

УДК 621.793.14+620.193.013

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ TiN-ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ И НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

© 2020 г. В. В. Рубаник<sup>a, b</sup>, Д. А. Багрец<sup>a, \*</sup>, D. E. L. Vieira<sup>c</sup>, A. N. Salak<sup>c, \*\*</sup>

<sup>a</sup>ГНУ “Институт технической акустики НАН Беларуси”, Витебск, Республика Беларусь

<sup>b</sup>УО “Витебский государственный технологический университет”, Витебск, Республика Беларусь

<sup>c</sup>Department of Materials and Ceramic Engineering, CICECO-Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

\*e-mail: bagurets@gmail.com

\*\*e-mail: salak@ua.pt

Поступила в редакцию 20.11.2019 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 15.05.2020 г.

Объектами исследования являлись медицинские сплавы — никелид титана (TiNi) и нержавеющая сталь — с покрытиями из нитрида титана (TiN), полученными методом ионно-плазменного осаждения. Электрохимические и коррозионные свойства исследовались измерением стационарных потенциалов в растворах, имитирующих среду полости рта, с использованием методов ZRA и SVET. Показано, что возникающая разность потенциалов при одновременном нахождении в таком растворе конструкций из разных типов стали или стали и никелида титана достигает значений, превышающих порог чувствительности организма человека (примерно 70 мВ). Установлено повышение защитных свойств TiN-покрытий на поверхности нержавеющей стали после отжига в интервале 300–400°C в течение различного времени. Выявлена электрохимическая совместимость гальванической пары никелид титана—нитрид титана в статических условиях. Показано, что деформирование изгибом на величину более 4.5% нарушает целостность поверхностного слоя нитрида титана на поверхности TiNi-сплава, что приводит к смещению потенциала в отрицательную область и ухудшению коррозионных свойств материала.

*Ключевые слова:* никелид титана, нитрид титана, защитные покрытия, ионно-плазменное осаждение, коррозия, стационарный потенциал, электрохимическая совместимость

DOI: 10.31857/S0424857020120191

### ВВЕДЕНИЕ

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. Полость рта представляет собой электрохимическую систему, в которой роль электролита выполняет слюна, а роль электродов — металлические устройства (протезы, имплантаты, брекетты и др.). Будучи погруженными в электролит, они приобретают собственный электрохимический потенциал. Если в полости рта имеются разнородные металлические включения, то между ними образуются короткозамкнутые гальванические цепи. По данным [1], возбуждение нервной клетки (деполяри-

зация мембраны) происходит при напряжении 50–70 мВ. В полости рта разность потенциалов может в десятки раз превышать потенциал возбуждения нервной клетки, что подтверждается многочисленными случаями гальваноза.

Наиболее востребованными стоматологическими металлическими материалами являются нержавеющие стали, а также титан и его сплавы. В ортопедической стоматологии применяются специальные марки нержавеющей стали: для штамповки 12X18H9T или 12X18H10T, для литья 20X18H9C2. Нержавеющая сталь используется для изготовления штампованных коронок, паяных мостовидных протезов, гнутых кламмеров [2]. Из титан-никелевых сплавов изготавливают имплантаты (штифты, скобы и др.), а также ортодонтические дуги [3–5]. Потенциальные возможности использования свойств этих сплавов в ме-

дицине, и особенно – в стоматологии, чрезвычайно широки, однако специфические неупругие эффекты (памяти формы и сверхэластичности) требуют оптимального сочетания функциональных параметров сплава и их правильного использования. Несмотря на успешные клинические испытания *in vivo*, а также положительные тесты *in vitro*, биосовместимость никелида титана по-прежнему остается спорной из-за высокого содержания Ni, что, по-видимому, и накладывает ограничения на их широкое медицинское применение.

Для снижения либо полного предотвращения значительной диффузии металлических ионов в биологическую среду используются различные способы осаждения защитных покрытий (например, нитрида или карбонитрида титана), среди которых наибольшее распространение получил метод **КИБ** – конденсации вещества из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности [6].

Целью работы являлось изучение электрохимического поведения медицинских материалов (нержавеющей стали и никелида титана) с ионно-плазменными покрытиями из нитрида титана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали две группы образцов:

– проволочные образцы диаметром 0.6 мм из никелида титана Ti–50.8 ат. % Ni (далее состав данного сплава будет обозначаться TiNi);

– пластины из нержавеющей хромоникелевой стали марок 12X18H10T и 20X18H9C2 с размерами  $15 \times 15 \times 2$  мм<sup>3</sup>.

Выбор указанных материалов обусловлен широким их использованием в медицинских изделиях и устройствах.

Последовательность операций по подготовке образцов и нанесению на их поверхность защитно-декоративных покрытий из нитрида титана подробно изложена в работах [7, 8]. Время осаждения варьировалось от 2 до 45 мин, что соответствовало толщине покрытий от 0.2 до 2 мкм. Контроль стехиометрии осажденных покрытий не осуществляли, для их описания использовали общепринятое обозначение TiN.

Измерения потенциалов исследуемых образцов осуществляли при комнатной температуре в модельной среде полости рта (смесь 0.4%-ного раствора хлорида натрия и 2%-ного раствора молочной кислоты) в соответствии с [9]. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (х. с. э.), заполненный насыщенным раствором KCl. Образцы выдерживали в растворе в

течение 30 мин для установления стационарного состояния, отвечающего потенциалу коррозии материала  $E_c$ .

С помощью амперметра с нулевым сопротивлением (англ. – zero resistance ammeter, **ZRA**-метод) измеряли токи, возникающие между образцами TiNi (без покрытия и с TiN-покрытием), составляющими гальваническую пару. Образцы предварительно фиксировали с помощью эпоксидного клея, как показано на рис. 1.

В первом случае (рис. 1а) электроды были разнесены на расстояние нескольких диаметров, а их площади были равны между собой. Во втором случае (рис. 1б), электроды были в контакте. Один электрод (никелид титана) был покрыт тонким (~1.5 мкм) слоем другого (нитрид титана) по боковой поверхности. Открытые в раствор области соотносились по площади примерно как 100 : 1. Измерения проводили в течение 60 мин в 3%-ном водном растворе NaCl.

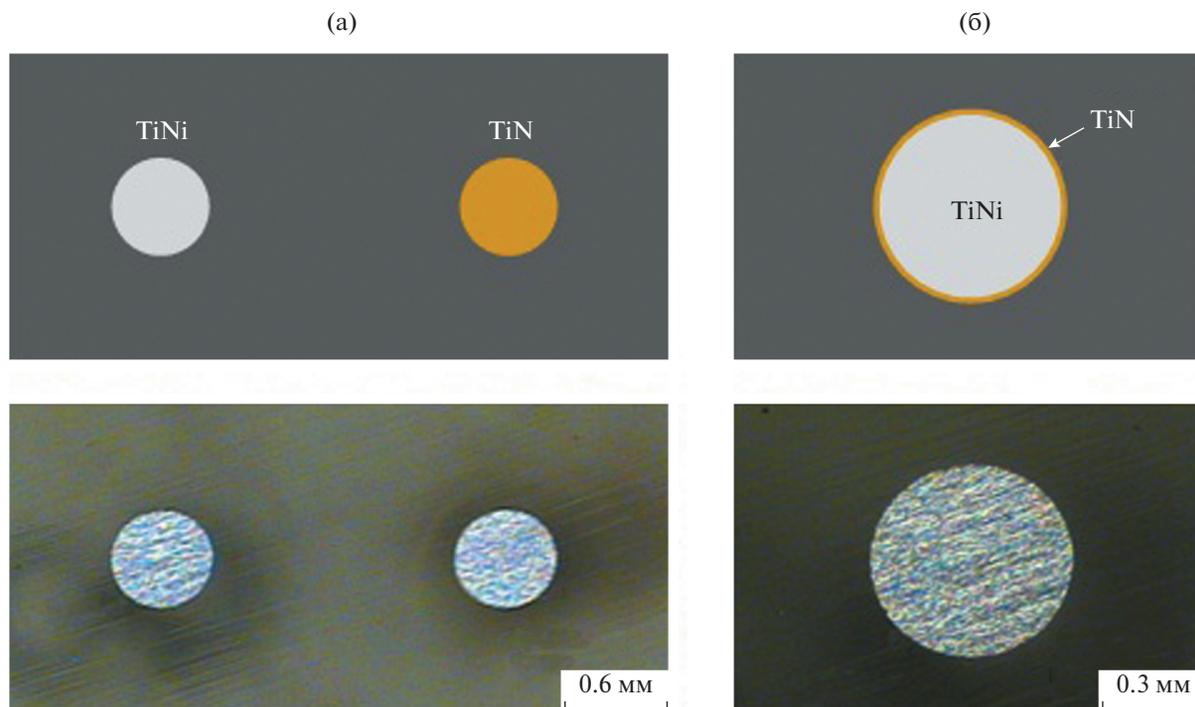
Для исследования локальных коррозионных процессов, протекающих на поверхности TiN-покрытий, использовали метод **SVET** (Scanning Vibrating Electrode Technique) в соответствии с [10]. Данные регистрировались в течение 15 ч.

Все растворы готовили на основе дистиллированной воды из реагентов марок “х. ч.” и “ч. д. а.”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Если металл пассивируется, его потенциал смещается в положительную сторону (рис. 2, кривая 1). Если металл склонен к щелевой коррозии, то из-за удаления кислорода с активных центров поверхности будет наблюдаться устойчивая активация металла. В этом случае потенциал смещается в сторону отрицательных значений (рис. 2, кривая 2). С течением времени в отсутствие внешней поляризации на электроде устанавливается стационарный потенциал  $E_c$  (потенциал свободной коррозии, англ. – open circuit potential, OCP), характерный для данного металла (сплава) в исследуемом электролите.

Осажденное на полированную поверхность пластин из стали 12X18H9T покрытие TiN относительно х. с. э. имело потенциал  $-275$  мВ (рис. 2), а разность потенциалов с подложкой  $\Delta U$  составила 195 мВ. Величины потенциалов и их разности зависят не только от разнородности металлов и состояния электролита – они изменяются в процессе изготовления протезов под действием, например, механических или термических факторов [1]. Результаты измерения разности потенциалов для термически обработанных образцов с TiN-покрытиями (рис. 3) выявили, что отжиг при 300 и 400°C приводит к зна-

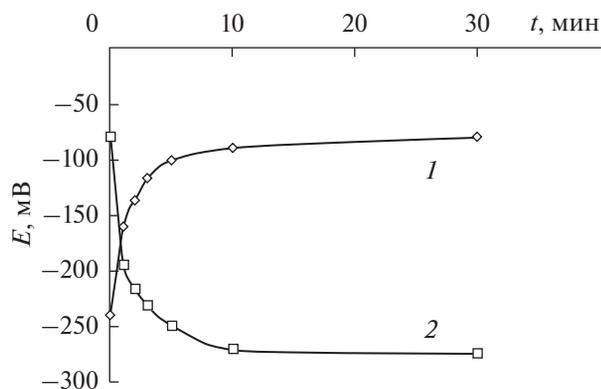


**Рис. 1.** Схематические изображения (вверху) и фотографии (внизу) образцов для измерений методами ZRA и SVET (вид сверху): а – электрод из TiNi без покрытия и электрод, полностью покрытый TiN (соотношение площадей открытых в раствор электродов 1 : 1), б – электрод из TiNi с TiN-покрытием боковой поверхности (соотношение площадей открытых в раствор электродов 100 : 1).

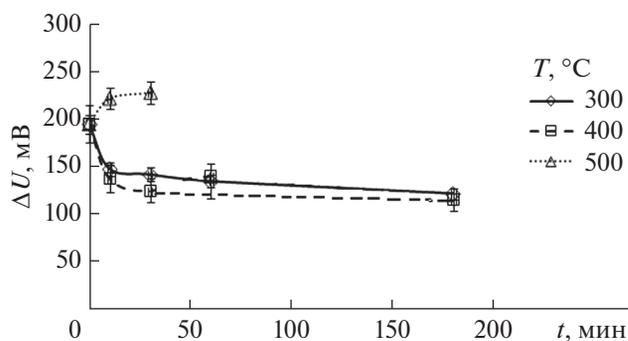
чительному уменьшению величины  $\Delta U$  (до  $\sim 120$  мВ при максимальной длительности отжига 180 мин), что свидетельствует о пассивации пленки и, как следствие, улучшении защитных свойств нитрид-титановых покрытий на поверхности нержавеющей стали.

Стационарные потенциалы разнородных стоматологических материалов (нержавеющей стали

и TiNi-сплава), измеренные в модельной среде полости рта относительно х. с. э., весьма существенно разнятся (рис. 4). Для двух марок нержавеющей стали они составили  $-80$  и  $-320$  мВ, для TiNi в разных фазовых состояниях –  $-250$  (аустенит) и  $-350$  мВ (мартенсит). То есть, разность потенциалов ( $\Delta U$ ) при одновременном нахождении во рту конструкций из стали и никелида титана может достигать 270 мВ.



**Рис. 2.** Зависимость потенциалов стальной подложки (1) и TiN-покрытия (2) от времени выдержки в модельной среде полости рта.



**Рис. 3.** Зависимость разности потенциалов  $\Delta U$  между основной зубных протезов (сталь 12X18H10T) и покрытием из нитрида титана от времени термообработки при различных температурах.

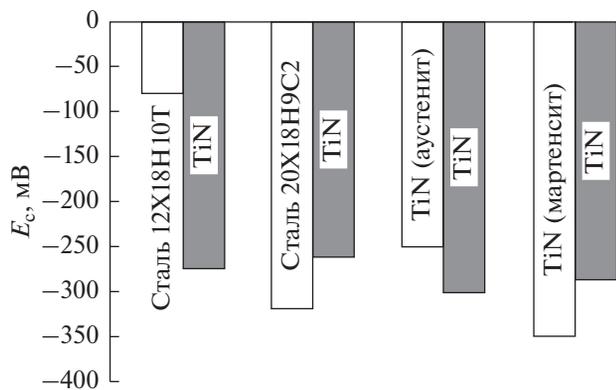


Рис. 4. Стационарные потенциалы стоматологических сплавов до и после нанесения TiN-покрытий.

Нитрид-титановое покрытие толщиной 1.5 мкм, осажденное на подложки из сплавов, используемых в стоматологии, характеризуется потенциалом в интервале от  $-260$  до  $-300$  мВ (рис. 4). Некоторый разброс значений  $E_c$  для TiN-покрытий обусловлен различным состоянием подложек перед напылением. Как видно из рис. 4, разность потенциалов для этих образцов не превышает 40 мВ, из чего можно сделать вывод об отсутствии гальванических токов, чувствительных для человека. Таким образом, нитрид титана в зависимости от материала основы выступает как в качестве пассивирующего (с более электроположительным потенциалом – по аналогии с естественными оксидными поверхностными слоями), так и анодного покрытия.

По электрохимическим параметрам никелид титана считается близким коррозионностойкому титану благодаря присутствию на поверхности пассивирующей пленки с более высоким элект-

родным потенциалом. В хлоридных растворах стационарный потенциал  $E_c$  механически шлифованных образцов принимает значения в интервале  $-350...-450$  мВ, близкие к  $E_c$  титана, а после электрополировки, когда толщина оксидной пленки возрастает от долей до нескольких микрометров,  $E_c$  смещается в область более положительных значений:  $-20...-100$  мВ [11]. Важно отметить, что в пределах интервала температур человеческого тела пассивирующая пленка сохраняет свой потенциал [12], тогда как при более высоких температурах потенциал смещается в сторону отрицательных величин (тем самым создавая более благоприятные условия для коррозии).

Стационарный потенциал образца сплава Ti–50.8 ат. % Ni, помещенного в раствор, моделирующий среду полости рта, в первые 5 мин резко уменьшался с последующей стабилизацией после 10 мин к величине  $E_c = -250$  мВ (рис. 5а).

TiN-покрытия, демонстрировали величину стационарного потенциала, зависящую от времени осаждения: 2 мин – до  $-175$  мВ, 5 мин –  $-190$  мВ, 15–45 мин –  $-210$  мВ; т.е. более тонкие покрытия характеризовались лучшими пассивирующими свойствами.

Коррозионная стойкость никелида титана в большей степени определяется состоянием поверхностных слоев материала, а не его объемной структурой. Нарушение целостности поверхностного слоя в результате механического воздействия или из-за структурной неоднородности может приводить к ухудшению антикоррозионных свойств. Исследование влияния величины изгибной деформации  $\epsilon$  на стационарные потенциалы TiNi-сплава с TiN-покрытием (рис. 5б) выявило, что при  $\epsilon = 1.5\%$  потенциал смещается в положительную сторону, причем это смещение более вы-

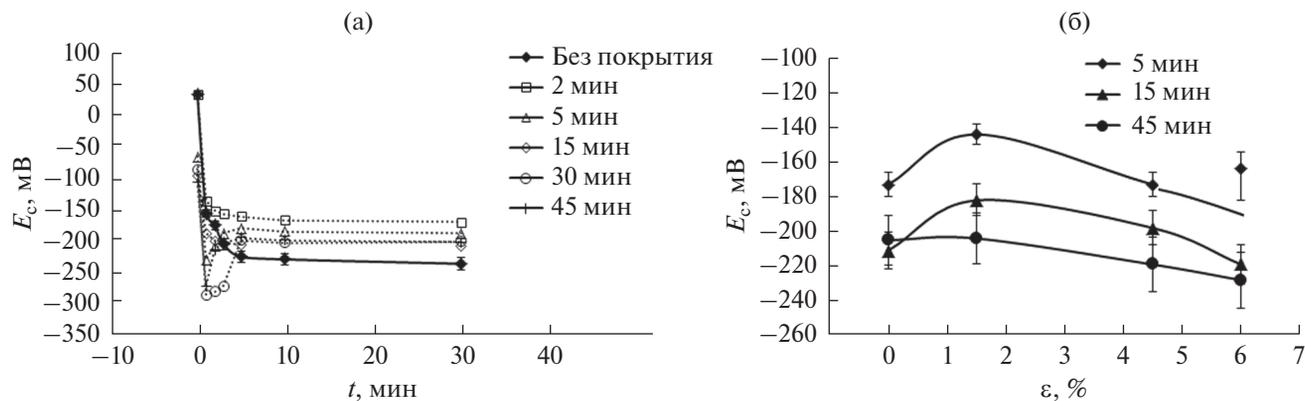
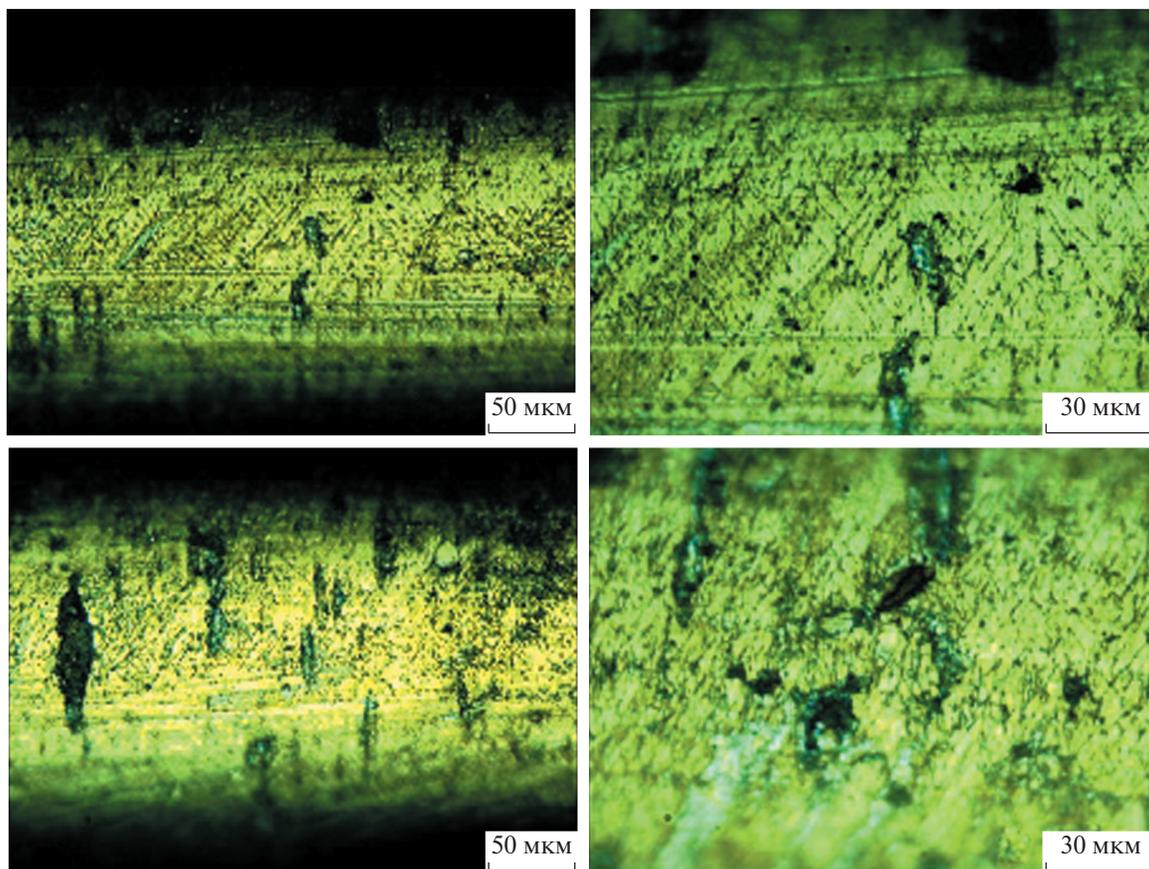


Рис. 5. Стационарные потенциалы образца сплава Ti–50.8 ат. % Ni с защитными TiN-покрытиями, осажденными в течение различного времени, в растворе, моделирующем среду полости рта: а – в зависимости от продолжительности нахождения в растворе; б – в зависимости от величины изгибной деформации.



**Рис. 6.** Микрофотографии поверхности проволоки из Ti–50.8 ат. % Ni с покрытием из нитрида титана, осажденным в течение 5 мин (вверху) и 45 мин (внизу) после деформирования изгибом на 6%.

ражено для тонких покрытий (т.е., для покрытий с более коротким временем осаждения): с  $-175$  до  $-145$  мВ – для 5 мин осаждения, с  $-210$  до  $-183$  мВ – для 15 мин, с  $-210$  до  $-206$  мВ – для 45 мин. Увеличение деформации приводит к снижению  $E_c$  до исходной величины при  $\epsilon = 4.5\%$  с дальнейшим смещением в отрицательную сторону при  $\epsilon = 6\%$ .

Тонкие (менее 2 мкм) покрытия, полученные методом КИБ, имеют меньшее число дефектов и лучшую пластичность по сравнению с традиционно применяемыми в качестве упрочняющих и износостойких TiN-покрытиями толщиной 5–10 мкм, что в совокупности позволяет им лучше сопротивляться хрупкому разрушению в условиях знакопеременных напряжений. На фотографиях поверхности образцов никелида титана с TiN-покрытиями видно (рис. 6), что при  $\epsilon = 6\%$  целостность покрытия нарушается, причем большее количество трещин обнаружено для TiN-покрытия, осажденного в течение 45 мин.

Образование короткозамкнутых гальванических цепей вследствие электрохимического кон-

такта разнородных металлов в полости рта ведет к развитию коррозионных процессов. Исследование гальванических пар никелида титана с другими металлическими материалами – платиной (Pt), танталом (Ta), титаном (Ti), сплавами Pt–Ir и Au–Pd, а также нержавеющей сталью (316L) показало [13], что контакт со сплавами, содержащими драгоценные металлы, увеличивает скорость коррозии TiNi на 1–2 порядка, в то время как контакт с Ta, Ti и 316L на коррозию не влияет.

Для анализа коррозионных процессов, возникающих в гальванической паре TiNi–TiN, были проведены исследования методами ZRA и SVET.

Метод ZRA позволяет измерять ток между двумя гальванически связанными материалами. Измеряемый ток пропорционален скорости реакции восстановления на поверхности катодного элемента пары. Для случая разнесенных электродов из TiNi и TiN (с одинаковой площадью катода и анода  $\sim 0.28$  мм<sup>2</sup>) средний ток составил 34.8 нА (рис. 7а). Столь же малый анодный ток был зарегистрирован на образце, где анод и катод представляли собой электрод из никелида титана с бо-

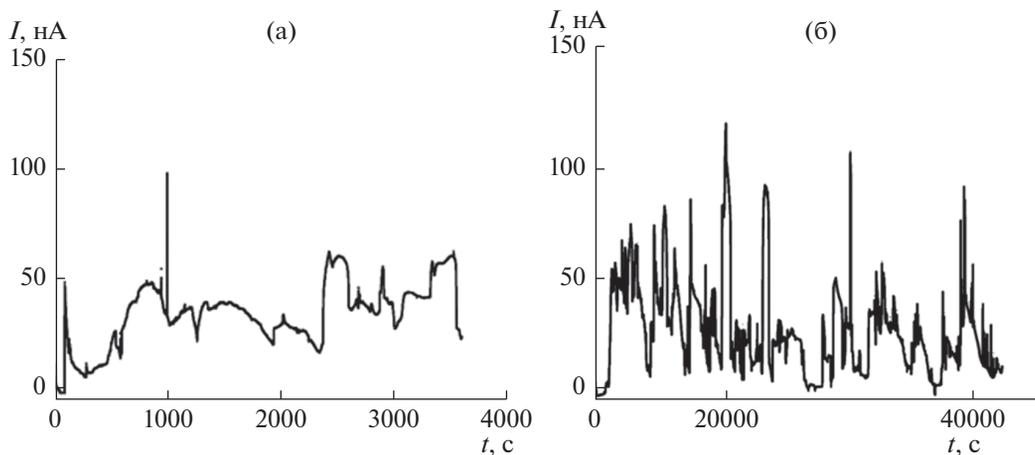


Рис. 7. Зависимость тока в гальванической паре TiNi–TiN от времени выдержки в растворе NaCl: а – соотношение площадей катода и анода 1 : 1; б – 100 : 1.

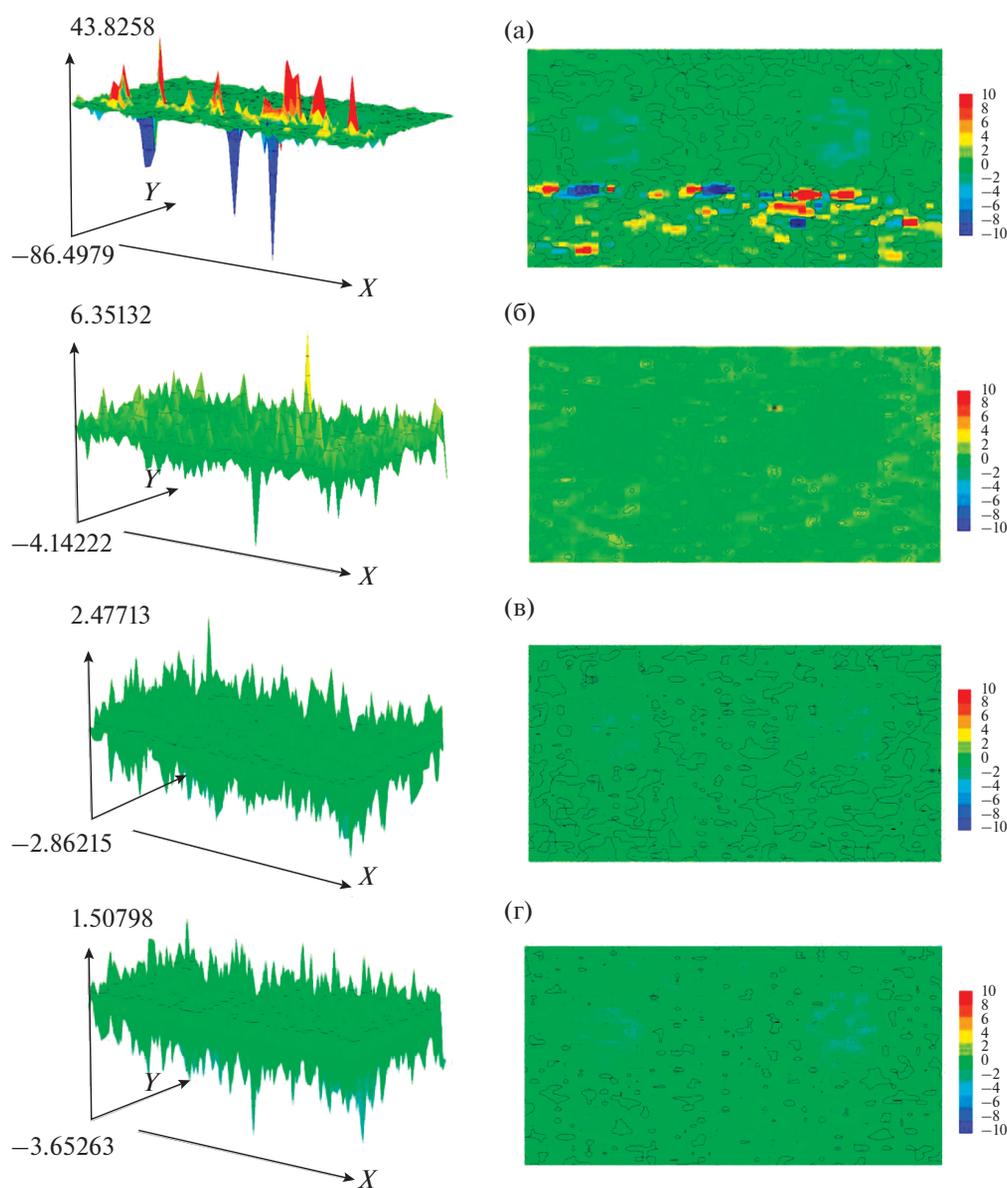
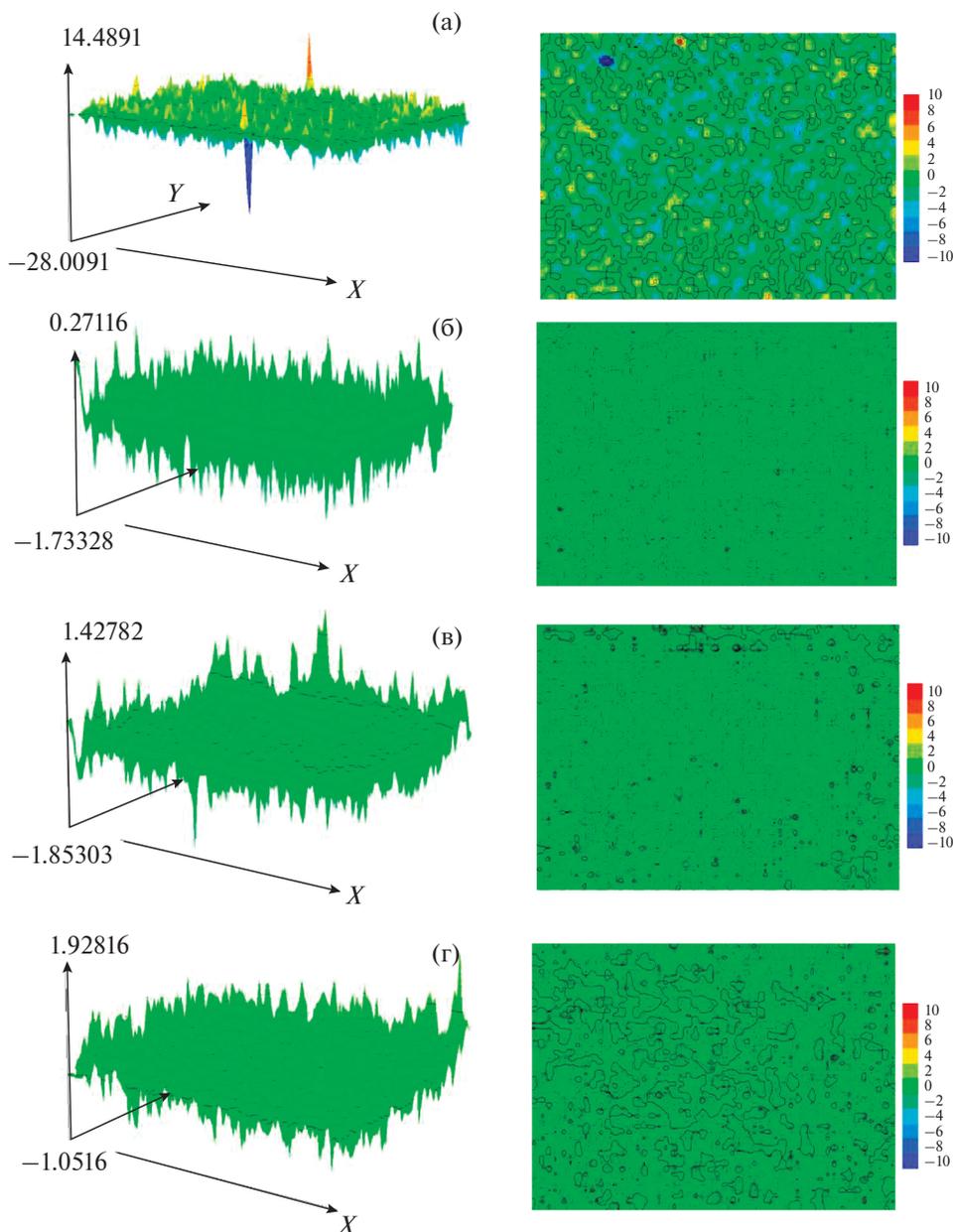


Рис. 8. Распределение плотности тока ( $\text{мкА}/\text{мм}^2$ ) в окрестности гальванической пары TiNi–TiN с соотношением площадей катода и анода 1 : 1 для различного времени выдержки в растворе NaCl: а – 0, б – 5, в – 10, г – 15 ч.



**Рис. 9.** Распределение плотности тока ( $\text{мкА}/\text{мм}^2$ ) в гальванической паре TiNi–TiN с соотношением площадей катода и анода 100 : 1 для различного времени выдержки в растворе NaCl: а – 0, б – 5, в – 10, г – 15 ч.

ковой поверхностью, покрытой TiN (площади открытых поверхностей  $\sim 0.28$  и  $\sim 0.0028$   $\text{мм}^2$ , соответственно; соотношение площадей – 100 : 1). После выдержки в растворе NaCl в течение первого часа измерений и после 12 ч среднее значение оставалось равным 25.6 нА (рис. 76). После измерений признаков коррозии на поверхности TiNi в обоих образцах выявлено не было.

Метод SVET позволяет получать распределение анодных, катодных и неактивных областей в локальной точке исследуемого образца. В каждой

точке измеряется потенциал, который преобразуется в локальную плотность тока между двумя точками. На рис. 8 представлены результаты измерения коррозионной активности гальванической пары TiNi–TiN с соотношением площадей катод/анод 1 : 1.

Полученные результаты выявили крайне слабое распределение анодных и катодных областей в течение 15 ч измерения. Этот результат согласуется с результатами, полученными ранее при измерении методом ZRA. Лишь в начальный мо-

мент экспозиции в модельном растворе (0 ч) наблюдалась некоторая активность на поверхности исследуемой пары материалов, что объясняется возможным наличием поверхностных дефектов, влияние которых при длительной выдержке сводится к нулю.

В образце никелида титана с боковой поверхностью, покрытой TiN (отношение площадей, открытых в раствор — 100 : 1) в целом наблюдалась аналогичная картина (рис. 9): после 15 ч выдержки признаки коррозии или иной активности отсутствовали, что свидетельствует о высокой электрохимической совместимости пары TiNi–TiN.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применяемые в стоматологии металлические материалы (нержавеющая сталь и никелид титана) характеризуются различными электрическими потенциалами, разность между которыми (270 мВ) значительно превышает порог чувствительности организма человека (70 мВ). Осажденные методом КИБ нитрид-титановые покрытия на поверхности медицинских сплавов выступают как в качестве пассивирующей (с более электроположительным потенциалом), так и анодной пленки. Дополнительная термообработка TiN-покрытий при 300 и 400°C существенно “облагораживает” стационарный потенциал, тем самым улучшая защитные свойства нитрида титана. Выявлено влияние толщины покрытий на величину стационарного потенциала композиции TiNi–TiN как в отсутствие деформации, так и после деформирования изгибом до 6%: тонкие пленки за счет меньшего числа дефектов и лучшей пластичности характеризовались более высокими защитными свойствами. Исследование электрохимического поведения гальванической пары TiNi–TiN методами ZRA и SVET показало высокую электрохимическую совместимость этих материалов. Таким образом, TiN-покрытия могут быть рекомендованы в качестве биоинертных покрытий на изделиях из нержавеющей стали и никелида титана медицинского назначения.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Dr. A.C. Bastos за полезную дискуссию и помощь в проведении измерений методом SVET.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

D.E.L. Vieira выражает благодарность FCT-Portugal за финансовую поддержку через индивидуальный грант PhD программы AdvaMtech (PD/BD/143033/2018).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Величко, Л.С., Яшиковский, Н.В. Заболевания, обусловленные материалами зубных протезов. *Медицинский журн.* 2010. № 2(32). С. 38. [Velichko, L.S. and YAshchikovskij, N.V., Diseases caused by denture materials, *Medicinskij zhurnal* (in Russian), 2010, no. 2(32), p. 38.]
2. *Материаловедение в стоматологии* / Под ред. Рыбакова, А.И. М.: Медицина, 1984, 424 с. [*Materials Science in Dentistry* (in Russian) / Ed. by Rybakov, A.I. M.: Medicine, 1984, 424 p.]
3. *Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. Т. 1* / Под ред. В.Э. Гюнтера, Томск: Изд-во МИЦ, 2011, 534 с. [*Medical materials and shape memory implants. Shape memory medical materials* (in Russian) T. 1 / Ed. by V.E. Gyunter, Tomsk: Publ. House MITS, 2011, 534 p.]
4. Segner, D. and Ibe, D., Properties of superelastic wires and their relevance to orthodontic treatment, *Europ. J. Orthodontics*, 1995, vol. 17, no. 5, p. 395.
5. Petrini, L. and Migliavacca, F., Biomedical Applications of Shape Memory Alloys: Review, *J. Metallurgy*, 2011, vol. 2011, p. 1.
6. Мелихов, С.Г. *Методы нанесения упрочняющих покрытий: методические указания к курсовому и дипломному проекту.* М.: Моск. гос. ин-т Электроники и математики. 2004. 28 с. [Melihov, S.G., *Methods for applying hardening coatings: guidelines for course and diploma projects* (in Russian), M.: Mosk. state Institute of Electronics and Mathematics, 2004, 28 p.]
7. Рубаник, В.В., Багрец, Д.А., Пряхин, С.С. Термообработка декоративных TiN покрытий как способ управления цветностью. *Письма о материалах.* 2016. Т. 6. № 4. С. 253. [Rubanik, V.V., Bagrec, D.A., and Pryahin, S.S., Heat treatment of decorative TiN coatings as a color control method, *Letters on Materials* (in Russian), 2016, vol. 6, no. 4, p. 253.]
8. Рубаник, В.В., Рубаник, В.В. мл., Багрец, Д.А., Дорудейко, В.Г. *Актуальные проблемы прочности,* Витебск: Изд-во УО “ВГТУ”, 2018, Гл. 3. С. 46. [Rubanik, V.V., Rubanik, V.V. jr., Bagrec, D.A., and Dorodejko, V.G., *Actual problems of Strength* (in Russian), Vitebsk: Publ. House of Educational Establishment “VSTU”, 2018, Ch. 3. p. 46.]
9. ГОСТ 31577-2012. *Протезы зубные металлические с защитными покрытиями,* Москва: Стандартинформ, 2013. 11 с. [GOST 31577-2012. *Dental metallic prostheses with protective coatings. Specifications* (in Russian), Moscow: Standartinform, 2013, 11 p.]
10. Bastos, A., *Application of SVET/SIET Techniques to Study Healing Processes in Coated Metal Substrates,* Springer International Publishing AG, 2017. 57 p.

11. Абрамова, П.В., Коршунов, А.В., Лотков, А.И., Мейснер, Л.Л., Мейснер, С.Н., Батурин, А.А., Копылов, В.И., Семин, В.О. Влияние структуры никелида титана на особенности процесса окисления при нагревании и на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах. *Известия Томского политехнического университета*. 2013. Т. 323. № 3. С. 88. [Abramova, P.V., Korshunov, A.V., Lotkov, A.I., Mejsner, L.L., Mejsner, S.N., Baturin, A.A., Kopylov, V.I., and Semin, V.O., The Influence of Nitinol Structure on Oxidation Features when Heated and on Corrosion Resistance in Chloride-Containing Solutions, *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* (in Russian), 2013, vol. 323, no. 3, p. 88.]
12. Sun, E.X., Fine, S., and Nowak, W.B., Electrochemical behavior of nitinol alloy in Ringer's solution, *J. Materials Sci.: Materials in Medicine*, 2002, vol. 13, p. 959.
13. Venugopalan, R., Trepanier, C., and Pelton, A.R., *Galvanic Corrosion Behavior of Passivated Nitinol*, *Society for Biomaterials: 6th World Biomaterials Congress Transactions*, Minneapolis: Society for Biomaterials, 2000, p. 1124.