

УДК 544.653.22

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ МОЛИБДЕНА

Н. А. АМИРХАНОВА¹, А. Р. ХАСАНОВ²

¹R1945S@yandex.ru, ²mister_khasanov@mail.ru

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

Поступила в редакцию 7 октября 2014 г.

Аннотация. Широкое применение в медицинской отрасли получили титановые сплавы, так как они биосовместимы, нетоксичны, а также коррозионноустойчивы. Во всем мире титан и его сплавы в качестве имплантов используют в стоматологической практике. Многие до сих пор предпочитают использовать технически чистый титан для имплантации зубов. Проведенные нами исследования показывают, что титан с добавлением молибдена ведет себя коррозионно-стойко, даже после его активации плавиковой кислотой HF.

Ключевые слова: потенциодинамические поляризационные кривые; раствор Рингера; ионизация сплава; Ti-15Mo ($\alpha+\beta$) и (β) состояния; токи коррозии.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что титан и его сплавы обладают достаточной коррозионной стойкостью. Высокая коррозионная стойкость титана и его сплавов связана с образованием поверхностной пленки, обладающей высокой химической стойкостью. Оксидные пленки на титане имеет минимальную толщину 12–50 Å, не растворимы в большинстве электролитов. Стационарный потенциал титана значительно превышает значение равновесного потенциала [1].

Склонность титана и его сплавов к пассивации характеризуется тем, что его стационарные потенциалы имеют более положительные значения. При введении в электролит активаторов типа ионов хлорида может наступить явление пробоя, обусловленное нарушением пассивной пленки. В кислых средах в зависимости от перенапряжения выделения водорода изменяется скорость растворения титана, так как процесс коррозии протекает с водородной деполаризацией. Известны работы по исследованию коррозионной стойкости титана при введении молибдена. Установлено, что при введении молибдена в пределах 20–30 % коррозионная стойкость титанового сплава увеличивается. Резкое уменьшение скорости коррозии титана при введении молибдена связано как с торможением катодного процесса, вследствие воз-

растания перенапряжения выделения водорода, так и с торможением анодной реакции [2].

Для установления коррозионной стойкости сплава Ti-15Mo ($\alpha+\beta$) и (β) состояниях исследовались электрохимические свойства сплава в электролите следующего состава: NaCl (0,900%), KCl (0,042%), CaCl₂ (0,024%), NaHCO₃ (0,015%) - р-р Рингера, с помощью снятия потенциодинамических поляризационных кривых на вращающемся дисковом электроде. Известно, что по ходу потенциодинамических кривых можно определить активную область растворения металла или сплава, переходную область от активного состояния в пассивное состояние, область пассивации и транспассивную область, где наряду с ионизацией сплава происходит выделение кислорода. На потенциостате ПИ-50-1 со скоростью развертки около 3,2 В/мин, изменялся потенциал от значений – 2 до 8 вольт, для обеспечения одинаковых диффузионных условий поляризаций опыты проводились с помощью вращающегося дискового электрода.

Для суждения о влиянии природы среды структурного состояния сплава Ti-15Mo в (β) состоянии на коррозионные свойства определялись по известным методикам плотности токов коррозии, а также скорость коррозии V в мм/год, и величина коррозионного сопротивления в электролитах раствора Рингера и искусственного желудочного сока [3]. Для сравнения проводились

исследования данного сплава Ti-15Mo(β)-состоянии с исходной крупнозернистой структурой, где величина зерна составляла 30–35 микрон, и мелкозернистой структурой, полученной методом ИП деформацией, где размер ширины фрагментов составляла около 180 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлены потенциодинамические поляризационные кривые для сплава Ti-15Mo($\alpha+\beta$)- и Ti-15Mo(β)-состояниях на вращающемся дисковом электроде, в электролите раствора Рингера. На рис. 1, ионизация сплавов происходит в пассивной области, пассивная область простирается от – 8 до 4–5 В, при этом исходный сплав, начиная с потенциала порядка 4 В, электрохимически ионизируется в транс-

пассивной области. В отличие от исходного Ti-15Mo($\alpha+\beta$)-сплава, Ti-15Mo(β)-сплав находится в пассивной области до 5 В, что свидетельствует о том, что сплав после термообработки в растворе Рингера является более коррозионно-стойким, чем Ti-15Mo($\alpha+\beta$)-сплав. Рассмотрим влияние предварительной обработки в виде травления в концентрированной плавиковой кислоте, которая способствует разрыхлению и уменьшению пассивной пленки типа TiO₂, который образуется самопроизвольно на воздухе.

На рис. 2 представлены потенциодинамические поляризационные кривые для исходного сплава Ti-15Mo($\alpha+\beta$) в растворе Рингера без предварительной активации (2) и в сравнении с потенциодинамическими поляризационными кривыми после предварительной активации (1).

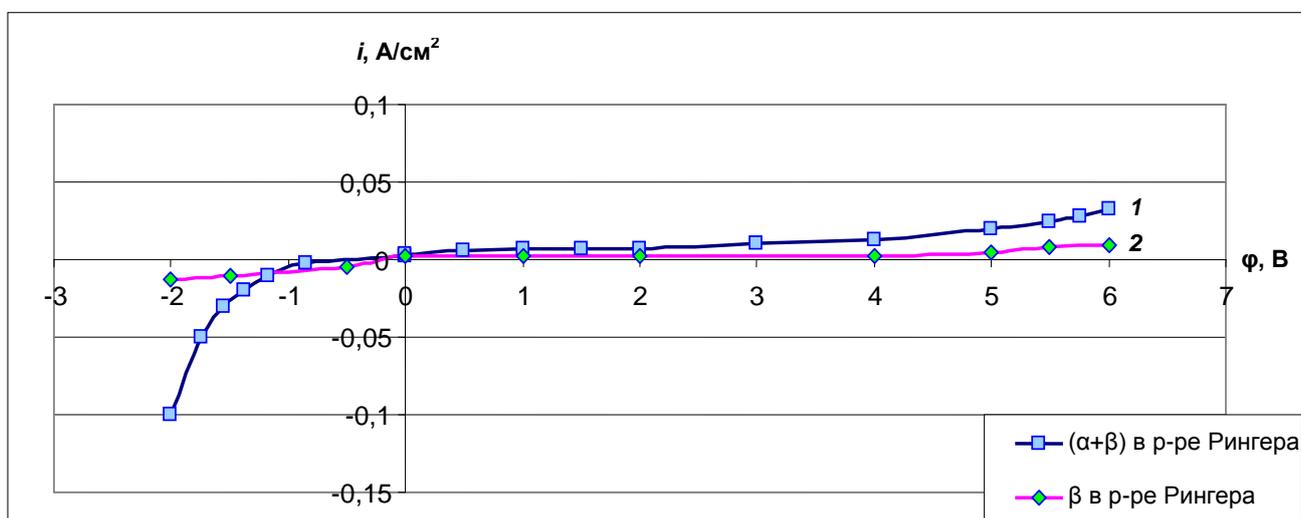


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые для сплава Ti-15Mo на вращающемся дисковом электроде ($\nu = 1000$ об/мин) в электролите р-ра Рингера:

1 – Ti-15Mo ($\alpha+\beta$) – исходный сплав; 2 – Ti-15Mo(β) – после термообработки ($t = 810^\circ\text{C}$ и закалка в воду)

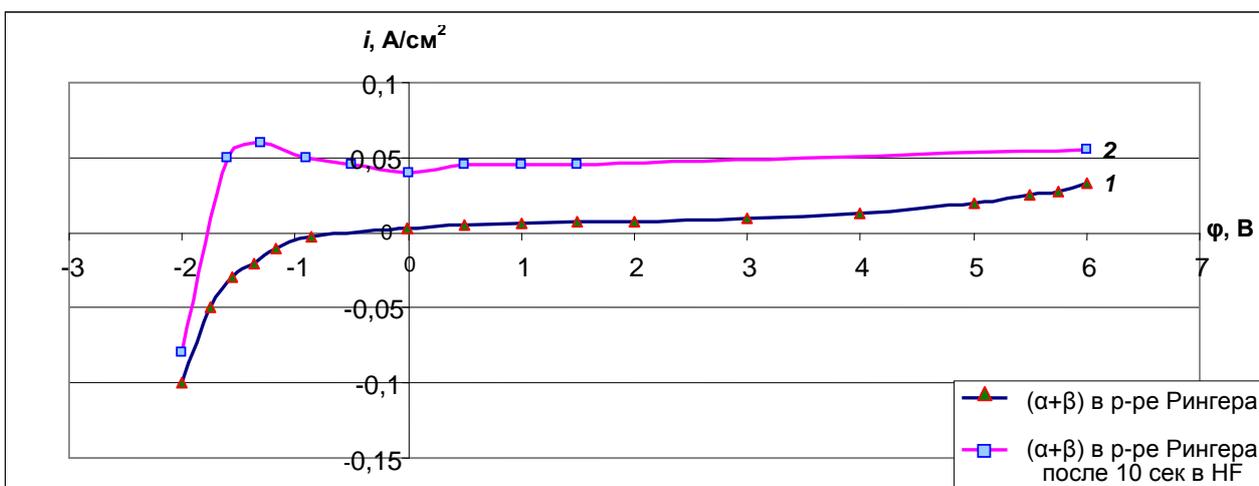


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые для сплава Ti-15Mo($\alpha+\beta$) на вращающемся дисковом электроде ($\nu = 1000$ об/мин) в электролитах:

1 – р-р Рингера; 2 – р-ре Рингера при выдержке перед поляризацией в течение 10 сек в конц. HF

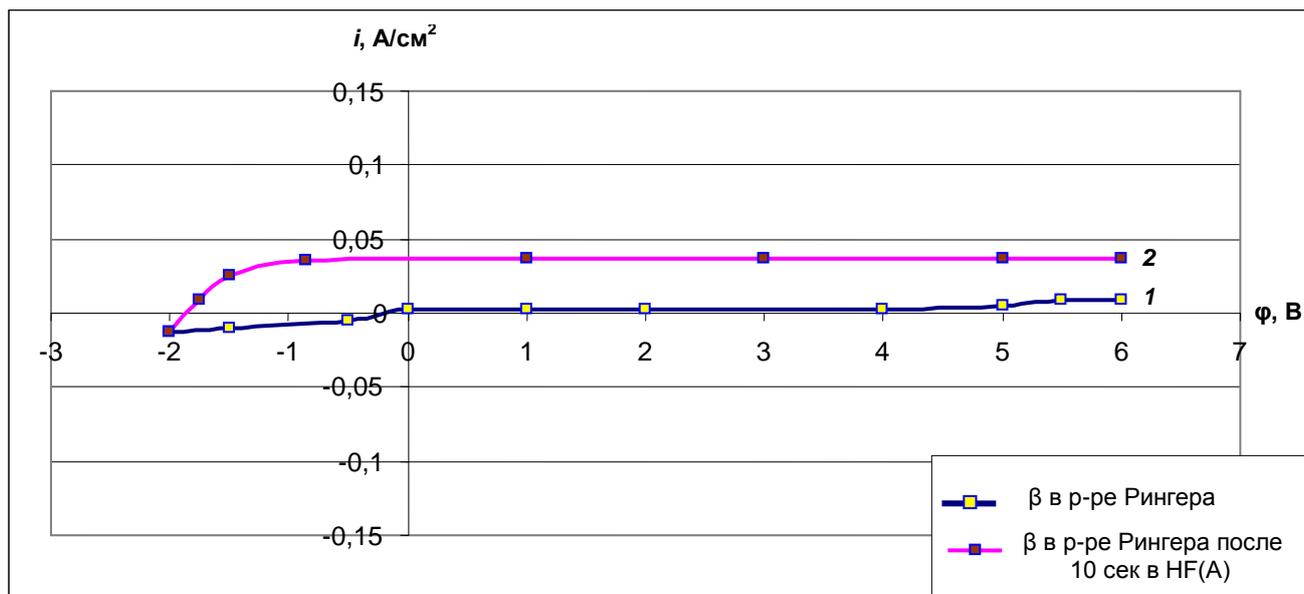


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые для сплава Ti-15Mo(β) на вращающемся дисковом электроде ($\nu = 1000$ об/мин) в электролитах: 1 – р-р Рингера; 2 – р-ре Рингера при выдержке перед поляризацией в течение 10 сек в конц. HF

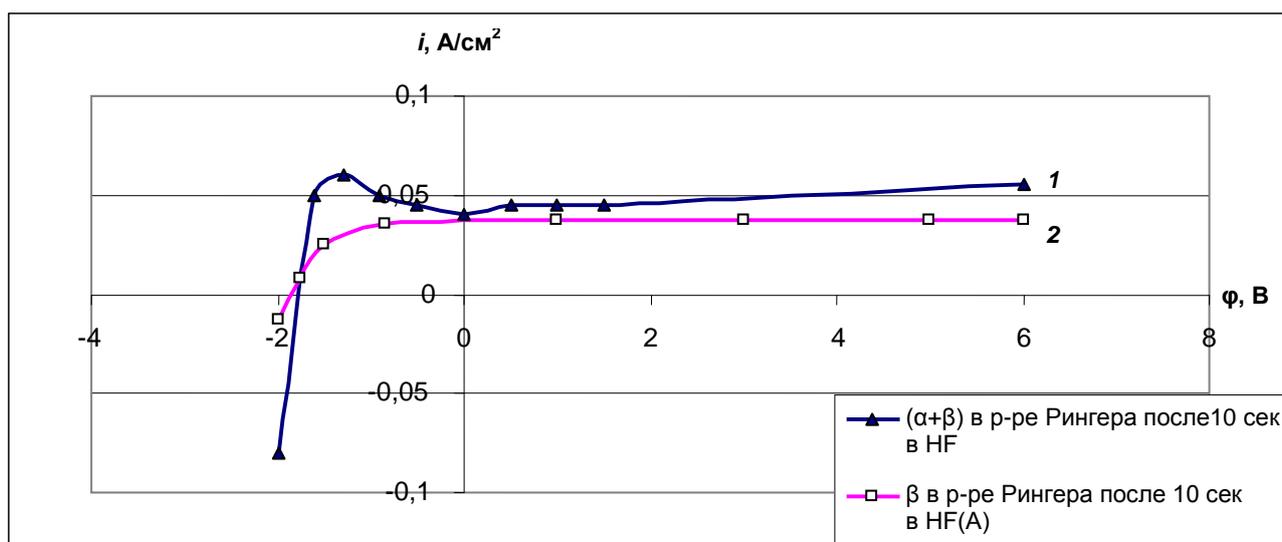


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые для сплава Ti-15Mo на вращающемся дисковом электроде ($\nu = 1000$ об/мин) в р-ре Рингера при выдержке до поляризации в течение 10 сек в HF-конц: 1 – Ti-15Mo ($\alpha+\beta$) – исходный сплав; 2 – Ti-15Mo (β) – после термообработки ($t = 810^\circ\text{C}$ и закалка в воду)

На рис. 3, для Ti-15Mo(β)-сплава сохраняется та же тенденция, предварительная активация сплава способствует образованию пассивирующих пленок с ионной проводимостью, т.е. предварительной активации Ti-15Mo делать не следует.

Сравнительные данные по влиянию предварительной активации в концентрированном растворе HF для сплава Ti-15Mo ($\alpha+\beta$) и (β) состояния (рис. 4). На рис. 4, термообработка сплава способствует к формированию более плотной

пленки, и сплав остается в пассивной области от $-0,5$ до 6 В.

Таким образом, обобщая полученные данные по анодному поведению Ti-15Mo($\alpha+\beta$)- и (β)-сплава, можно сделать следующие выводы:

1) сплав Ti-15Mo($\alpha+\beta$) и Ti-15Mo(β) состояниях в растворе Рингера пассивируется, при этом токи пассивации чрезвычайно малы, что свидетельствует о стойкости сплавов в растворе Рингера;

2) термообработка сплава Ti-15Mo(β) способствует большей пассивации, чем для сплава Ti-15Mo($\alpha+\beta$). Активация сплава с помощью предварительной обработки в HF способствует повышению токов пассивации, что сопровождается образованием более рыхлой пленки;

3) активация сплава при предварительной обработке HF не способствует образованию сплошной пассивной пленки при использовании раствора Рингера.

Сплав Ti-15Mo в (β)-состоянии показал себя более стойким по анодному поведению, в отличие от сплава Ti-15Mo в ($\alpha+\beta$)-состоянии.

В связи с этим, дальнейшие исследования проводились с титановым сплавом в (β)-состоянии.

На рис. 5 приведены значения плотности токов коррозии для сплава Ti-15Mo (β -состояние) в КЗ- и УМЗ-состояниях. Как видно из рис. 5, скорость коррозии сплава в КЗ-состоянии выше при использовании желудочного сока, который имеет более кислую среду, ($pH=1.8$) чем раствор Рингера. Сравнение плотности токов коррозии для сплава в КЗ- и УМЗ-состоянии (рис. 5) позволяет сделать общее заключение, что сплав в УМЗ-состоянии более активен, чем сплав в КЗ-состоянии. Эта закономерность проявляется как при использовании раствора Рингера, так и раствора желудочного сока. Более повышенная коррозионная активность сплава в УМЗ-состоянии обусловлена тем, что при меньшей величине зерна возрастает протяженность границ зерен, а также вследствие объемной деформации в УМЗ-состоянии возрастает число дефектов, которые

и являются очагами коррозионного разрушения [4].

Отличительная особенность поведения данного сплава в желудочном соке обуславливает некоторые торможения катодного процесса вследствие возрастания перенапряжения выделения водорода, т.е. добавка молибдена в титан эффективна при использовании кислых электролитов [5].

Влияние объемной деформации можно рассмотреть также в сравнении глубинного показателя коррозии, для расчета необходимо рассчитать электрохимический эквивалент сплава, который составил $128,95 \times 10^{-6}$ г/Кл, и рассчитать удельную скорость коррозии сплава в $n \times 10^{-3}$ мм/год:

$$K_m = \frac{AI}{Fn};$$

$$\alpha_{\text{спл.}} = \frac{100\%}{F \sum \frac{x_i}{y_i}};$$

отсюда получаем

$$K_m = I \times \alpha_{\text{спл.}},$$

где K_m – массовый показатель скорости коррозии, г/м²•с; I – установившийся ток коррозии, А; A – атомная масса металла; F – число Фарадея, Кл; n – валентность металла; $\alpha_{\text{спл.}}$ – электрохимический эквивалент сплава; x_i – произведение количества металла (%) на его валентность; y_i – атомная масса металла.

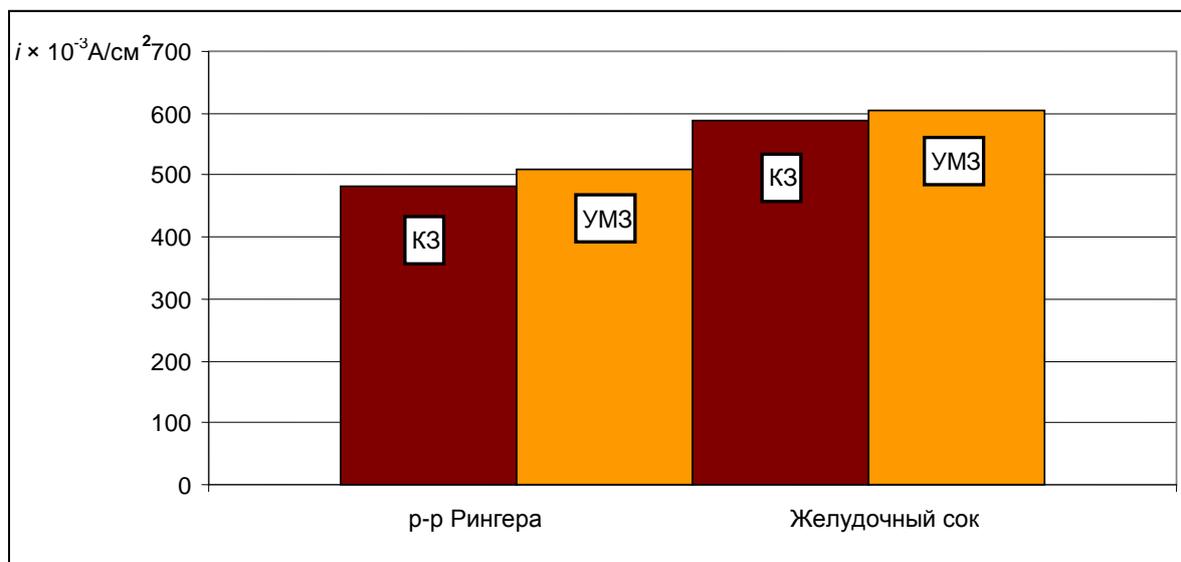


Рис. 5. Плотность токов коррозии сплава Ti-15Mo (β -состояние) в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях в электролитах раствора Рингера и искусственного желудочного сока

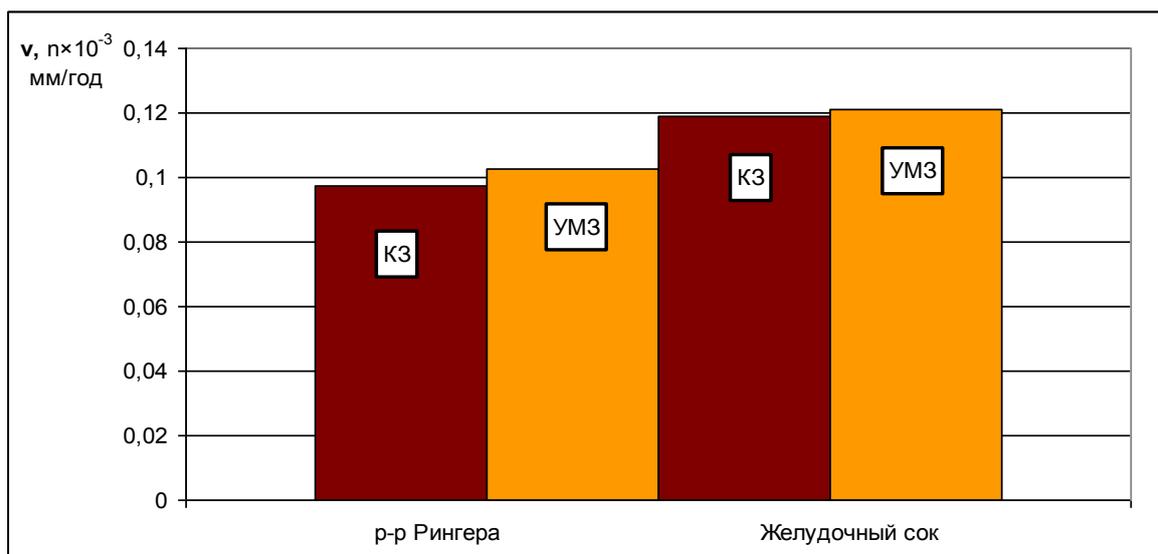


Рис. 6. Глубинный показатель скорости коррозии сплава Ti-15Mo (β -состояние) в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях в электролитах раствора Рингера и искусственного желудочного сока

Эти значения переводим в глубинный показатель скорости коррозии Π по следующей формуле:

$$\Pi = \frac{K_m}{\rho} 10^{-3},$$

где Π – глубинный показатель скорости коррозии, мм/год; ρ – плотность сплава, г/см³.

На рис. 6 показаны значения глубинных показателей скорости коррозии в сплавах КЗ и УМЗ состояниях. Как видно из рис. 6, глубинный показатель скорости коррозии для сплавов в КЗ состоянии в растворе Рингера $0,0973 \times 10^{-3}$ мм/год, а в растворе желудочного сока несколько больше и составляет $0,1188 \times 10^{-3}$, что вполне объяснимо тем, что в более кислой среде коррозия сплава происходит с большей скоростью.

Рассмотрим третий блок данных по измерению коррозионного сопротивления сплава в КЗ и УМЗ состояниях в двух средах.

По методике, приведенной ранее, снимались поляризационные кривые сплава в КЗ- и УМЗ-состояниях в электролитах растворе Рингера и

желудочного сока. На рис. 1–4 приведены поляризационные кривые для сплава Ti-15Mo.

На основании проведенных расчетов определено коррозионное и удельное сопротивление для сплава Ti-15Mo при использовании раствора Рингера и искусственного желудочного сока. В таблице приведены данные по коррозионному сопротивлению и удельному сопротивлению титанового сплава.

Как видно из рис. 7, удельное сопротивление для сплавов имеет наибольшее значение при использовании раствора Рингера, при этом сплав в УМЗ-состоянии характеризуется меньшим значением удельного сопротивления, чем для сплава в КЗ-состоянии. В более кислом электролите желудочного сока, удельное сопротивление в КЗ-состоянии в 2 раза меньше по сравнению с удельным сопротивлением сплава в КЗ-состоянии в растворе Рингера. Сплав в УМЗ-состоянии имеет удельное сопротивление 124 Ом/мм^2 , а при использовании желудочного сока удельное сопротивление меньше в 2,23 раза и составляет $53,353 \text{ Ом/мм}^2$.

Таблица

Материал, структурное состояние	Площадь рабочего образца S , мм ²	Коррозионное сопр. R_p , Ом, в р-ре Рингера	Удельное сопр., Ом/мм ² , в р-ре Рингера	Коррозионное сопр. R_p , Ом, в желудочном соке	Удельное сопр., Ом/мм ² , в желудочном соке
Ti-15Mo β -состояние КЗ	28,33	4545,5	160,447	2203,4	77,78
Ti-15Mo β -состояние УМЗ	29,88	3705,12	124	1594,2	53,353

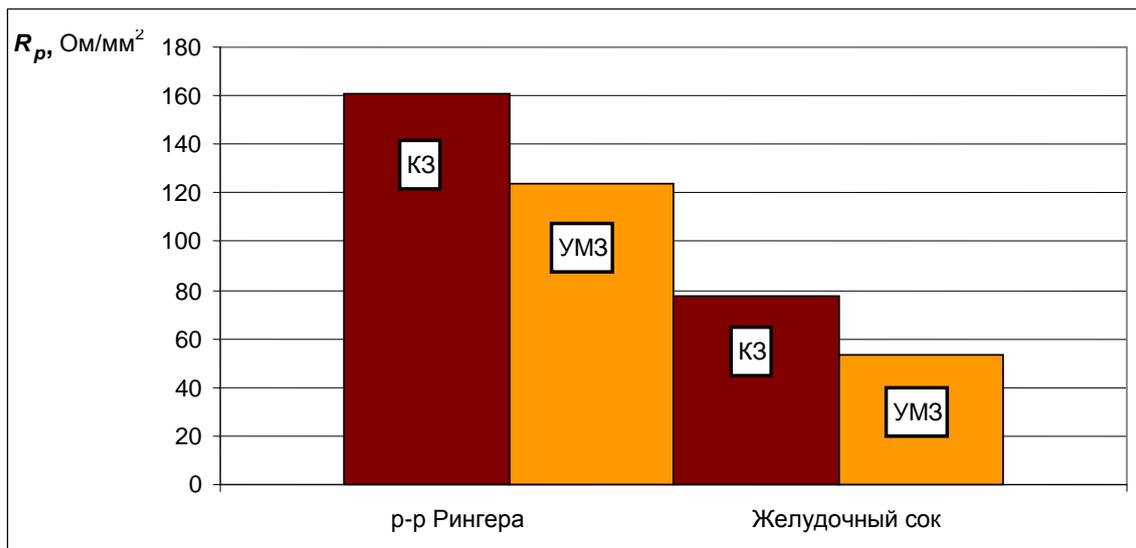


Рис. 7. Коррозионное сопротивление сплава Ti-15Mo (β -состояние) в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях в электролитах: растворе Рингера и искусственного желудочного сока

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы: желудочный сок является более агрессивной средой для сплава Ti-15Mo как в КЗ, так и для УМЗ-состояния вследствие низкого значения pH 1,8, при этом сплав Ti-15Mo в УМЗ-состоянии более коррозионно-активен.

После объемной деформации сплав с УМЗ структурой, как в растворе Рингера, так и в желудочном соке, более коррозионно-активен по сравнению с КЗ-структурой. Однако сравнение коррозионной активности сплава в растворе Рингера и в желудочном соке показывает, что коррозия сплава с УМЗ-структурой имеет низкие значения при использовании его в обеих средах ($0,1188 \times 10^{-3}$ и $0,1212 \times 10^{-3}$ мм/год), так как молибден в качестве легирующего компонента влияет на ход проведения анодного процесса.

Коррозионное сопротивление сплава в УМЗ и КЗ-состояниях весьма различаются в зависимости от природы среды, так при использовании раствора Рингера коррозионное сопротивление достаточно высоко как для сплава УМЗ- и КЗ-состояниях. Однако сплав в УМЗ-состоянии имеет пониженные значения коррозионного сопротивления.

При использовании кислой среды желудочного сока для материала в КЗ-состоянии удельное сопротивление в 2 раза меньше, чем удельное сопротивление КЗ-материала в растворе Рингера.

Выявлено значительное коррозионное удельное сопротивление при использовании желудочного сока для сплава в УМЗ-состоянии.

Комплекс полученных данных свидетельствует о том, что при использовании импланта из сплава Ti-15Mo в УМЗ-состоянии, особенно при наличии кислой среды, необходимо защищать поверхность сплава химическим или электрохимическим методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Конструкционные материалы** / А. Т. Туманов и др. М., 1964. [[А. Т. Tumanov, *et al.*, *Engineering Materials*, (in Russian). Moscow, 1964.]]
2. **Колачев Б. А., Ильин А. А., Польшкин И. С.** Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. 520 с. [[В. А. Kolachev, A. A. Ilyin, I. S. Polkin, *Titanovye splavy. Sostav, structure, properties. Directory*. Moscow: VILS-machi, 2009.]]
3. **Теоретические основы электрохимической размерной обработки** / Н. А. Амирханова. Уфа, 1994. [[N. A. Amirkhanova, *Theoretical basis of electrochemical times-dimensional processing*, (in Russian). Ufa, 1994.]]
4. **Коррозионные свойства и повышение коррозионной стойкости объемных наноструктурных материалов в сравнении с крупнокристаллическими** / Н. А. Амирханова и др. Уфа: УГАТУ, 2011. [[N. A. Amirkhanova, *et al.*, *Corrosion properties and increase the corrosion-resistance of a bulk nanostructured materials in comparison with coarse*, (in Russian). Ufa: USATU, 2011.]]
5. **Hansen D. C.** Metal Corrosion in the Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario 2008:10:263-7.

ОБ АВТОРАХ

АМИРХАНОВА Наиля Анваровна, проф. каф. общей химии. Дипл. химик (КГУ, 1962). Канд. хим. наук, д-р техн. наук по технологии электрохимических производств (ВИАМ, 1985). Засл. деят. науки РФ. Иссл. в обл. электрохим. обработки.

ХАСАНОВ Азат Ренатович, асп. каф. общей химии. М-р в обл. химии (БГУ, 2011). Иссл. в обл. коррозионного поведения новых перспективных сплавов.

METADATA

Title: Potentiodynamic and corrosion studies of promising new titanium alloys with the addition of molybdenum.

Authors: N. A. Amirkhanova¹, A. R. Khasanov²

Affiliation: Ufa State Aviation Technical University (UGATU), Russia.

Email: ¹R1945S@yandex.ru, ²mister_khasanov@mail.ru,

Language: Russian.

Source: Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 19, no. 1 (67), pp. 85-91, 2015. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).

Abstract: Widely used in the medical field have titanium alloys because they are biologically compatible, non-toxic, and corrosion resistant. Worldwide, titanium and its alloys as implants used in dental practice. Many still prefer the use of technically pure titanium for implantation of teeth [1]. Our studies show that Titanium with the addition of molybdenum is corrosion-resistant, even after its activation of hydrofluoric acid HF.

Key words: potenciodinamic polarization curves; ringer's solution; ionization of the alloy; Ti-15Mo ($\alpha + \beta$) and (β), the currents of the corrosion.

About authors:

AMIRKHANDOVA, Nailya Anvarovna, Prof., Dept. of Common Chemistry, Honored Scientist, Dipl. Chemist (Kazan State Univ., 1962). Cand. of Tech. Sci. Dr. of Tech. Sci. (Moskow, VIAM, 1985).

KHASANOV, Azat Renatovich, Postgrad. Student, Dept. of Common Chemistry (UGATU), Master of chemistry (BSU, 2011),