

УДК 621.78:669.295

КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА ТИТАНОВОГО СПЛАВУ VT6с З ОКИСНЕНИМИ НІТРИДНИМИ ШАРАМИ У 0,9% NaCl ПРИ 36°C

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

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

Досліджено корозійну поведінку титанового сплаву VT6с з окисненими нітридними шарами в ізотонічному 0,9%-му розчині NaCl при 36°C. Встановлено, що його корозійну тривкість визначає не товщина сформованої поверхневої оксинітридної плівки, а її склад, зокрема, вміст кисню.

Ключові слова: *титановий сплав VT6с, азотовані шари, окиснення, корозійна тривкість.*

Титанові сплави широко застосовують у медицині, оскільки вони добре поєднують фізико-хімічні властивості порівняно з іншими матеріалами, зокрема з нержавною сталлю та кобальтхромовими сплавами [1–3]. Їм властиві висока питома міцність, корозійна тривкість і біосумісність, а також низька токсичність для людського організму. Практичне використання цих сплавів у медицині часто обмежене через потребу модифікувати поверхню, щоб поліпшити механічні, корозійні і трибологічні характеристики [4–7].

Сьогодні оксинітрування – перспективний спосіб підвищення поверхневих характеристик титанових сплавів для медичних застосувань [7–9]. Як відомо, оксинітридні покриття володіють не тільки поліпшеними фізико-хімічними і механічними властивостями, але й біомедичними, зокрема, високою адгезією тромбоцитів, оптимальним часом згортання крові [10, 11].

Мета дослідження – оцінити корозійну тривкість в ізотонічному 0,9%-му розчині NaCl при 36°C титанового сплаву VT6с з окисненими нітридними шарами.

Методика випроб. Фазовий склад поверхневих шарів сплаву після хіміко-термічної обробки визначали методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3.0 (монохроматичне CuK_α -випромінювання, фокусування за схемою Брегга–Брентано). Напруга на аноді рентгенівської трубки 30 kV за струму 20 mA. Сканували з кроком 0,05°. Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix, Powder Cell 2.4 і FullProf, за допомогою яких виконували Фур'є-обробку дифрактограм, визначали місця дифракційних максимумів відбиття і періоди ґраток ідентифікованих фаз за даними картотеки JCPDS – ASTM [12].

Кількісні характеристики мікрогеометрії поверхні (висотні параметри R_a , R_z , R_{max} , крокові S і S_m , середній радіус кривизни виступів профілю) розраховували на профілометрі 170621 за спеціальними програмами [13].

Для електрохімічних досліджень сплаву з окисненими нітридними шарами використовували потенціостат ПИ-50.1.1. Потенціал вимірювали відносно хлорсрібляного електрода. Поляризаційні криві знімали на потенціостаті у діапазоні потенціалів $-1,0 \dots 2,5$ V зі швидкістю розгортки 2 mV/s. Застосовували триелектродну скляну комірку з допоміжним платиновим і насиченим Ag/AgCl порівняльним електродами. Поверхню електрода зі сплаву покривали епоксидною смо-

лою, залишаючи непокритою робочу поверхню (1 cm^2). Потенціал і струм корозії визначали за поляризаційними кривими методом екстраполяції Тафеля.

Результати та їх обговорення. Оксидували зразки послідовним модифікуванням киснем нітриду, сформованого на поверхні сплаву за термодифузійного насичення азотом. Хіміко-термічну обробку виконували за такими режимами:

I. Термодифузійне насичення в азоті при 850°C упродовж 12 h за динамічних та статичних умов. У першому випадку за тиску азоту $p_{\text{N}_2} = 1 \text{ Pa}$, швидкості натікання $I = 7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa/s}$, у другому – за $p_{\text{N}_2} = 10^5 \text{ Pa}$. До температури азотування зразки нагрівали у вакуумі 10^{-3} Pa . Швидкість нагріву $0,04^\circ\text{C/s}$. Після ізотермічної витримки їх охолоджували в азоті зі швидкістю 100°C/h . Після охолодження до 500°C систему вакуумували.

II. Окиснення нітриду титану. Попередньо азотовані зразки нагрівали у вакуумі 10^{-3} Pa до температури окиснення $T_0 = 650^\circ\text{C}$, за якої у камеру напускали кисневмісне газове середовище ($p_{\text{O}_2} = 0,001 \text{ Pa}$), і охолоджували до 500°C та вакуумували систему.

III. Доокиснення нітриду титану. Заздалегідь окиснені зразки доокиснювали за тією ж схемою, що й окиснювали, проте за температури 850°C .

На поверхні сплаву внаслідок азотування, згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, формується нітридна плівка, яка від матриці сплаву відмежована дифузійною зоною (твердий розчин азоту в α -титані) [14]. Вона складається з нітридів титану δ -TiN і ϵ -Ti₂N, вміст яких визначає парціальний тиск азоту, від якого залежить і товщина плівки. Зокрема, нітридна плівка, сформована під час азотування в розрідженій динамічній атмосфері азоту, містить 4% TiN і 65% Ti₂N, а сформована під час азотування в азоті атмосферного тиску – 67 і 18% відповідно. Таким чином, до модифікування киснем маємо два варіанти азотованого шару (рис. 1): I – на базі нітриду титану Ti₂N товщиною $\sim 3 \text{ }\mu\text{m}$ і II – на базі мононітриду TiN товщиною $\sim 7 \text{ }\mu\text{m}$. Параметри ґраток поверхневого δ -TiN становлять у варіантах I і II 0,4239 і 0,4248 nm, тобто склад δ -нітриду титану азотованого шару II більше наближається до стехіометричного.

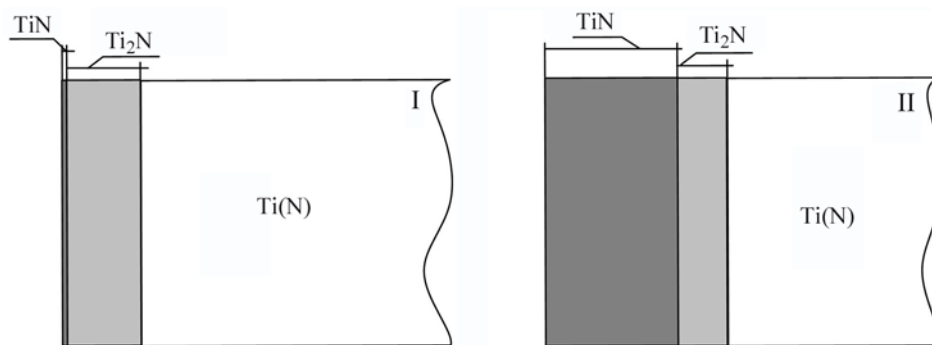


Рис. 1. Приповерхневі шари титанового сплаву ВТ6с з двома варіантами (I і II) азотованого шару: TiN, Ti₂N – нітриди титану; Ti(N) – твердий розчин азоту в α -титані; Ti – титанова матриця.

Fig. 1. Schematic presentation of near-surface layers of VT6c titanium alloy with two versions of nitrated layer (I and II): TiN, Ti₂N – titanium nitrides; Ti(N) – solid solution of nitrogen in α -titanium; Ti – titanium matrix.

Фрагменти рельєфу, що виникають і ростуть під час азотування, впливають на параметри профілю азотованої поверхні (табл. 1). В азотованому шарі II, коли

формується нітридний шар на основі моонітриду титану, вищі і висотні (у 2,3 рази), і крокові параметри мікропрофілю поверхні та менший радіус закруглення. Якість поверхні сплаву у варіантах шару I і II відрізняється на квалітет.

Таблиця 1. Параметри профілю поверхні титанового сплаву VT6c після азотування

Характеристики, μm	Варіанти азотованого шару	
	I	II
R_a	0,184	0,422
R_z	0,734	1,662
Radius	10830,096	9102,066
R_{max}	0,933	2,467
S	27,913	28,714
S_m	32,870	54,496

Під час оксинітрування (як після окиснення, так і доокиснення заздалегідь азотованого сплаву VT6c) на поверхні сплаву утворюється оксинітридна плівка. Про це свідчать результати рентгенівського фазового аналізу: у поверхневих дифракційних спектрах окиснених зразків зафіксовано рефлекси (111), (200) і (220) оксинітридної фази $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ (рис. 2). За доокиснення сплаву відносна інтенсивність рефлексів оксинітридної фази зростає, вказуючи на пришвидшення оксинітридоутворення.

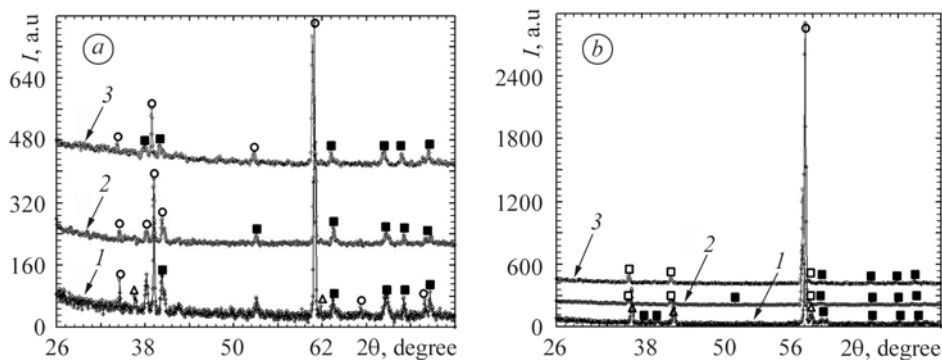


Рис. 2. Дифракційні спектри, зняті з поверхні титанового сплаву VT6c після азотування (1), окиснення (2) та доокиснення (3) нітриду титану, сформованого за парціального тиску азоту 1 Pa (a) і 10^5 Pa (b).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of VT6c titanium alloy after nitriding (1), oxidation (2) and subsequent oxidation (3) of titanium nitride formed at nitrogen partial pressure of 1 Pa (a) and 10^5 Pa (b).

Після оксинітрування (як після окиснення, так і доокиснення) незалежно від варіанта азотованого шару зростає середнє арифметичне відхилення профілю поверхні R_a , проте його значення не виходять за межі квалітету.

Внаслідок окиснення азотованого шару II, порівняно з шаром I, формується оксинітрид із більшим параметром ґратки (табл. 2), що, згідно з залежністю параметра ґратки оксинітриду титану від вмісту азоту [15, 16], свідчить про менший вміст у ньому кисневого компонента. Це, очевидно, слід пов'язувати із укомплектуванням неметалевої підґратки нітриду до окиснення (менший ступінь нестехіометрії), на що вказують більші значення параметра ґратки поверхневого нітриду

δ -TiN: 0,4248 проти 0,4239 nm у варіанта I, з переходом від якого до варіанта II після окиснення вміст азоту у складі оксинітриду титану збільшується, а кисню, відповідно, зменшується. Внаслідок доокиснення в оксинітриді титану зменшується вміст кисневого компонента незалежно від варіанта азотованого шару, про що свідчить збільшення параметра ґратки оксинітриду (табл. 2). Це, очевидно, пов'язано з пришвидшенням дифузійних процесів у приповерхневих шарах.

Таблиця 2. Параметр ґратки оксинітриду TiN_xO_{1-x} сформованого на зразках титанового сплаву ВТ6с після оксинітрування

Параметр ґратки, nm	Варіанти азотованого шару			
	I		II	
	окиснення	доокиснення	окиснення	доокиснення
<i>a</i>	0,4242	0,4245	0,4270	0,4274

Оцінимо корозійну поведінку сплаву у 0,9% NaCl при 36°C після окиснення та доокиснення залежно від варіанта азотованого шару.

Варіант I. На анодній гілці поляризаційної кривої сплаву після азотування (рис. 3а, крива 1), знятої у 0,9 % NaCl, за ділянкою активного розчинення виявлено два піки зростання густини струму при 0,07 і 0,3 V, обумовлені розчиненням нітридної плівки з формуванням на поверхні оксинітриду титану та оксиду титану нестехіометричного складу, що сповільнюють розчинення [17, 18].

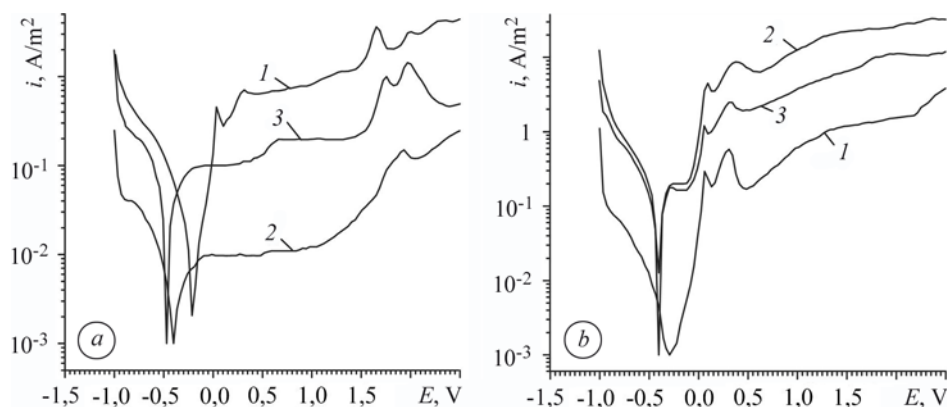


Рис. 3. Потенціодинамічні криві титанового сплаву ВТ6с у 0,9% NaCl після азотування (1), окиснення (2) та доокиснення (3), сформованого за парціального тиску азоту 1 Pa (а) і 10^5 Pa (b).

Fig. 3. Potentiodynamic curves of VT6c titanium alloy in 0.9% NaCl after nitriding (1), oxidation (2) and subsequent oxidation (3) formed at nitrogen partial pressure of 1 Pa (a) and 10^5 Pa (b).

Таблиця 3. Корозійні параметри титанового сплаву ВТ6с у 0,9% NaCl

Параметри корозії	Азотування		Окиснення		Доокиснення	
	I варіант	II варіант	I варіант	II варіант	I варіант	II варіант
$E_{\text{соп}}$, V	-0,200	-0,285	-0,41	-0,38	-0,47	-0,39
$i_{\text{соп}}$, A/m ²	0,006	0,0015	0,002	0,060	0,024	0,058

Після окиснення нітриду титану за потенціалів 0,1...1 V фіксуємо широку пасивну область, що, очевидно, зумовлено тривкістю оксинітридної плівки, сфор-

мованої під час модифікування киснем нітриду титану (рис. 3а, крива 2). Струм повної пасивації $0,013 \text{ A/m}^2$. У діапазоні потенціалів $1,0 \dots 1,9 \text{ V}$ швидкість розчинення поверхневої плівки зростає. Струм корозії становить $0,002 \text{ A/m}^2$, що утричі нижче, ніж після азотування (табл. 3). Менший на два порядки проти азотування і струм анодного розчинення.

Після доокиснення нітриду титану анодне розчинення протікає так само (рис. 3а, крива 3), як і після окиснення. В діапазоні потенціалів $-0,19 \dots 0,23 \text{ V}$ зафіксовано першу пасивну область (струм повної пасивації $0,1 \text{ A/m}^2$), зумовлену тривкістю оксинітридної плівки. Вужчий діапазон потенціалів цієї області свідчить, що склад сформованого тут оксинітриду титану забезпечує гірші захисні властивості поверхні, ніж під час окиснення. Подальше зростання струму пов'язано з розчиненням поверхневої плівки і формуванням оксидної, що відповідає другій пасивній області за потенціалів $0,7 \dots 1,45 \text{ V}$. Струм повної пасивації $0,2 \text{ A/m}^2$. Струм корозії $0,024 \text{ A/m}^2$. Зростання на порядок струмів корозії та анодного розчинення, зсув потенціалу корозії у від'ємнішу область (на $0,06 \text{ V}$) свідчать про падіння корозійної тривкості сплаву після доокиснення порівняно з окисненням.

Варіант II. На анодній гілці поляризаційної кривої сплаву з азотованим шаром II після азотування (рис. 3б, крива 1), знятої у $0,9\% \text{ NaCl}$ за потенціалів $0,1 \dots 0,4 \text{ V}$ спостерігаємо два піки зростання густини струму внаслідок розчинення нітридної плівки з формуванням на поверхні оксиду титану нестехіометричного складу. На анодній кривій сплаву після окиснення нітриду титану (рис. 3б, крива 2) за потенціалів $-0,31 \dots -0,10 \text{ V}$ фіксували пасивну область. Струм повної пасивації $0,2 \text{ A/m}^2$. Слід зазначити, що струм анодного розчинення під час окиснення нітриду титану на два порядки вищий, ніж після азотування.

Після доокиснення характер анодної кривої (рис. 3б, крива 3) такий, як і після окиснення. Вплив доокиснення на корозійну тривкість сплаву порівняно з окисненням незначний. Струм корозії і потенціал корозії практично не змінюються, а струм анодного розчинення дещо знижується.

Після оксинітрування товщина модифікованого нітридного шару сумірна з товщиною вихідного нітриду, тобто екранувальний ефект до корозивного середовища азотованого шару варіанта II порівняно з варіантом I вищий як після окиснення, так і доокиснення приблизно вдвічі.

Оскільки окиснення та доокиснення позитивно впливають на корозійні характеристики титанового сплаву з азотованим шаром I і погіршують їх для сплаву з шаром II, то визначальну роль у корозійному захисті оксинітрованого титанового сплаву ВТ6с відіграє не товщина поверхневого оксинітриду, а його склад.

ВИСНОВКИ

Модифікування киснем δ -нітриду титану складу, наближеного до стехіометричного, інтенсифікує корозійні процеси у фізіологічному розчині і тим сильніше, що вищий вміст кисню у сформованому поверхневому оксинітриді. Зниження парціального тиску азоту під час азотування до 1 Pa позитивно впливає на антикорозійні характеристики сплаву у фізіологічному розчині за його подальшого окиснення, причому відчутніше зі збільшенням кисневого компонента у сформованому поверхневому оксинітриді.

РЕЗЮМЕ. Исследовано коррозионное поведение титанового сплава ВТ6с с окисленными нитридными слоями в изотоническом $0,9\%$ растворе NaCl при 36°C . Показано, что коррозионная стойкость сплава определяется не толщиной сформированной поверхностной оксинитридной пленки, а ее составом, в частности, содержанием кислорода.

SUMMARY. Corrosion behaviour of ВТ6с titanium alloy with oxidized nitride layers in isotonic $0,9\%$ NaCl solution at temperature of 36°C was investigated. It is shown that corrosion

resistance of BT6c alloy is determined not by the thickness of the formed surface oxynitride film, but by its composition, namely by the oxygen content.

Роботу підтримав Державний фонд фундаментальних досліджень Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (Проект № Ф41.2/011).

1. *Tengvall P. and Lundstrom I.* Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial // *Clin. Mater.* – 1992. – **9**. – P. 115–134.
2. *Electro-spark* alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications / T. Chang-bin, L. Dao-xin, W. Zhan, and G. Yang // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – **257**. – P. 6364–6371.
3. *Microstructure*, microhardness and corrosion resistance of remelted TiG2 and Ti6Al4V by a high power diode laser / M. R. Amaya-Vazquez, J. M. Sanches-Amaya, Z. Boukha, and F. J. Botana // *Corr. Sci.* – 2012. – **56**. – P. 36–48.
4. *Bioactivity* of TiN-coated titanium implants / S. Pisanec, L. C. Ciacchi, E. Vesselli, G. Comnelly et al. // *Acta Mater.* – 2004. – **52**. – P. 1237–1245.
5. *Leinenbach C. and Eifler D.* Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media // *Biomater.* – 2006. – **27**. – P. 1200–1208.
6. *Tribological*, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution / T. M. Manhabosco, S. M. Tamborim, C. B. dos Santos, I. L. Müller // *Corr. Sci.* – 2011. – **53**. – P. 1786–1793.
7. *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, and M. Jayachandran // *Surf. Coat. Tech.* – 2011. – **205**. – P. 5014–5020.
8. *Synthesis* and characterization of titanium and zirconium oxynitride coatings / A. Rizzo, M. A. Signore, L. Mirengi, T. Di Luccio // *Thin Solid Films.* – 2009. – **517**. – P. 5956–5964.
9. *Growth* of titanium oxynitride layers by short pulsed Nd:YAG laser treatment of Ti plates: Influence of the cumulated laser fluence / L. Lavisse, M. C. Sahour, J. M. Jouvard et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – **255**. – P. 5515–5518.
10. *Correlation* between blood compatibility and physical surface properties of titanium-based coatings / I. Tsyganov, M. F. Maitz, E. Wieser et al. // *Surf. Coat. Tech.* – 2005. – **200**. – P. 1041–1044.
11. *Randomized* comparison of a titanium-nitride-oxide-coated stent with a stainless steel stent for coronary revascularization / S. Windecker, R. Simon, M. Lins et al. // *Circulation.* – 2005. – **111**. – P. 2617–2622.
12. *Powder Diffraction File 1974: Search manual* alphabetical listing and search section of frequently encountered phases // Philadelphia. – 1974.
13. *Комп'ютерний* обробіток профілограм фрикційних поверхонь / В. В. Широков, Л. А. Арендар, Ю. І. Ковальчик та ін. // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2005. – **41**, № 1. – С. 93–96.
(*Computer processing of profilograms of friction surfaces* / V. V. Shyrokov, L. A. Arendar, Yu. I. Koval'chuk et al. // *Materials Science.* – 2005. – **41**, № 1. – P. 107–112.)
14. *Pohrelyuk I. M., Tkachuk O. V., and Proskurnyak R. V.* Corrosion resistance of the Ti–6Al–4V titanium alloy with nitride coatings in 0.9 % NaCl // *J. Miner. Met. Mater. Soc.* – 2011. – **63**. – P. 35–40.
15. *Физико-химические* свойства оксинитридов и карбонитридов титана / Г. Д. Богомолов, Г. П. Швейкин, С. И. Алямовский и др. // *Неорг. материалы.* – 1971. – **7**. – С. 67–72.
16. *Соединения* переменного состава и их твердые растворы / Г. П. Швейкин, С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнулин и др. – Свердловск: УНУ АН СССР, 1984. – 294 с.
17. *Fang T.-H. and Wu K.-T.* Local oxidation characteristics on titanium nitride film by electrochemical nanolithography with carbon nanotube tip // *Electrochem. Commun.* – 2006. – **8**. – P. 173–178.
18. *Corrosion* behaviour of laser gas nitrided Ti–6Al–4V in HCl solution / R. Sh. Razavi, M. Salehi, M. Ramazani, and H.C. Man // *Corr. Sci.* – 2009. – **51**. – P. 2324–2329.

Одержано 08.11.2012