич И.Б.²

¹Белорусский государственный медицинский университет

²ПЧУП «Дудко и сыновья»

Титан является одним из наиболее перспективных конструкционных материалов, применяемых в ортопедии и стоматологии для изготовления имплантатов. Данный материал характеризуется невысокой плотностью, низким модулем упругости, хорошей формуемостью, близкой к эмали зуба твердостью, биологической совместимостью с тканями организма, а также коррозионной стойкостью в биологических средах [1].

Коррозионная стойкость титана в различных средах определяется образованием стабильного защитного адгезионного оксидного слоя. Причем естественная оксидная пленка на поверхности титана из-за его высокого сродства к кислороду образуется практически мгновенно в любой среде, содержащей следы влаги или кислорода. Целостность поверхностной оксидной пленки может нарушаться при механическом воздействии, в результате чего незащищенная титановая подложка будет подвергаться интенсивной коррозии, приводящей к преждевременному выходу из строя имплантата [2].

Одним из способов повышения электрохимической стабильности металлов и их сплавов является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО). Метод ПЭО основан на анодной или переменного тока поляризации обрабатываемого материала при высоких напряжениях, вызывающих протекание плазменных микрозарядов на поверхности электрода. В результате местного высокоэнергетического воздействия на поверхности изделий формируются слои, включающие в свой состав как элементы оксидируемого металла, так и элементы электролита [3-6].

Цель исследования: Изучение влияния процесса плазменно-электролитического оксидирования титана марки BT1-0 на структуру его поверхности и антикоррозионные свойства ПЭО-покрытий в модельном растворе, имитирующем ротовую жидкость.

Материал и методы: Плазменно-электролитическому оксидированию (ПЭО) подвергали образцы технического титана марки BT1-0 размером 2 см x 2 см и толщиной 2 мм. Предварительная обработка поверхности образцов включала обезжиривание в 96% водном растворе этанола в течение 3 мин с последующей сушкой на воздухе. Процесс ПЭО проводили в импульсном режиме при частоте импульсов 1 Гц и скважности 2 в Электрохимические исследования коррозии титана марки BT1-0, а также защитных свойств ПЭО-покрытий в модельном растворе, имитирующем ротовую жидкость, проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT 302N, оснащенном модулем импедансной спектроскопии FRA 32N в трехэлектродной ячейке с боковым креплением электрода. Геометрическая площадь рабочего электрода при электрохимических измерениях составляла 1 см². Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (Metrohm Autolab), а противоэлектродом – платиновая сетка. Спектры импеданса снимали при значении стационарного потенциала в диапазоне частот измерения от 10⁵ до 10⁻² Гц. Время установления стационарного потенциала – 30 мин. Линейные вольтамперограммы записывались в диапазоне потенциалов от –200 мВ до +900 мВ относительно бестокового потенциала. Скорость развертки потенциала составляла 1 мВ/с. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программного обеспечения «ZView».

Результаты и обсуждение: Анализ СЭМ изображений поверхности титана BT1-0 до (рисунок 1 а) и после ПЭО (рисунок 1 б) показал, что электрохимическая обработка приводит к формированию высокопористых структурированных покрытий. Данные гистограммы распределения пор (рисунок 2) ПЭО-покрытия показали, что размер пор преимущественно

варьируется в диапазоне от 1,0 до 2,5 мкм. При этом пористость покрытия уменьшается по мере увеличения плотности тока ПЭО из-за более высокой скорости ионного тока и эффекта герметизации микроразмерных пор [6]. Поэтому при ПЭО использовали анодную плотность тока 30 А/дм², обеспечивающую формирование однородных покрытий с изометричными равномерно распределенными порами. Необходимо отметить, в процессе электрохимической обработки нельзя допускать перегрева электролита, что приводит к формированию неоднородного оксидного слоя, характеризующего низкой износостойкостью и адгезией к титановой матрице.

Электролит содержал г/дм³: NaH₂PO₄ – 12; Ca(OH)₂ – 10; (NH₂)₂CO (мочевина) – 12; Na₂SiO₃ – 8. Длительность электролиза составляла 300 с при анодной плотности тока 30 А/дм². В качестве катода использовали нержавеющую сталь марки X18H9T.

Состав и морфологию поверхности титана после ПЭО изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM 5610 LV, оснащенного системой элементного анализа EDX JED 2201 JEOL. Фазовый состав покрытий исследовали с использованием дифрактометра Discover D8 (Bruker).

Заключение: Проведенные исследования влияния плазменно-электролитического оксидирования титана марки BT1-0 на структуру его поверхности и антикоррозионные свойства в модельном растворе, имитирующем ротовую жидкость, позволяют сделать следующие выводы:

1. ПЭО способствует формированию на поверхности титана BT1-0 высокопористых структурированных покрытий с преимущественными размерами пор 1,0–2,5 мкм. Увеличение плотности тока ПЭО сопровождается ростом скорости ионного тока и эффектом герметизации микроразмерных пор, что приводит к снижению общей пористости покрытий. Формирование однородных покрытий толщиной до 10 мкм с изометричными равномерно распределенными порами наблюдалось при анодной плотности тока 30 А/дм².

2. Фазовый состав ПЭО-покрытий представлен смесью оксидов титана (IV) в виде модификаций анатаза и рутила, что обусловлено термическим

воздействием на поверхность в процессе роста оксидной пленки. Кальций и фосфор равномерно распределены по толщине покрытия, а их содержание не превышает 15 мас. %. Мольное соотношение Ca/P в среднем составляет 2:3. Это позволяет предположить, что фосфор и кальций входят в структуру оксидного слоя в виде гидратированных в различной степени рентгеноаморфных гидро- и дигидрофосфатов кальция.

3. Данные электрохимических исследований в модельном растворе, имитирующем ротовую жидкость, показали, что ПЭО титана VT1-0 способствует смещению потенциала коррозии образцов в область положительных значений на 0.26 В, увеличению сопротивления поверхности титана

VT1-0, ограничивает контакт коррозионной среды с титановой подложкой и, как следствие, приводит к снижению скорости коррозии в 4,6 раз. При этом внутренний слой формируемых покрытий обладает более высоким сопротивлением, чем внешний. Процесс коррозии образцов лимитируется стадией диффузии. Защитный эффект ПЭО-покрытия составляет 78,3 %.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно сделать вывод о снижении электрохимической активности сплава титана и его участии в гальванической коррозии. Так же, ПЭО титана в растворах электролитов, содержащих катионы кальция и анионы фосфорной кислоты, способствует увеличению коррозионной стойкости, биосовместимости и остеоинтеграции поверхности, что делает перспективным использование полученных материалов в качестве имплантатов в стоматологии и ортопедической хирургии.

Список литературы

1. Лапатухин Е.А., Наумович С.А. Применение титана в медицине и стоматологии // Стоматология славянских государств. – 2018. – С. 157-159.
2. Bodunrin M.O., Chown L.H., van der Merwe J.W., Alaneme K.K., Oganbule C., Klenam D.E., Mphasha N.P. Corrosion behavior of titanium alloys in

acidic and saline media: Role of alloy design, passivation integrity, and electrolyte modification // Corrosion Reviews. – 2020. – Т. 38. – №. 1. – С. 25-47.
<https://doi.org/10.1515/corrrev-2019-0029>.

3. Шаталов В.К. Плазменно-электролитическое оксидирование изделий / В.К. Шаталов, А.О. Штокал // Титан. – 2020. – № 3-4(69). – С. 75-81.

4. Рамазанова Ж.М. Обработка поверхности сплавов титана BT1-0 и BT5 плазменно- электролитическим оксидированием / Ж.М. Рамазанова, М.Г. Замалитдинова, М.М. Жангабыл [и др.] // Труды международного симпозиума "Надежность и качество". – 2019. – Т. 2. – С. 21-24.

5. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Медков М.А. Применение плазменно-электролитического оксидирования для формирования функциональных многокомпонентных покрытий на металлах и сплавах // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9. – №. 2-1. – С. 439-443.

6. Pesode P., Barve S. Surface modification of titanium and titanium alloy by plasma electrolytic oxidation process for biomedical applications: A review //Materials Today: Proceedings. – 2021. – Т. 46. – С. 594-602.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.294>.

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СТОМАТОЛОГИИ

Сборник научных трудов,

посвященный основателю

кафедры ортопедической стоматологии КГМУ,

профессору Исаак Михайловичу Оксману

Казань

2023