

А.О. Омельчук, І.М. Юденкова, М.Ф. Захарченко, А.В. Близнюк

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ ІМПЛАНТАТІВ З НЕРЖАВІЮЧИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ СТАБІЛЬНО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ОСТЕОСИНТЕЗУ



Розроблено новий метод електрохімічного полірування імплантатів з нержавіючих сталей для стабільно функціонального остеосинтезу. Полірування імплантатів проводилося в розчинах на основі потрійної системи $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ при постадійному зменшенні густини струму та збільшенні концентрації ортофосфорної кислоти. Визначено оптимальний режим полірування (густина струму, склад розчину, температура, тривалість обробки). Розроблений метод дозволяє поліпшити якість та механічні властивості поверхні.

Ключові слова: електрохімічне полірування, нержавіючі сталі, імплантати, функціональний остеосинтез.

Аналіз сучасного розвитку науки та техніки свідчить про те, що одним із актуальних напрямків у сучасній медицині є створення та використання імплантатів [1–6]. Імплантати — це спеціальні вироби, що використовуються для заміни пошкоджених або відсутніх органів (напр., суглобів, зубів, кісток тощо) чи для їхньої корекції та регенерації, а також для відновлення їх функціональної здатності (остеосинтез). Мета остеосинтезу — забезпечення стабільної фіксації ушкодженої кісткової тканини в правильному положенні при збереженні її функціональних здатностей аж до повного зрощення. Найпоширенішими матеріалами для виготовлення імплантатів є нержавіючі сталі, титан, цирконій та сплави на їхній основі.

За оцінками експертів світовий ринок імплантатів у 2012 р. мав таку структуру, %:

- ✦ ортопедія — 20;
- ✦ вертебрологія — 24;
- ✦ серцево-судинна хірургія — 20;

- ✦ регенеративна медицина — 8;
- ✦ кісткові трансплантати — 6;
- ✦ протиспайкові засоби — 2.

Світова валова продукція лише сегменту ортопедичної продукції у 2008–2010 рр. склала 37 млрд. дол. США, з яких 2,2 млрд. припало на протезування суглобів — переважно колінних і кульшових [2–5]. За прогнозами «Value-Added Materials» [1] в Європі потреба в імплантатах регенеративної медицини на 2015 р. прогнозується на рівні 35 млрд. дол. США, у 2020 р. — 43 млрд., а в 2025 р. — 52 млрд. В США щорічно на хірургічні операції з використанням остеозаміщуючих імплантатів витрачається понад 2 млрд. дол., а кількість громадян, що мають принаймні один імплантат, складає 11 млн. чол.

Найбільш доступними та широковживаними є імплантати, виготовлені зі спеціальних сортів аустенітних сталей 12X18H9T, ОЗХ17Н14 МЗ, 316L тощо. Для них характерна висока зносостійкість та міцність, відносно невисока ціна (до 2,5 дол. за 1 кг). Однак рівень біоінертності у них недостатньо високий. Більш висо-

ку біосумісність мають спеціальні сплави на основі титану, цирконію (вартістю від 20 дол. за 1 кг), кобальту, хрому (від 200 дол. за 1 кг) та танталу (близько 1000 дол. за 1 кг).

Розрізняють механічне (з використанням полірувальних станків з програмним керуванням — ЧПУ) та електрохімічне полірування імплантатів. Обидва методи забезпечують практично однакову якість обробки поверхні, але більш витратним є механічна фінішна обробка за рахунок використання дорогого полірувального обладнання та програмного забезпечення процесу полірування. Суттєвим недоліком механічного полірування є ускладнення при поліруванні імплантатів складної поверхні (рельєфу) та геометрії. Крім того, виявлено, що механічні властивості поверхні при механічному поліруванні погіршуються за рахунок виникнення мікродфектів та дислокацій, що нерідко є причиною виникнення інфільтратів.

Електрохімічне полірування позбавлене цих недоліків. Воно забезпечує високоякісне полірування поверхонь будь-якого рельєфу. Крім того, використовуючи спеціальні сольові та поверхнево активні композиції у складі поліруючих розчинів та змінюючи співвідношення між компонентами, можна створити умови, за яких можна вільно пасивувати поверхню виробів при поліруванні та забезпечувати формування на ній протекторних плівок. Це дозволяє суттєво підвищувати біосумісність імплантатів, виготовлених навіть із матеріалів невисокої вартості (нержавіючих сталей).

З огляду на зростання світового ринку імплантатів різного функціонального призначення, а також на те, що прогнозується середньорічне зростання попиту на них, розробка високоефективних технологій фінішної обробки такої продукції є актуальною проблемою, і не лише науковою, але й прикладною.

Актуальною є ця проблема і для України, оскільки виробники повинні враховувати тенденції, що намітилися в даному сегменті ринкових відносин, особливо з урахуванням необхідності індивідуального протезування, зрос-

тання та еволюції ринку імплантатів. Всі громадяни України повинні мати можливість задовольняти свої потреби не лише за рахунок дорогої імпоротної продукції, а й за рахунок доступної продукції вітчизняного виробництва.

Метою даного проекту є вдосконалення процесу електрохімічного полірування вітчизняних імплантатів, що забезпечує високу якість поверхні. За основу було взято електрохімічні процеси, що відбуваються на металічній поверхні при анодній поляризації в розчинах мінеральних кислот (зазвичай ортофосфорної та сірчаної). Під дією електричного струму мікрорельєф поверхні згладжується і одночасно набуває блиску. В залежності від складу поліруючого розчину на поверхні металу формується поверхнево активна плівка, що сприяє утворенню блиску та забезпечує умови, за яких в поверхневих шарах не утворюються мікродфекти, мікродислокації та поверхневі напруження. Плівки виконують також захисну функцію, стають на заваді дії зовнішнього середовища на поліровану поверхню, сприяють підвищенню її біосумісності.

НАЙБІЛЬШ ПОШИРЕНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ІМПЛАНТАТІВ ОСТЕОСИНТЕЗУ

Аналіз наукової та науково-технічної літератури [7–12] свідчить про те, що в ортопедотравматологічній практиці як матеріал для виготовлення імплантатів (фіксаторів для остеосинтезу, ендопротезів та ін.), а також хірургічного інструменту широко використовуються сплави на основі заліза — X18H9T, X18H10T; кобальту — віталіум (комохром); хрому — 95X18, 20X13, 40X13; танталу; титану — VT-1, VT-2, VT-5, VT-6.

Переважає більшість відомих на сьогодні марок нержавіючих сталей має задовільні властивості для виготовлення імплантатів (стійкість до тривалої експлуатації, стирання, зносу, корозії тощо), досить легко піддаються механічній обробці. Водночас для цих марок сталей характерна недостатньо висока біологічна інертність. У випадках застосування великих

за розмірами фіксаторів, ендопротезів, імплантатів з нержавіючої сталі частіше спостерігаються явища металозу тканин і корозії при тривалому перебуванні їх в організмі [13].

Металеві імплантати зі сплавів на основі кобальту на відміну від нержавіючої сталі мають високу біологічну інертність. Крім того, вони характеризуються високою корозійною стійкістю при тривалій експлуатації та змінах механічних навантажень.

Технологія виробництва металевих імплантатів складної форми, зокрема ендопротезів, вимагає застосування методу точного лиття по формах виплавлених моделей, тобто є високовитратною. Фіксатори та ендопротези зі сплавів титану мають високу біологічну інертність, корозійну стійкість. Позитивною якістю імплантатів з цього металу є висока стійкість при тривалій експлуатації, еластичність, легкість, простота механічної обробки. Недоліком конструкцій з титану є незадовільна стійкість до механічного тертя (напр., при використанні його як ендопротеза). Але при масовому виробництві імплантатів та інструментів слід мати на увазі високу вартість цього металу. Вартість титану приблизно в 5 разів вища за вартість нержавіючої сталі Х18Н9Т [9].

Сплави типу нітінолу (Ni – 50,8 %, Ti – 49,8 %), що мають ефект пам'яті форми, для виготовлення імплантатів доцільно використовувати лише при вирішенні певних медико-технічних завдань. Нержавіюча сталь марок Н-45, Н-47, Н-53, Н-63 пройшла експериментальну та клінічну апробацію. Застосування її в ортопедії і травматології викликає певний інтерес [14, 15].

Використання пористих сплавів (виготовлених методом порошкової металургії на основі кобальту в ендопротезуванні) вважається перспективним, але технологія виготовлення подібних сплавів дорога.

Наведені вище дані переконують в доцільності використання окремих сплавів для виготовлення імплантатів залежно від призначення – фіксатор для остеосинтезу, ендопротез та ін. Застосування конструкцій з нержавіючої

сталі вимагає комплексних профілактичних заходів, що попереджають металоз тканин і корозію імплантату.

Слід вважати перспективною апробацію в клінічній практиці металевих імплантатів з нових марок сталі серії «МЕТОСТ», доступних для масового застосування, що мають високу біологічну інертність, технологічність і необхідні механічні властивості [9, 10].

Як зазначено вище, перш ніж потрапити в організм людини, імплантати з будь-якого матеріалу повинні пройти фінішну обробку (полірування, оксидування, нанесення захисних покриттів тощо) з метою запобігання утворенню інфільтратів – ділянок живої тканини, що характеризується наявністю не властивих їм клітинних елементів, збільшеним об'ємом та підвищеною щільністю. Причиною таких новоутворень або запалення живої тканини та несумісності її з імплантатами можуть бути не лише індивідуальні особливості організму, але й відсутність біосумісності матеріалу імплантату, якість його фінішної обробки.

З огляду на це актуальною проблемою виготовлення імплантатів є не лише пошук та створення біосумісних з живою тканиною конструкційних матеріалів, але й формування на їхній поверхні високоякісного зносостійкого захисного покриття, що гарантує таку сумісність. Нами запропоновано новий метод формування високоякісного захисного покриття – електрохімічне полірування імплантатів.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ НЕРЖАВІЮЧИХ СТАЛЕЙ

Електрохімічне полірування – це комплекс складних електрохімічних процесів, що відбуваються у тонкому приповерхневому шарі електроду [16]. Запропонований метод забезпечує швидке розчинення виступів рельєфу поверхні різної амплітуди без руйнування (розтравлення) основної матриці металу, створює необхідні умови для утворення блиску та формування захисної поверхневої плівки, що фіксує та зберігає імплантат.

Необхідною умовою формування такого покриття є забезпечення рівноваги між швидкістю утворення поверхневого шару на імплантаті та швидкістю його хімічного розчинення таким чином, щоб товщина залишалась постійною. Наявність тонкого поверхневого в'язкого шару розчину електроліту на міжфазній поверхні створює необхідний режим масообміну для електрохімічного полірування без розтравлювання поверхні матриці. Склад та товщина поверхневого шару електроліту, стабільність його в часі безумовно визначаються складом розчину електроліту, наявністю в ньому комплексоутворювачів та поверхнево активних сполук [16]. Крім того, суттєвий вплив на формування поверхневої плівки чинить режим поляризації межі розділу фаз електричним струмом (постійний чи змінний) та режим масопереносу (природна чи вимушена конвекція).

Загальновідомо, що при анодній поляризації переважна більшість металів переходить у пасивний стан, коли розчинення поверхневого шару електродної матриці, в тому числі полірування, не відбувається. У зв'язку з цим при виборі умов для електрохімічного полірування необхідно брати до уваги інформацію про електрохімічну поведінку металів у рекомендованих для полірування розчинах різного складу.

Високоякісне полірування поверхні нержавіючої сталі відбувається лише при потенціалах перепасивації (вихід із пасивного стану). Слід зазначити, що в цій області потенціалів починається розряд іонів кисню. Дана обставина може спричинити погіршення якості полірування.

Першу спробу математичного аналізу процесів, що відбуваються при електрохімічному поліруванні металів, зробив С. Вагнер [16], який зазначив, що ідеальний процес полірування має місце за умови, коли густина струму відповідає максимальній швидкості дифузії реагентів через пасивуючу плівку. Однак незважаючи на значну кількість накопичених на теперішній час як експериментального матеріалу, так і теоретичних досліджень [16–20],

кінетика та механізм полірування металів взагалі та конкретної групи зокрема однозначно не встановлені. Априорі визначити оптимальні режими полірування не вдається. Їх визначають виходячи із ретельного аналізу вольт-амперних характеристик металу, який полірують, та складу розчинів, які при цьому використовують.

Виконані нами дослідження показали, що, змінюючи склад розчинів, можна як цілеспрямовано зміщувати в бажаному напрямку потенціал переходу у пасивний стан (Фладе-потенціал), так і збільшувати або зменшувати густину струму переходу, а значить, керувати питомими енерговитратами. Чим менший потенціал поляризації і тривалість обробки, тим менші питомі витрати електроенергії. Високі густини струму сприяють зменшенню тривалості обробки поверхні. Ось чому для оптимізації умов полірування необхідна детальна інформація про вольт-амперні характеристики металів, які піддають електрохімічній обробці.

СКЛАДИ БАЗОВИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ

Виконані дослідження [21, 22] показали, що в найбільшій мірі таким вимогам відповідають розчини, приготовані на основі ортофосфорної та сірчаної кислот з добавками інгібіторів корозії, комплексоутворювачів та поверхнево активних сполук. Як інгібітори корозії рекомендовано використовувати суміші продуктів конденсації з наступною полімеризацією аніліну та уротропіну (до 30 об. %) з триетаноламіном або трибензилтригідротриазіном, як комплексоутворюючі добавки пропонуються сегнетова сіль (до 50 г/л), ацетанлід (до 30 г/л), бензтриазол (до 20 г/л), шавлева або лимонна кислота (до 25 г/л). Зазначені сполуки сприяють формуванню в'язкого приповерхневого шару розчину, який захищає металічну поверхню від травлення, та сприяє створенню режиму нестійкої пасивності, що є необхідною умовою для рівномірного розчинення поверхневого ша-

ру та електрохімічного полірування. Рекомендовані області складів потрібної базової системи $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$, придатні для приготування розчинів фінішної обробки висококорозійних сплавів як постійним, так і змінним струмом промислової частоти, наведені на рис. 1.

Деякі склади розчинів для електрохімічного полірування корозійностійких марок сталей, що найчастіше використовують для виготовлення імплантатів остеосинтезу, та режими поляризації постійним струмом в присутності інгібіторів корозії та комплексоутворювачів наведені в табл. 1, а склади найбільш ефективних інгібіторних та комплексоутворюючих композицій — в табл. 2.

ПОЛІРУВАННЯ ЗМІННИМ СТРУМОМ ПРОМИСЛОВОЇ ЧАСТОТИ

Для електрохімічного полірування з успіхом можна використовувати змінний струм промислової частоти [20, 23, 24]. Механізм цього процесу не встановлено, але є підстави вважати, що він пов'язаний з перепасивацією поверхні електродної матриці при періодичній зміні полярності струму.

У катодний напівперіод домінуючим процесом на поверхні електродної матриці є розряд іонів водню та формування збагачених на водень поверхневих шарів електродної матриці. У анодний напівперіод відбувається сумісна іонізація атомів металу та водню з утвореного шару, що також сприяє поліруванню поверхні.

Відомо, що при катодній поляризації pH приелектродного шару збільшується, а при анодній — зменшується. Завдяки цьому компонен-

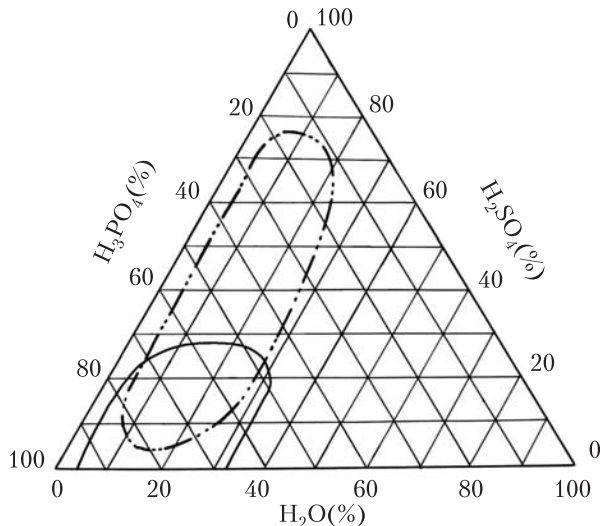


Рис. 1. Области складів потрібної системи $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$, рекомендовані в якості базових поліруючих розчинів при поляризації змінним струмом промислової частоти (суцільна крива). Штрих-пунктиром відмічена область складів, рекомендована до використання при поляризації постійним струмом

ти, які входять до складу нержавіючих сталей при поляризації змінним струмом, формують в'язкий шар нерозчинних гідроксосполук, причому тим швидше, чим вища густина струму, що також сприяє поліруванню.

Отримані результати дають підставу вважати, що головним чинником, який сприяє поліруванню електродної матриці при поляризації змінним струмом, є сумісний розряд-іонізація водню та металу в приелектродному шарі, pH якого періодично змінюється.

Виконані дослідження показали (див. рис. 1), що високоякісне електрохімічне полірування

Таблиця 1

Рекомендовані розчини електролітів та режими електрохімічного полірування

Марки нержавіючої сталі	Склад розчинів для полірування, мас. %			Вміст інгібіторної композиції, об. %	Густина струму, А/дм ²
	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ O		
12X18H9T, 12X18H10T, X18H10T,	60	—	40	0,5–1,5 (Д-1,Д-2,С-1, С-3)	5–50
95X18, 20X13, 40X13	60	20	20	0,5–1,5 (Д-2,С-1, С-2, С-3)	15–30
	40	20	20	0,5–1,5 (Д-1,Д-3, С-1, С-2)	10–50

на змінному струмі промислової частоти досягається і в базових розчинах електрохімічного полірування. У порівнянні з постійним струмом області поліруючих складів значно вужчі і для забезпечення високої якості полірування обробку необхідно проводити при високих густинах струму (35–50 А/дм²).

Введення до складу базових розчинів інгібіторних композицій Д-1, Д-2, Д-3 та сольових С-1, С-2, С-3 сприяє зменшенню густини струму при збереженні високої якості полірування. Чим вищий вміст інгібуючої добавки, тим менша гранична густина змінного струму, при якій досягається якісне полірування. Так, наприклад, якщо в кислотній суміші складу (мас. %)

(10)H₂SO₄–(80)H₃PO₄–(10)H₂O + 5 % Д-2 найменша допустима густина струму складає 20 А/дм², то при 10%-у вмісті цієї композиції вона зменшується до 10 А/дм².

Добавка сольових та інгібіторних композицій дозволяє не лише зменшити густина поляризуючого струму, але й дещо розширити область поліруючих складів (у бік збільшення вмісту сірчаної кислоти).

Встановлено [24], що поліруючий ефект при використанні змінного струму досягається лише на частотах 20–200 Гц, вихід за струмом при цьому може перевищувати теоретичний. При збільшенні як густини струму, так і частоти вихід за струмом та якість полірування зменшується.

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ

Методами рентгеноструктурного, мікроінден-торного аналізу та скануючої електронної мікроскопії встановлено, що після електрохімічного полірування поверхневі шари корозійно-стійких сталей 12Х18Н9Т, 12Х18Н10Т, Х18Н10Т, 95Х18, 20Х13, 40Х13 набувають структури, що відрізняється від структури вихідної електродної матриці. Це проявляється у зменшенні густини дислокацій (ρ , см⁻²), мікроспотворень другого ($\Delta\alpha/\alpha$) та третього ($\sqrt{U^2}$, Å) роду. Кількісні зміни зазначених параметрів залежать від умов та тривалості полірування, складу вихідного матеріалу, який піддають електрохімічній обробці. Відмічено, що при нетривалій короткочасній обробці, коли стравлюється поверхневий шар незначної товщини (до 1 мкм), в якому власне накопичена найбільша кількість концентраторів напруг та дефектів, фіксується зменшення розширення смуг та деяке зменшення межі пружності. При розчиненні шару більшої товщини (до 10 мкм) розширення смуг стає більшим.

Ефект, що спостерігається, можна віднести за рахунок того, що при електрохімічній обробці відбувається розчинення насиченого концентратора напруг та дислокацій поверхне-

Таблиця 2

Позначення та склади рекомендованих сольових та інгібіторних добавок до розчинів електрохімічного полірування на основі сірчаної та ортофосфорної кислот

Позначення сольових та інгібіторних композицій, рекомендованих до складу розчинів полірування нержавіючих сталей	Складові компоненти та їх вміст
Д-1	30 об. % інгібітору корозії ПБ-5* 70 об. % триетаноламіну
Д-2	50 об. % інгібітору корозії ПБ-5 50 об. % триетаноламіну
Д-3	40 об. % інгібітору корозії ПБ-5 30 об. % ТТТ** 30 об. % триетаноламіну
С-1	50 г/л сегнетової солі 25 г/л бензтриазолу 50 г/л ацетаніліду
С-2	50 г/л сегнетової солі 50 г/л амінооцтової кислоти 25 г/л лимонної кислоти
С-3	50 г/л сегнетової солі 30 г/л ацетаніліду 20 г/л бензтриазолу 25 г/л щавлевої кислоти

Примітки. ПБ-5* – інгібітор корозії – продукт конденсації з наступною полімеризацією аніліну та уротропіну; ТТТ** – трибензилтригідротриазин.

вого шару. На металічній поверхні при анодній поляризації формується більш однорідна оксидна плівка, яка перешкоджає виходу на поверхню дислокацій, сприяє підвищенню опору матеріалу пластичній деформації.

Є підстави вважати, що покращення структурно-пружних характеристик при електрохімічному поліруванні визначаються особливостями перебігу міжфазних процесів та формуванням при цьому нового поверхневого шару.

Важливою характеристикою електрохімічного полірування імплантатів є не лише їхні механічні властивості, але й якість (шерехатість) поверхні. На практиці вважається доцільним використання електрохімічного полірування металічних виробів з 7–9 класом шерехатості поверхні [20] (середньоарифметичне відхилення профілю поверхні R_a в межах базової довжини $l = 800$ мкм складає 1,25–0,2 мкм). Як правило, заготовки для виготовлення імплантатів мають більш високу шерехатість поверхні. При електрохімічній обробці поверхонь нержавіючої сталі з великим середньоарифметичним значенням R_a також відбувається згладжування поверхневого шару електродної матриці і навіть утворення блиску. Виникнення блиску на поверхні при анодній електрохімічній обробці перш за все пов'язане з гальмуванням травлення [16–20]. Тому в кожному випадку необхідно з'ясувати, як відбу-

вається розчинення поверхневого шару металів з різною амплітудою мікро- та макрорельєфу.

Вплив умов електрохімічного полірування досліджували на зразках нержавіючої сталі 12X18H10T. Для електрохімічного полірування зразків використовували базовий розчин полірування такого складу (мас. %): H_3PO_4 – 65, H_2SO_4 – 20, H_2O – 15, інгібіторна композиція Д-1 – 15 об. % Обробку вели в інтервалі густин струму $i_a = 15,0\div 35,0$ А/дм². Тривалість обробки складала 5–30 хв. Температуру розчину підтримували термостатом в межах 20–25 °С. Профілографічні дослідження поверхонь виконували на профілографі-профілометрі М-201. Середню висоту шерехатості визначали як середньоарифметичний результат декількох вимірювань в різних точках поверхні.

Отримані результати наведені в табл. 3.

Із наведених даних видно, що на якість обробки поверхні впливає як тривалість електрохімічного полірування, так і густина струму. Найкращі показники електрохімічного полірування нержавіючої сталі 12X18H10T досягаються при густинах струму, що не перевищують 25 А/дм². Подальше збільшення густини струму електрохімічного полірування та його тривалості недоцільне, оскільки середня амплітуда шерехатості R_a зменшується не суттєво, а питомі витрати електроенергії при цьому зростають.

Таблиця 3

Вплив умов електрохімічного полірування нержавіючої сталі 12X18H10T на якість поверхні

Середня шерехатість зразків (R_a), мкм						
до полірування	після полірування при густинах струму, А/дм ²					
	15,0		25,0		35,0	
	протягом		протягом		протягом	
	15 хв	30 хв	15 хв	30 хв	15 хв	30 хв
0,76	0,60	0,52	0,51	0,23	0,48	0,25
0,90	0,70	0,59	0,52	0,22	0,54	0,30
1,25	0,83	0,72	0,71	0,49	0,79	0,48
1,89	1,21	1,01	0,91	0,52	0,93	0,54

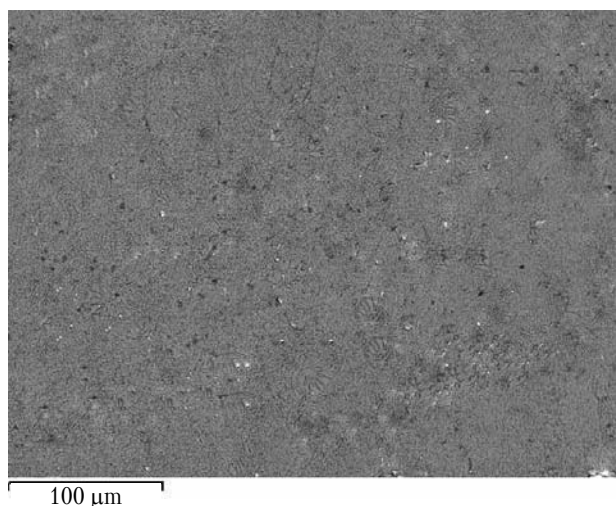
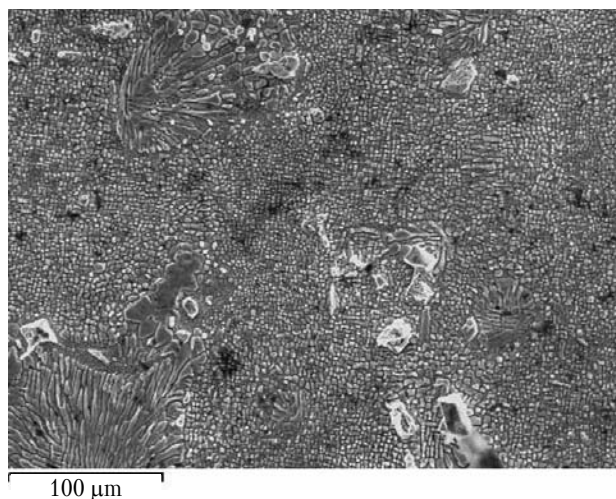


Рис. 2. Мікрофотографії зразків нержавіючої сталі X18H10T до (а) та після електрохімічної обробки (б)

Відмічено, що на швидкість полірування мартенситної сталі 20X13 впливають умови термообробки. Зразки сталі з меншою твердістю легше піддаються поліруванню, ніж з більш високою. Так, для зменшення середньоарифметичної амплітуди шерехатості R_a на один клас (наприклад, з 1,25 до 0,80 мкм) на полірування зразків з твердістю HRC = 20–27 в електролітах зазначеного вище складу при $i_a = 25–35$ А/дм² в середньому витрачається до 10 хв. Для зразків з HRC = 29–32 тривалість полірування зростає до 15–20 хв, а при твердості HRC = 42–49 – до 30 хв.

Водночас зразки мартенситної сталі 20X13 з більшою твердістю характеризуються більшою здатністю до утворення блиску. На користь цього свідчать результати досліджень дзеркального відбиття світла від полірованих поверхонь, отриманих за допомогою спектрофотометра СФ-4 в діапазоні довжини хвиль 300–1100 Å (рис. 2). Полірування виконано в електроліті складу (мас. %): H₃PO₄ – 80, H₂SO₄ – 10, H₂O – 10, що містив 15 об. % добавки інгібіторної композиції Д-1.

Найбільш високі (50–60 %) коефіцієнти дзеркального відбиття мають зразки термообробленої сталі 20X13 з твердістю HRC = 42–49, поліровані в середньому (20–30 А/дм²) інтервалі густин струму.

Таким чином, на якість електрохімічного полірування поверхонь нержавіючих сталей впливають не лише умови їх поляризації електричним струмом, але й передісторія виготовлення вихідного матеріалу.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ H₂SO₄–H₃PO₄–H₂O

Однією з необхідних умов високоякісного електрохімічного полірування є формування в'язкого тонкого поверхневого шару електроліту, причому масообмін через такий шар повинен бути досить швидким [16–19, 25], відповідно й електропровідність достатньо високою. В зв'язку з цим для вибору умов полірування необхідна інформація про залежність транспортних властивостей базових поліруючих розчинів (густини, в'язкості та провідності) від складу.

Розчини кислотних сумішей готували з ортофосфорної та сірчаної кислот кваліфікації «ч.д.а» на бідистильованій воді. Густину розчинів кислотних сумішей вимірювали ареометрами при температурі 20 і 25 °С після витримки в термостаті протягом 15 хв. Кінематичну в'язкість вимірювали віскозиметром ВПЖ-2 з

капіляром діаметром 1,31 мм за формулою

$$V = \frac{0,2982 \times g_1 \times t}{g_2}, \quad (1)$$

де V — кінематична в'язкість розчину, сСт; 0,2982 — константа віскозиметра, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-2}$; g_1 — прискорення сили тяжіння у місці вимірювання в'язкості, $g_2 = 980,665 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2}$ — прискорення сили тяжіння на широті 45° ; t — час витікання розчину, с.

Електропровідність вимірювали мостовим методом за допомогою моста змінного струму Р-5021 в термостатованій при 25°C електрохімічній комірці на платинових електродах по паралельній схемі заміщення активної і ємкісної складових електродного імпедансу на частотах: 0,6; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 10,0 кГц. Для визначення константи комірки використовували 0,02 N розчин KCl, який готували з 0,1 N фіксаналу.

Аналіз даних по електропровідності показав, що вони практично не залежать від частоти струму, тому для обрахунку кореляційних залежностей використовували значення, отримані на частоті 10,0 кГц. Відмічено, що введення інгібіторної композиції до складу базових поліруючих розчинів обумовлює зменшення як густини, так і електропровідності, причому тим більше, чим вища її концентрація в розчині. Вплив інгібіторної добавки на в'язкість однозначно не встановлено. У переважній більшості випадків вона сприяє зменшенню в'язкості (в розчинах з невеликим вмістом ортофосфорної кислоти). У розчинах з високим та середнім вмістом ортофосфорної кислоти вона може зростати або зменшуватися в залежності від співвідношення між кислотами, тому в кожному випадку потрібно орієнтуватися на попередньо отримані результати.

Характер зміни основних властивостей вихідної бінарної системи для приготування розчинів електрохімічного полірування нержавіючих сталей наведено на рис. 4.

На рис. 5 та 6 наведені залежності в'язкості, густини та електропровідності ізоконцентра-

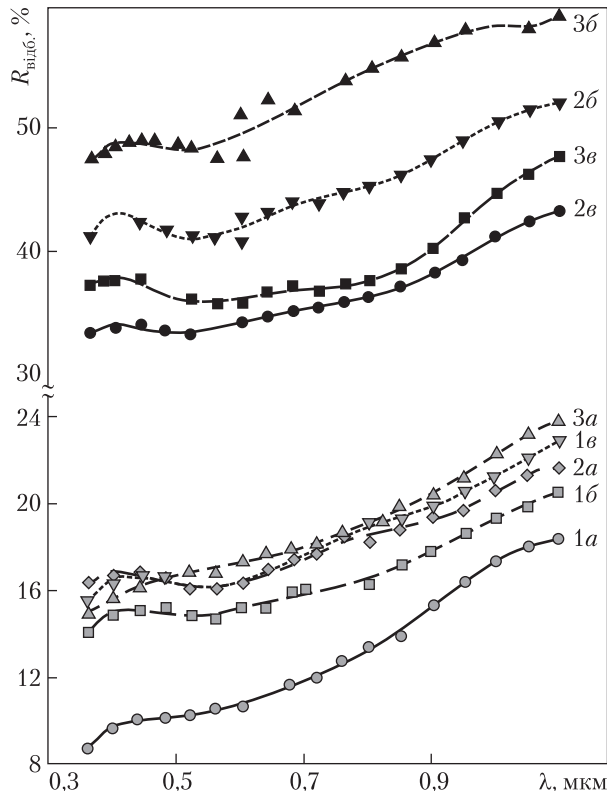


Рис. 3. Вплив умов електрохімічного полірування та термообробки сталі 20Х13 на коефіцієнт дзеркального відбиття світла (%): 1 а, 1 б, 1 в — вихідні зразки без термообробки, до полірування; 2 а, 2 б, 2 в — зразки (HRC = 29–32), поліровані при густинах струму 5, 25, 75 А/дм²; 3 а, 3 б, 3 в — зразки (HRC = 42–49), поліровані при густинах струму 5, 25, 75 А/дм² відповідно

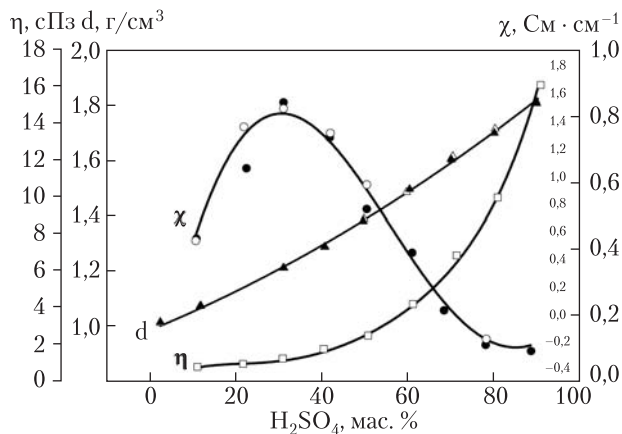


Рис. 4. Залежність в'язкості (η), густини (d) та електропровідності (χ) від вмісту сірчаної кислоти (мас. %) в бінарній системі $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C

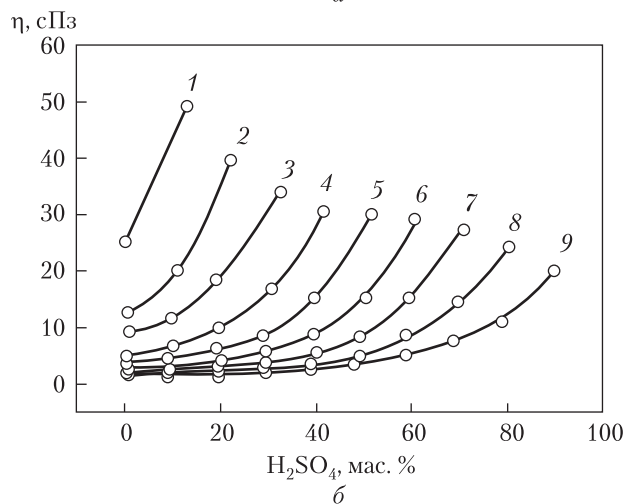
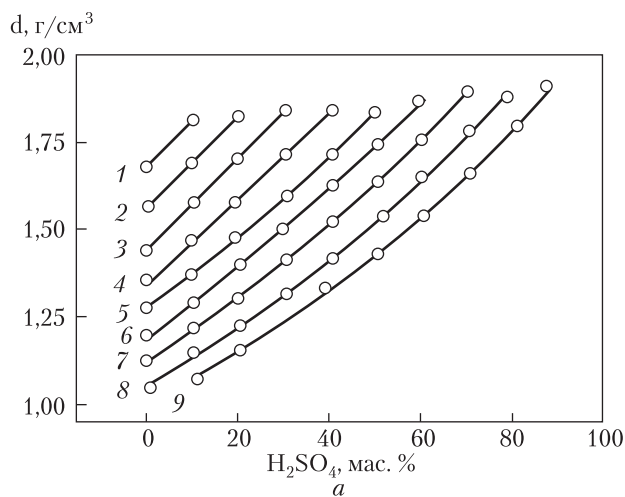


Рис. 5. Залежність густини (а) та в'язкості (б) розчинів в ізоконцентраційних перетинах концентраційного трикутника потрійної системи H₂SO₄–H₃PO₄–H₂O по ортофосфорній кислоті (мас. %): 1 – 80; 2 – 70; 3 – 60; 4 – 50; 5 – 40; 6 – 30; 7 – 20; 8 – 10; 9 – 0 % від вмісту сірчаної кислоти при 25 °С

ційних перетинів по ортофосфорній кислоті концентраційного трикутника (див. рис. 1) потрійної системи H₂SO₄–H₃PO₄–H₂O.

Із наведених даних (див. рис. 4) видно, що як в'язкість, так і густина досліджуваної системи змінюються монотонно. На залежностях не виявлено особливих областей, які вказували б на суттєву зміну властивостей досліджуваної системи. На відміну від густини, мало-

чутливої до структурних змін, в'язкість в переважній більшості випадків дозволяє встановити зміни в молекулярному стані багатокомпонентної системи, які не можуть бути виявлені іншими методами. Тому монотонна зміна в'язкості у всіх перетинах потрійної системи дає підставу вважати, що структура і властивості її при температурі 25 °С також змінюються монотонно.

На рис. 6 наведена залежність електропровідності досліджених складів базових розчинів електрохімічного полірування від вмісту кислот. Із наведених даних (рис. 5, б та 6) видно, що є певна кореляція між в'язкістю розчину та його електропровідністю. Розчини з більшою в'язкістю мають меншу електропровідність. Цю обставину також необхідно враховувати при виборі та оптимізації умов для електрохімічного полірування.

Методом регресійного аналізу [26] було виконано математичну обробку експериментальних даних та визначені коефіцієнти кореляційних залежностей, що дозволяють оцінити густину (d , г/см³) та в'язкість (η , сПз) базових розчинів при 25 °С в залежності від вмісту ортофосфорної (X₁) та сірчаної (X₂, мас.%) кислот:

$$d = 0,99779 + 0,004506X_1 + 0,00041X_1^2 + 0,000031X_2^2 + 0,00007X_1X_2;$$

$$\eta = 0,04062 + 0,010028X_1 + 0,08123X_2 + 0,0003664X_1^2 + 0,0002934X_2^2 + 0,000597X_1X_2.$$

Зауважимо, що вміст води в кислотних сумішах потрійної системи функціонально зв'язаний з вмістом кислот таким співвідношенням: %H₂O = 100 – (%H₃PO₄ + %H₂SO₄). Тому його було виключено з числа незалежних змінних.

Вплив температури на електропровідність деяких ізогідратних розрізів потрійної системи H₂SO₄–H₃PO₄–H₂O наведено в табл. 4 та 5.

Із наведених даних видно, що при збільшенні як температури, так і концентрації сірчаної кислоти електропровідність базових розчинів електрохімічного полірування суттєво зростає, тому це необхідно брати до уваги при оптимізації умов для електрохімічного полірування.

ВДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ ІМПЛАНТАТІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ОСТЕОСИНТЕЗУ

Відомо [20], що з метою підвищення техніко-економічної ефективності полірування (термін використання, ступінь полірування, швидкість розчинення поверхневого шару, частота регенерації тощо) до складу розчинів вводять поверхнево активні речовини — органічні сполуки та похідні на їхній основі. Зазвичай полірування проводять в присутності карбонових кислот (щавлевої лимонної, винної, бензойної) та/або їхніх солей, амінів, аміноспиртів. Кількість розчинів, що пропонується для досягнення поставленої мети, постійно зростає, але не всі вони знаходять промислове використання через те, що з часом необхідно коригувати їхній склад, вилучати нерозчинні сполуки, які накопичуються при поліруванні. У переважній більшості випадків високоякісне електрополірування відбувається при високих густинах струму від 25 до 100 А/дм², в температурному інтервалі 25–90 °С. Крім того, дуже часто добавки, які використовують для покращення поліруючих властивостей розчинів, є токсичними (напр., хромова кислота, або триамон (метил-трис-(оксietил)-амоній метилсульфат)) [20].

Одним із ефективних способів електрохімічного полірування нержавіючих сталей в розчинах на основі ортофосфорної та сірчаної кислот є спосіб, згідно з яким як інгібітори корозії використовуються суміші продуктів конденсації з наступною полімеризацією аніліну та уротропіну (до 30 об. %) з триетаноламіном або трибензилтригідротриазином. Вміст інгібіторної композиції в розчинах складає 5–10 об. %. Як комплексоутворюючі добавки рекомендовано використовувати сегнетову сіль (до 50 г/л), ацетанлід (до 30 г/л), бензтриазол (до 20 г/л), щавлеву або лимонну кислоту (до 25 г/л). Електрохімічну обробку проводять при густинах струму 20–30 А/дм² протягом 20–30 хв [21, 22, 27].

До недоліків відомого технічного рішення слід віднести те, що при відносно високих гус-

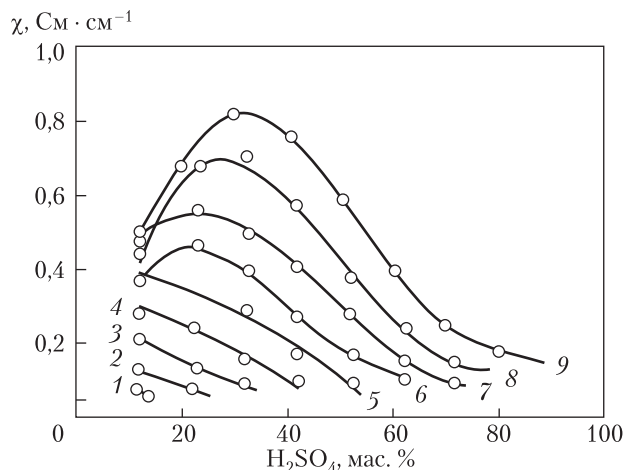


Рис. 6. Залежність електропровідності розчинів потрійної системи $H_2SO_4 - H_3PO_4 - H_2O$, що відповідають ізоконцентраційним перетинам концентраційного трикутника по ортофосфорній кислоті (мас. %): 1 – 80; 2 – 70; 3 – 60; 4 – 50; 5 – 40; 6 – 30; 7 – 20; 8 – 10; 9 – 0 % від вмісту сірчаної кислоти при 25 °С

тинах струму (20–30 А/дм²) та відносно тривалому поліруванні (20–30 хв) внаслідок виділення тепла Джоуля температура ванни підвищується до 50–90 °С, в результаті чого зменшуються ефективність дії органічних добавок та термін експлуатації поліруючого розчину (до першої регенерації — приблизно 500 А · год/л). Крім того, використовувані інгібіторні композиції мають дуже неприємний запах, сприяють виносу поліруючого розчину з ванни, а значить, підвищенню його витрат, потребують спеціального обладнання для промивання та уловлювання розчину.

В результаті виконаних нами досліджень розроблено новий склад розчину та спосіб електрохімічного полірування, що дозволяє усунути зазначені вище недоліки при забезпеченні високої якості полірування, а також зменшити питомі витрати електроенергії та реагентів. Спосіб та склад розчину електрохімічного полірування захищено патентом на винахід [28].

Покращення показників полірування досягається за рахунок того, що його реалізують при ступінчатому зниженні густини струму з 25–20 до 15–10 А/дм² та тривалості електро-

лізу на кожному із етапів 3–5 та 5–10 хв відповідно в розчинах такого складу (мас. %): ортофосфорна кислота – 55–65, сірчана кислота – 18–21, триетаноламін – 0,3–1,6, гліцерин – 0,3–1,6, сегнетова сіль – 0,1–0,5, амінооцтова кислота – 0,1–0,3, щавлева кислота – 0,1–0,3, трилон Б – 0,01–0,1, вода – решта.

Відмова від продуктів конденсації уротропіну та аніліну з триетаноламіном або трибензилтригідротриазином, використання зазначених вище сполук у вказаному співвідношенні дозволяє покращити електропровідні влас-

тивості та розсіючу здатність поліруючого розчину, збільшити його ємність до накопичення продуктів полірування (розчинні сполуки компонентів сталі), за рахунок чого забезпечити високоякісне полірування при нижчих густинах струму, тривалості обробки та збільшити термін експлуатації розчину до першої регенерації. Можливість здійснювати полірування при більш низьких густинах струму та за менш короткий проміжок часу забезпечує зменшення питомих витрат електроенергії та реагентів.

Таблиця 4

Вплив температури на питому електропровідність ізогідратного розрізу системи $H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O$ (10 мас. % H_2O)

Концентрація, мас. %		Питома електропровідність (См · см ⁻¹) при різній температурі (°С)						
H_3PO_4	H_2SO_4	25	40	50	60	70	80	90
90	—	0,07562	0,1074	0,1473	0,1823	0,2223	0,2633	0,3026
80	10	0,07713	0,1116	0,1523	0,1871	0,2225	0,2634	0,3028
70	20	0,08202	0,1162	0,1575	0,1922	0,2303	0,2709	0,3104
60	30	0,08534	0,1195	0,1599	0,1953	0,2303	0,2702	0,3119
50	40	0,08413	0,1164	0,1560	0,1899	0,2281	0,2653	0,3063
40	50	0,07821	0,1151	0,1473	0,1806	0,2130	0,2538	0,2957
30	60	0,07350	0,1107	0,1437	0,1789	0,2167	0,2601	0,3059
20	70	0,08053	0,1227	0,1597	0,1985	0,2430	0,2910	0,3426
10	80	0,1051	0,1558	0,1973	0,2489	0,2890	0,3413	0,3968
—	90	0,1355	0,1901	0,2376	0,2923	0,3348	0,3912	0,4493

Таблиця 5

Питома електропровідність ізогідратного розрізу системи $H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O$ (20 мас. % H_2O) при різній температурі

Концентрація, мас. %		Питома електропровідність (См · см ⁻¹) при різній температурі (°С)						
H_3PO_4	H_2SO_4	25	40	50	60	70	80	90
80	—	0,1129	0,1638	0,2005	0,2398	0,2787	0,3199	0,3614
70	10	0,1272	0,1861	0,2273	0,2696	0,3126	0,3584	0,4042
60	20	0,1439	0,2059	0,2510	0,2968	0,3437	0,3936	0,4437
50	30	0,1573	0,2268	0,2754	0,3234	0,3731	0,4262	0,4795
40	40	0,1607	0,2279	0,2761	0,3253	0,3759	0,4299	0,4854
30	50	0,1571	0,2270	0,2754	0,3255	0,3774	0,4329	0,4916
20	60	0,1479	0,2108	0,2586	0,3080	0,3605	0,4180	0,4791
10	70	0,1409	0,2035	0,2532	0,3054	0,3618	0,4245	0,4903
—	80	0,1374	0,2048	0,2581	0,3149	0,3763	0,4430	0,5158

В табл. 6 наведені усереднені основні показники електрохімічного полірування нержавіючих сталей X18H10T, 12X18H9T, 12X18H10T, 95X18, 20X13, 40X13 відомим методом (одностадійним в присутності інгібіторної добавки С-1 та сольової композиції Д-3 (табл. 2) 10 об. %) та запропонованим. Полірування проводили в базовому розчині такого складу (мас. %): ортофосфорна кислота – 65,0, сірчана кислота – 21,0, триетаноламін – 1,0, гліцерин – 1,0, сегнетова сіль – 0,3, амінооцтова кислота – 0,1, щавлева кислота – 0,1, трилон Б – 0,01, вода – решта. Середня амплітуда шерехатості поверхонь до обробки не перевищувала 2,5 мкм.

Із наведених даних видно, що електрохімічне полірування з поступовим зменшенням густини

струму характеризується кращими техніко-економічними показниками.

Запропонований спосіб дозволяє:

- ✦ значно скоротити питомі витрати електроенергії за рахунок підвищення електропровідності, зменшити тривалість полірування та густину струму;
- ✦ скоротити питомі витрати реагентів за рахунок продовження терміну експлуатації поліруючого розчину, зменшення частоти коригування та їхнього вмісту у вихідному поліруючому розчині;
- ✦ підвищити якість полірування та його інтенсивність за рахунок скорочення тривалості процесу та зменшення густини струму.

Таблиця 6

Порівняльна характеристика основних показників електрохімічного полірування нержавіючих сталей

Метод полірування	i , А/дм ²	τ , хв	Питомі витрати електроенергії, Вт · год/дм ²	Якість обробки поверхні, R_a , мкм	Тривалість експлуатації розчину, А · год/л	Коефіцієнт дзеркального відбиття, %
одностадійний	25–30	20–30	60–90	0,20–0,30	200	55–60
двостадійний						
І етап	20–25	3–5	6–12	0,30–0,35	500	55–58
II етап	10–15	5–10	4,5–9,5	0,20–0,30	450	62–65

Таблиця 7

Швидкість розчинення деяких марок нержавіючих сталей в базовому розчині електрохімічного полірування складу, мас. %: H_3PO_4 – 60, H_2SO_4 – 20, H_2O – 20 + сольова композиція С-3 – 1,5 (мас. %.)

Густина струму, А/дм ²	Швидкість розчинення нержавіючих сталей (мкм/хв) при різних температурах					
	12X18H10T		12X18H9		20X13	
	25 С	60 С	25 С	60 С	25 С	60 С
5,0	0,34	0,85	0,41	0,90	0,15	0,36
10,0	0,50	1,15	0,53	1,21	0,24	0,53
15,0	0,76	1,54	0,80	1,60	0,40	0,80
25,0	1,28	2,66	1,30	2,80	0,58	1,05
35,0	2,08	3,32	2,21	3,57	1,01	1,23
50,0	3,90	4,74	4,01	4,90	1,90	2,35
75,0	7,24	7,50	7,38	7,55	3,46	3,90
100,0	8,00	9,40	8,81	9,91	3,83	4,75

**ТРЬОХСТУПЕНЕВИЙ ПРОЦЕС
ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ІМПЛАНТАТІВ**

Виконані дослідження показали, що в залежності від умов поляризації змінюється швидкість розчинення поверхневого шару імплантату, кількісний склад, склад поверхневих мікроструктур, геометричні розміри вихідного виробу. В деяких випадках при поліруванні необхідно витримувати задані допуски на зміну геометричних розмірів вихідного виробу. Найкращі умови полірування забезпечує такий режим полірування, за якого забезпечується висока якість поверхні при мінімальних втратах металу та зміні геометричних розмірів. Крім того, необхідно за-

значити, що при електрохімічному поліруванні в поверхневому шарі формуються мікроструктури, які надають поверхні імплантату нових покращених пружно-механічних властивостей. В значній мірі цьому сприяє також формування оксидного шару на поверхні металу зі сторони поліруючого розчину.

Виявлення взаємозв'язку між умовами полірування, складом поверхневого шару та якістю поверхні після електрохімічної обробки викликає неабиякий інтерес для оптимізації умов електрохімічного полірування імплантатів.

В табл. 7 наведені середні значення залежності швидкості розчинення деяких марок

Таблиця 8

Показники електрохімічного полірування нержавіючої сталі 12Х18Н10Т в розчинах з невисоким вмістом ортофосфорної кислоти при 50 °С

Умови полірування					Середня шерехатість поверхні, мкм		Питомі витрати електроенергії, Вт · год/дм ²
Склад розчину полірування, мас. %			<i>i</i> , А/дм ²	τ , хв	до ЕХП	після ЕХП	
H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	Добавка					
30,0	50,0	С-3 (1,5)	80,0	1,0	1,25	0,64	21,3
35,0	45,0	—	80,0	2,0	1,54	0,31	49,5
40,0	40,0	С-1 (2,0)	60,0	3,0	1,25	0,25	42,0
30,0	50,0	С-3 (1,5)	70,0	1,0	1,61	0,32	17,5
35,0	50,0	Д-1(15,0)	60,0	2,0	1,32	0,39	28,0
30,0	40,0	Д-1(15,0)	60,0	3,0	1,25	0,30	39,0
35,0	45,0	—	70,0	1,0	1,15	0,43	16,3

Таблиця 9

Елементний склад нержавіючої сталі 12Х18Н10Т після полірування на першому етапі у розчині складу, мас. %: H₃PO₄ – 30, H₂SO₄ – 50, H₂O – 20 + сольова композиція С-3 – 1,5 (мас. %.); *i*_а = 80 А/дм², τ = 1 хв, *t* = 50 °С

Відстань від поверхні зразку, мкм	Вміст елементів, мас. %						
	О	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
0	0,54	1,49	0,37	17,76	0,69	68,23	10,61
1,0		0,81	0,30	18,17	0,86	69,16	10,29
6,0		0,76	0,39	18,36	0,9	68,82	10,43
15,0		0,8	0,28	18,33	0,74	69,14	10,41
20,0		0,6	0,32	18,37	0,91	68,42	11
40,0		0,80	0,24	18,29	0,7	69,19	10,45

нержавіючої сталі від густини струму та температури. Відмічено, що при однаковій температурі та густині струму аустенітні сталі (12X18H10T, 12X18H9) мають більш високу швидкість розчинення, ніж мартенситні (20X13). Збільшення температури та густини струму сприяють збільшенню швидкості розчинення поверхневого шару.

Більш низька швидкість розчинення мартенситної сталі 20X13 обумовлена, очевидно, більш високим вмістом заліза (до 83 мас. %), здатним в базових розчинах полірування переходити в пасивний стан при потенціалах, майже однакових з Фладе-потенціалом аустенітних сталей (близько 0 В відносно потенціалу стандартного водневого електроду). На відміну від аустенітних сталей потенціал перепасивації заліза знаходиться в більш позитивній області (+1,9 ÷ +2,0 В) у порівнянні з аустенітними сталями (+1,5 ÷ +1,6 В). Цьому в

значній мірі сприяє більш високий вміст вуглецю (0,20 мас. %) та кремнію (1,0 мас. %) в сталі 20X13 у порівнянні з аустенітними сталями. Деяко нижчі швидкості розчинення сталі 12X18H10T у порівнянні зі сталлю 12X18H9 можна віднести за рахунок легуючої добавки титану (до 0,7 мас. %), який також дуже легко пасивується з утворенням важкорозчинних оксидних сполук. Якщо імплантати, які підлягають електрохімічному поліруванню, мають невеликий допуск щодо зміни геометричних розмірів, то їх доцільно полірувати при високих густинах струму (60–80 А/дм²) протягом відносно малого періоду часу. Однак виконані нами дослідження показують, що за цих умов на поверхні імплантатів іноді фіксується локальне точкове травлення, що зовні нагадує пітинг.

За допомогою растрового рентгенівського мікроаналізатора РЕММА-101М було виявлено, що в місцях витравлювання поверхне-

Таблиця 10

Показники електрохімічного полірування нержавіючої сталі 12X18H10T на другому та третьому етапах в розчинах з високим вмістом ортофосфорної кислоти

Умови полірування						Середня шерехатість поверхні, мкм		Питомі витрати електроенергії, Вт · год/дм ²
Склад розчину полірування, мас. %			i, А/дм ²	τ, хв	t, °С	до ЕХП	після ЕХП	
H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	Добавка						
Другий етап полірування								
70,0	10,0	С-3(1,5)	20,0	3,0	25	0,31	0,21	3,8
60,0	20,0	С-1 (2,0)	30,0	2,0	40	0,64	0,25	5,7
80,0	10,0	С-3(1,5)	20,0	1,0	35	0,25	0,11	1,3
65,0	15,0	Д-1(15,0)	25,0	1,0	40	0,32	0,16	2,0
65,0	15,0	С-3(1,5)	25,0	2,0	40	0,39	0,20	4,1
70,0	15,0	С-2(1,5)	30,0	2,0	30	0,30	0,15	6,0
75,0	10,0	С-3(1,5)	20,0	3,0	40	0,43	0,18	3,7
Третій етап полірування								
60,0	20,0	С-1 (2,0)	15,0	3,0	25	0,21	0,10	3,3
65,0	15,0	С-3(1,5)	10,0	5,0	30	0,25	0,11	2,1
65,0	15,0	Д-1(15,0)	15,0	3,0	45	0,11	0,06	3,0
70,0	15,0	С-2(1,5)	12,0	4,0	40	0,16	0,06	2,3
70,0	10,0	С-3(1,5)	10,0	5,0	25	0,20	0,07	2,4
75,0	10,0	С-3(1,5)	13,0	3,0	40	0,15	0,09	2,0
80,0	10,0	С-3(1,5)	10,0	5,0	45	0,18	0,07	2,1

вий шар збіднюється на титан, манган та нікель, натомість збагачується кремнієм. З метою запобігання ефекту розтравлювання поверхні запропоновано полірування здійснювати при ступінчатому зменшенні густини струму.

Найбільш доцільно на першому етапі електрохімічне полірування здійснювати при високих густинах струму ($60\text{--}80\text{ А/дм}^2$) протягом $1\text{--}3$ хв в температурному інтервалі $40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ в розчинах з невисоким (до $40\text{ мас. } \%$) вмістом фосфорної кислоти. Виконані дослідження показали, що такі розчини мають досить високу електропровідність (вищу, ніж у розчинів з високим ($70\text{--}80\text{ мас. } \%$) вмістом фосфорної кислоти) та в'язкість, що є однією з необхідних умов електрохімічного полірування. Висока електропровідність розчинів дозволяє суттєво скоротити питомі витрати електроенергії за рахунок зменшення падіння напруги на ванні. Показники електрохімічного полірування імплантатів, виготовлених з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т в розчинах з невисоким вмістом ортофосфорної кислоти при високих густинах струму, наведені в табл. 8.

Отримані результати свідчать, що розчини з невеликим вмістом фосфорної кислоти з успіхом можуть бути реалізовані для згладжування макронерівностей поверхні імплантатів при високих густинах струму та підвищеній температурі розчину полірування.

Методом рентгенівського мікроаналізу було досліджено вплив електрохімічного полірування на зміну складу поверхневого шару імплантату (табл. 9). Для цього були виготовлені поперечні шліфи досліджених зразків.

Із наведених даних видно, що після електрохімічного полірування на першому етапі поверхня та приповерхневі шари зразку нержавіючої сталі збагачується переважно кремнієм. Вміст хрому та мангану зменшується. Серед інших елементів зафіксовано кисень. Це може свідчити на користь того, що в процесі електрохімічного полірування вже на першому його етапі на поверхні імплантату починає формуватись оксидна плівка.

Подальше електрохімічне полірування доцільно виконувати в розчинах з більш високою ($60\text{--}80\text{ мас. } \%$) концентрацією ортофосфорної кислоти. Збагачені фосфорною кислотою розчини мають більш високу в'язкість та густину, що створює сприятливі умови для полірування [16–18]. З огляду на меншу електропровідність розчинів з високим вмістом ортофосфорної кислоти електрохімічне полірування доцільно виконувати при більш низьких густинах струму.

Встановлено, що на другому етапі електрохімічне полірування доцільно проводити в інтервалі густин струму $20\text{--}30\text{ А/дм}^2$, протягом $1\text{--}3$ хв. Оптимальний температурний інтервал – $25\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$.

І нарешті, фінішну операцію можна виконувати в розчинах попереднього етапу при густинах струму $10\text{--}15\text{ А/дм}^2$ протягом $3\text{--}5$ хв. Допустимий температурний інтервал полірування – $20\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$, але кращі показники досягаються при більш високих температурах.

Показники електрохімічного полірування на другому та третьому етапах наведені в табл. 10. Як вихідні використовували зразки, отримані при поліруванні на першому етапі, в розчинах з низьким вмістом ортофосфорної кислоти. Після електрохімічного полірування зразки досліджували методом рентгенівської мікроскопії та мікроаналізу.

Наведені результати свідчать, що запропонований режим електрохімічної обробки забезпечує високоякісне полірування нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. Коефіцієнт дзеркального відбиття світла від поверхні полірованих зразків не нижчий за $65\text{ } \%$.

Аналогічних результатів можна досягти, якщо до розчинів для полірування використовувати як добавки композиції, які не містять продуктів конденсації аніліну та уротропіну (інгібітора корозії ПБ-5).

Як і на першому етапі полірування, на другому та третьому етапах продовжується формування поверхневого шару, до складу якого входять кисень, з'являється сірка та фосфор.

За рахунок поетапного зменшення густини струму та використання розчинів з різним вмістом фосфорної кислоти розроблений нами метод полірування дозволяє:

- ✦ скоротити питомі витрати електроенергії;
- ✦ інтенсифікувати процес полірування за рахунок скорочення його тривалості;
- ✦ зменшити питомі витрати реагентів за рахунок продовження терміну експлуатації поліруючого розчину, зменшення частоти коригування та їхнього вмісту у вихідному поліруючому розчині;
- ✦ поліпшити якість полірування та механічні властивості поверхні.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено новий вдосконалений метод електрохімічного полірування імплантатів остеосинтезу, виготовлених із аустенітних та мартенітних сталей, в основу якого покладено електрохімічну обробку поверхні в розчинах на основі потрійної системи $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при поетапному зменшенні густини струму та збільшенні концентрації ортофосфорної кислоти в розчинах полірування. Полірування здійснювали в три етапи. На першому етапі полірування в розчинах з невеликим вмістом ортофосфорної кислоти (до 30–40 мас. %) при великих густинах струму (до 80 А/дм²) згладжували макронерівності рельєфу поверхні. В розчинах з більш високим вмістом (до 80 мас. %) ортофосфорної кислоти при поступовому зменшенні густини струму (до 10–15 А/дм²) згладжували мікронерівності та полірували поверхню. Такий режим анодної поляризації сприяв формуванню поверхневого шару, що характеризується покращеними пружно-механічними властивостями. Були визначені оптимальний режим (густина струму, склад розчину, температура, тривалість обробки) полірування на кожному із етапів.

2. Розроблений метод полірування виробів із нержавіючих сталей дає можливість:

- ✦ уникнути розтравлювання поверхні;
- ✦ скоротити питомі витрати електроенергії;

- ✦ інтенсифікувати процес полірування за рахунок скорочення його тривалості;
- ✦ знизити питомі витрати реагентів за рахунок продовження терміну експлуатації поліруючого розчину та зменшити частоти коригування складу поліруючого розчину;
- ✦ поліпшити якість полірування та механічні властивості поверхні.

3. Виявлені області складів потрійної системи $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, що можуть бути рекомендовані як базові для електрохімічного полірування імплантатів, виготовлених із аустенітних та мартенітних сталей, як постійним, так і змінним струмом промислової частоти. Визначено оптимальний склад та кількість інгібіторних (Д) та сольових (С) композицій, що рекомендовано вводити до складу базових розчинів електрохімічного полірування з метою запобігання розтравлювання поверхні і пасивації та формуванню захисного антикорозійного шару. Основними компонентами таких композицій є: триетаноламін, бензотриазол, сегнетова сіль, ацетанлід, щавлева кислота, трилон Б.

4. Методами рентгенівської електронної мікроскопії-мікроаналізу та мікроіндентування виявлено, що електрохімічне полірування сприяє покращенню механічних властивостей поверхні імплантатів із нержавіючих сталей аустенітного та мартенітного типу за рахунок зменшення концентрації мікрodefektів та мікроспотворень другого та третього роду, а також за рахунок формування поверхневого шару, до складу якого входить кисень, сірка та фосфор. Виявлено, що сталі мартенітного типу важче піддаються електрохімічному поліруванню, ніж аустенітні.

5. Досліджено фізико-хімічні властивості (в'язкість, густина, електропровідність) широкого кола складів потрійної системи $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, рекомендованої до використання як базової для приготування розчинів електрохімічного полірування імплантатів остеосинтезу. На основі отриманих даних встановлено кореляційні залежності, що дозволяють

оцінювати зазначені властивості розчинів, виходячи з їх складу. Розчини з великою в'язкістю та електропровідністю створюють найсприятливіші умови для електрохімічного полірування.

6. Розроблено новий склад розчину електрохімічного полірування виробів із нержавіючих сталей на основі сірчаної та ортофосфорної кислот, який, на відміну від уже відомих, не містить у своєму складі продуктів конденсації аніліну та уротропіну, рекомендованих як інгібітор корозії. Новий склад розчину електрохімічного полірування, захищений патентом на корисну модель, дозволяє покращити електропровідні властивості та розсіючу здатність поліруючого розчину, збільшити його ємність до накопичення продуктів полірування (розчинні сполуки компонентів сталі), за рахунок чого забезпечити високоякісне полірування при нижчих густинах струму і тривалості обробки та більш високому терміні експлуатації до першої регенерації. Можливість здійснювати полірування при більш низьких густинах струму та за менш короткий проміжок часу забезпечує зменшення питомих витрат електроенергії та реагентів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Technology and market perspective for future Value Added Materials*, Final Report from Oxford Research AS Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. — 128 p.
2. *The Complete Guide to the Global Orthopaedic Market 2009*, Espicom Business Intelligence (www.espicom.com), 2009.
3. *The Future of the Orthopedic Devices Market to 2012*, Global Markets Direct, Dec-2008, Report Code: GMDME0754MR — 5 p.
4. *Global Orthopaedic Market — Focus on Hip and Knee replacement*, A&M Mind Power Solutions, Jan 2010.
5. *For Orthopedic Devices, the Future Is Still Bright*, Anthony G. Viscogliosi, Viscogliosi Bros LLC, May 2009.
6. *Hip and Knee Replacement Market: Overview of the US and European markets — growth in a mature market*, Datamonitor, Oct 2006.
7. *Алкин Л.Н., Спасов С.А.* Металлы и имплантаты для стабильного остеосинтеза // Ортопедия, травматология и протезирование. — 1979. — № 1. — С. 63—68.
8. *Бохловитова Е.Н., Шахметов В.Г.* Применение металлов в хирургии // Медицинская промышленность в СССР. — 1966. — № 6. — С. 7—11.
9. *Мороз Н.Ф., Музыченко П.Ф.* Остеосинтез фиксаторами «МЕТОСТ» в эксперименте // Изобретательство и рационализация на современном этапе развития здравоохранения: (тезисы докладов 1-й городской научно-практической конференции изобретателей и рационализаторов. г. Киев, 27—29 октября 1988 г.). — 1988. — Ч. 2. — С. 58—59.
10. *Музыченко П.Ф., Цап Ю.П., Герцен Г.И., Минаева Т.И.* Коррозионная стойкость некоторых нержавеющих сталей в биологических средах // Новые коррозионные литейные материалы. — К., 1984. — С. 32—34.
11. *Andress H.J., Braun H, Helmberger T., Shurmann M., Hertlein H., Hartl W.H.* Long-term results after posterior fixation of thoraco-lumbar burst fractures // Injury. — 2002 — May. — № 33 — P. 357—365.
12. *Röhndorf H., Ziegler V., Brückner L.* Dermatologische Unverträglichkeitsreaktionen durch X5CrNiMo 18-10 Stahl-Implantate im Tierexperiment // Z. Experim. Chirurg. Chir. Forsch. — 1982. — S. 125—162.
13. *Грицанов А.И., Станциц Ю.Ф.* О коррозии металлических конструкций и металлах тканей при лечении переломов костей // Вестн. хирургии. — 1977. — № 2. — С. 105—109.
14. *Вытогов И.А., Котенко В.В., Журавлев Б.К., Гунтер В.Э., Поленичкин В.А., Материнский В.Я., Морозов В.А., Колышкин А.С., Ужиаков А.Д.* Некоторые биомеханические аспекты неостного остеосинтеза кольцевидными фиксаторами с термомеханической памятью // Ортопедия, травматология. — 1984. — № 2. — С. 7—10.
15. *Reastere J., Vanamam G., Banagart F.* Verwendungsmöglichkeiten von NiTi sur Zementfrei Verankerung von Prothesen // Med. Orthop. Techn. — 1980. — 100 (1). — P. 52—54.
16. *Wagner C.* Contribution to the Theory of Electropolishing // J. Electrochem. Soc. — 1954. — V. 101. — P. 225—228.
17. *Jacquet P.A.* Electrolytic Method for obtaining Bright Copper Surfaces // Nature. — 1935. — V. 135. — P. 1076—1076.
18. *Elmore W.C.* Electrolytic Polishing // J. Appl. Phys. — 1939. — V. 10. — P. 724—727.
19. *Колотыркин Я.М.* К вопросу о механизме анодного растворения металлов в условиях пассивности // Сер. хим. наук. — 1959. — №5. — С. 9—22.
20. *Гриликес С.Я.* Обезжиривание, травление и полирование металлов / под. ред. П.М. Вячеславовна: 5-е изд., перепаб. и доп. — Л.: Машиностроение, 1983. — 101 с.
21. *Пат. України 20256А, МПК С25 F 3/24, С25 F 5/34.* Електроліт для електрохімічного полірування хромо-нікелевих аустенітних сталей / Зарубицький О.Г.,

- Юденкова І. М., Гельман О. Д., Білошицький А. П. — Опубл. 27.02.98 р. — Бюл. № 1.
22. Пат. України №61252 А МПК7 С25F 3/16. Електроліт для електрохімічного полірування та дезактивації корозійностійкої сталі / Юденкова І.М., Зарубицький О.Г., Лісогор О.І., Захарченко М.Ф., Буднік В.Г. — Опубл.17.11.03. — Бюл. № 11.
 23. Майтак Г.П., Ищенко Н.А. Электрохимическое полирование стали переменным током // Журн. прикл. химии — 1965. — Т. 38, № 4. — С. 840—845.
 24. Городыский А.В., Юденкова И.Н., Ищенко Н.А. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое полирование углеродистой стали // Укр. хим. журн. — 1982. — Т. 48, № 10. — С. 1105—1106.
 25. Shivareddy S., Bae S.E., Brankovic S.R. Cu Surface Morphology Evolution during Electropolishing // Electrochem. Solid State Lett. — 2008. — V. 11. — P. D13—D17.
 26. Колемаев В.А., Староверов О.В., Турундаевский В.Б. Теория вероятностей и математическая статистика. — М.: Высшая школа, 1991. — 400 с.
 27. Деклараційний патент України 61252 МПК7 С25F3/16, С25F5/00. Електроліт для електрохімічної дезактивації та полірування корозійностійкої сталі. / Юденкова І.М., Зарубицький О.Г., Лісогор О.І., Дмитрук Б.Ф., Дупак Л.Г., Захарченко М.Ф., Ковалевський В.І., Буднік В.Г. — Опубл. 17. 11.2003 р. — Бюл. № 11, 2003.
 28. Пат. України на корисну модель № 87509 МПК С25F 3/00; С25F 5/00. (Заявка № U201310244 від 20.08.2013). Спосіб електрохімічного полірування нержавіючих і низьколегованих сталей. / Юденкова І.М., Омельчук А.О., Шевель В.М., Масло М.А., Захарченко М.Ф. — Опубл. 10.02.2014. — Бюл. №3.
 7. Ankin L.N., Spasov S.A. Metally i implantaty dlja stabil'nogo osteosinteza. *Ortopediya, travmatologija i protezirovaniye*. 1979, N 1: 63—68 [in Russian].
 8. Bohlovitova E.N., Shahmetov V.G. Primenenie metallov v hirurgii. *Medicinskaja promyshlennost' v SSSR*. 1966, N 6: 7—11 [in Russian].
 9. Moroz N.F., Muzychenko P.F. Osteosintez fiksatorami «METOST» v jeksperimente. *Izobretatel'stvo i racionalizacija na sovremennom jetape razvoitija zdruvoohranenija* (teziy dokladov 1-j gorodskoj nauchno-prakticheskoy konferencii izobretatelej i racionalizatorov. g. Kiev, 27—29 oktjabrja 1988). 1988. Ch. 2: 58—59 [in Russian].
 10. Muzychenko P.F., Cap Ju.P., Gercen G.I., Minaeva T.I. Korrozionnaja stojkost' nekotoryh nerzhavejushhijh stalej v biologicheskijh sredah. *Novye korrozionnyje litejnye materialy*. Kyiv, 1984: 32—34 [in Russian].
 11. Andress HJ, Braun H, Helmberger T. et al. Long-term results after posterior fixation of thoraco-lumbar burst fractures. *Injury*. 2002, N 33: 357—365.
 12. Röhndorf H., Ziegler V., Brückner L. Dermatologische Unverträglichkeitsreaktionen durch X5CrNiMo 18-10 Stahl-Imlantate im Tierexperiment. *Z. Experim. Chirurg. Forsch.* 1982: 125—162.
 13. Gricanov A.I., Stanchic Ju.F. O korrozii metallicheskih konstrukcij i metallozah tkanej pri lechenii perelomov kostej. *Vestn. hirurgii*. 1977, N 2: 105—109 [in Russian].
 14. Vytjugov I.A., Kotenko V.V., Zhuravlev B.K., i dr. Nekotorye biomechanicheskie aspekty nekostnogo osteosinteza kol'cevidnymi fiksatorami s termomechanicheskoj pamjat'ju. *Ortopediya, travmatologija*. 1984, N 2: 7—10 [in Russian].
 15. Reastere J., Banamann G., Banagart F. Verwendungsmöglichkeiten von NiTi sur Zementfrei Verankerung von Prothesen. *Med. Orthop. Techn.* 1980, 100(1): 52—54.
 16. Wagner C. Contribution to the Theory of Electropolishing. *J. Electrochem. Soc.* 1954. V. 101: 225—228.
 17. Jacquet P.A. Electrolytic Method for obtaining Bright Copper Surfaces. *Nature*. 1935. V. 135: 1076—1076.
 18. Elmore W.C. Electrolytic Polishing. *J. Appl. Phys.* 1939. V. 10: 724—727.
 19. Kolotyrkin Ja.M. K voprosu o mehanizme anodnogo rastvorenija metallov v uslovijah passivnosti. *Ser. him. nauk*. 1959, N 5: 9—22 [in Russian].
 20. Grilihes S.Ja. *Obezshirivanie, travlenie i polirovanie metallov*. pod. red. P.M. Vjacheslavovna. Leningrad: Mashinostroenie, 1983 [in Russian].
 21. Pat. *Ukrai'ny* 20256A, MPK S25 F 3/24, S25 F 5/34. Elektrolit dlja elektrohimichnogo poliruvannja hromonikelevykh austenitnykh stalej. Zarubyc'kyj O.G., Judenkova I.M., Gel'man O.D., Biloshyckyj A.P. [in Ukrainian].
 22. Pat. *Ukrai'ny* № 61252 А МПК7 S25F 3/16. Elektrolit dlja elektrohimichnogo poliruvannja ta dezaktyvacii

REFERENCES

1. *Technology and market perspective for future Value Added Materials*, Final Report from Oxford Research AS Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012.
2. *The Complete Guide to the Global Orthopaedic Market 2009*, Espicom Business Intelligence (www.espicom.com), 2009.
3. *The Future of the Orthopedic Devices Market to 2012*, Global Markets Direct, Dec-2008, Report Code: GMD ME0754MR — 5 p.
4. *Global Orthopaedic Market — Focus on Hip and Knee replacement*, A&M Mind Power Solutions, Jan 2010.
5. *For Orthopedic Devices, the Future Is Still Bright*, Anthony G. Viscogliosi, Viscogliosi Bros LLC, May 2009.
6. *Hip and Knee Replacement Market: Overview of the US and European markets — growth in a mature market*, Datamonitor, Oct 2006.

- korozijnostijkoj' stali. Judenkova I.M., Zarubyc'kyj O.G., Lisogor O.I., Zaharchenko M.F., Budnik V.G. [in Ukrainian].
23. Majtak G.P., Ishhenko N.A. Jelektrohimičeskoe polirovanie stali peremennym tokom. *Zhurn. prikl. Himii*. 1965, 38(4): 840–845 [in Russian].
24. Gorodyskij A.V., Judenkova I.N., Ishhenko N.A. Vlijanie častoty peremennogo toka na jelektrohimičeskoe polirovanie uglerodistoj stali. *Ukr. him. zhurn.* 1982, 48(10): 1105–1106 [in Russian].
25. Shivareddy S., Bae S.E., Brankovic S.R. Cu Surface Morphology Evolution during Electropolishing. *Electrochem. Solid State Lett.* 2008. V. 11: D13–D17.
26. Kolemaev V.A., Staroverov O.V., Turundaevskij V.B. *Teorija verojatnostej i matematičeskaja statistika*. Moskva: Vysshaja škola, 1991 [in Russian].
27. *Deklaracijnyj patent Ukraïny 61252 MPK7 S25F3/16, S25 F5/00*. Elektrolit dlja elektrohimičnoj dezaktivacii' ta poliruvannja korozijnostijkoj' stali. Judenkova I.M., Zarubyc'kyj O.G., Lisogor O.I., Dmytruk B.F., Dupak L.G., Zaharchenko M.F., Kovalevs'kyj V.I., Budnik V.G. [in Ukrainian].
28. *Pat. Ukraïny na korysnu model' № 87509 MPK S25F 3/00; S25F 5/00*. (Zajavka № U201310244 vid 20.08.2013). Sposib elektrohimičnogo poliruvannja nerzhavijuchyh i nyz'kolegovanyh stalej. Judenkova I.M., Omel'čuk A.O., Shevel' V.M., Maslo M.A., Zaharchenko M.F. [in Ukrainian].

А.А. Омельчук, И.Н. Юденкова,
М.Ф. Захарченко, А.В. Близняк

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ
ИМПЛАНТАТОВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ
ДЛЯ СТАБИЛЬНО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
ОСТЕОСИНТЕЗА

Разработан новый метод электрохимического полирования имплантатов из нержавеющей стали для ста-

льно функционального остеосинтеза. Полирование имплантатов проводилось в растворах на основе тройной системы $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ при постадийном уменьшении плотности тока и увеличении концентрации ортофосфорной кислоты. Определен оптимальный режим полировки (плотность тока, состав раствора, температура, продолжительность обработки). Разработанный метод разрешает улучшить качество и механические свойства поверхности.

Ключевые слова: электрохимическое полирование, нержавеющие стали, имплантаты, функциональный остеосинтез.

А.О. Omel'čuk, I.M. Yudenkova,
M.F. Zakharchenko, A.V. Bliznyuk

V.I. Vernadsky Institute of General
and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

ELECTROPOLISHING
OF STAINLESS STEEL IMPLANTS
FOR STABLE FUNCTIONAL
OSTEOSYNTHESIS

A new method for the electropolishing stainless steel for stable functional osteosynthesis has been developed. The polishing of implants was carried out in solutions, based on the ternary system $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ with stepwise decreasing the current density and increasing the orthophosphoric acid concentration. The optimal polishing conditions (current density, solution composition, temperature and duration) have been determined. The developed method improves the quality and mechanical properties of the surface.

Keywords: electrochemical polishing, stainless steels, implants, functional osteosynthesis.

Стаття надійшла до редакції 23.06.15