

## СВОЙСТВА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ КАК ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА БИОИНЖЕНЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

*В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, В.Е. Стрельницкий, Г.Д. Толстоуцкая, И.Е. Копанец,  
\*Е.К. Севидова, \*В.И. Кононенко  
ННЦ «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков;  
\*НТУ ХПИ, г. Харьков, Украина*

Исследовано электрохимическое поведение и смачиваемость поверхности покрытий из нитрида алюминия ( $AlN_x$ ) в физиологическом растворе. Показано, что покрытия повышают биоинертность металлических имплантационных материалов в результате снижения поверхностной энергии (увеличения угла смачивания). Коррозионно-защитные свойства покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом, зависят от материала подложки и давления азота при синтезе  $AlN_x$ . Увеличение давления выше  $6 \cdot 10^{-4} \dots 10 \cdot 10^{-4}$  Торр может привести к росту внутренних напряжений в системе подложка – покрытие и усилению ее электрохимической активности. Снижение напряжений вследствие формирования многослойной структуры покрытия улучшает его биоинертность.

### ВВЕДЕНИЕ

Нитрид алюминия ( $AlN$ ) относится к диэлектрикам [1], что в сочетании с достаточно высокой химической стойкостью в биохимических средах [2], даёт основание считать его перспективным биоинженерным материалом.

Наиболее высокой стабильностью в биохимических средах отличаются нитевидные кристаллы со структурой, близкой к монокристаллической. Однако получение реальных изделий – имплантантов (в том числе различных протезов и деталей остеосинтеза) из такого монолитного материала в настоящее время является технологически невозможным. Перспективной альтернативой внедрения  $AlN$  в медицину может быть использование его в качестве покрытия на традиционных металлических имплантационных материалах – титановых сплавах, нержавеющей стали, кобальтохромовых сплавах и т.д. Предположительно, такое решение позволит нивелировать основной недостаток металлических имплантантов – электрохимическую и коррозионную активность – и одновременно сохранить их высокие физико-механические характеристики.

Целью настоящей работы является исследование влияния режимов формирования покрытий  $AlN_x$  различного стехиометрического состава на функционально-защитные свойства и биосовместимость модельных имплантантов из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, которая была выбрана в качестве представителя конструкционного биоинженерного материала.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Защитные свойства покрытий  $AlN_x$  изучали по электрохимическому поведению системы нержавеющей стали – покрытие в физиологическом растворе (0,9% -  $NaCl$ ), а также по смачиваемости поверхности этим раствором. Эти характеристики, согласно [3], коррелируют с показателями биосовместимости. Электродом сравнения при электрохимических из-

мерениях служил стандартный хлорсеребряный электрод.

Покрытия  $AlN_x$  наносили вакуумно-дуговым методом (КИБ). Поток алюминиевой плазмы очищали от макрочастиц алюминия с помощью криволинейного магнитного сепаратора [4]. Для синтеза нитрида алюминия в вакуумную камеру напускали азот. Для получения покрытий различного стехиометрического состава давление азота изменяли в диапазоне  $(0.8 \dots 50) \cdot 10^{-4}$  Торр. Температура подложки в процессе осаждения покрытия поддерживалась на уровне  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Время осаждения составляло 30 мин. Для улучшения защитных свойств покрытия и повышения адгезии напыляли промежуточный слой титана толщиной  $\sim 0.9$  мкм. Были изготовлены также несколько вариантов покрытий  $AlN_x$  при температуре подложки  $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , в том числе многослойных покрытий с чередующимися слоями  $Ti$ ,  $TiN$  и  $AlN_x$  в различных сочетаниях. Температура подложки в процессе нанесения покрытия регулировалась путем изменения скорости теплоотвода.

Модельными имплантантами являлись пластинки размером  $40 \times 14 \times 0.3$  мм из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, на которые в различных режимах наносились покрытия из  $AlN_x$ . В каждом режиме осаждения формировались также системы с покрытиями на образцах из молибдена, которые использовались как контрольные.

Содержание азота в покрытии  $AlN_x$  определяли методом обратного ядерного рассеяния ионов  ${}^4\text{He}$  с энергией 1.6 МэВ [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования зависимости состава покрытия от давления азота в процессе синтеза  $AlN_x$  показали, что при давлениях азота  $P_{N_2} = (5 \dots 6) \cdot 10^{-4}$  Торр образуется стехиометрическое покрытие, в котором  $x = n_N/n_{Al} = 1$  (рис. 1). При больших значениях  $P_{N_2}$  концентрация азота в  $AlN_x$  резко возрастает, и при  $P$

$N_2 \geq 1 \cdot 10^{-3}$  Торр отношение  $n_N/n_{Al}$  достигает насыщения на уровне  $x = 1.2$ .

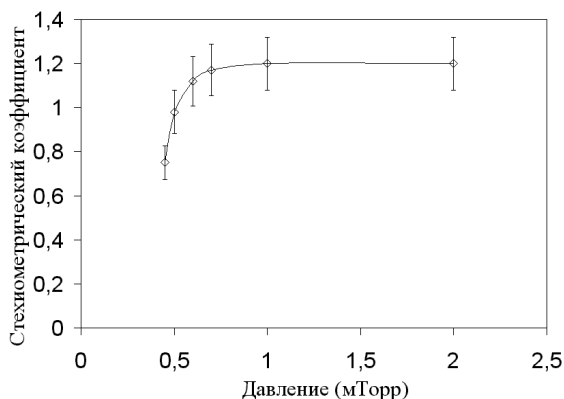


Рис. 1. Зависимость стехиометрического коэффициента  $x = n_N/n_{Al}$  в покрытии  $AlN_x$  от давления азота в процессе синтеза

Краевой угол смачивания  $\theta$  (рис. 2), определяемый методом покоящейся капли [6], является характеристикой поверхностной энергии покрытия, и его значения коррелируют с концентрацией азота в  $AlN_x$ . При увеличении давления азота в процессе синтеза покрытия от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  Торр смачиваемость поверхности уменьшается (угол растет от  $51^\circ$  до  $66^\circ$ ), что свидетельствует о минимизации поверхностной энергии и, следовательно, улучшении показателя биосовместимости [3].

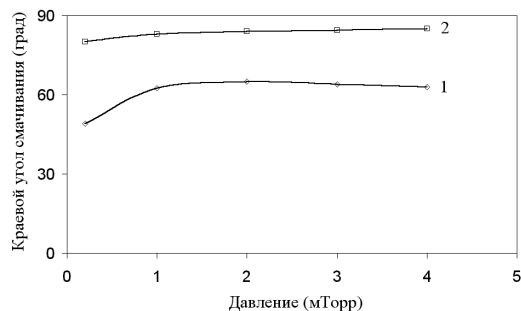


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  поверхности покрытия от давления азота в процессе синтеза  $AlN_x$ : 1 – исходное состояние; 2 – электрохимически окисленное

Уменьшение смачиваемости покрытий  $AlN_x$  становится еще более существенным (угол смачивания увеличивается на  $20 \dots 30^\circ$ ) после электрохимического окисления, которому они подвергались в физиологическом растворе в процессе снятия анодных поляризационных кривых. Значения  $\theta$  в этом случае практически выравниваются для всех исследованных вариантов покрытий и близки по величине к аналогичным характеристикам поверхности  $Al_2O_3$  [7]. Поэтому можно предположить, что в наших экспериментах при нанесении покрытия из нитрида алюминия на поверхности образовались слои с оборванными связями у атомов алюминия, которые в процессе окисления насыщались кислородом, пассивируя (“облагораживая”) поверхность. Этот эффект “облагораживания” поверхностного слоя  $AlN_x$  в результате электрохимического окисления может быть

использован в будущем как прием при разработке технологии изготовления системы функционально-защитных покрытий.

Исследования электрохимических свойств систем с покрытиями  $AlN_x$  - подслоя титана - подложка из нержавеющей стали 12X18H10T (молибдена), в том числе измерения потенциалов коррозии (рис. 3) и оценки анодных поляризационных зависимостей (рис. 4), показали следующее.

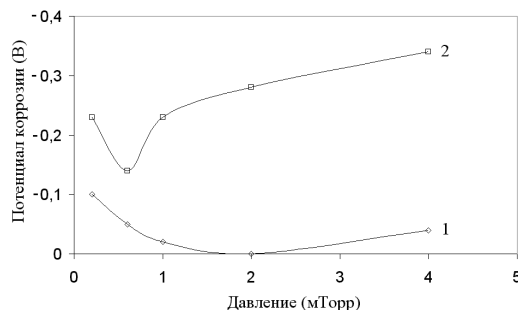


Рис. 3. Зависимость потенциала коррозии от давления азота в процессе синтеза  $AlN_x$  для систем с покрытием  $Ti+AlN_x$  на подложках: 1 – из молибдена; 2 – нержавеющей стали 12X18H10T (температура подложки  $500^\circ C$ )

При рассмотренных режимах напыления внешние слои нитрида алюминия различного стехиометрического состава не являются абсолютно сплошными. Поэтому на электрохимические характеристики систем с покрытиями влияют все входящие в них материалы – подложки, промежуточного и внешнего слоёв покрытия.

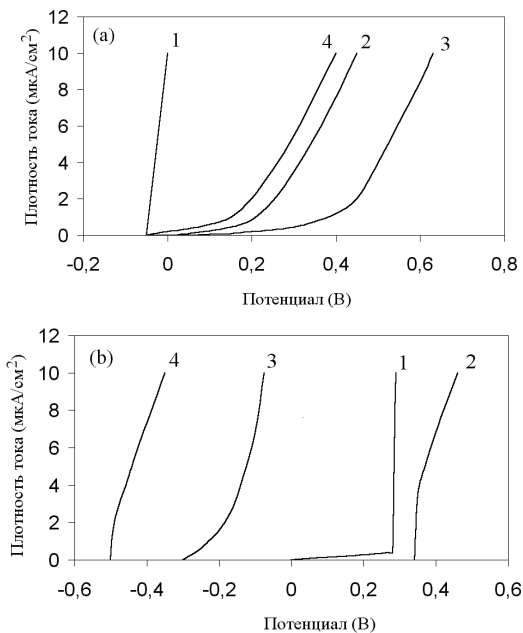


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые образцов из молибдена (а) и нержавеющей стали (б) с покрытием  $Ti+AlN_x$ , синтезированным при различных давлениях азота: 1 – без покрытия; 2 –  $P = 2 \cdot 10^{-4}$  Торр; 3 –  $10 \cdot 10^{-4}$  Торр; 4 –  $40 \cdot 10^{-4}$  Торр (температура подложки  $500^\circ C$ )

В общем случае оказалось, что системы с молибденовой основой более инертны, чем с подложкой из нержавеющей стали – у них выше поляризуемость анодных процессов и соответственно потенциал коррозии имеет большую положительную величину. Этот факт является несколько неожиданным, поскольку исходный, незащищенный молибден проявляет большую электрохимическую активность в физиологическом растворе, чем нержавеющая сталь (см. кр. 1, рис. 4,а,б).

Электрохимические характеристики образцов зависят от давления азота в процессе формирования покрытия и различаются для случаев подложек из молибдена и нержавеющей стали. Увеличение давления азота от  $0.8 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  Торр в случае подложки из нержавеющей стали и до  $1 \cdot 10^{-3}$  Торр в случае подложки из молибдена приводит к заметному улучшению защитных свойств (“облагораживание”), проявляющемуся в снижении анодной активности. При дальнейшем росте давления азота наступает “разоблагораживание” систем с покрытием, особенно существенное на подложке из нержавеющей стали – анодные поляризационные зависимости смещаются в область отрицательных потенциалов, приближаясь к кривой для незащищенного титана.

Наиболее вероятной причиной такого поведения образцов с покрытиями может быть увеличение числа дефектов в *AlN* под влиянием напряжений температурной природы, которые возникают в системе в процессе синтеза. Синтез исследованных покрытий, как уже отмечалось, проводился при температуре

500 °С. При охлаждении до комнатной температуры в системе возникают внутренние напряжения, особенно большие в случае заметного различия температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) нитрида алюминия ( $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и нержавеющей стали ( $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Для молибдена этот эффект выражен менее ярко, так как ТКЛР молибдена и нитрида алюминия близки ( $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Еще одним фактором, приводящим к возникновению дополнительных напряжений в поверхностном слое материала подложки и в титановом подслое, является наличие внутренних напряжений в синтезируемом слое нитрида алюминия. Величина этих напряжений зависит от относительной концентрации азота в покрытии [8].

Эффективным путем снижения внутренних напряжений различной природы и соответственно уменьшения их отрицательного влияния на функционально-защитные свойства покрытий является реализация слоистой системы с последовательным чередованием пластичных и хрупких материалов. Известно [9], что такая структура позволяет в значительной мере релаксировать возникающим при синтезе напряжениям.

В настоящей работе исследовали несколько вариантов многослойных покрытий на подложке из нержавеющей стали (таблица) при идентичном составе наружного слоя, синтезированном при давлении азота  $20 \cdot 10^{-4}$  Торр и при температуре подложки  $\sim 200$  °С.

**Характеристики покрытий, синтезированных при температуре подложки 200 °С**

Варианта Номер	Структура покрытия			Потенциал коррозии, $E_{кор}$ , В	Область пассивности, $\Delta E_a$ , В	Материал подложки
	Материал слоев	Толщина, мкм	Кратность повторения			
1	Ti AlN	0.9 1.1	1	- 0.19	0.67	Сталь 12X18H10T
2	Ti AlN	0.9 1.1	3	- 0.095	0.94	Сталь 12X18H10T
3	Ti AlN	0.18 1.1	3	- 0.17	0.41	Сталь 12X18H10T
4	Ti TiN AlN	0.9 0.2 1.1	1	- 0.04	0.55	Сталь 12X18H10T
5	Ti AlN	0.45 0.55	4	- 0.02	0.37	Сталь 12X18H10T
6	Ti TiN AlN	0.45 0.12 0.55	4	- 0.28	0.68	Сталь 12X18H10T
7	Ti AlN	0.9 1.1	1	- 0.21	1.21	Стекло

Как и предполагалось, слоистые покрытия проявляют однозначно выраженный защитный эффект по отношению к материалу подложки и сдвигают ее потенциал питтингообразования (потенциал резкого подъема анодного тока) в область положительных значений (рис. 5,а).

В отличие от выше рассмотренных вариантов с однослойными покрытиями (см. рис. 4), для всех модельных имплантатов с «многослойкой» характерно наличие области пассивности (разности меж-

ду значениями потенциалов питтингообразования и коррозии). Это косвенно свидетельствует о значительном снижении растягивающих напряжений как на поверхности подложки, так и в промежуточных титановых слоях. Скачкообразный подъем тока, связанный с реакцией ионизации металла на поверхности нержавеющей стали, обусловлен наличием сквозных пор в покрытии.

В реальных случаях эксплуатации изделий-имплантатов не исключены варианты, когда они ока-

жуются полностью или частично под влиянием катодного потенциала при контакте с более отрицательным металлом. Кривые 1–7 (см. рис. 5,б) показывают, что наличие на модельных имплантатах многослойных покрытий с диэлектрическим верхним слоем не исключает протекание на них катодных реакций, но существенно увеличивает поляризуемость последних, т.е. затрудняет протекание этих реакций по сравнению с исходным материалом (см. кр. 8, рис. 5,б).

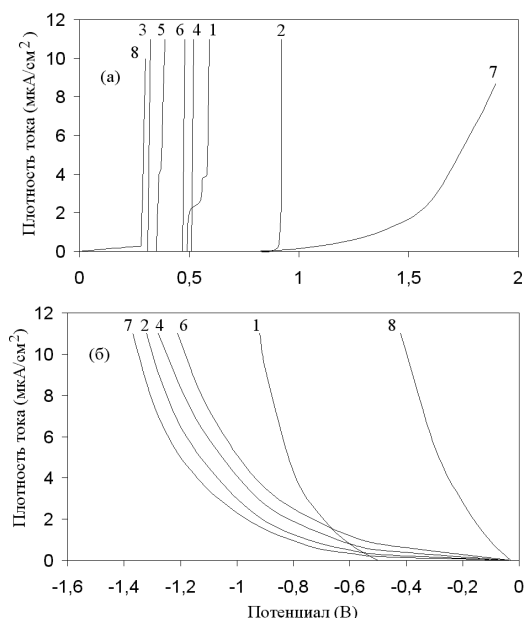


Рис. 5. Анодные (а) и катодные (б) поляризационные кривые на образцах с покрытиями, нанесенными по вариантам 1–7 (см. таблицу); 8 – сталь 12Х18Н10Т без покрытия

Активность катодных процессов в отличие от анодных мало зависит от вариантов качественного и количественного сочетания промежуточных защитных слоев, поскольку восстановительные реакции (ионизации растворенного кислорода, восстановления оксидных слоев) могут реализоваться уже на первом металлическом (Ti) или металлоподобном (TiN) подслое. В то же время можно отметить, что относительно лучшими показателями электрохимической инертности при катодной поляризации, как и при анодной, характеризуется образец с многослойными покрытиями по варианту 2 (см. таблицу). Он практически приближается по этой характеристике к образцу на диэлектрической основе (см. кр. 2 и 7, рис. 5,а).

### ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ З НІТРИДУ АЛЮМІНІЯ НА БІОІНЖЕНЕРНИХ МАТЕРІАЛАХ

**В.В. Васильєв, О.А. Лучанінов, В.Є. Стрельницький, Г.Д. Толстолуцька, І.Є. Копанець, О.К. Севідова, В.І. Кононенко**

Досліджено електрохімічну поведінку і змочуваність поверхні покриттів з нітриду алюмінія (AlN<sub>x</sub>) в фізіологічному розчині. Показано, що покриття підвищують біоінертність металевих імплантаційних матеріалів за рахунок зниження поверхневої енергії (збільшення кута змочування). Корозійно – захисні властивості покриттів, виготовлених вакуумно-дуговим методом, залежать від матеріалу основи і тиску азота при нанесенні AlN<sub>x</sub>. Збільшення тиску вище 6·10<sup>-4</sup>...10·10<sup>-4</sup> Торр може привести до зростання внутрішніх напруг в системі основа – покриття та її електрохімічної активізації. Зниження напруг за рахунок формування багаточислової структури покриття покращує його біоінертність.

### CORROSION RESISTANT PROPERTIES OF ALN COATING ON THE BIOENGINEERING MATERIALS

**V.V. Vasilyev, A.A. Luchaninov, V. E. Strel'nitskij, G.D. Tolstolutsckaya, I.E. Kopanets, E.K. Sevidova, V.I. Kononenko**

## ВЫВОДЫ

Приведенные результаты исследований дают основание для вывода о возможности использования покрытий из нитрида алюминия с целью улучшения биосовместимости имплантационных металлических материалов. Для достижения максимального эффекта их применения необходимо оптимизировать режимы синтеза, позволяющие получать покрытия AlN<sub>x</sub> стехиометрического состава с минимальными внутренними напряжениями. Применение многослойных покрытий с чередующимися слоями Ti и AlN<sub>x</sub> приводит к увеличению разности между значениями потенциалов питтингообразования и коррозии, т.е. к улучшению защитных свойств покрытия.

Работа выполнена в рамках Программы проведения фундаментальных исследований по атомной науке и технике ННЦ ХФТИ.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1.Г.В. Самсонов. *Неметаллические нитриды*. М.: «Металлургия», 1969, 256 с.
- 2.Н.В. Бошицкая, В.А. Лавренко, Т.С. Бартницкая, Г.Н. Макаренко, Г.А. Шкурко, Н.В.Даниленко. Взаимодействие порошков нитрида алюминия с биохимическими средами // *Порошковая металлургия*. 2003, №3/4, с. 53–61.
- 3.В.Н. Измайлов, Г.П. Ямпольская, Б.Д. Сумм. *Поверхностные явления в белковых системах*. М.: «Химия», 1988, 238 с.
- 4.И.И. Aksenov, V.E. Strel'nitskij, V.V. Vasilyev, D. Yu. Zaleskij. "Efficiency of magnetic plasma filters"; *Surf. Coat. Technol.* 2003, v. 163–164, p. 118–127.
- 5.М.И. Рязанов, И.С. Тилинин. *Исследование поверхности по обратному рассеянию частиц*. М.: «Энергоатомиздат», 1985.
- 6.А.Д. Зимон. *Адгезия жидкости и смачивание*. М.: «Химия», 1974, 416 с.
- 7.В.М. Перевертайло, О.Б. Логинова, О.И. Асланова. Смачивание твердых тел различной физико-химической природы водными растворами // *Сверхтвердые материалы*. 2003, №3, с. 41–45.
- 8.Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. *Структура и прочность азотированных сплавов*. М.: «Металлургия», 1982, 176 с.
- 9.А.А. Воеводин, А.Л. Ерохин, С.Е. Спасский. Модель выбора схемы многослойного ионно-плазменного покрытия на основе расчета напряжений в его слоях // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1991, №9, с. 78–83.

The electrochemical behavior and wettability of aluminium nitride ( $AlN_x$ ) coating surface contacted with physiological solution are investigated. It is shown that the coating improves bioinertness of the metal implantation materials owing to reducing the surface energy (increasing of the wetting edge angle). The vacuum-arc deposition method is applied to form the protective coatings on the metal implantation materials. Corrosion-protective properties of the coatings are shown to depend upon the  $AlN_x$  synthesis conditions. Increase of nitrogen pressure above  $6 \cdot 10^{-4} \dots 10 \cdot 10^{-4}$  Tor may give rise to increase of the intrinsic stresses in the substrate – coating composition and thus to growth of its electrochemical activity. Multilayer compositions are shown to be more bioinert due to its reduced stresses level.