

УДК 621.78:669.295

АНАЛІЗ ПОВЕРХНІ І КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ АЗОТОВАНОГО ТА ОКСИНІТРОВАНОГО СПЛАВУ VT6c У ФІЗІОЛОГІЧНОМУ РОЗЧИНІ ПРИ 36 І 40°C

О. В. ТКАЧУК, Р. В. ПРОСКУРНЯК, І. М. ПОГРЕЛЮК

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено корозійну поведінку титанового сплаву VT6c з нітридним та оксинітридним покриттями у 0,9%-му розчині NaCl за температур 36 і 40°C. Виявлено, що з підвищенням температури корозійна тривкість сплаву з обома покриттями поліпшується.

Ключові слова: *титановий сплав VT6c, нітридний та оксинітридний покриття, корозійна тривкість, 0,9%-ий розчин NaCl.*

Висока питома міцність і низький модуль пружності в поєднанні зі задовільною корозійною поведінкою дають можливість використовувати титан і сплави на його основі в ортопедії та стоматології [1–4]. Біологічна сумісність цих сплавів пов'язана з формуванням на поверхні тонкої стабільної адгезійної та пасивної оксидної плівки [4, 5]. Проте, коли сплав імплантується в фізіологічне середовище людського організму, стабільність оксиду може порушуватися, пришвидшуючи вивільнення іонів металу. Окрім цього, їх низькі твердість і трибологічні характеристики можуть ставати критичним фактором, коли мова йде про знос [6, 7]. Титановий сплав VT6c системи Ti–Al–V, який володіє поліпшеними фізико-механічними властивостями порівняно з титаном, широко використовують як матеріал для імплантатів [5, 8].

Оскільки нітрид титану має високу твердість, тривкий до зносу та корозії, а також біосумісний, то його застосовують як матеріал для покриття ортопедичних і дентальних імплантатів [9, 10]. Тут достатньо перспективні як захисні покриття оксинітриди титану, оскільки поєднують корисні властивості нітридів (твердість, зносотривкість) і оксидів (хімічна стабільність), і, змінюючи вміст азоту та кисню, можна регулювати їх характеристики [10–12].

Усі імплантовані матеріали хімічно чи електрохімічно розчиняються внаслідок корозійного впливу середовища людського тіла [13, 14]. Тому придатність біоматеріалів, в основному, оцінюють за результатами електрохімічних досліджень у фізіологічних розчинах, які моделюють середовище людського організму. Загалом корозійну поведінку титанових сплавів досліджували за температури 37°C [15, 16]. У той же час у літературі відсутня інформація про вплив на їх корозійну тривкість зміни температури людського тіла від нормальної до температури запального процесу.

Нижче вивчено вплив зміни температури фізіологічного розчину (0,9% NaCl) від 36 до 40°C на корозійну поведінку сплаву VT6c з нітридним та оксинітридним покриттями.

Методика. Випробовували зразки сплаву VT6c системи Ti–Al–V розміром 10×15×1 mm, які заздалегідь шліфували і полірували алмазною пастою для досягнення шорсткості $R_a = 0,06 \mu\text{m}$, а потім промивали в ультразвуковій ванні та висушували.

Азотували сплав шляхом термодифузійного насичення в азоті за 850°C упродовж 12 h. Насичували за статичних умов. Парціальний тиск азоту 10^5 Pa. До температури азотування зразки нагрівали у вакуумі 10^{-3} Pa зі швидкістю 0,040°C/s. Після ізотермічної витримки їх охолоджували в азоті до 500°C зі середньою швидкістю 0,028°C/s, після чого систему вакуумували.

Окиснювали азотований сплав так. Зразки нагрівали у вакуумі 10^{-3} Pa до температури окиснення 650°C, при якій у камеру напускали кисневмісне газове середовище ($p_{O_2} = 0,001$ Pa), і охолоджували до 500°C та вакуумували систему. Фазовий склад поверхневих шарів після термодифузійного азотування та подальшого окиснення визначали методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3.0 (фокусування за схемою Бреґга–Брентано, CuK_{α} -випромінювання). Напруга на аноді рентгенівської трубки становила 30 kV за струму 20 mA. Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix і Powder Cell 2.4, за допомогою яких виконували Фур'є-обробіток дифрактограм, визначали місця дифракційних максимумів відбиття, ідентифікованих за даними картотеки фаз JCPDS–ASTM [17]. Шорсткість поверхні (R_a) визначали профілометром 170621.

Електрохімічні дослідження сплаву з нітридним та оксинітридним покриттями здійснювали за температур 36 і 40°C у 0,9%-му розчині NaCl, що моделює середовище людського організму в нормальному та запальному станах. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали на потенціостаті IPC-рго у діапазоні потенціалів $-1,0...2,5$ V vs. Ag/AgCl зі швидкістю розгортки 2 mV/s. Потенціал вимірювали відносно хлоридсрібного електрода порівняння. Поверхню робочого електрода зі сплаву VT6c покривали епоксидною смолою, залишаючи непокритою робочу поверхню (1 cm^2). Для формування стабільної плівки зразки поляризували за потенціалів 0,1; 0,6 і 1,2 V упродовж 6 h у 0,9%-му розчині NaCl при 36 і 40°C. Морфологію поверхневих шарів аналізували за допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP. Для елементного аналізу покриттів використовували енергодисперсійний спектрометр INCA Energy 350.

Результати та їх обговорення. Після азотування на поверхні сплаву формується нітридна плівка, яка згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу містить нітриди титану $\delta\text{-TiN}$ і $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ (табл. 1). Нітридна фаза Ti_2N ($\sim 18\%$) [18] впорядковується в напрямку [002]. Натомість, вміст фази TiN, представлені рефлексами (111), (200) і (220), більший ($\sim 67\%$). На дифрактограмі лінії α -титану зі збільшеними міжплощинними відстанями свідчать про формування дифузійного шару (твердий розчин азоту в α -титані), що відокремлює нітридну плівку від матриці сплаву.

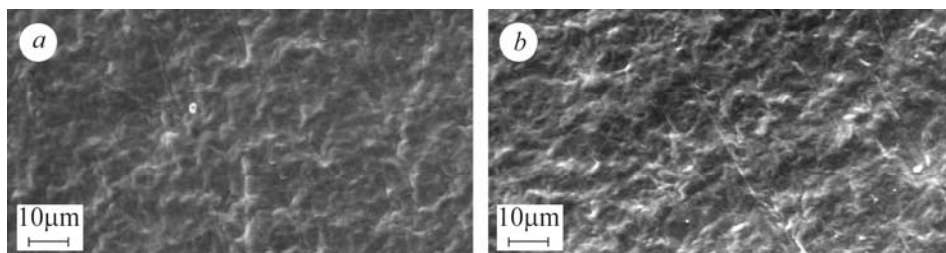


Рис. 1. Поверхня сплаву VT6c після азотування (a) і подальшого окиснення нітридного покриття (b).

Fig. 1. Surface of VT6c alloy after nitriding (a) and subsequent oxidation of nitride coating (b).

Під час окиснення сплаву з нітридним покриттям атоми азоту в TiN заміщуються на атоми кисню з формуванням на поверхні оксинітридної плівки, яка за

результатами рентгенівського фазового аналізу містить рефлекси (111), (200) і (220) оксинітридної фази TiN_xO_{1-x} (табл. 1). Після модифікування киснем шорсткість поверхні зростає (рис. 1), залишаючись у межах сьомого класу чистоти. Енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією поверхні сплаву після оксинітрування зафіксовано 1,58 ат.% кисню.

Таблиця 1. Дифракційні спектри, зняті з поверхні сплаву ВТ6с

№ за/п	Після азотування			Після подальшого окиснення нітридного покриття		
	d/n	hkl	Фаза	d/n	hkl	Фаза
1	2,456	111	TiN	2,486	111	TiN_xO_{1-x}
2	2,354	002	α -Ti	2,147	200	TiN_xO_{1-x}
3	2,296	111	Ti_2N	1,529	002	Ti_2N
4	2,247	101	α -Ti	1,509	220	TiN_xO_{1-x}
5	2,125	200	TiN	1,474	110	α -Ti
6	1,519	002	Ti_2N	1,338	103	α -Ti
7	1,5	220	TiN	1,245	112	α -Ti
8	1,47	110	α -Ti	1,227	201	α -Ti
9	1,456	311	Ti_2N	–	–	–
10	1,338	103	α -Ti	–	–	–
11	1,277	200	α -Ti	–	–	–
12	1,243	112	α -Ti	–	–	–
13	1,224	201	α -Ti	–	–	–

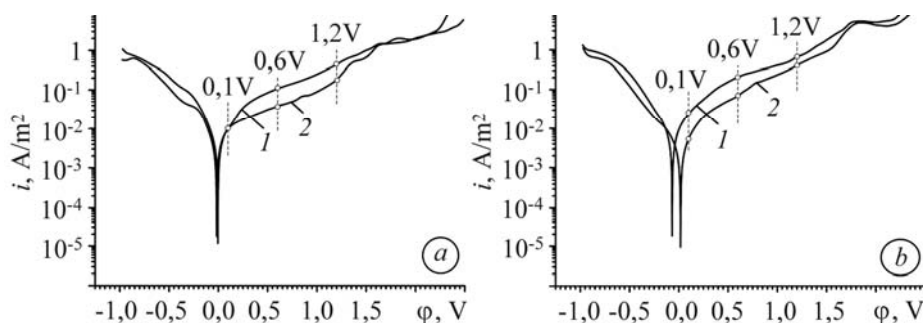
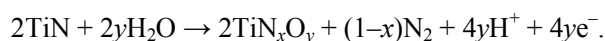


Рис. 2. Потенціодинамічні криві сплаву ВТ6с з нітридним (а) і оксинітридним (б) покриттями у 0,9%-му розчині NaCl при 36 (крива 1) і 40°C (крива 2).

Fig. 2. Potentiodynamic curves of BT6c alloy with nitride (a) and oxynitride (b) coatings in 0.9% NaCl solution at 36 (curve 1) and 40°C (curve 2).

Монотонне зростання густини струму на анодних гілках потенціодинамічних кривих сплаву, знятих у 0,9%-му розчині NaCl при 36 і 40°C, свідчить про розчинення нітридного покриття у всьому діапазоні потенціалів (рис. 2а). Густина струму корозії за температури 40°C у 1,4 рази нижча, ніж за 36°C ($3,2 \cdot 10^{-3}$ проти $4,5 \cdot 10^{-3}$ А/м²). Потенціали корозії практично однакові (–0,02 проти 0,01 V). Щоб оцінити вплив зміни температури фізіологічного розчину на корозійну тривкість, сплав з обома покриттями поляризували за потенціалів 0,1; 0,6 та 1,2 V, коли анодні струми різнилися. Під час поляризації у 0,9%-му розчині NaCl при 36°C за потенціалу 0,1 V нітрид титану окиснюється з вивільненням азоту, в результаті чого на поверхні з нітридним покритвом формується нестехіометричний оксинітрид титану:



На це вказують результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, згідно з якими тут присутні титан, азот і кисень (рис. 3а і табл. 2). Поверхня сплаву рівномірно розчиняється (рис. 4а).

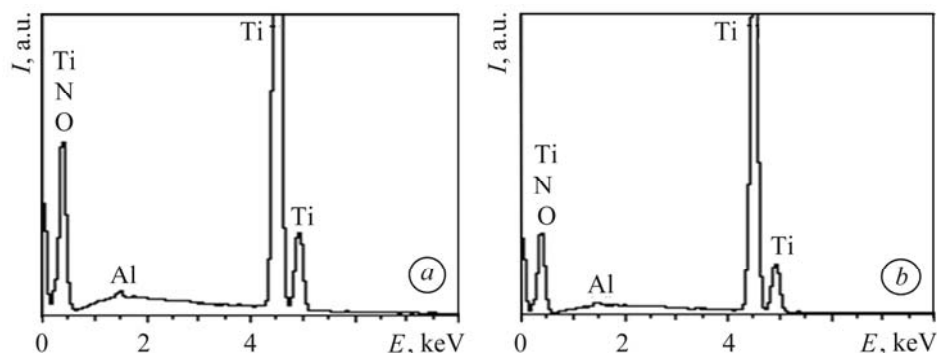


Рис. 3. Енергодисперсійні рентгенівські спектри плівки, сформованої на поверхні сплаву VT6c з нітридним (а) і оксинітридним (b) покриттями під час поляризації за потенціалу 0,1 V у 0,9%-му розчині NaCl при 36°C.

Fig. 3. EDX spectra of film formed on the surface of VT6c alloy with nitride (a) and oxynitride (b) coatings under polarization at potential of 0.1 V in 0.9% NaCl solution at 36°C.

Таблиця 2. Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії поверхні сплаву VT6c з покриттями після поляризації у 0,9%-му розчині NaCl

Елемент, at.%	Нітридний покрив			Оксинітридний покрив		
	0,1 V	0,6 V	1,2 V	0,1 V	0,6 V	1,2 V
Ti	56,49/54,99	57,86/51,79	52,41/50,95	61,37/59,70	60,41/64,65	59,64/52,08
N	39,11/41,80	38,68/35,64	38,48/34,34	35,09/36,85	32,73/26,41	30,93/19,35
O	4,02/2,88	2,99/10,30	8,81/14,35	3,08/2,93	6,35/8,43	8,31/27,5
Al	0,38/0,33	0,47/0,33	0,29/0,36	0,47/0,50	0,50/0,51	0,47/0,42
Cl	–	–/0,25	–	–/0,01	–	0,13/0,62
Na	–	–	–	–	–	0,47/–

* Чисельник – за 36°C; знаменник – за 40°C.

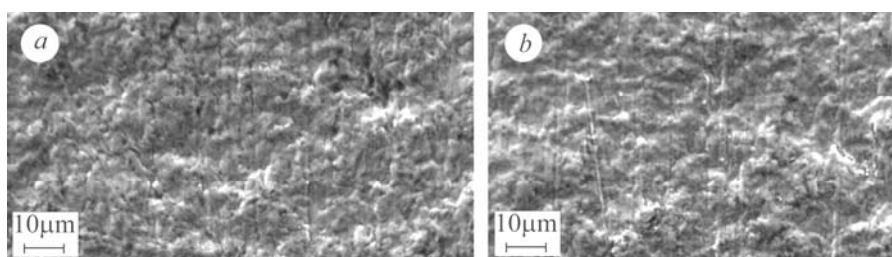


Рис. 4. Поверхня сплаву VT6c з нітридним покриттям після поляризації у 0,9%-му розчині NaCl при 36 (а) і 40°C (b) за потенціалу 0,1 V.

Fig. 4. Surface of VT6c alloy with nitride coatings after polarization in 0.9% NaCl solution at 36 (a) and 40°C (b) at potential of 0.1 V.

З підвищенням температури розчину до 40°C взаємодія іонів хлору з поверхнею активізується, через що локально розчиняється нітридна плівка (рис. 4b).

Водночас формуються оксинітриди титану, але з меншим вмістом кисню, ніж за нижчої температури фізіологічного розчину (табл. 2). Зі зростанням потенціалу до 0,6 V при 36°C кількість кисню на поверхні стає меншою, ніж за потенціалу 0,1 V. Очевидно, оксинітридна плівка, сформована за нижчого потенціалу, частково розчиняється.

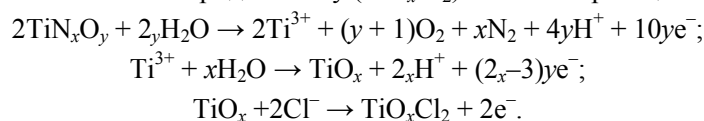
З підвищенням температури розчину до 40°C вміст кисню на поверхні зростає більше ніж на 7 at.%. Імовірно, тут пришвидшується його доставляння до поверхні, через що доокиснення оксинітриду титану інтенсифікується і сповільнюються анодні процеси (див. рис. 2a, крива 2). Зі зростанням потенціалу до 1,2 V при 36°C концентрація кисню на поверхні більша, ніж за 0,6 V. Це вказує на формування оксинітридів титану з підвищеним його вмістом. З ростом температури розчину до 40°C вміст кисню збільшується на ~ 5,5 at.%, тобто сформований оксинітрид титану доокиснюється активніше.

Отже, з підвищенням температури 0,9%-го розчину NaCl від 36 до 40°C корозійна тривкість сплаву з нітридним покритвом поліпшується внаслідок формування на поверхні під час поляризації оксинітридів титану з більшим вмістом кисню. Зі збільшенням потенціалу поляризації оксинітрид титану доокиснюється.

Ріст густини струму на анодних гілках потенціодинамічних кривих сплаву з оксинітридним покритвом, знятих у 0,9%-му розчині NaCl за температур 36 і 40°C, свідчить про розчинення у всьому діапазоні потенціалів (рис. 2b). Густина струму корозії при 40°C у 1,9 рази нижча, ніж при 36°C ($2,9 \cdot 10^{-3}$ проти $5,5 \cdot 10^{-3}$ А/м²). Потенціал корозії з підвищенням температури розчину зсувається від -0,07 до 0,02 V.

Після поляризації сплаву з оксинітридним покритвом за потенціалу 0,1 V при температурі розчину 36°C, згідно з результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, вміст кисню зростає майже вдвічі (табл. 2). Окрім цього, у спектрі також присутні титан і азот (рис. 3b). Очевидно, під час поляризації оксинітрид титану доокиснився. Аналогічний ефект спостерігається і при 40°C. Вміст кисню практично знаходиться на тому ж рівні (табл. 2). Зі збільшенням потенціалу до 0,6 V за обох температур розчину він зростає. Це сповільнює анодне розчинення, особливо за 40°C (рис. 2b). Очевидно, з підвищенням температури розчину пришвидшується взаємодія поверхневого оксинітриду титану з киснем, тому вміст кисню у його складі зростає.

Зі збільшенням потенціалу до 1,2 V за температури розчину 36°C оксинітрид титану доокиснюється, оскільки вміст кисню підвищується. Окрім того, локально розчиняється оксинітридна плівка, оскільки на поверхні зафіксовано хлор. Можливо, утворюються оксихлориди титану (TiO_xCl₂) за такими реакціями:



З підвищенням температури розчину до 40°C ці процеси активізуються внаслідок зростання вмісту кисню і хлору. Велика кількість кисню на поверхні, а також зниження вмісту азоту може вказувати на формування нестехіометричних оксидів титану. Отже, з підвищенням температури 0,9%-го розчину NaCl від 36 до 40°C оксинітридний покритв доокиснюється активніше, що забезпечує вищу корозійну тривкість сплаву.

ВИСНОВКИ

Таким чином, нітридний та оксинітридний покритви забезпечують сплаву ВТ6с надійний корозійний захист з підвищенням температури фізіологічного розчину від 36 до 40°C, що моделює перехід від нормального до запального стану людського організму.

РЕЗЮМЕ. Исследовано коррозионное поведение титанового сплава ВТ6с с нитридным и оксинитридным покрытиями в 0,9%-ом растворе NaCl при температурах 36 и 40°C. Выявлено, что с повышением температуры коррозионная стойкость сплава с этими покрытиями улучшается.

SUMMARY. The corrosion behaviour of BT6c titanium alloy with nitride and oxynitride coatings was investigated in 0.9% NaCl solution at temperatures of 36 and 40°C. It was determined that by increasing the temperature the corrosion resistance of the alloy with both coatings is improved.

Робота підтримана OPTEC Holding B.V. LLC (Project № 5–13).

1. *Fojt J., Joska L., and Málek J.* Corrosion behaviour of porous Ti–39Nb alloy for biomedical applications // *Corr. Sci.* – 2013. – **71**. – P. 78–83.
2. *Karthege M., Raman V., and Rajendran N.* Influence of potential on the electrochemical behaviour of β titanium alloys in Hank's solution // *Acta Biomater.* – 2007. – **3**. – P. 1019–1023.
3. *Electrochemical corrosion and bioactivity of titanium–hydroxyapatite composites prepared by spark plasma sintering / Anawati, H. Tanigawa, H. Asoh et al.* // *Corr. Sci.* – 2013. – **70**. – P. 212–220.
4. *Effect of different Ti–6Al–4V surface treatments on osteoblasts behaviour / Ch.-H. Ku, D. P. Pioletti, M. Browne, P. J. Gregson* // *Biomater.* – 2002. – **23**. – P. 1447–1454.
5. *Effects of surface treatment of Ti–6Al–4V titanium alloy on biocompatibility in cultured human umbilical vein endothelial cells / S. Bruni, M. Martinesi, M. Stio et al.* // *Acta Biomater.* – 2005. – **1**. – P. 223–234.
6. *Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature / M. Rahman, I. Reid, P. Duggan et al.* // *Surf. Coat. Tech.* – 2007. – **201**. – P. 4865–4872.
7. *Luo Y. and Ge S.* Fretting wear behavior of nitrogen ion implanted titanium alloys in bovine serum lubrication // *Tribol. Int.* – 2009. – **42**. – P. 1373–1379.
8. *Milošev I., Metikoš-Huković M., and Strehblow H.-H.* Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy // *Biomater.* – 2000. – **21**. – P. 2103–2113.
9. *Bioactivity of TiN-coated titanium implants / S. Pisanec, L. Colombi Ciacchi et al.* // *Acta Mater.* – 2004. – **52**. – P. 1237–1245.
10. *A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxynitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants / B. Subramanian, C. V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran* // *Surf. Coat. Tech.* – 2011. – **205**. – P. 5014–5020.
11. *Reactive sputtering of TiO_xN_y coatings by the reactive gas pulsing process. Part II: The role of the duty cycle / N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille et al.* // *Ibid.* – 2007. – **201**. – P. 7727–7732.
12. *Structure and property of epitaxial titanium oxynitride grown on MgO(001) substrate by pulsed laser deposition / H. Do, Y.-H. Wu, V.-T. Dai et al.* // *Ibid.* – 2013. – **214**. – P. 91–96.
13. *Güleriüz H. and Cimenoglu H.* Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy // *Biomater.* – 2004. – **25**. – P. 3325–3333.
14. *Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition / C. T. Kwok, P. K. Wong, F. T. Cheng, H. C. Man* // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – **255**. – P. 6736–6744.
15. *Tian B., Xie D. B., and Wang F. H.* Corrosion behavior of TiN and TiN/Ti composite films on Ti6Al4V alloy in Hank's solution // *J. Appl. Electrochem.* – 2009. – **39**. – P. 447–453.
16. *In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C / V. A. Alves, R. Q. Reis, I. C. B. Santos et al.* // *Corr. Sci.* – 2009. – **51**. – P. 2473–2482.
17. *Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases.* – Philadelphia: Inorganic, 1974.
18. *Corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy with nitride coatings in Ringer's solution / I. M. Pohrel'yuk, V. M. Fedirko, O. V. Tkachuk, R. V. Proskurnyak* // *Corr. Sci.* – 2013. – **66**. – P. 392–398.

Одержано 01.10.2014