

Василь ТРУШ, Олег ТКАЧУК, Роман ПРОСКУРНЯК, Ірина ПОГРЕЛЮК

ВПЛИВ МОДИФІКОВАНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ НА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ VT6 У ФІЗІОЛОГІЧНОМУ РОЗЧИНІ

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: tkachukoleh@ukr.net*

Vasyl TRUSH, Oleh TKACHUK, Roman PROSKURNYAK, Iryna POHRELYUK

EFFECT OF MODIFIED SURFACE LAYER ON CORROSION PROPERTIES OF VT6 TITANIUM ALLOY IN PHYSIOLOGICAL SOLUTION

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: tkachukoleh@ukr.net*

ABSTRACT

Recently, interest in titanium oxynitrides (TiN_xO_y) films has increased because they possess the superior properties of the relevant metallic nitride and dielectric oxide, offering a great potential for biomedical application. Tuning the nitrogen/oxygen ratio allows to change significantly the properties of titanium oxynitride. The oxynitride coatings were formed in the process of the low-temperature oxidation ($650^\circ C$) and subsequent high-temperature oxidation ($850^\circ C$) of nitride coatings based on Ti_2N phase and TiN phase. The corrosion properties of VT6 titanium alloy with oxynitride coatings were studied in isotonic 0,9 % NaCl solution at temperature of $36^\circ C$, simulating the environment of body fluid in normal condition. It was shown that corrosion resistance of oxidized nitride coating based on Ti_2N phase is higher at the higher oxygen content in titanium oxynitride composition, while that of oxidized nitride coating based on TiN phase at the lower oxygen content.

KEY WORDS: *VT6 titanium alloy, oxynitride coatings, corrosion, 0,9 % NaCl solution.*

ВСТУП

Для підвищення корозійної тривкості титанових сплавів, у тому числі VT6 (Ti-6Al-4V), використовуються різноманітні методи інженерії поверхні: іонна імплантація, напилення, анодне окиснення, фізичне та хімічне парове осадження [1-3]. У даний час термодифузійне насичення елементами втілення (азотом, киснем) залишається перспективним методом поверхневої обробки для формування захисних шарів на титанових сплавах [4]. На відміну від інших методів поверхневої інженерії, формування поверхневої плівки супроводжується наявністю зміцненої дифузійної зони, що забезпечує плавний градієнт твердості по поперечному перерізу приповерхневого шару. Метод термодифузійного насичення може бути використаний для формування покриттів на поверхнях ендопротезів суглобів, які працюють під дією навантаження.

Останнім часом зріс інтерес до оксинітридів титану (TiN_xO_y), які володіють ліпшими властивостями відповідного металевого нітриду та діелектричного оксиду, що може мати значний потенціал для підвищення ефективності зубних і ортопедичних імплантатів [5, 6]. Зміна співвідношення азоту до кисню дозволяє істотно регулювати властивості оксинітриду титану та досягати найвищого ефекту.

Одним із основних критеріїв вибору матеріалів для імплантатів є їх корозійна тривкість у фізіологічних розчинах, які моделюють середовище людського організму [7]. У наших попередніх дослідженнях було встановлено, що оксинітридні покриття поліпшують корозійні характеристики титану у фізіологічних розчинах [8].

Мета роботи – вивчити вплив складу оксинітриду титану на корозійну тривкість титанового сплаву VT6 в ізотонічному 0,9 %-му розчині NaCl за нормальної температури людського тіла.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували зразки ($\alpha+\beta$)-титанового сплаву ВТ6 розміром 10x15x1 мм. Перед обробкою зразки шліфували на полірувальному станку за допомогою абразивного паперу та алмазних паст. Після полірування зразки промивали в ультразвуковій ванні.

Нітридні покриття на поверхні титанового сплаву ВТ6 формували термодифузійним насиченням в азоті за $T_A=850^\circ\text{C}$ протягом 12 h за динамічних ($p_{\text{N}_2}=1 \text{ Па}$, $I=7\cdot 10^{-3} \text{ Па/с}$) і статичних ($p_{\text{N}_2}=10^5 \text{ Па}$) умов. До T_A зразки нагрівали у вакуумі 10^{-3} Па . Після ізотермічної витримки їх охолоджували в середовищі азоту до 500°C , систему вакуумували.

Наступне окиснення азотованого титанового сплаву ВТ6 проводили у 2 стадії:

- 1) низькотемпературне окиснення. Попередньо азотовані зразки нагрівали у вакуумі 10^{-3} Па до температури окиснення 650°C . У реакційну камеру подавали газове кисневмісне середовище ($p_{\text{O}_2}=0,001 \text{ Па}$). Потім її охолоджували до 500°C , систему вакуумували;
- 2) високотемпературне окиснення. Попередньо окиснені зразки нітриду титану окиснювали за такою самою схемою, проте температура окиснення становила 850°C .

Фазовий склад поверхневих шарів титанового сплаву ВТ6 після окиснення визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 (CuK_α - випромінювання) за напруги 30 кВ та струму 20 мА. Мікроструктуру та хімічний склад поверхневих шарів після потенціодинамічної поляризації досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Корозійну тривкість титанового сплаву ВТ6 із оксинітридними покриттями оцінювали електрохімічним методом за температури 36°C в ізотонічному 0,9 %-му розчині NaCl, імітуючи середовище людського організму в нормальному стані. Температуру розчину підтримували за допомогою термостата. Поляризаційні криві знімали за допомогою потенціостата IPC-Pro в діапазоні потенціалів $-1.0\text{...}2.5 \text{ В}$ зі швидкістю розгортки 2 мВ/с . Усі потенціали подані відносно електрода порівняння Ag/AgCl.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У процесі азотування на поверхні титанового сплаву ВТ6 формується покриття, яке складається з нітридної плівки та дифузійного шару (твердий розчин азоту в титані $\alpha\text{-Ti(N)}$) [9]. Залежно від парціального тиску азоту змінюється склад нітридної плівки. Так, за $p_{\text{N}_2}=1 \text{ Па}$ нітридна плівка містить 65 % Ti_2N фази і 4 % TiN фази, а за $p_{\text{N}_2}=10^5 \text{ Па}$ – 18 % і 67 %, відповідно, тобто за 1 Па формується нітридна плівка на базі Ti_2N фази, а за 10^5 Па – на базі TiN фази. Зі збільшенням парціального тиску азоту склад TiN наближається до стехіометричного.

Після низькотемпературного окиснення титанового сплаву ВТ6 з нітридними покриттями на поверхні формується оксинітридна плівка. Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу (рис. 1 *a, b*, спектр 1), її ідентифікували за рефlekсами (111), (200) і (220) оксинітридної фази $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$.

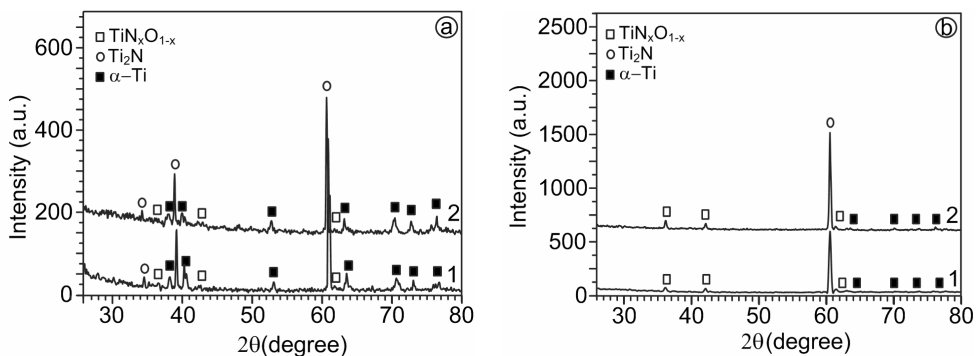


Рис. 1. Дифракційні спектри низькотемпературно (1) та високотемпературно (2) окисненого нітридного покриття на базі Ti_2N фази (а) і TiN фази (b).

Fig. 1. XRD patterns of low-temperature (1) and high-temperature (2) oxidized nitride coating based on Ti_2N phase (a) and TiN phase (b).

При високотемпературному окисненні сплаву відносна інтенсивність рефлексів оксинітридної фази зростає (рис. 1 *a, b*, спектр 2). Згідно із залежністю параметра ґратки оксинітриду титану від вмісту азоту [10] після високотемпературного окиснення незалежно від типу нітридного покриття вміст кисню у складі оксинітриду титану зменшується, оскільки параметр його ґратки зростає: від 0,4242 нм до 0,4245 нм (на основі Ti₂N фази); від 0,4270 нм до 0,4274 нм (на основі TiN фази).

На анодній гілці поляризаційної кривої титанового сплаву ВТ6 з низькотемпературно окисненим нітридним покриттям на базі Ti₂N фази за потенціалів 0,1...1 В спостерігається широка пасивна область (рис. 2, крива 1). Це, очевидно, зумовлено стійкістю вихідної оксинітридної плівки. Густина струму повної пасивації становить $0,013 \times 10^{-4}$ А/см². У діапазоні потенціалів 1,0...1,9 В швидкість розчинення поверхневої плівки зростає.

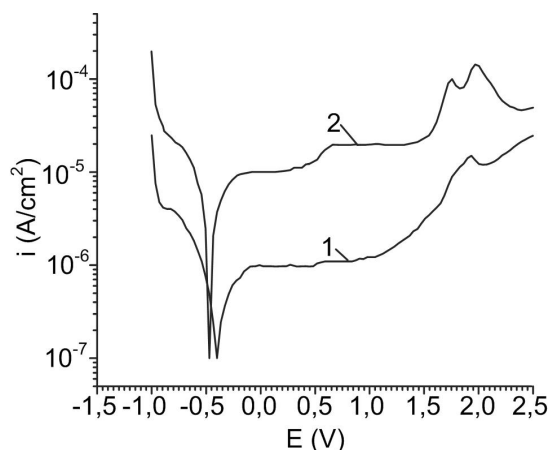


Рис. 2. Поляризаційні криві низькотемпературно (1) та високотемпературно (2) окисненого нітридного покриття на базі Ti₂N фази у 0,9 % NaCl за 36°C.

Fig. 2. Polarization curves of low-temperature (1) and high-temperature (2) oxidized nitride coating based on Ti₂N phase in 0,9 % NaCl solution at 36°C.

Для високотемпературно окисненого нітридного покриття анодне розчинення відбувається аналогічно (рис. 2, крива 2), як для низькотемпературно окисненого. У діапазоні потенціалів -0,19...0,23 В спостерігається перша пасивна область внаслідок стійкості оксинітридної плівки. Слід зазначити, що діапазон потенціалів даної області вузький. Густина струму повної пасивації становить $0,1 \times 10^{-4}$ А/см². Подальше зростання густини струму пов'язано з розчиненням та формуванням на поверхні захисної плівки, що відповідає другій пасивній області за потенціалів 0,7...1,45 В. Дана плівка характеризується густиною струму повної пасивації $0,2 \times 10^{-4}$ А/см².

На поверхні низькотемпературно та високотемпературно окисненого нітридного покриття спостерігається рівномірна корозія (рис. 3 *a, b*).

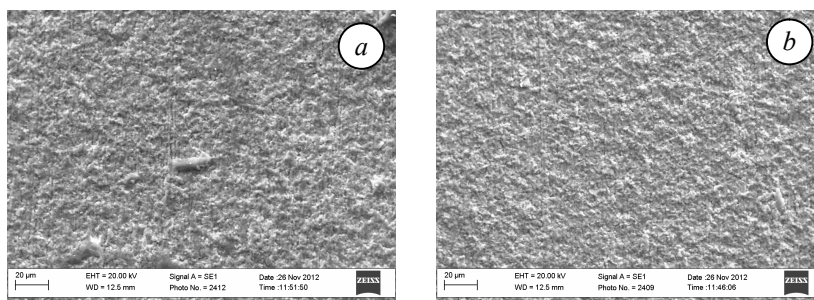


Рис. 3. Поверхня низькотемпературно (*a*) та високотемпературно (*b*) окисненого нітридного покриття на базі Ti₂N фази після поляризації у 0,9 % NaCl при 36°C.

Fig. 3. Surface of low-temperature (*a*) and high-temperature (*b*) oxidized nitride coating based on Ti₂N phase resulting from polarization in 0,9 % NaCl solution at 36°C.

Корозійна тривкість оксинітридного покриття вища за більшого вмісту кисню у складі оксинітриду титану (у випадку низькотемпературного окиснення), оскільки густина струму корозії нижча на порядок (табл. 1). Відповідно і анодне розчинення поверхні проходить за нижчих густин струмів (рис. 2, крива 1). Причиною цього є те, що більший вміст кисню в складі оксинітриду титану перешкоджає хлорид-іонам руйнувати поверхню. При цьому форму-

ються продукти корозії, що певною мірою додатково захищає поверхню (рис. 3 *b*). Згідно із результатами мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні, проведеного після поляризації, вміст хлору для низькотемпературно окисненого нітридного покриття становить 2,43 мас. %, а для високотемпературно окисненого нітридного покриття – 0,93 мас. %.

Таблиця 1. Параметри корозії титанового сплаву VT6 з окисненими нітридними покриттями на базі Ti₂N фази у 0,9 % NaCl при 36°C

Table 1. Corrosion parameters of VT6 titanium alloy with oxidized nitride coatings based on Ti₂N phase in 0,9% NaCl at 36°C

Окиснення	$E_{\text{соп}}, \text{V}$	$i_{\text{соп}} \times 10^{-4}, \text{A/cm}^2$
Низькотемпературне	-0,410	0,002
Високотемпературне	-0,470	0,024

На анодній гілці поляризаційної кривої титанового сплаву VT6 з низькотемпературно окисненим нітридним покриттям на базі TiN фази за потенціалів -0,31...-0,10 В фіксували коротку пасивну область (рис. 4, крива 1). Густина струму повної пасивації становить $0,2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Окрім цього, на кривій спостерігаються піки анодного розчинення.

Після високотемпературного окиснення нітридного покриття характер анодної кривої (рис. 4, крива 2) аналогічний, що і після низькотемпературного окиснення. Густини струму корозії для обох покриттів співмірні (табл. 2).

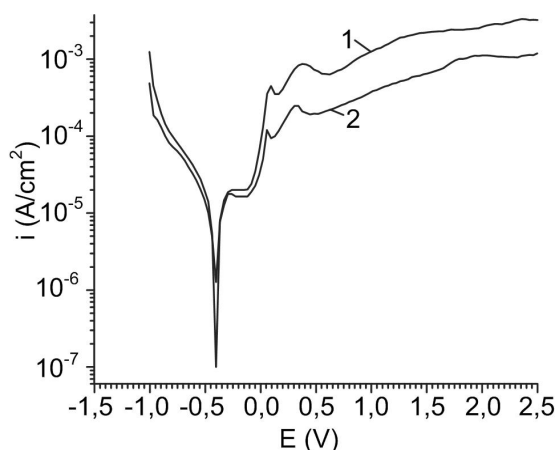


Рис. 4. Поляризаційні криві низькотемпературно (1) та високотемпературно (2) окисненого нітридного покриття на базі TiN фази у 0,9 % NaCl за 36°C.

Fig. 4. Polarization curves of low-temperature (1) and high-temperature (2) oxidized nitride coating based on TiN phase in 0,9 % NaCl solution at 36°C.

Таблиця 2. Параметри корозії титанового сплаву VT6 з окисненими нітридними покриттями на базі TiN фази у 0,9 % NaCl при 36°C

Table 2. Corrosion parameters of VT6 titanium alloy with oxidized nitride coatings based on TiN phase in 0,9% NaCl at 36°C

Окиснення	$E_{\text{соп}}, \text{V}$	$i_{\text{соп}} \times 10^{-4}, \text{A/cm}^2$
Низькотемпературне	-0,380	0,060
Високотемпературне	-0,390	0,058

Менший вміст кисню у складі оксинітриду титану полегшує руйнування поверхні під дією хлорид-іонів, що сприяє утворенню на поверхні продуктів корозії (рис. 5 *b*) на основі титану (39,58 ат. %), кисню (20,71 ат. %) та хлору (39,71 ат. %). Внаслідок формування даних сполук знижується анодне розчинення поверхні. У той же час поверхня низькотемпературно окисненого нітридного покриття однорідна (рис. 5 *a*). Вона містить 71,29 ат. % титану і 28,71 ат. % азоту.

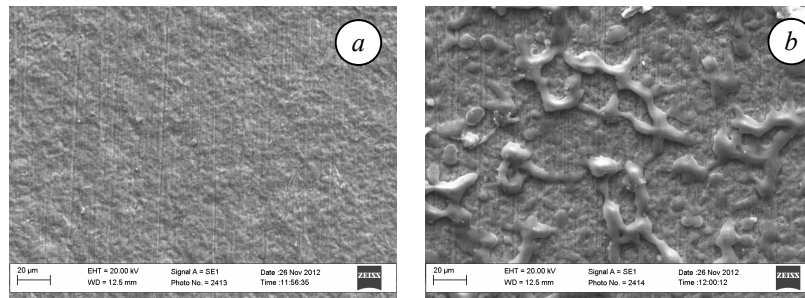


Рис. 5. Поверхня низькотемпературно (а) та високотемпературно (b) окисненого нітридного покриття на базі TiN фази після поляризації у 0,9 % NaCl при 36°C.

Fig. 5. Surface of low-temperature (a) and high-temperature (b) oxidized nitride coating based on TiN phase resulting from polarization in 0,9 % NaCl solution at 36°C.

ВИСНОВКИ

Корозійна тривкість оксинітридного покриття, сформованого у процесі окиснення нітридного покриття на основі Ti_2N фази, в ізотонічному 0,9 %-му розчині NaCl за 36°C, який імітує середовище людського організму в нормальному стані, вища за більшого вмісту кисню у складі оксинітриду титану. У той же час корозійні характеристики модифікованого киснем нітридного покриття на базі TiN фази ліпші за меншого вмісту кисню в оксинітриді титану.

Робота виконана в рамках проекту науково-дослідних робіт молодих учених НАН України у 2016 р. № II-106-16.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bauer S., Schmuki P., von der Mark K., Park J. Engineering biocompatible implant surfaces Part I: Materials and surfaces // Prog. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 58. – P. 261–326.
2. Szesz E.M., Pereira B.L., Kuromoto N.K., Marino C.E.B., de Souza G.B., Soares P. Electrochemical and morphological analyses on the titanium surface modified by shot blasting and anodic oxidation processes // Thin Solid Films – 2013. – Vol. 528. – P. 163–166.
3. Kiel-Jamrozik M., Szewczenko J., Basiaga M., Nowinska K. Technological capabilities of surface layers formation on implant made of Ti-6Al-4V ELI alloy // Acta Bioeng. Biomech. – 2015. – Vol. 17. – P. 31–37.
4. Gotman I., Gutmanas E.Y. Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices // Adv. Biomater. Device. Med. – 2014. – Vol. 1. – P. 53–73.
5. Koerner R.J., Butterworth L.A., Mayer I.V., Dasbach R., Busscher H.J. Bacterial adhesion to titanium-oxy-nitride (TiNOX) coatings with different resistivities: a novel approach for the development of biomaterials // Biomater. – 2002. – Vol. 23. – P. 2835–2840.
6. Maury F., Duminica F.-D. TiO_xN_y coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition // Surf. Coat. Technol. – 2010. – Vol. 205. – P. 1287–1293.
7. Burstein G. T., Liu C., Souto R. M. The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution // Biomater. – 2005. – Vol. 26. – P. 245–256.
8. Tkachuk O., Proskurnyak R., Pohrelyuk I., Fedirko V. Corrosion behaviour of thermodiffusion coatings on titanium implants in simulated body fluids // Solid State Phenom. – 2015. – Vol. 227. – P. 503–506.
9. Pohrelyuk I.M., Tkachuk O.V., Proskurnyak R.V. Corrosion resistance of the Ti-6Al-4V titanium alloy with nitride coatings in 0.9 % NaCl // JOM. – 2011. – Vol. 63. – P. 35–40.
10. Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикариды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.