

М. К. Осипчук, А.А. Кадочников

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия

Представлены результаты экспериментальных исследований по микродуговому оксидированию в различных электролитах, поверхности образцов из титанового сплава ВТ1-0. С использованием оптической микроскопии и рамановской спектроскопии дана оценка структуры и состава полученных оксидных пленок. Формирование оксидного слоя предназначено для повышения механических характеристик сплава и последующего осаждения на поверхности углеродных нанотрубок, как эффективных центров остеосинтеза живых тканей. При различных электролитах получены оксидные пленки, преимущественно состоящие по данным рамановской спектроскопии из анатаза.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, оксидный слой, титан, имплантант, анатаз

Введение

Высокая коррозионная стойкость во многих агрессивных природных и промышленных средах является одним из отличительных свойств титана и его сплавов. Стойкость титановых сплавов в ряде сред определяется инертностью поверхностной оксидной пленки и быстротой ее образования или восстановления, особенно в окислительных средах и при наличии воды. Пленочный характер коррозионной стойкости титана очевиден, но особенности и природа пассивации от изменений внешних условий и внутрискруктурного состояния изучена далеко не полно, хотя уровень коррозионной стойкости сильно зависит от этих факторов. Поэтому часто удается с помощью малых ингибиторных добавок уменьшить или предотвратить опасное в обычных условиях воздействие на титан агрессивной среды. В то же время в некоторых случаях наблюдается неожиданное усиление коррозии без достаточно ясных причин.

Титан является наиболее широко используемым ортопедическим материалом в медицине. Однако современные ортопедические имплантаты из сплавов титана имеют среднюю функциональную продолжительность жизни всего 10-15 лет. Есть много причин, почему ортопедические имплантаты неудачны, и одной из них является отсутствие начальной и устойчивой интеграции в костную ткань. Для улучшения совместимости и цитосвойств титановых ортопедических имплантатов в последнее время представляю интерес со стороны многих исследователей многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), осажденные или выращенные на нанотубулярном титане путем химического осаждения из газовой фазы [1].

Получение на поверхности титановых и алюминиевых сплавах защитного оксидного покрытия при помощи МДО-технологии приобретает все большую актуальность и рассматриваются альтернативные возможности использования получаемых покрытий. Как одна из альтернатив – это применение оксидного слоя как платформы для роста нанотрубок, способствующих росту органических тканей на титановых имплантатах, применяемых в медицине.

Методики эксперимента и исследований

В ходе исследования были выбраны образцы титана марки ВТ1-0 различных размеров. Поверхность образцов перед нанесением оксидного покрытия методом МДО-технологии была обезжирена этиловым спиртом. Для режимов были приготовлены растворы электролитов путем последовательного добавления и смешивания компонентов. Порядок смешивания с водой: гидроксид -> жидкое стекло -> спирты.

Параметры образцов, состав электролита и режим оксидирования представлены в таблице.

Таблица – Режимы микродугового оксидирования титановой поверхности

№ образца	Площадь образца, см ²	Электролит, г/л					Режим тока, А	Время, мин	Структура покрытия
		КОН	NaOH	Na ₂ SiO ₃	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт			
1	24,5	30	-	50	-	-	10	5,0	Анализ
2								1,4	
3		-	30	50	-	-		5,0	Анализ + Рутил
4								10,0	
5		4	-	4	50	12,5		5,0	Анализ
6								2,2	

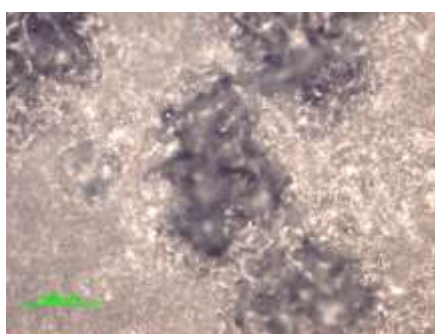
Режимы нанесения оксидного покрытия проводились на установке микродугового оксидирования в Научном центре порошкового материаловедения ПНИПУ (НЦ ПМ). Для проведения оксидирования малых по площади образцов установка была модернизирована добавлением ванны объемом ≈ 1 литр и соответственно перенаправлением течения тока на малую ванну с основной.

Способ охлаждения малой ванны «охлаждающая рубашка» по сравнению со способом охлаждения большой ванны, «теплообменная камера», он менее эффективен в связи с чем охлаждение жидкого электролита недостаточно и раствор перегревается, начинает кипеть и интенсивно испаряться с течением времени.

После проведения режима поверхность образцов наблюдали при помощи микроскопа Axiovert 40 MAT (CarlZeiss) для установления морфологии полученного покрытия. С помощью КР-спектрометра Senterra (Bruker) изучен состав покрытия.

Результаты и их обсуждение

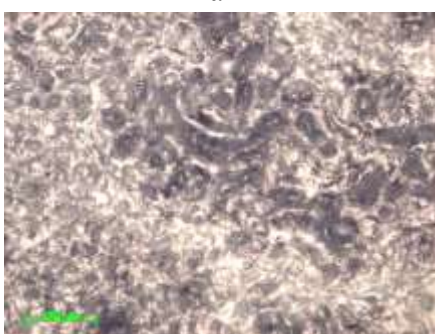
В ходе проведения на все образцы было нанесено оксидное покрытие с неравномерной ячеистой структурой (рис. 4).



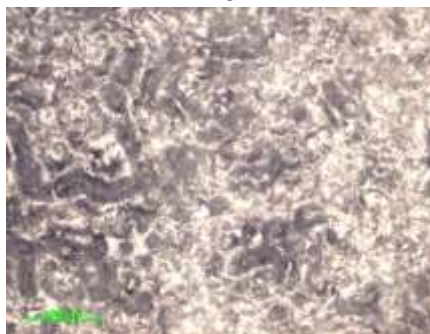
а



б



в



г

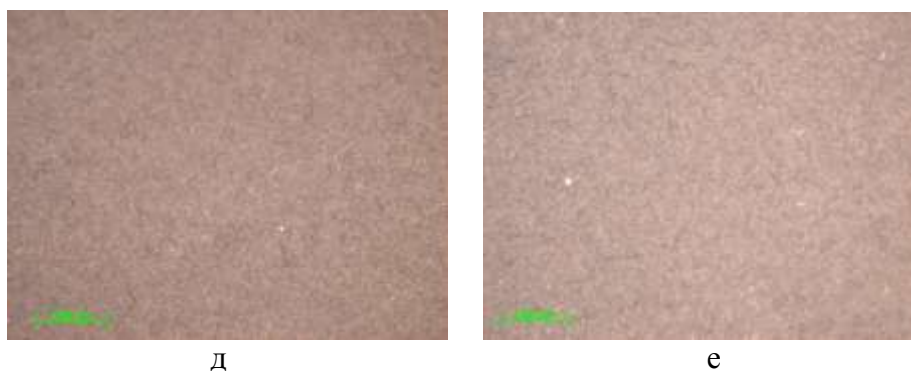


Рисунок 4 – Поверхность оксидного слоя при увеличении x20: а – 1 обр.; б – 2 обр.; в – 3 обр.; г – 4 обр.; д – 5 обр.; е – 6 обр.;

Подобная структура поверхности обосновывается шероховатостью поверхности образцов, а так же при проведении оксидирования образцов 1-6 происходило тепловыделение с поверхности образцов, приведшее к кипению и испарению раствора электролита. Следуя из выше сказанного отмечают более глубокие впадины образование которых можно объяснить возникновением на поверхности образцов при кипении воздушных пузырьков.

В ходе проведения рамановской спектроскопии бы получены КР-спектры (рис. 5).

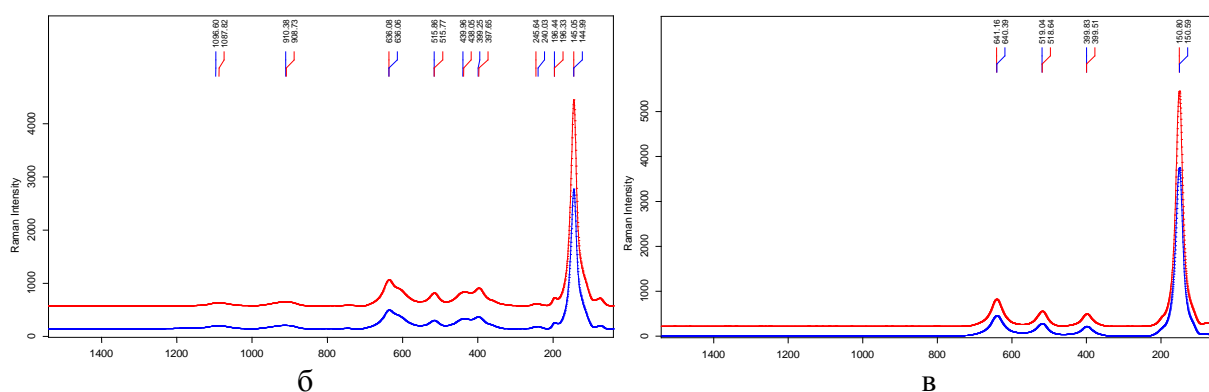


Рисунок 5 – КР-спектры полученного оксидного покрытия: а – 1 и 2 обр.; б – 3 и 4 обр.; в – 5 и 6 обр.;

Анализируя полученные спектры и однородность нахождения пиков интенсивности на определенных значениях волны света обнаруживается их сходство друг с другом что свидетельствует о получении покрытия схожего состава на всех образцах. Так же по величине интенсивности можно судить о величине образовавшегося покрытия и количестве диоксида титана, соответствующего пикам анатаза в модах $E_g(153, 633)$ и $A_{1g}(513)$ [2], преобладающего в составе покрытия. Однако наблюдается искажение пиков интенсивности и появление новых пиков на высоких волновых числах (рис. 5 б). По смещению пиков так же можно определить размеры частиц участвовавших в образовании покрытия: для образцов 5-6 положение пика соответствующего анатазу смещено на значение $150,9 \text{ см}^{-1}$ что соответствует размеру кристаллита в 6 нм, для образцов 3-4 положение смещено на значение $145,05 \text{ см}^{-1}$ что соответствует размеру кристаллита около 15 нм. Исходя из высокой интенсивности кипения и большому количеству блуждающих зарядов, чему соответствуют ложбинки, под воздействие которого анатаз переходит в рутил.

Выводы

В ходе проведения исследования удалось получить несколько различных по толщине оксидных покрытий с ячеистой структурой поверхности и различным размером кристаллитов

для последующих испытаний на прочность и осаждения на покрытии углеродных нанотрубок. Выбран электролит для создания покрытий МДО-технологией, позволяющий получить равномерное покрытие, состоящее преимущественно из анатаза с размером кристаллитов до 10 нм.

Библиографический список

1. SirinathSirivisoot Greater osteoblast functions on multiwalled carbon nanotubes grown from anodized nanotubular titanium for orthopedic applications / SirinathSirivisoot, Chang Yao, Xingcheng Xiao, Brian W Sheldon, Thomas J Webster // *Nanotechnology*. – 2007. – № 18.
2. Swamy, V. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂ / V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, R. A. Caruso, D. G. Shchukin, B. C. Muddle // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 71, N. 18. – P. 184302/1-184302/11.
3. Жуковский, А. В. Технология и оборудование упрочнения поверхностей деталей методом микродугового оксидирования / А. В. Жуковский, Е. М. Морозов, Б. В. Шандров. – С 126-130.