

Олена СЕВИДОВА, Ірина СТЕПАНОВА, Андрій ГОРОХІВСЬКИЙ

**ВПЛИВ СТРУКТУРИ БАГАТОШАРОВИХ КЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ
НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ІМПЛАНТАЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ**

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
вул. Багалия 21, м. Харків, 61002*

Olena SEVIDOVA, Irina STEPANOVA, Andriy HOROKHIVSKIY

**INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF CERAMIC MULTILAYER COATING ON
CORROSION-ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF THE IMPLANTATION MATERIAL**

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
21, Bagaliy Str., Kharkiv, 61002, Ukraine*

ABSTRACT

Electrochemical behavior of multilayer coatings based on aluminum and titanium nitride regarding substrates of 12X18H10T stainless steel, which is used in implantology is studied. Coatings were applied using vacuum-arc method (cathode-ionic bombardment). The pressure of nitrogen during the process of formation of nitride was $20 \cdot 10^{-4}$ Torr, the temperature of substrate -200°C . Aluminum nitride, which with the stoichiometric ratio was characterized by chemical resistance (AlN) in bioinert environments, served as the outer layer. The uniformity of coating was provided by cleaning the aluminum plasma flow of aluminum microparticles by using curvilinear magnetic separator. Titanium was used as an intermediate ductile layer to reduce stress in the coating and improve its protective properties and adhesive strength. Corrosion-electrochemical behavior of the coatings was evaluated by the values of corrosion potentials (E_{cor}), which were installed after 30 minutes of exposure in the corrosive environment and by the characteristics of the anode and cathode polarization curves (APC, CPC). It is shown that the corrosion-electrochemical activity of the steel-coating system in 0.9% NaCl solution (physiological saline solution) depends on the composition and thickness of the individual layers and total coverage. In particular, on the basis of measurements of capabilities in the considered range of thickness – 2 ... 6 μm they have though transverse pores and defects, that's why fixed E_{cor} potentials are compromise values which are affected by the materials of substrate and intermediate layers. Scatter of values over a wide range (from -0.02 to $0,28$ V respective to silver chloride electrode) and random nature of dependence from the structure of the coating does not allow to make definite conclusions about the protective effect of the latter. More clearly it manifests itself in terms of anodic polarization of samples with surfaces. APC analysis allows to ascertain, that all variants of multilayer coatings demonstrate protective effect relatively to implantation material – steel 12X18H10T. A typical current height and tilt of APC indicates the activation of the anodic process, which is associated with the reaction formation of pitting on the surface of steel. Investigated coverage not exclude the course of this reaction, but they are slowing it to a different extent, the offset of potential formation of pitting in a positive way. The most effective of the considered options to protect the steel are multilayer coatings (Ti + AlN) x3, with a total thickness of 6 μm , which increase the potential formation of pitting more than on 600 mV. The presence of the multilayer coatings with dielectric top layer does not cause the flow of cathode reactions connected with the reduction of oxygen, but it significantly increases the polarization compared to reactions on the surface of the source material. Unlike the anode processes, activity of cathodes processes depends a little on the variants of qualitative and quantitative combination of coating layers.

KEY WORDS: *ceramic coating, implantation or materials, titanium nitride, aluminum nitride, corrosion-electrochemical properties.*

ВСТУП

Серед імплантаційних матеріалів, які використовують сьогодні в ортопедії та стоматології, частка металів превалює завдяки їх високим фізико-механічним властивостям, що гарантують довготривалу експлуатацію ендопротезів в організмі людини. Основний недолік імплан-

таційних металів – корозійна та електрохімічна активність у біологічному середовищі, яка негативно впливає на біосумісність і може призвести до «металозів» – алергічних запалень.

Поліпшити показники біосумісності металевих імплантатів, тобто зменшити їх корозійно-електрохімічну активність, можна шляхом нанесення на поверхню функціонально-захисних покриттів. Реалізація такого рішення стала можлива в зв'язку з розвитком вакуумно-плазмових технологій, які дозволяють формувати функціональні шари різноманітного складу і властивостей, зокрема діелектричні та металоподібні кераміки із нітридів, карбідів та оксидів металів. Саме ці сполуки характеризуються високими показниками біотолерантності і заслуговують на увагу як перспективні біоматеріали [1].

Основна перевага вакуумно-плазмових покриттів – висока адгезійна міцність з'єднання з металевою підкладкою, яка в 10..100 разів перевищує аналогічні показники для гальванічних та газотермічних шарів, що і є передумовою їх успішного застосування на імплантатах. На жаль, через різницю у фізико-механічних характеристиках, зокрема коефіцієнтів термічного розширення (КТР), підкладки покриття, і внутрішніх напруг, які виникають у таких покриттях, неможливо сформувати керамічні шари будь-якої великої товщини, достатньої для повного захисту підкладки від агресивного середовища.

Вдалим рішенням цієї проблеми, що одержало широке впровадження в технічних галузях, є застосування багат шарових систем покриттів, у яких поєднується пластичні (металеві) та тверді (керамічні) шари різного функціонального призначення.

Мета роботи полягала в дослідженні корозійно-захисних властивостей багат шарових керамічних покриттів з різною структурою стосовно металевого імплантаційного матеріалу, в якості якого була вибрана нержавіюча сталь 12Х18Н10Т. Порівняно з групою титану та його сплавів цей конструкційний біоінженерний матеріал є більш корозійно вразливим у середовищі організму і потребує додаткового захисту.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості матеріалів для шарів покриття вибрані титан, нітрид титану, що мають багаторічну практику використання в медицині [2], та нітрид алюмінію, фізико-хімічні властивості якого дають підстави вважати його перспективним біоматеріалом [3].

Покриття наносили вакуумно-дуговим методом в умовах іонного бомбардування поверхні (КІБ). Варіанти структур покриттів – кількісний та якісний склад, товщини окремих шарів (див. табл.) визначали на основі розрахунку мінімально можливих напружень, які виникають у покритті та підкладці відповідно [4]. Зовнішнім шаром в усіх досліджуваних варіантах служив нітрид алюмінію, який при стехіометричному співвідношенню елементів характеризується діелектричними властивостями і хімічною стійкістю у біологічних середовищах. Тиск азоту при формуванні AlN складав $20 \cdot 10^{-4}$ Торр, температура підкладки – 200°C. Однорідність покриття забезпечували очищенням потоку плазми алюмінію від мікрочастинок алюмінію за допомогою криволінійного сепаратора.

Підкладки із нержавіючої сталі – пластинки розміром 40x14x0,3мм – перед нанесенням покриттів полірували до $R_a=0,06$ мкм. В якості корозивного середовища використовували фізіологічний розчин -0,9% -ий розчин NaCl. Температура досліджень – кімнатна.

Корозійно-електрохімічну поведінку систем: підкладка – багат шарове покриття оцінювали за значеннями потенціалів корозії, E_{cor} , які встановлювались упродовж 30-ти хвилинної витримки в корозивному середовищі, і характеристиками анодних і катодних поляризаційних кривих (АПК, КПК). Значення потенціалів наведені відносно хлорсрібного електроду.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Розкид значень потенціалів корозії в широкому діапазоні – від -0,02 до -0,28 В (див. табл.) та випадковий характер їх залежності від структури покриття не дозволяють робити однозначні висновки щодо захисної дії останніх. Можна тільки припустити, що досліджувані корозійно-захисні покриття у розглянутому діапазоні товщин – 2...6 мкм мають наскрізні пори та дефекти, тому зафіксовані потенціали E_{cor} є компромісними величинами, на значення яких впливають матеріали підкладки та проміжних шарів.

Таблиця. Структура та характеристика покриттів
Table. Structure and characteristics of coatings

№ варіанта	Структура покриття			Потенціал корозії $E_{кор}$, V	Область пасивності ΔE_a , V	Матеріал підкладки
	Матеріал шарів	Товщина, μm	Кратність повтору			
1	Ti AlN	0.9 1.1	1	-0.19	0.67	12X18H10T
2	Ti AlN	0.9 1.1	3	-0.095	0.94	12X18H10T
3	Ti AlN	0.18 1.1	3	-0.17	0.41	12X18H10T
4	Ti AlN	0.9 0.2 1.1	1	-0.04	0.55	12X18H10T
5	Ti AlN	0.45 0.55	4	-0.02	0.37	12X18H10T
6	Ti AlN	0.45 0.12 0.55	4	-0.28	0.68	12X18H10T
7	Ti AlN	0.9 1.1	1	-0.21	1.21	скло
8	Ti AlN	–	–	-0.01	0.29	12X18H10T

Більш виразно захисна функція покриттів проявляється в умовах анодної поляризації зразків. Аналіз АПК (рис. а) дозволяє констатувати, що всі розглянуті варіанти багат шарових покриттів виявляють захисний ефект відносно імплантацийного матеріалу – сталі 12X18H10T (крива 8). Характерний зріст струму і нахил цієї АПК свідчить про те, що активізація анодного процесу пов'язана з реакцією пітингоутворення на поверхні сталі. Досліджувані покриття не виключають перебіг даної реакції, але різною мірою уповільнюють її, зсуваючи потенціал пітингоутворення у позитивний бік. Підтвердженням, що пітингоутворення відбувається саме на підкладці зі сталі, є крива 7 (рис. а), яка характеризує анодний процес у покриттях, нанесених на діелектричну підкладку зі скла. Швидше за все, анодна активація у цьому випадку пов'язана з реакцією окиснення на проміжному шарі із титану.

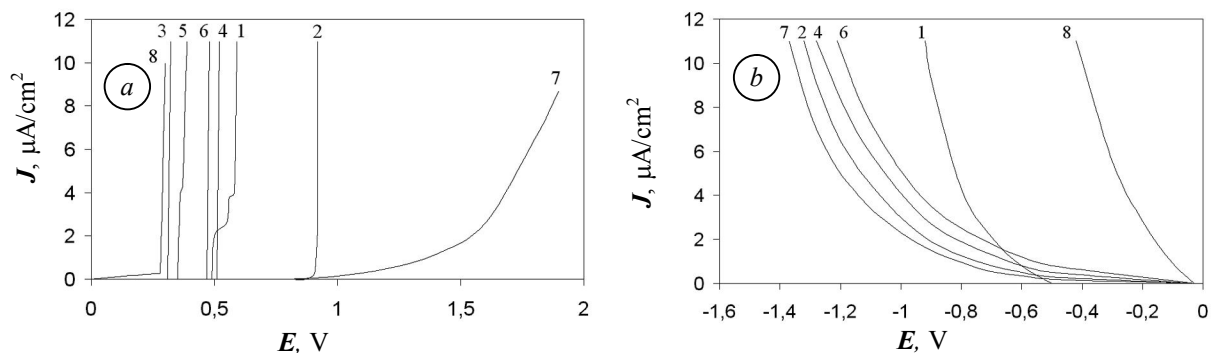


Рис. Анодні (а) та катодні (б) поляризаційні криві на зразках з покриттями, нанесеними за варіантами 1 – 7 (див. табл.); 8 – сталь 12X18H10T без покриття.

Fig. The anode (a) and cathode (b) polarization curves on samples with coatings, inflicted according to variants 1 – 7 (see table); 8 – steel 12X18H10T without coating.

Порівняння захисного ефекту від різних структур багат шарових покриттів дозволяє зробити припущення, що він у значній мірі залежить від товщини проміжного титанового шару і збільшується з її ростом. Так, наприклад, варіант 1 ($h_{Ti} = 0,9 \mu\text{m}$) захищає підкладку краще,

ніж варіант 3 і 5 (відповідно $h_{Ti}=0,18$ й $0,45$ мкм), хоча загальна товщина покриття за рахунок повтору в 2-х останніх випадках перевищує перше в 2 рази. В умовах аналогічного якісного та кількісного складу окремих шарів (варіант 1, 2) захисні властивості багатошарових покриттів підвищуються з ростом загальної товщини. Зокрема, найефективніше серед розглянутих варіантів сталь 12X18H10T захищають покриття, сформовані за варіантом 2, зі структурою $(Ti+AlN)_x$ 3 та загальною товщиною 6 мкм, які збільшують значення потенціалів пітингоутворення більш, ніж на 600 мВ.

В умовах реальної експлуатації виробів-імплантатів не виключається можливість, коли вони за умов контакту з більш негативним металом потрапляють під дію катодного потенціалу. Як показали наші дослідження (див. рис. *b*), наявність багатошарових покриттів з діелектричним верхнім шаром із AlN не виключає перебіг катодних реакцій, але суттєво уповільнює їх, зсуває потенціал початку реакцій відновлення поверхневих оксидів та кисню до нереальних в організмі значень від'ємного потенціалу. Активність катодних процесів, на відміну від анодних, менше залежить від варіантів якісного та кількісного поєднання шарів покриття, оскільки реакції відновлення можуть бути реалізовані на першому до поверхні металу (Ti) або металоподібному TiN підшарку. Водночас можна стверджувати, що ліпші показники електрохімічної інертності за катодної поляризації (як і за анодної) забезпечують покриття, нанесені за варіантом 2 (див. табл.). За цією характеристикою вони наближаються до покриттів, сформованих на діелектричній основі (див. криві 2 і 7, рис. *b*).

ВИСНОВКИ

За результатами досліджень встановлено, що всі розглянуті варіанти вакуумно-плазмових багатошарових покриттів на основі прошарків із пластичного титану та керамік AlN і TiN проявляють захисний ефект відносно сталі 12X18H10T, який визначають збільшенням значення потенціалів пітингоутворення. Показано, що превалюючий вплив не захисні властивості покриттів має товщина прошарку із Ti, з ростом якої вони поліпшуються. Встановлено, що багатошарові покриття з діелектричним верхнім шаром із AlN ефективно знижують електрохімічну активність металевого імплантата за катодної поляризації, що знижує ризик виникнення та функціонування гальванопар в організмі людини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дубок В.А. Биокерамика – вчера, сегодня, завтра // Порошковая металлургия. – 2000. – № 7/8. – С. 69-87.
2. Бурьянов А.А., Корж Н.А., Ошкадеров С.П. Металлические материалы для имплантатов ортопедического и травматического назначения // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2008. – № 3. – С. 5-10.
3. Бошицкая Н.В., Лавренко В.А., Бартницкая Т.С., Макаренко Г.Н., Шкурко Г.А., Даниленко Н.В. Взаимодействие порошков нитрида алюминия с биохимическими средами // Порошковая металлургия. – 2003. – №3/4. – С. 53-61.
4. Воеводин А.А., Ерохин А.Л., Спасский С.Е. Модель выбора схемы многослойного ионно-плазменного покрытия на основе расчета напряжений в его слоях // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1991. – № 9. – С. 78-83.

Автори виносять подяку В.В. Васильєву, О.А. Лучанінову, В.С. Стрельницькому за виготовлені для дослідження зразки з покриттями.