

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.793.14+620.193.013

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА TiNi С БИОИНЕРТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

© 2023 г. В. И. Урбан^{а, *}, В. В. Рубаник^а, В. В. Рубаник мл.^а, Д. А. Багрец^а, В. Г. Дородейко^б,
D. E. L. Vieira^с, A. N. Salak^{с, **}

^аГНУ “Институт технической акустики НАН Беларуси”, Витебск, Республика Беларусь

^бЗАО “Медицинское предприятие Сумур”, Витебск, Республика Беларусь

^сDepartment of Materials and Ceramic Engineering, CICECO-Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

*e-mail: ita@vitebsk.by

**e-mail: salak@ua.pt

Поступила в редакцию 29.09.2022 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Проведен сравнительный анализ барьерных свойств и коррозионной устойчивости биоинертных покрытий из тантала, нитрида циркония, нержавеющей стали марки 12X18H10T, а также алмазоподобного покрытия (DLC), нанесенных на поверхность медицинского сплава Ti–50.8 ат. % Ni (TiNi). Все указанные покрытия характеризуются высокими барьерными свойствами по отношению к выходу никеля в биосреду в течение продолжительного времени, тогда как в случае TiNi без покрытия концентрация никеля в тестовом растворе быстро растет и превышает уровень допустимого количества миграции уже после 60 сут выдержки. Гальванические пары TiNi – биоинертное покрытие демонстрируют коррозионное поведение, определяемое природой материала покрытия. Наиболее устойчивой к гальванической коррозии является пара TiNi – Та, для которой не было выявлено никаких признаков коррозионных процессов ни на одном из элементов пары после выдержки в модельном растворе в течение 24 ч. Пары TiNi–12X18H10T и TiNi–DLC показывают худшую коррозионную устойчивость среди исследованных пар: обширные области коррозии наблюдались на одном из элементов пар.

Ключевые слова: никелид титана, ZrN покрытие, Та покрытие, покрытие из нержавеющей стали марки 12X18H10T, алмазоподобное покрытие, гальваническая пара, стационарный потенциал, анодный ток

DOI: 10.31857/S0044185623700523, **EDN:** WSCZSV

ВВЕДЕНИЕ

Интеллектуальные материалы с эффектом памяти формы на основе никелида титана (TiNi) благодаря своим уникальным свойствам, таким как эффект памяти формы и сверхупругость, получили широкое применение в различных сферах хозяйственной деятельности человека для решения разнообразных задач. Одной из таких сфер является медицина, где, в частности, для нужд ортодонтии из проволоки на основе нитинола создают ортодонтические дуги для брекет-систем [1, 2].

В то же время, до сих пор нет единого мнения относительно биоприменимости никелида титана, из-за присутствия в его составе токсичного никеля, [3, 4]. Потенциальная миграция никеля, оказывающая канцерогенное и аллергенное воздействие на биоорганизмы, из сплава в биосреду

по-прежнему является сдерживающим фактором для массового применения TiNi в медицине.

Одним из методов предотвращения диффузии никеля является создание на поверхности TiNi биоинертного барьерного слоя с высокой коррозионной стойкостью [5, 6]. В качестве такого слоя используются нитриды, оксиды и интерметаллиды Ti, Zr и Та. Они обладают хорошими коррозионными и трибологическими свойствами [7]. Самым распространенным покрытием, на основе перечисленных металлов, является TiN. Благодаря своим декоративным свойствам (золотому цвету), на постсоветском пространстве, оно используется, преимущественно, в ортодонтии, как альтернатива золотым коронкам. На сегодняшний день существует огромная масса работ по исследованию различных свойств покрытия на основе нитрида титана. В связи с этим оно представляет невысокий научный интерес. Более

дорогим и чуть менее распространенным является покрытие на основе ZrN. Оно также широко применяется в медицине и обладает более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с TiN [8, 9]. Среди металлов, обладающих биоинертными свойствами одним из лучших является тантал. В медицине он применяется в качестве материала для протезирования, также на его основе создаются покрытия для имплантатов, например, кардиологических стентов [10, 11]. Главным его недостатком является высокая стоимость.

Также широкое применение в медицине получило алмазоподобное покрытие (DLC). Благодаря твердости алмаза и коэффициенту трения графита оно используется в качестве покрытия искусственных суставов и барьерного слоя для материалов, способных вызвать аллергическую реакцию организма [12, 13].

Другим важным требованием к барьерным слоям и защитным покрытиям является их электрохимическая совместимость с материалом основы для исключения развития коррозионных процессов вследствие электрохимического контакта разнородных металлов в условиях биологической среды, являющейся электролитом [14, 15].

В данной работе была исследована коррозионная устойчивость медицинского сплава TiNi с биоинертными покрытиями различного состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследования использовали проволоочные образцы из сплава Ti–50.8 ат. % Ni (в дальнейшем – TiNi) диаметром 0.5 мм, закрепленные в виде дуги определенного диаметра на оснастке, моделирующие ортодонтические дуги. Нанесение покрытий производилось на установках УВНИПА-1-001 (“Кварц”, Россия) и ВУ-1Б (СЗОС, Беларусь) различными методами физического осаждения покрытий (ФОП):

- 1) Вакуумно-дуговым осаждением с прямым потоком (ZrN) в течение 22 минут при температуре $T \approx 450^\circ\text{C}$;
- 2) Вакуумно-дуговым осаждением с магнитной сепарацией потока (12X18H10T) в течение 21 мин при температуре $T \approx 400^\circ\text{C}$;
- 3) Импульсным вакуумно-дуговым осаждением (АПП) 15000 импульсов при температуре $T \approx 150^\circ\text{C}$;
- 4) Магнетронным распылением (Ta) в течение 3 минут при температуре $T \approx 20^\circ\text{C}$.

Время осаждения подбиралось таким образом, чтобы обеспечить толщину покрытия ~ 1 мкм.

Хотя согласно данным [16], нержавеющая сталь не относится к биоинертным материалам, выбор 12X18H10T в качестве материала покрытия в данной работе обусловлен ее широким использованием в медицине.

Наиболее распространенным методом исследования коррозионной стойкости является прямое определение степени растворения материала. В этом случае образцы помещают в растворы, моделирующие реальные среды, и через некоторые промежутки времени делают отбор проб жидкости, измеряя концентрации растворенных элементов, т.е. “выход” ионов из материала [17, 18].

Для проведения коррозионных исследований проволоочные образцы TiNi массой 36 ± 1 мг, до и после нанесения биоинертных покрытий, помещали в стеклянные колбы объемом 50 мл из медицинского светозащитного стекла марки ОС; затем колбы заполняли 0.9%-м раствором NaCl (pH 6.31) объемом 20 мл, плотно закрывали и выдерживали в течение от 7 до 60 сут. Определение содержания ионов Ti и Ni в модельном растворе проводили на атомно-эмиссионном спектрометре Vista Pro с индуктивно связанной плазмой.

Исследование электрохимической совместимости TiNi сплава с биоинертными покрытиями осуществляли методами zero-resistance ammeter (ZRA) и open circuit potential (OCP) с помощью потенциостата производства Gamry Instruments. Измерительная ячейка состояла из двух электрически связанных образцов, образующих гальванические пары, в которых одним электродом служил образец TiNi без покрытия (рабочий электрод), другим – образец TiNi с биоинертным покрытием. Таким образом, исследовались 4 гальванические пары, называемые в дальнейшем TiNi–ZrN, TiNi–12X18H10T, TiNi–Ta и TiNi–DLC.

В качестве электролита был выбран 0.3%-й раствор NaCl (pH 7), который моделирует слюну как по кислотности, так и по содержанию хлорида натрия [15]. Концы проволоочных образцов и место крепления покрывали лаком Lacomit, оставляя открытым отрезок проволоки площадью ~ 0.2 см² (рис. 1). Соотношение площадей анода и

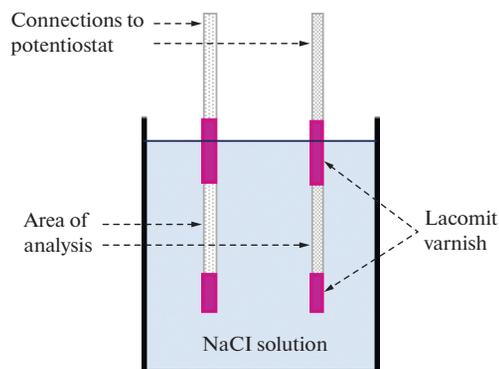


Рис. 1. Измерительная ячейка для исследования образцов TiNi с биоинертными покрытиями методами ZRA и OCP.

катода равнялось 1 : 1. Измерения проводили в течение 24 ч.

Помимо измерений методами ZRA и ОСП осуществлялась визуальная оценка коррозионных повреждений исследуемых гальванических пар.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Материалы, применяющиеся для изготовления изделий медицинского назначения, имеют строгие ограничения по показателям допустимого количества миграции (ДКМ) химических веществ в модельную среду. Для никеля этот показатель равен 0.020 мг/дм^3 , для титана – 0.100 мг/дм^3 [19].

Исследования методом атомно-эмиссионной спектроскопии выявили существенные отличия для TiNi сплава до и после нанесения бионертных покрытий как в динамике выхода никеля, так и в абсолютных значениях его концентрации (рис. 2). Для TiNi без покрытия характерен практически линейный рост и максимальные значения на каждом временном интервале в сравнении с образцами с покрытиями. Более того, после выдержки в течение 60 суток концентрация никеля в растворе составила 0.027 мг/дм^3 , т.е. превысила ДКМ.

Для образцов с биоинертными покрытиями различного состава характерно замедление динамики выхода никеля после 30 суток выдержки независимо от состава покрытия. Значения концентрации никеля при максимальном времени выдержки (60 сут) варьировались от 0.005 до 0.007 мг/дм^3 . Следует отметить, что минимальный выход никеля наблюдался для образца с покрытием из нержавеющей стали, имеющим в своем составе никель, что подтверждает тот факт, что некоторые сплавы (в том числе, нержавеющие стали) обладают более высокой биосовместимостью, чем их отдельные компоненты, благодаря защитным свойствам поверхностного оксидного слоя [16].

Концентрация титана в модельном растворе для всех исследуемых образцов была на уровне погрешности измерения и не превышала 0.001 мг/дм^3 .

Сущность метода ZRA заключается в измерении тока между двумя гальванически связанными проводниками. Измеренный ток пропорционален скорости реакции восстановления на поверхности катодного элемента пары.

Среднее значение плотности анодного тока для гальванической пары TiNi–ZrN составило $\sim 8 \text{ нА/см}^2$ (рис. 3). Кривая ОСП характеризуется незначительным ростом в течение примерно 9 ч с последующим резким падением, что может быть объяснено формированием пассивирующего слоя на поверхности ZrN (катода) в течение

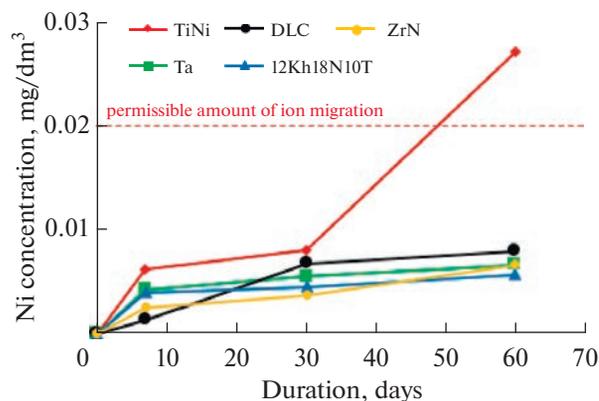


Рис. 2. Концентрация никеля в 0.9%-м растворе NaCl в зависимости от длительности выдержки в нем образцов TiNi с биоинертными покрытиями.

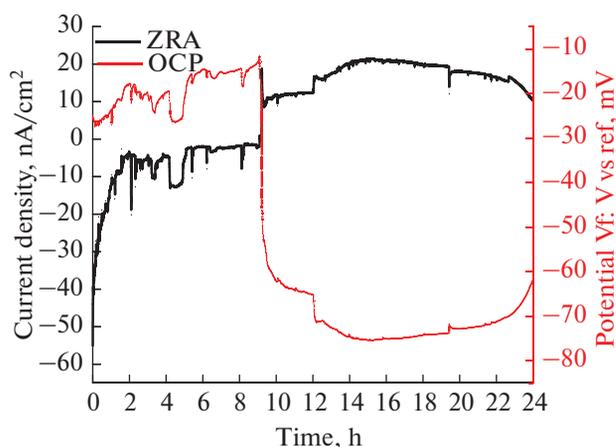


Рис. 3. Спектры ZRA и ОСП гальванической пары TiNi–ZrN, измеренные в течение 24 ч.

первых 9 ч, который затем разрушается, вызывая точечную коррозию покрытия.

Как видно из фотографий образцов после точной выдержки в растворе 0.3% NaCl (рис. 4), поверхность образца TiNi осталась без видимых измерений, тогда как в некоторых зонах ZrN покрытия видны признаки точечной коррозии, что хорошо согласуется с результатами ОСП измерений.

Значения плотности тока для гальванической пары TiNi–I2X18N10T на протяжении всего времени измерений были близки нулю (рис. 5). Это свидетельствует о высокой степени коррозионной защиты катодного элемента пары (TiNi). Кривая ОСП, напротив, характеризуется периодическими резкими спадами с большой амплитудой, что может быть обусловлено постоянным процессом образования и разрушения оксидного

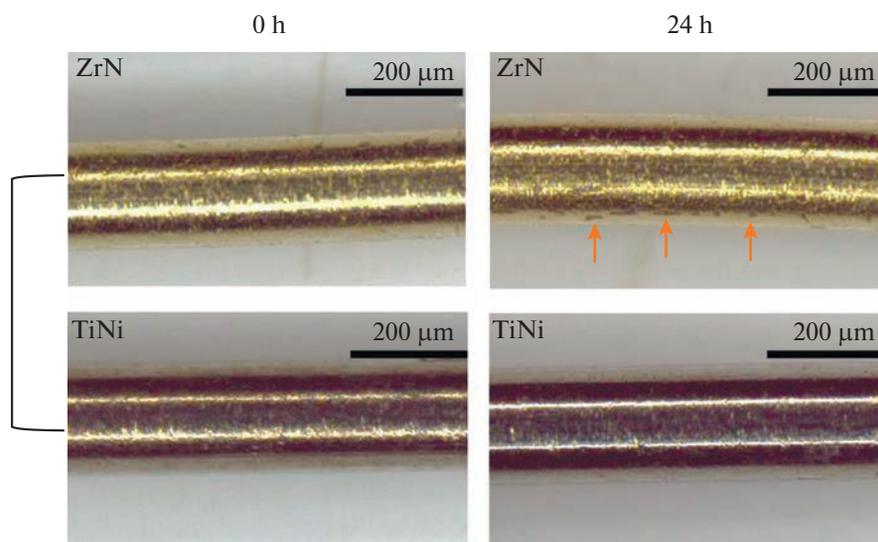


Рис. 4. Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–ZrN до и после выдержки в 0.3%-м растворе NaCl в течение 24 ч. Места точечной коррозии указаны стрелками.

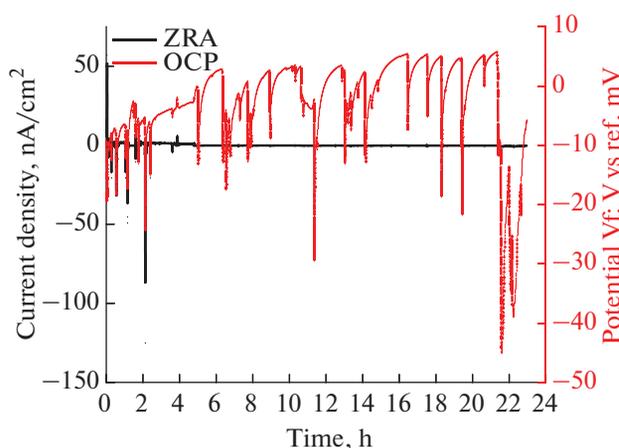


Рис. 5. Спектры ZRA и OCP гальванической пары TiNi–12X18H10T, измеренные в течение 24 ч.

слоя на поверхности электрода с 12X18H10T покрытием.

Признаков поверхностной коррозии на образце TiNi не наблюдалось, что согласуется с крайне малым значением плотности тока (ZRA). Напротив, поверхность образца с 12X18H10T покрытием оказалась полностью пораженной коррозией (рис. 6).

Кривая ZRA гальванической пары TiNi–Ta характеризуется самым высоким из всех гальванических пар ростом значения плотности тока, который замедляется ближе к окончанию периода измерения (рис. 7). Диапазон изменения плотности тока составил от 12.5 до 40 нА/см².

Кривая OCP пары TiNi–Ta демонстрирует постепенное уменьшение потенциала в течение

первых 11–12 ч выдержки. Такое поведение обусловлено формированием пассивирующего слоя на поверхности Ta-покрытия, который замедляет процесс коррозии. В дальнейшем значение потенциала остается стабильным до конца измерения. На поверхностях обоих элементов гальванической пары отсутствуют следы коррозии (рис. 8).

Результаты ZRA для гальванической пары TiNi–DLC демонстрируют довольно стабильное значение тока в течение всех 24 ч измерения (рис. 9). Кривая OCP указывает на возможное образование оксидного слоя на поверхности TiNi электрода, однако этот слой нестабилен: эволюция OCP к более положительному значению сопровождается скачками величины потенциала, которые указывают на частичное разрушение слоя и, как

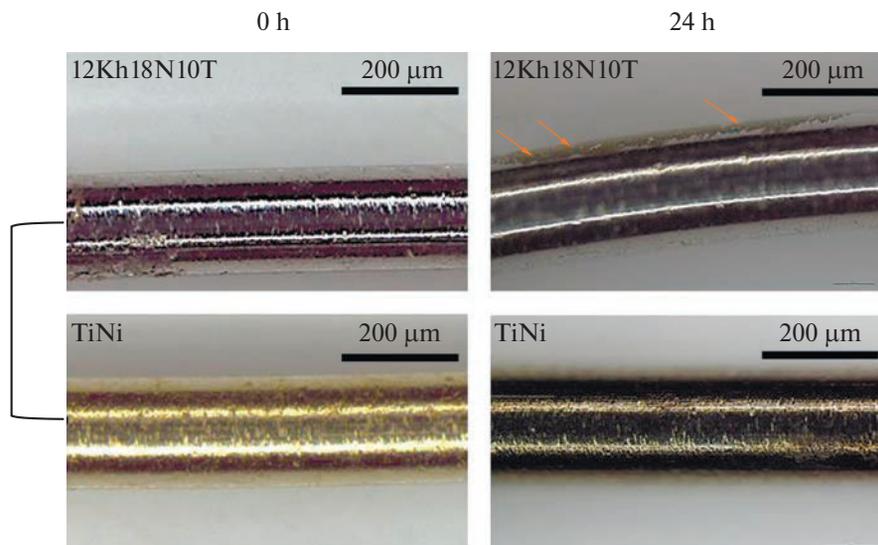


Рис. 6. Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–12X18H10T до и после выдержки в 0.3%-м растворе NaCl в течение 24 ч. Места точечной коррозии указаны стрелками.

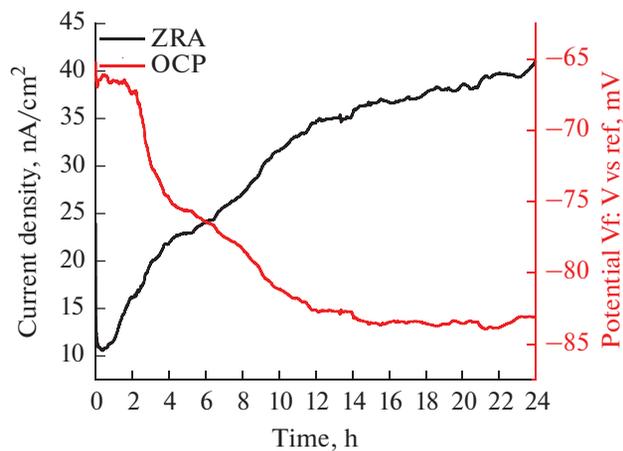


Рис. 7. Спектры ZRA и OCP гальванической пары TiNi–Ta, измеренные в течение 24 ч.

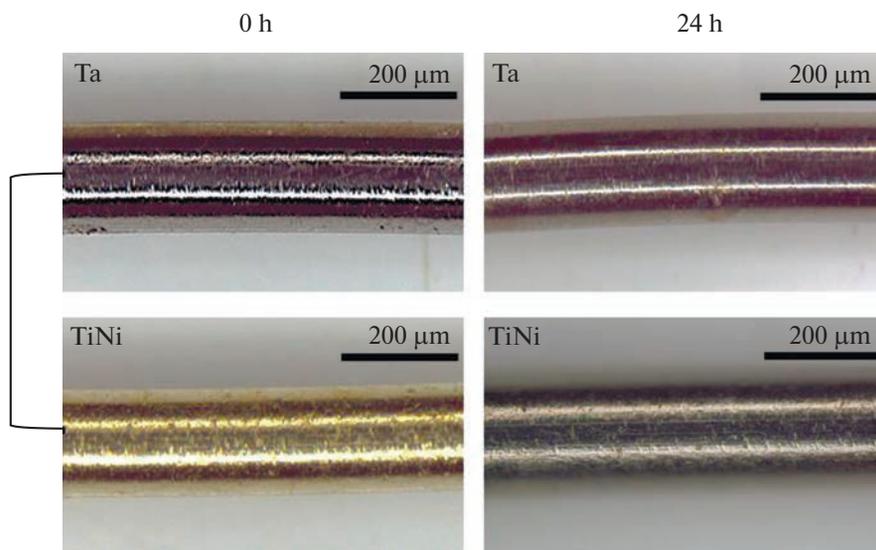


Рис. 8. Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–Ta до и после выдержки в 0.3%-м растворе NaCl в течение 24 ч.

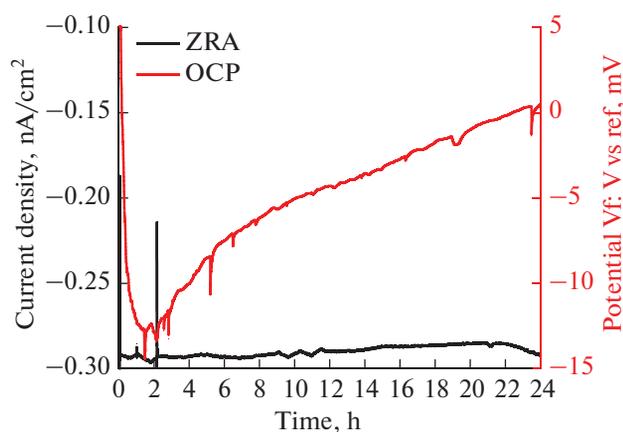


Рис. 9. Спектры ZRA и OCP гальванической пары TiNi–DLC, измеренные в течение 24 ч.

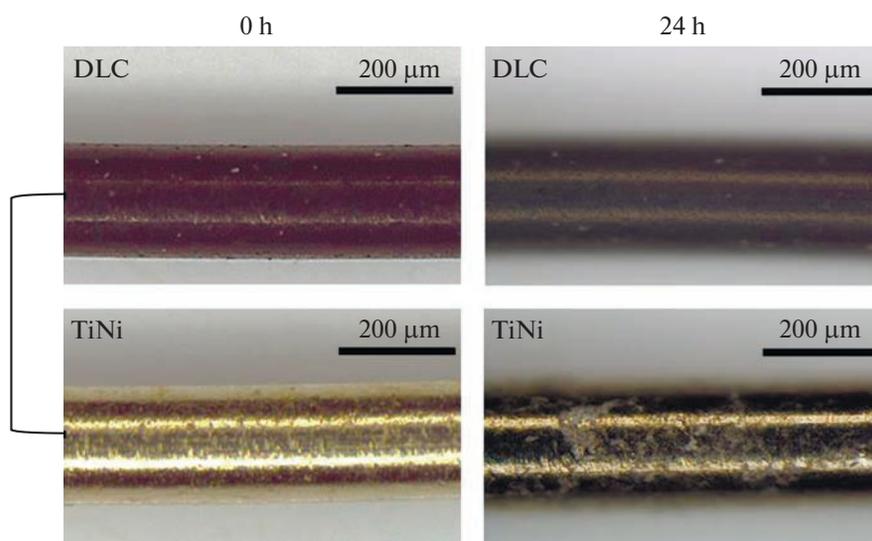


Рис. 10. Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–DLC до и после выдержки в 0.3%-м растворе NaCl в течение 24 ч.

следствие, на развитие процесса точечной коррозии на катодном элементе пары. На фотографиях поверхности TiNi хорошо видны признаки коррозии (рис. 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате сравнительного анализа были сделаны следующие выводы:

1) Биоинертные покрытия из тантала, нитрида циркония, нержавеющей стали 12X18Н10Т, а также алмазоподобное покрытие, нанесенные на поверхность медицинского сплава Ti–50.8 ат. % Ni методами физического осаждения, характеризуются высокими барьерными свойствами по отношению к выходу никеля в биосреду. Максималь-

ная концентрация никеля в 0.9%-м растворе NaCl после выдержки в нем образцов TiNi с указанными выше покрытиями составила 0.005–0.007 мг/дм³, что существенно ниже допустимого порога. В свою очередь, TiNi сплав без покрытия может быть использован лишь при непродолжительном контакте с биосредой (не более 30–40 сут).

2) Среди исследованных гальванических пар, в которых одним элементов является TiNi сплав, другим – биоинертное покрытие, наибольшую коррозионную устойчивость и электрохимическую совместимость с TiNi продемонстрировали покрытия из тантала и нитрида циркония. Никаких признаков коррозионных процессов не было выявлено ни на одном из элементов пары TiNi–Ta после выдержки в модельном растворе в течение

24 ч. В паре TiNi–ZrN наблюдались лишь небольшие точечные участки коррозии на поверхности ZrN-покрытия. В паре TiNi–12X18H10T покрытие из нержавеющей стали разрушалось по всей площади, а в паре TiNi–DLC участки глубокой коррозии наблюдались на поверхности TiNi сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.
2. O'Brien W.J. Dental materials and their selection. Quintessence Publ. Co. Inc. 2002. 418 p.
3. Kasprzak K.S., Bialkowski K. // J. Inorg. Biochem. 2000. V. 79. P. 231–236.
4. Takamura K., Hayashi K., Ishinishi N., Yamada T., Sugioka Y. // J. Biomed. Mat. Res. 1994. V. 28. P. 583–589.
5. Калита В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28–45.
6. Wang G., Zreiqat H. // Functional Coatings or Films for Hard-Tissue Applications: review, Materials. 2010. № 3. P. 3994–4050.
7. Уелов В.В., Злоцкий С.В., Солодухин И.А., Малашев А.А. // Журн. Белорусского государственного университета. Физика. 2019. № 2. С. 105–111.
8. Ramoul C., Beliardouh N.E., Bahi R., Nouveau C., Djahoudi A., Walock M.J. // Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces. 2019. V. 13(1). P. 12–19.
9. Kim W.G., Kim D.Y., Choe H.C. // J. Korean institute of surface engineering. 2008. V. 41. Issue 4. P. 163–168.
10. Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Гудимова Е.Ю., Остапенко М.Е. // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 4. С. 1827–1828.
11. Park C., Kim S., Kim H.E., Jang T.S. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 305. P. 139–145.
12. Казбанов В.В., Баталов М.С., Вишневский А.А. // Проблемы здоровья и экологии. 2015. № 2(44). С. 16–23.
13. Ma W.J., Ruys A.J., Mason R.S., Martin P.J., Bendavid A., Liu Z., Ionescu M., Zreiqat H. // Biomaterials. 2007. V. 28. P. 1620–1628.
14. Bahrets D.A., Rubanik V.V., Vieira D.E.L., Salak A.N. // Russian J. Electrochemistry. 2020. V. 56. № 12. P. 989–996.
15. ГОСТ 31577-2012. Протезы зубные металлические с защитными покрытиями, Москва: Стандартинформ, 2013. 11 с.
16. Niinomi M. // JOM. 1999. V. 51. № 6. P. 32–34.
17. Hu T., Chu C., Xin Y., Wu S., Yeung K.W.K., Chu P.K. // J. Materials Research. 2010. V. 25. № 2. P. 350–358.
18. Ünal İ., Zor S., Atapek H. // Materials Science. 2012. V. 47. № 6. P. 830–837.
19. Об утверждении санитарных норм и правил “Требования к изделиям медицинского назначения и медицинской технике”: постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 16 дек. 2013 г. № 128 // ЭТАЛОН. Законодательство Республики Беларусь / Нац. Центр правовой информ. Респ. Беларусь. Минск, 2021.