

Олег ТКАЧУК, Роман ПРОСКУРНЯК

**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ОКИСНЕННЯ НІТРИДУ ТИТАНУ НА КОРОЗІЙНУ
ТРИВКІСТЬ СПЛАВУ Ti64 У 0,9% РОЗЧИНІ ХЛОРИДУ НАТРІЮ**

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

Oleh TKACHUK, Roman PROSKURNYAK

**EFFECT OF TEMPERATURE OF TITANIUM NITRIDE OXIDATION ON
CORROSION RESISTANCE OF Ti64 ALLOY IN 0,9% SODIUM CHLORIDE
SOLUTION**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
Naukova str., 5, Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: tkachukoleh@gmail.com*

ABSTRACT

Titanium oxynitride (TiN_xO_y) films have attracted interest due to their excellent biocompatibility, corrosion resistance and nontoxicity. Because of the ability to prevent thrombus formation and fibrinogen adhesion to the implant surface the titanium oxynitrides are promising coatings for medical devices (heart valves, coronary and vascular stents) The corrosion resistance in an isotonic 0,9% sodium chloride solution, which simulates blood plasma, is one of the main criteria to choose a material as an implant. The oxynitride coatings were formed using thermodiffusion saturation in the controlled gas medium during oxidation of titanium nitride from temperatures of 950°C and 650°C to 500°C. It was determined that corrosion resistance of the oxynitrided Ti64 titanium alloy in 0,9% NaCl solution at the temperature of 36°C is improved compared to the untreated one. The oxynitride coatings provide lower corrosion current density and nobler corrosion potential. It was shown that increasing oxidation temperature from 650°C to 950°C provides faster transformation of titanium oxynitride into titanium oxide during the polarization process in 0,9% NaCl solution, which improves the anticorrosion properties of the alloy.

KEY WORDS: *Ti64 alloy, oxynitriding, corrosion, 0,9% sodium chloride solution.*

ВСТУП

Ti64 (Ti-6Al-4V) найчастіше використовується серед титанових сплавів при виробництві серцево-судинних імплантів, зокрема серцевих клапанів [1, 2]. Серйозною проблемою таких імплантів є тромбогенність, тому протягом усього життя пацієнти повинні зазнавати антикоагуляційної терапії [1]. Підвищення гемосумісності (сумісності з кров'ю) такого типу імпланту є важливим завданням для галузі біомедичного матеріалознавства.

Модифікування поверхні титанових сплавів, зокрема формування таких плівок як TiN, SiC, DLC є новим підходом для підвищення гемосумісності механічних серцевих клапанів [1-3]. Покриття на основі оксинітридів титану викликають значний інтерес завдяки чудовій біосумісності, високій корозійній тривкості та нетоксичності [3-7]. Завдяки здатності запобігати утворенню тромбів і адгезії фібриногену до поверхні імплантату оксинітриди титану є перспективними покриттями як для серцевих клапанів, так і для коронарних і судинних стентів [4, 7, 8]. Корозійна тривкість в ізотонічному 0,9% розчині хлориду натрію, який моделює плазму крові, є одним із основних критеріїв при виборі матеріалу для імпланта [9].

Метою даної роботи є вивчити вплив температури окиснення нітриду титану на корозійну тривкість титанового сплаву Ti64 у 0,9% розчині NaCl за температури 36°C.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували зразки розміром $10 \times 15 \times 1 \text{ mm}$ з $(\alpha + \beta)$ титанового сплаву Ti64 (Ti-6Al-4V), поверхню яких попередньо шліфували та полірували. Потім їх промивали у спирті в ультразвуковій ванні та висушували.

Оксинітридні покриття формували методом термодифузійного насичення у контрольованому газовому середовищі, окиснюючі ($p_{\text{O}_2} = 0,001 \text{ Pa}$) нітрид титану на стадії охолодження від температур 950°C (Рис. 1a) і 650°C (Рис. 1b) до 500°C , після чого систему вакуумували.

Таким чином, окиснення попередньо утвореного нестехіометричного нітриду титану відбувалося між температурами 950°C і 650°C та $\sim 500^\circ\text{C}$, нижче якої взаємодія між титаном і киснем не має значення з точки зору більшості промислових процесів.

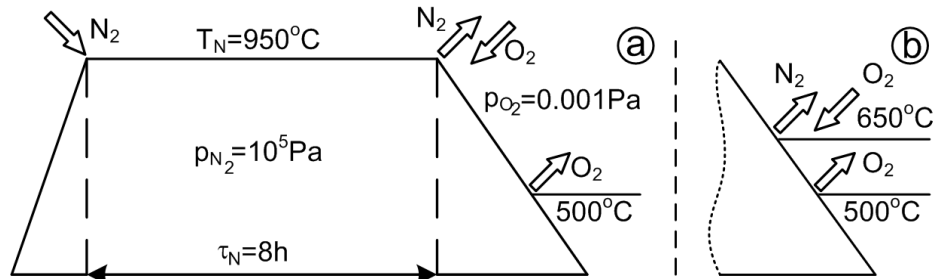


Рис. 1. Схема оксинітрування титанового сплаву Ti64: a – 950°C ; b – 650°C .

Fig. 1. Scheme of oxynitriding of Ti64 titanium alloy: a – 950°C ; b – 650°C .

Фазовий склад поверхневих шарів титанового сплаву Ti64 після оксинітрування визначали методом рентгенівського фазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 (фокусування за схемою Бреґґа–Брентано, CuK_α -випромінювання ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$)). Напряга на аноді рентгенівської трубки складала 30 kV за струму 20 mA . Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix і Powder Cell 2.4, за допомогою яких проводили Фур'є-обробку дифрактограм, визначали місця дифракційних максимумів відбиття, ідентифікованих за даними картотеки фаз JCPDS–ASTM.

Оксинітридну фазу ідентифікували згідно еталонної дифрактограми оксинітриду титану еквіатомного складу, яку отримали при моделюванні структури згідно моделі Levi, у якій допускається розвпорядкування лише у неметалічній підґратці (атоми N і O випадково займають позиції $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, тоді як атоми титану – обов'язково займають позиції $(0 \ 0 \ 0)$).

Для оцінки корозійної тривкості титанового сплаву Ti64 з оксинітридними покриттями електрохімічні дослідження проводили за температури 36°C в ізотонічному $0,9\%$ розчині NaCl, який моделює плазму крові. Поляризаційні криві знімали на потенціостаті ПИ-50.1.1 у діапазоні потенціалів $-1,0 \dots 2,5 \text{ V}$ зі швидкістю розгортки 2 mV/s . Використовували трьохелектродну скляну комірку з Ag/AgCl порівняльним електродом (насиченим KCl) і допоміжним платиновим електродом. Поверхню робочого електроду зі сплаву Ti64 покривали епоксидною смолою, залишаючи непокритою поверхню площею 1 cm^2 . Потенціал корозії та густину струму корозії визначали з поляризаційних кривих методом екстраполяції Тафеля.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У результаті окиснення нестехіометричного нітриду титану за температури 650 і 950°C на поверхні титанового сплаву Ti64 формується двохшарова плівка, яка складається з оксинітриду та нітриду титану. Згідно результатів рентгенівського фазового аналізу, на поверхні сплаву присутні рефлекси оксинітридної (TiN_xO_y) та нітридної (Ti_2N) фаз.

Нітридна фаза представлена лише рефлексами (111) і (220), причому вищої відносної інтенсивності за вищої температури окиснення. За температури окиснення 650°C фаза оксинітриду TiN_xO_y представлена рефлексами (111), (200), (220) і (311). Зі збільшенням температури окиснення до 950°C інтенсивність рефлексів оксинітриду титану збільшується, а оксинітридна фаза представлена вже повним спектром, тобто з'являється рефлекс TiN_xO_y (222).

Слід також відмітити, що за вищої температури окиснення нітриду титану формується оксинітрид титану з більшим вмістом кисню.

Базуючись на результатах рентгенівського фазового аналізу, можна стверджувати, що захисні характеристики оксинірованої поверхні титанового сплаву Тi64 визначатимуться, у першу чергу, оксинітридним шаром поверхневої плівки, а саме складом оксинітриду титану.

На Рис. 2 представлені поляризаційні криві необробленого та оксинітованого титанового сплаву Тi64, зняті у 0,9% розчині NaCl за температури 36°C.

На анодній гілці поляризаційної кривої необробленого сплаву Тi64 (Рис. 2, крива 1) у досліджуваному інтервалі потенціалів спостерігається анодне розчинення, зумовлене локальним розчиненням поверхні аніонами хлору Cl⁻. Густина струму корозії та потенціал корозії представлені у Таблиці 1.

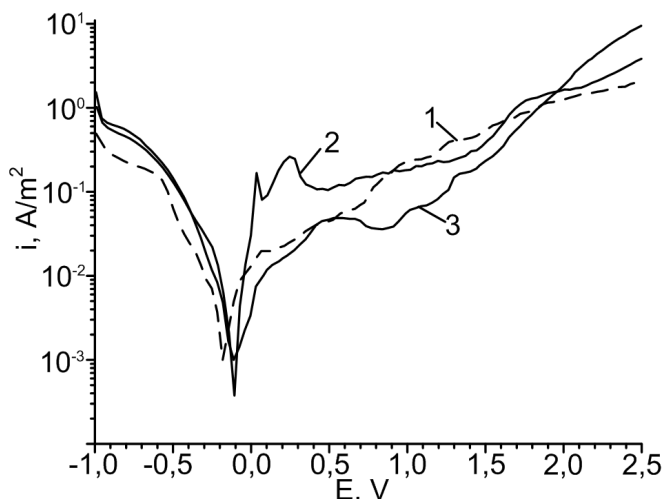


Рис. 2. Поляризаційні криві необробленого (1), оксинітованого за 650°C (2) та 950°C (3) титанового сплаву Тi64 у 0,9% розчині NaCl за 36°C.

Fig. 2. Polarization curves of untreated (1), oxynitrided at 650°C (2) and 950°C (3) Ti64 titanium alloy in 0,9% NaCl solution at 36°C.

Для сплаву Тi64 з оксинітридним покриттям, сформованим за температури окиснення 650°C (Рис. 2, крива 2), у діапазоні потенціалів 0,01...0,30 V присутні два піки анодного розчинення, що зумовлено перепасивацією плівки. За потенціалів 0,3...0,5 V зафіксовано коротку пасивну область. Густина струму повної пасивації становить 0,1 A/m².

Таблиця 1. Параметри корозії оксинітованого та необробленого титанового сплаву Тi64 у 0,9% розчині NaCl за 36°C

Table 1. Corrosion parameters of oxynitrided and untreated Ti64 titanium alloy in 0,9% NaCl solution at 36°C

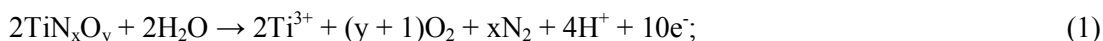
Сплав Тi64	$E_{\text{сопг}}, \text{V}$	$i_{\text{сопг}}, \text{A/m}^2$
Оксинітований (950°C)	-0,077	0,0013
Оксинітований (650°C)	-0,122	0,0021
Необроблений	-0,136	0,0030

На анодній кривій оксинітованого за температури 950°C сплаву Тi64 (Рис. 2, крива 3), фіксуємо дві пасивні ділянки. Перша присутня у діапазоні потенціалів 0,40...0,68 V, густина струму повної пасивації становить 0,05 A/m². Друга – за потенціалів 0,78...0,90 V, густина струму повної пасивації – 0,04 A/m².

Оксинітридна плівка, сформована як за температури 650°C, так і 950°C, забезпечує сповільнення корозійних процесів, які відбуваються на титановому сплаві Тi64 у 0,9% розчині NaCl за температури 36°C. Густина струму корозії зменшується в 1,4 і 2,3 рази, відповідно, а потенціал корозії ушляхетнюється.

З підвищенням температури окиснення від 650°C до 950°C корозійна тривкість оксинітованого сплаву Тi64 покращується (Таблиця 1). Це пов'язано з тим, що оксинітрид

титану, сформований за вищої температури окиснення, містить більший вміст кисню, і тому в процесі поляризації у 0,9% розчині NaCl він швидше трансформується в оксид титану, який пасивує поверхню сплаву. Даний процес відбувається згідно наступних реакцій:



Це узгоджується з ходом анодних гілок поляризаційних кривих оксинітрованого сплаву (Рис. 2, криві 2 і 3). За рахунок швидшої трансформації оксинітриду в оксид титану оксинітридна плівка, сформована за температури 950°C, розчиняється повільніше (Рис. 2, крива 3), і, відповідно, спостерігається нижча в 1,6 рази густина струму корозії, і шляхетніший потенціал корозії (Таблиця 1).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що корозійна тривкість в 0,9% ізотонічному розчині хлориду натрію за температури 36°C оксинітрованого за температур 650°C і 950°C титанового сплаву Ti6Al4V покращується: густина струму корозії зменшується в 1,4 і 2,3 рази, відповідно, порівняно з необробленим сплавом.

Визначено, що підвищення температури окиснення від 650°C до 950°C сприяє швидшій трансформації оксинітриду в оксид титану в процесі поляризації у 0,9% розчині NaCl, що, у свою чергу, покращує антикорозійні властивості сплаву: густина струму корозії зменшується в 1,6 рази.

ЛІТЕРАТУРА

1. K. Jozwik, A. Karczewska. The new generation Ti6Al4V artificial heart valve with nanocrystalline diamond coating on the ring and with Derlin disc after long-term mechanical fatigue examination / *Diamond and Related Materials*. – 2007. – Vol. 16. – P. 1004–1009.
2. 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 // *Corrosion Science*. – 2011. – Vol. 53. – P. 1786–1793.
3. 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 // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P. 5014–5020.
4. Surface modification of coronary artery stent by Ti–O/Ti–N complex film coating prepared with plasma immersion ion implantation and deposition / L.N. Huang, Y.X. Leng, P. Yang, J.Y. Chen, H.J. Sun, G.J. Wang, A.S. Zhao, P.D. Ding // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 2006. – Vol. 242. – P. 18–21.
5. Sputtered titanium oxynitride coatings for endosseous applications: Physical and chemical evaluation and first bioactivity assays / O. Banakh, M. Moussa, J. Matthey, A. Pontearso, M. Cattani-Lorente, R. Sanjines, P. Fontana, A. Wiskott, S. Durual // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 317. – P. 986–993.
6. Influence of the composition of titanium oxynitride layers on the fretting behavior of functionalized titanium substrates: PVD films versus surface laser treatments / F. Torrent, L. Lavisse, P. Berger, G. Pillon, C. Lopes, F. Vaz, M.C. Marco de Lucas // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 255. – P. 146–152.
7. Surface evaluation of titanium oxynitride coatings used for developing layered cardiovascular stents / N. Beshchasna, A.Y.K. Ho, M. Saqi, H. Kraśkiewicz, Ł. Wasyluk, O. Kuzmin, O.C. Duta, D. Ficai, R. Doina Trusca, Anton Ficai, V.F. Pichugin, J. Opitza, E. Andronescu // *Materials Science & Engineering C*. – 2019. – Vol. 99. – P. 405–416.
8. Hemocompatibility of titanium-based coatings prepared by metal plasma immersion ion implantation and deposition / I.A. Tsyganov, M.F. Maitz, E. Richter, H. Reuther, A.I. Mashina, F. Rustichelli // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2007. – Vol. 257. – P. 122–127.
9. S. Barril, S. Mischler, D. Landolt. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0,9 % sodium chloride solution / *Wear*. – 2005. – Vol. 259. – P. 282–291.