

СТРУКТУРНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ НИТРИДА ТИТАНА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПОСЛЕ ОТЖИГА НА ВОЗДУХЕ

STRUCTURAL AND PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF TITANIUM NITRIDE COATINGS FOR MEDICAL USE AFTER ANNEALING IN AIR

УДК 621.78+621.793.1

В.В. Рубаник, Д.А. Багрец*, В.О. Савицкий, В.И. Урбан

*Институт технической акустики
НАН Беларуси*

<https://doi.org/10.24411/2079-7958-2018-13504>

V. Rubanik, D. Bahrets*, U. Savitski, V. Urban

*The Institute of Technical Acoustics
of NAS of Belarus*

РЕФЕРАТ

НИТРИД ТИТАНА, ОТЖИГ, ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ, МИКРОТВЕРДОСТЬ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА, РАЗНОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

*Объект исследования – ионно-плазменные покрытия нитрида титана (**TiN**) медицинского, преимущественно стоматологического назначения. Цель работы заключалась в установлении закономерностей изменения параметров кристаллической решетки, микротвердости и биологической инертности **TiN**-покрытий после термообработки на воздухе при различных температуре и времени. Методика исследования включала рентгеноструктурный анализ, микроиндентирование и измерение разности электрических потенциалов покрытия и стальной подложки. Показано, что низкотемпературный (≤ 500 °C) отжиг качественно не привел к изменению фазового состава исследуемых покрытий, однако способствовал уменьшению периода кристаллической решетки с ростом времени выдержки. Определены оптимальные для применения в ортопедической и ортодонтической стоматологии режимы термической обработки **TiN**-покрытий, при которых покрытие сохраняет высокие декоративные свойства, не вызывает гальванических реакций и имеет микротвердость, сопоставимую с твердостью стальной подложки.*

ABSTRACT

TITANIUM NITRIDE, ANNEALING, ION-PLASMA COATINGS, MICROHARDNESS, CRYSTAL LATTICE, ELECTRICAL POTENTIAL DIFFERENCE

*The work is devoted to the study of ion-plasma coatings of titanium nitride (**TiN**) used in medicine. In particular, the regularities of changes in the parameters of the crystal lattice, microhardness and biological inertness of these coatings after annealing in air were investigated. It is shown that low-temperature (≤ 500 °C) annealing did not lead to a qualitative change in the phase composition of titanium nitride. The hardness of **TiN** coatings on the steel substrate was significantly dependent on the temperature: it was comparable with the hardness of the substrate at 300 °C, close to the hardness of the substrate at 400 °C and had high, typical for technical use values at 500 °C. The value of the potential difference of samples with **TiN** coating for all modes met the requirements of the interstate standard for dental metallic prostheses with protective and decorative coatings and varied in the range from 370 to 400 mV.*

* E-mail: bagurets@gmail.com (D. Bahrets)

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-плазменные покрытия нитрида титана (*TiN*) традиционно применяют для повышения износостойкости рабочих поверхностей, защиты материала основы от воздействия агрессивных сред, снижения коэффициента трения контактирующих поверхностей, декорирования и отделки.

Для них характерны следующие особенности:

- покрытия обладают хорошей адгезией с материалом подложек из металлов и сплавов, стекла, керамики, пластмассы и др.;
- твердость покрытий варьируется в широких пределах (от 12 до 60 *ГПа*) в зависимости от их состава и режимов осаждения;
- покрытия являются устойчивыми к воздействию агрессивных сред, а также к дезинфекционно-стерилизационной обработке в средах различных составов;
- покрытия характеризуются высокими декоративными свойствами – имитация цвета золота.

Проведенные ранее исследования выявили, что термообработка покрытий на воздухе позволяет количественно варьировать желтую и красную компоненты цветового тона, тем самым добиваясь максимального приближения к эталонному сплаву. Данный эффект наиболее выражен после отжига при 400 °С в интервале от 60 до 120 *мин*. В целом, расширение цветовой гаммы нитрид-титановых покрытий в пределах золотисто-желтого оттенка возможно при нагреве до 500 °С и длительности отжига от 10 до 180 *мин* [1].

В случае медицинского применения к *TiN*-покрытиям предъявляются самые строгие требования:

- биосовместимость и/или биоинертность;
- эстетический внешний вид (золотисто-желтый цвет, блеск, яркость);
- низкая шероховатость поверхности и коэффициент трения;
- микротвердость, сопоставимая с твердостью основы [2, 3].

Целью работы являлось установление закономерностей изменения структурно-фазового состава, твердости и биологической надежности нитрид-титановых покрытий, используемых в ортопедической и ортодонтической стоматологии, после отжига на воздухе в интервале от 300

до 500 °С.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методики подготовки подложек из нержавеющей стали X18H10T, осаждения на их поверхность *TiN* покрытий, а также отжига полученных композиционных образцов в окислительной среде подробно изложены в [1].

Фазовый состав сформированных покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра ДРОН-2.0 в фильтрованном *Fe-Kα* излучении по методу Брегга-Брентано. Исследуемые образцы имели плоские участки с размерами 20×20 *мм*².

Микротвердость композиции «покрытие-подложка» определяли с помощью прибора ПМТ-3М с алмазной пирамидой Виккерса при нагрузках на индентор 60 *г*. Глубину отпечатка определяли аналитически из соотношения

$$h = 0,14 \cdot d, \quad (1)$$

где *h* – глубина индентирования, *мкм*; *d* – измеренная диагональ отпечатка, *мкм*.

Величину микротвердости по Виккерсу (*H*, *ГПа*) определяли делением нагрузки на площадь боковой поверхности полученного отпечатка

$$H = \frac{0,189 \cdot P}{d^2} \cdot 10^6, \quad (2)$$

где *P* – нагрузка на индентор, *H*; *d* – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка, *мкм*.

Проверку разности электрических потенциалов образца с *TiN*-покрытием осуществляли в модельной среде полости рта (0,4%-й раствор хлорида натрия, 2%-й раствор молочной кислоты) в соответствии с [4] (рисунок 1). Перед проведением испытаний образцы обезжиривали и протирали венской известью (смесь окиси кальция и окиси магния в соотношении 10:1), промывали дистиллированной водой и помещали в стакан с модельной средой. Значение разности потенциалов фиксировали по показанию вольтметра через 2–3 *мин*.

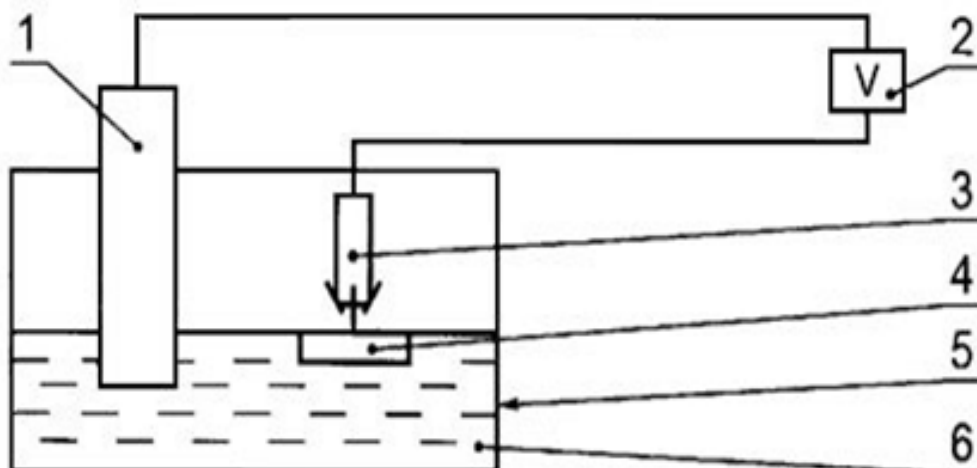


Рисунок 1 – Схема установки для определения разности электрических потенциалов: 1 – стандартный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ; 2 – вольтметр В7-72; 3 – зажим типа «крокодил»; 4 – образец с TiN-покрытием; 5 – стеклянный стакан; 6 – модельная среда

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ фазового состава и структурного состояния образца с покрытием, не подвергнутого отжигу, показал, что на дифракционном спектре (рисунок 2) выявляются рефлексы, принадлежащие TiN-фазе с кубической кристаллической решеткой, а также пики, соответствующие стальной основе.

После проведения термообработки при различных температурах и времени значимых изменений в фазовом составе не было обнаружено. Это может быть связано с тем, что данный метод съемки не позволяет оценить изменения в тонком поверхностном слое. Для выявления особенностей структуры при различных температурах и времени термообработки были опре-

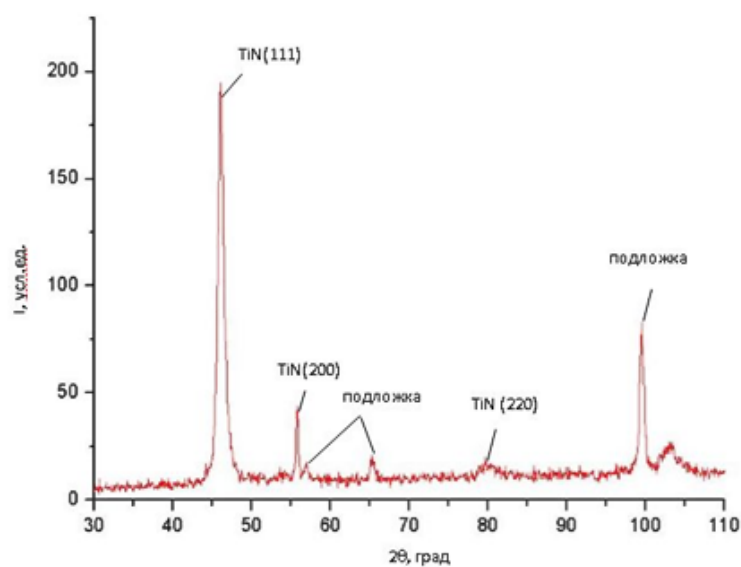


Рисунок 2 – Дифракционный спектр исходного образца с осажденным TiN-покрытием

делены следующие параметры: период решетки, размер кристаллитов и текстурный коэффициент.

Период решетки – это наименьшее расстояние, при сдвиге на которое решетка точно воспроизводит свой исходный вид, то есть в каждом её узле оказываются такие же атомы, что и до сдвига. Для кубической решетки определяется из соотношения

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3)$$

где a – период решетки, Å ; h, k, l – индексы Миллера; d – межплоскостное расстояние (нм), определяемое в соответствии с

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (4)$$

где θ – угол скольжения, град ; λ – длина волны, нм ; n – порядок дифракционного максимума.

Как видно (рисунок 3), период кристаллической решетки уменьшается с увеличением времени отжига, что свидетельствует о снижении внутренних напряжений и поверхностной релаксации. Для 300 и 400 °C значения практиче-

ски совпадают и варьируются от 4,23 до 4,26 Å , при 500 °C период решетки имеет более низкие значения (от 4,22 до 4,23 Å) с сохранением нисходящей тенденции с увеличением времени отжига.

В дифрактометрических методах область когерентного рассеяния (**ОКР**) – это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновские лучи когерентно и независимо от других таких же областей. Размер **ОКР** измеряется экспериментально на основании данных дифракции рентгеновских лучей и используется для оценки размеров кристаллитов в поликристаллах или порошковых наноматериалах. Размер **ОКР** в этих случаях обычно отождествляют со средним размером кристаллитов, хотя реальный размер **ОКР** меньше, чем сам кристаллит, поскольку вблизи границы кристаллита он обладает аморфным строением [6].

Размеры кристаллитов определяли из соотношения Селякова-Шеррера

$$t = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}, \quad (5)$$

где t – средний размер кристаллита, нм ; K – постоянная Шеррера; λ – длина волны, нм ; β – ши-

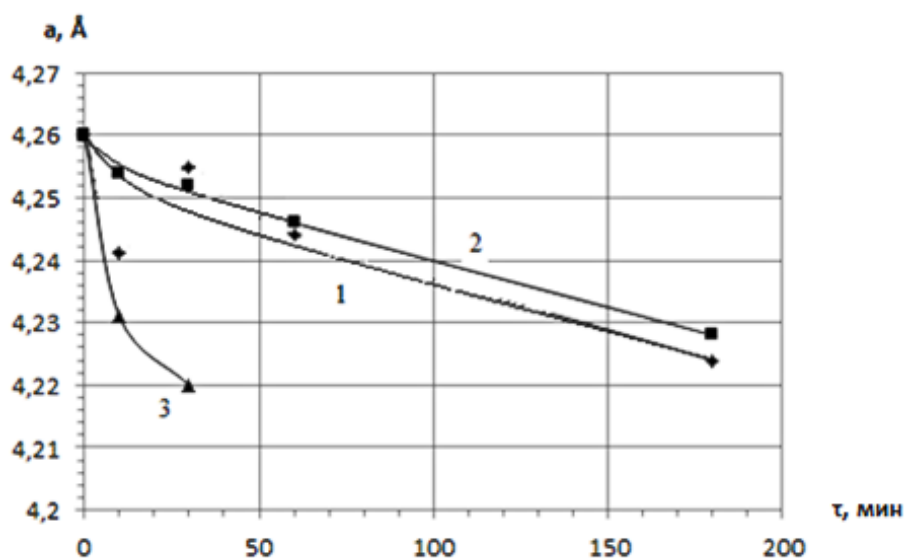


Рисунок 3 – Зависимости периода решетки от времени термообработки **TiN**-покрытий при различных температурах: 1 – 300 °C, 2 – 400 °C, 3 – 500 °C

рина рефлекса на полувысоте в радианах; θ – угол дифракции, град.

Определенные в соответствии с (5) размеры кристаллитов для различных режимов термообработки варьировались незначительно (рисунок 4) – от 30 (при 300 °С) до 34 нм (при 400 и 500 °С). Поскольку область когерентного рассеяния соответствует внутренней (упорядоченной) об-

ласти зерна и не включает сильно искаженные границы, размер **ОКР** обычно на 10–15 % ниже результатов определения размера малых частиц и в нашем случае составляет в среднем 28–30 нм.

С увеличением температуры термообработки микротвердость нитрида титана растет (рисунок 5) и не зависит от времени выдержки для режи-

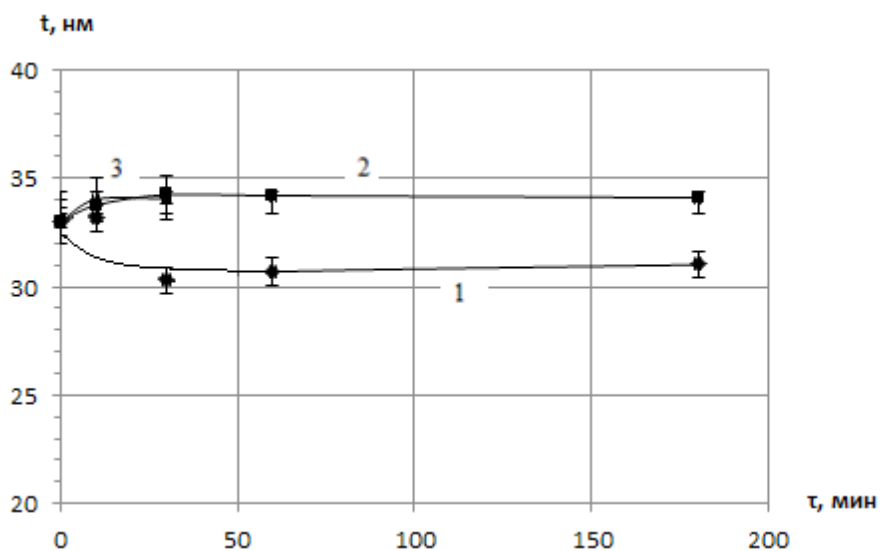


Рисунок 4 – Зависимость размера кристаллитов от времени термообработки **TiN**-покрытий при различных температурах: 1 – 300 °С, 2 – 400 °С, 3 – 500 °С

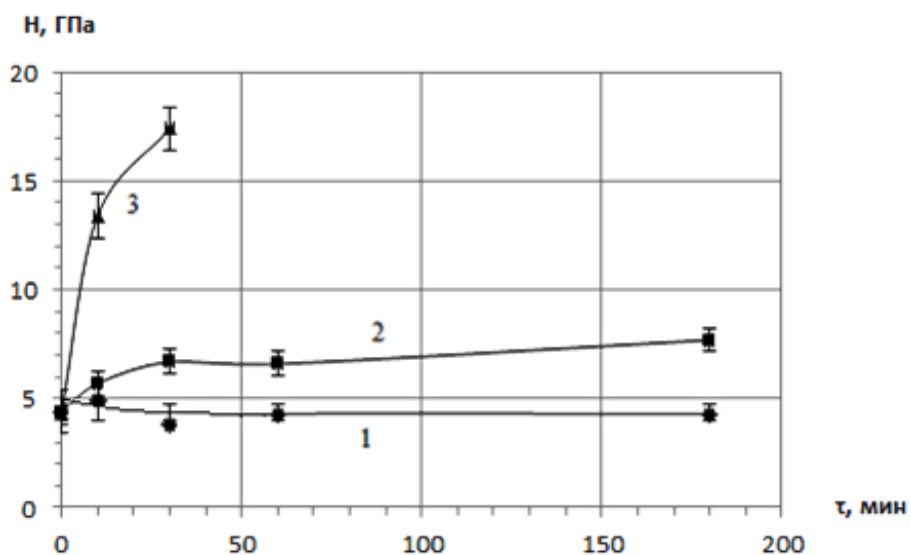


Рисунок 5 – Зависимость микротвердости от времени термообработки **TiN**-покрытий при различных температурах: 1 – 300 °С, 2 – 400 °С, 3 – 500 °С

мов 300 и 400 °С. Увеличение времени отжига при 500 °С с 10 до 30 *мин* способствовало росту микротвердости с 13 до 17 *ГПа*.

Требования к поверхности нитрид-титановых покрытий могут существенно различаться в зависимости от их назначения. Твердые (от 15 *ГПа*) и сверхтвердые (от 30 *ГПа*) покрытия характеризуются высоким уровнем сжимающих напряжений и, как следствие, более хрупки. В случае их медицинского применения с учетом того, что протезы окружены преимущественно мягкими тканями, продукты износа защитного покрытия могут вызвать их повреждение. То есть для нашего случая режимы отжига при 500 °С являются неприемлемыми.

Основными механизмами биодegradации стоматологических сплавов (процесса разрушения материалов в условиях полости рта) являются коррозия и механический износ. Биосреда полости рта создает идеальные условия для деградации зубных протезов за счет действия комбинации факторов [5]:

- многократных колебаний *pH* и температуры;
- воздействия пищевых продуктов и лекарственных средств;
- взаимодействия материалов различного состава между собой;

- воздействия бактерий.

Одним из трех основных видов патологического воздействия на организм человека при наличии во рту металлических включений (наряду с химико-токсическим и аллергическим) является электрогальваническое – повреждающее действие гальванического тока. Металлические протезы, погруженные в биологическую жидкость, приобретают собственный электрохимический потенциал, от величины которого зависит интенсивность коррозионного процесса.

Исходное покрытие, не подвергнутое термообработке, имело величину разности потенциалов – 275 *B* относительно стандартного хлорсеребряного электрода, при этом согласно [4] она не должна превышать 400 *mB*. Результаты измерения этого параметра для термически обработанных образцов с *TiN*-покрытиями (рисунок 6) выявили, что отжиг при 300 и 400 °С привел к его значительному смещению в положительную сторону, что говорит о пассивации пленки и, как следствие, улучшении защитных свойств нитрид-титановых покрытий на поверхности нержавеющей стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отжиг *TiN*-покрытий, осажденных на подложках из нержавеющей стали, в интервале от 300 до 500 °С в течение от 10 до 180 *мин*

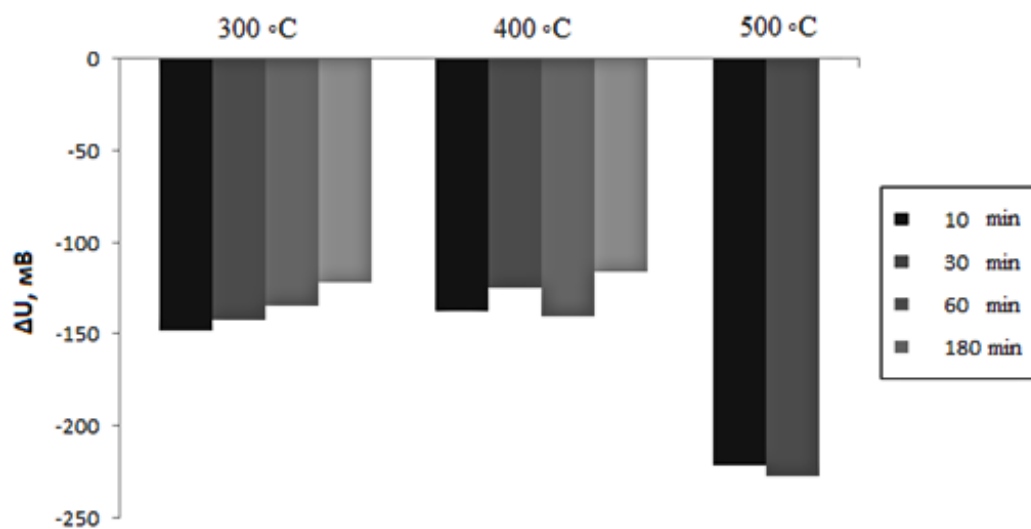


Рисунок 6 – Гистограмма разности потенциалов между основой протезов (сталь X18H10T) и покрытиями нитрида титана после отжига при различных температуре и времени

качественно не приводит к изменению фазового состава нитрида титана, однако способствует уменьшению периода его кристаллической решетки по мере роста времени термообработки. Твердость композиции «TiN-покрытие – стальная подложка» не зависит от времени отжига, однако заметно различается для каждой температуры: ~4 ГПа для 300 °С (сопоставима с твердостью основы), ~6 ГПа для 400 °С (близка к твердости основы) и 14÷17 ГПа (характерна для нитрида титана технического назначения) для 500 °С. Величина разности потенциалов образцов с TiN-покрытием для всех режимов

соответствовала требованиям межгосударственного стандарта (ГОСТ 31577-2012) для протезов с защитно-декоративными покрытиями и не превышала 250 мВ. Таким образом, с точки зрения медицинского применения можно рекомендовать режимы термической обработки нитрид-титановых покрытий в интервале от 300 до 400 °С, при которых покрытие сохраняет высокие декоративные свойства, наименее склонно к электрохимической коррозии и имеет микротвердость, сопоставимую с твердостью подложки из нержавеющей стали.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Рубаник, В. В., Багрец, Д. А., Пряхин, С. С. (2016), Термообработка декоративных TiN покрытий как способ управления цветностью, *Письма о материалах*, 2016, Т. 6, № 4, С. 253–256.
2. Рубаник, В. В., Рубаник, В. В. мл., Багрец, Д. А., Бобров, В. П. (2014), Измерение микротвердости композита TiN – TiNi, полученного ионно-плазменным осаждением, *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*, 2014, № 4, С. 55–59.
3. Kwok, D. T. K., Schulz, M., Hu, T., Chu, C., Chu, P. K. (2011), Surface Treatments of Nearly Equiatomic NiTi Alloy (Nitinol) for Surgical Implants, *Biomedical Engineering. Trends in Materials Science*, InTech, 2011, Ch. 12, P. 269–282.
4. ГОСТ 31577-2012. Протезы зубные металлические с защитными покрытиями. Технические условия (2013), Стандартинформ, 11 с.
5. Наумович, С. А. (2016), *Методические разработки для практических занятий со студентами 4-го курса 8 семестра*, Минск, БГМУ, 111 с.
6. Горелик, С. С., Скаков, Ю. А., Расторгуев, Л. Н. (1994), *Рентгенографический и элек-*

REFERENCES

1. Rubanik, V.V., Bagrec, D.A., Prjahin, S.S. (2016), Heat treatment of decorative TiN coatings as a color control method [Термообработка декоративных TiN покрытий как способ управления цветностью], *Pis'ma o materialah – Letters on materials*, 2016, Vol. 6, No 4, pp. 253–256.
2. Rubanik, V. V., Rubanik, V. V. ml., Bagrec, D. A., Bobrov, V. P. (2014), Microhardness of TiN-TiNi composite produced by ion-plasma deposition [Измерение микротвердости композита TiN – TiNi, полученного ионно-плазменным осаждением], *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Chernaja metallurgija – Steel in Translation*, 2014, No 4, pp. 55–59.
3. Kwok, D. T. K., Schulz, M., Hu, T., Chu, C., Chu, P. K. (2011), Surface Treatments of Nearly Equiatomic NiTi Alloy (Nitinol) for Surgical Implants, *Biomedical Engineering. Trends in Materials Science*, InTech, 2011, Ch. 12, P. 269–282.
4. GOST 31577-2012. *Dental metallic prostheses with protective coatings. Specifications*, (2013), Standartinform, 11 p.
5. Naumovich, S. A. (2016), *Methodical development for*

тронно-оптический анализ, М.: МИСиС, 328 с.

practical classes with students of the 4th year of the 8th semester], Minsk, BGMU, 111 p.

6. Gorelik, S.S., Skakov, Ju.A., Rastorguev, L.N. (1994), *Rentgenograficheskij i jelektronno-opticheskij analiz* [X-ray and electron-optical analysis], М.: MISiS, 328 p.

Статья поступила в редакцию 14. 06. 2018 г.