



Wpływ zawartości węgla i azotu w powłokach Ti(C,N) na ich wybrane właściwości mechaniczne

Effect of carbon and nitrogen content in Ti(C,N) coatings on selected mechanical properties

(1) K. Banaszek¹, (2) K. Pietnicki^{2,3}, (3) L. Klimek^{4*}

¹ Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Katedra Stomatologii Odtwórczej, Zakład Stomatologii Ogólnej, ul. Pomorska 251, 92-213 Łódź, Poland

² Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Zakład Technik i Technologii Dentystycznych, ul. Bukowska 70, 60-812 Poznań, Poland

³ Wyższa Szkoła Edukacji i Terapii, ul. Grabowa 22, 61-473 Poznań, Poland

⁴ Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Katedra Stomatologii Odtwórczej, Zakład Technik Dentystycznych, ul. Pomorska 251, 92-213 Łódź, Poland

Informacje o artykule

Data przyjęcia: 16.12.2014

Data recenzji: 19.01.2015

Data akceptacji: 16.03.2015

Wkład autorów

- (1) Koncepcja i założenia artykułu, opracowanie wyników badań, redakcja artykułu
- (2) Przygotowanie próbek, redakcja artykułu
- (3) Przeprowadzenie badań, opracowanie wyników badań, redakcja artykułu

Streszczenie

Stopy metali nieszlachetnych stosowane w protetyce i ortodoncji na różnego rodzaju uzupełnienia i aparaty mogą powodować niekorzystne odpowiedzi organizmu. Aby temu zapobiec stosuje się różnego rodzaju modyfikacje warstw wierzchnich oraz pokrycia ochronne. Najczęściej stosowanymi są tlenki, węgliki i azotki metali. Spośród tych ostatnich na szczególną uwagę zasługują węgliki i azotki tytanu, charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi i dużą odpornością na korozję. Celem niniejszej pracy było zbadanie wybranych właściwości (moduł sprężystości, twardość, przyczepność) powłok Ti(C,N) na stopach protetycznych w zależności od udziału w nich węgla i azotu. Badaniom poddano próbki w kształcie walców ze stopu protetycznego typu Ni-Cr pokrytego powłokami Ti(C,N) o różnej zawartości węgla i azotu w warstwie, poczynając od czystych powłok TiN do czystych TiC. Powłoki osadzano metodą rozpylania magnetronowego. Na tak otrzymanych próbkach wykonano badania twardości i modułu sprężystości metodą nanoindentacji oraz przyczepności zgodnie z normą VDI 3198. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wzrost zawartości węgla w powłoce Ti(C,N) powoduje zarówno wzrost twardości od 20 GPa (TiN) do 34 GPa (TiC), jak i modułu sprężystości od 272 (TiN) do 382 (TiC). Przyczepność wszystkich badanych powłok do podłoża metalicznego była zadawalająca i mieściła się w klasie HF1 wzorca normy. W żadnym przypadku nie odnotowano delaminacji powłok, a tylko pęknięcia w okolicy odcisku, przy czym widoczne one były dopiero przy dość znacznym powiększeniu (1000x). Podsumowując przeprowadzone badania, można stwierdzić, że powłoki typu Ti(C,N) na protetycznym stopie Ni-Cr są zadowalające z punktu widzenia zastosowania ich jako ochronne na elementach protetycznych i ortodontycznych.

Słowa kluczowe: powłoki Ti(C,N), właściwości mechaniczne, twardość, moduł sprężystości, adhezja

Article info

Received: 16.12.2014

Reviewed: 19.01.2015

Accepted: 16.03.2015

Abstract

Non-precious metal alloys used in prosthetics and orthodontics for various kinds of restorations and apparatuses can cause disadvantageous responses of the body. In order to prevent this, different surface layer modifications as well as protective coatings are applied. Among the most frequently used, we can name metal oxides, carbides and nitrides, among which titanium carbides and nitrides are especially worth-mentioning, as they characterize in good mechanical properties and high corrosive resistance. The aim of this work

* Autor do korespondencji. Tel.: +48 42 675 74 50; e-mail: leszek.klimek@umed.lodz.pl

* Corresponding author. Tel.: +48 42 675 74 50; e-mail: leszek.klimek@umed.lodz.pl

Authors' contribution

- (1) Concept and assumptions of the article, description of the research results, preparation of the article
- (2) Preparation of the samples, preparation of the article
- (3) Investigation, descriptions of the research results, preparation of the article

was to examine selected properties (modulus of elasticity, hardness, adhesion) of Ti(C,N) coatings applied on prosthetic alloys, depending on the carbon and nitrogen content. The tests involved the use of cylinder-shaped samples made of a Ni-Cr-type prosthetic alloy coated with Ti(C,N) coatings of different carbon and nitrogen contents in the layer, from pure TiN coatings to pure TiC coatings. The coatings were deposited by the magnetic sputtering method. The samples obtained in this way then underwent hardness and modulus of elasticity tests by the nano-indentation method as well as adhesion tests according to the VDI 3198 standard. The results of the examinations showed that an increase of the carbon content in the Ti(C,N) coating causes an increase of both the hardness, from 20 GPa (TiN) to 34 GPa (TiC), and the modulus of elasticity, from 272 (TiN) to 382 (TiC). The adhesion of all the examined samples to the metal substrate was satisfying and was within the range of the HF1 grade of the standard's model. None of the cases exhibited coating delamination – only fractures in the vicinity of the indentation, which were visible only at quite a large magnification (1000x). To sum up the performed tests, we can state that Ti(C,N)-type coatings applied on a prosthetic Ni-Cr alloy are satisfying from the point of view of their protective application for prosthetic and orthodontic elements.

Keywords: Ti(C,N) layers, mechanical properties, hardness, elastic modulus, adhesion

1. WSTĘP

Metale i ich stopy są materiałami od dawna stosowanymi w protetyce stomatologicznej i ortodoncji. Skutkami ubocznymi ich stosowania mogą być reakcje organizmu w postaci np. alergii. Ich źródłem mogą być produkty korozji, a także uwalniane w procesie korozji jony metali, które przenikają do otaczających tkanek. Pomimo tego stopy metali nadal są i najprawdopodobniej długo jeszcze będą stosowane w protetyce, ponieważ w chwili obecnej brak jest alternatywnych materiałów, które miałyby porównywalne z nimi właściwości (szczególnie wytrzymałość i trwałość). Aby jednak zminimalizować ryzyko powstania niekorzystnych odpowiedzi organizmu, stosuje się różnego rodzaju modyfikacje warstwy wierzchniej elementów wykonanych z tych stopów, pozwalających na uzyskanie biogodności, a także na podwyższenie trwałości. W ostatnich latach coraz częściej wykorzystuje się do tego celu warstwy osadzone różnymi metodami: CVD, PVD, sol-gel [1–4]. Z wielu otrzymywanych tymi metodami powłok najczęściej zastosowanie znajdują węgliki, tlenki i azotki metali [5–7].

Stosowanymi często w protetyce materiałami są stopy, których podstawowymi składnikami są chrom i nikiel lub chrom i kobalt. Wykazują one jednak stosunkowo niską odporność korozyjną w porównaniu ze stopami metali szlachetnych [8]. Ich stosowanie podyktowane jest jednak względami ekonomicznymi.

1. INTRODUCTION

Metals and their alloys are materials which have long been used in stomatological prosthetics and orthodontics. Some side effects of their use include body reactions in the form of e.g. allergy, which may be caused by corrosive products as well as metal ions released in the corrosion process, which penetrate the surrounding tissue. Despite this fact, metal alloys are still – and probably will be for a long time – applied in prosthetics, as at present, there are no alternative materials which would exhibit comparable properties (especially strength and hardness). However, in order to minimize the risk of disadvantageous body responses, various types of modifications of the surface layer of the elements made of these alloys are used, which make it possible to obtain biocompatibility as well as hardness increase. In the recent years, coatings deposited by different methods have been used: CVD, PVD, sol-gel [1–4]. From among the many coatings obtained by these techniques, the most frequently used are metal carbides, oxides and nitrides [5–7].

The materials often used in prosthetics are alloys based on chromium and nickel or chromium and cobalt. They exhibit, however, a relatively low corrosive resistance as compared to that of precious metal alloys [8]. Still, their application is justified by the economic reasons.

Poprawienie odporności korozyjnej materiałów poprzez pokrycie warstwami wydaje się więc jak najbardziej celowe [9–12]. Na szczególną uwagę zasługują węgliki i azotki tytanu. Wynika to głównie z ich dużej trwałości i odporności na korozję. Wykazano także podwyższenie tej odporności w stosunku do stopów pokrytych warstwami azotków tytanu [13–17]. Prowadzone są prace nad modyfikacją technologii otrzymywania warstw azotkowych w celu poprawienia ich właściwości, które zależą m.in. od stosunku TiN do Ti₂N w warstwie [18]. Drugim kierunkiem jest uzyskanie warstw węglikoazotku tytanu Ti(CN). Jak wykazały wstępne badania [19–21] warstwy Ti(CN) wykazują lepszą odporność korozyjną, istotnie zmniejszają ilość przepuszczanych jonów metali podłoża i w związku z tym mogą potencjalnie stanowić pokrycie metalowych uzupełnień protetycznych i ortodontycznych.

Aby zastosowane powłoki mogły spełnić swoją rolę, powinny wykazywać m.in. odpowiednie właściwości mechaniczne. Należy pamiętać, że elementy protetyczne stykają się z zębami, a twardość szkliwa dochodzi do 450HV. Naniezione na ich powierzchnię powłoki powinny więc wykazywać twardość co najmniej taką samą. Mniejsza twardość spowoduje ich zużycie i odsłonięcie stopu. Jednak zbyt duża twardość może powodować zużycie szkliwa zębów, co też jest zjawiskiem niekorzystnym. Kluczowe znaczenie ma przyczepność powłok do podłoża metalicznego. Niedopuszczalne jest ich odpryskiwanie, a tym samym odsłanianie stopu podłoża, ponieważ jak to zaznaczono wcześniej, może być przyczyną niekorzystnych reakcji organizmu.

2. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy było zbadanie wybranych właściwości powłok Ti(C,N) na stopach protetycznych w zależności od udziału w nich węgla i azotu. Parametrami, które postanowiono zbadać były: moduł sprężystości, twardość, przyczepność.

3. MATERIAŁ I METODY PRACY

Materiał badawczy stanowiły krążki ze stopu Ni-Cr o średnicy 8 mm i wysokości 10 mm (rys. 1).

And so, an improvement of the materials' corrosion resistance by way of applying coatings seems more than purposeful [9–12]. One should especially note titanium carbides and nitrides, mainly because of their high strength and corrosion resistance. It has been proven that this resistance is higher than that of alloys coated with titanium nitride layers [13–17]. Works are being performed on modifying the technology of obtaining nitride coatings in order to improve their properties, which depend, among others, on the TiN – Ti₂N ratio in the layer [18]. Another option is obtaining titanium carbonitride Ti(CN) coatings. As it was shown by the preliminary tests [19–21], Ti(CN) layers exhibit a better corrosion resistance and they significantly decrease the amount of the penetrating metal substrate ions and thus can potentially constitute coatings for metal prosthetic and orthodontic restorations.

For the applied coatings to play their role, they should exhibit, among others, suitable mechanical properties. It should be remembered that prosthetic elements are in contact with the teeth, and the hardness of the enamel reaches 450HV. The coatings deposited on their surface should thus exhibited hardness which is at least as high. A lower hardness will cause their wear and will expose the alloy. However, a hardness too high may cause tooth enamel wear, which is also a disadvantageous phenomenon. The key importance is constituted by the adhesion of the coatings to the metal substrate. It is unacceptable for them to chip, as this exposes the substrate alloy, which, as has been pointed out earlier, may be the cause of disadvantageous responses of the body.

2. OBJECTIVE

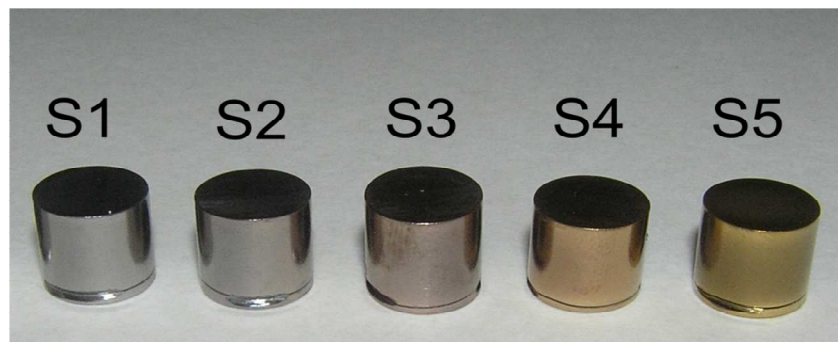
The aim of this work was to examine selected properties of Ti(C,N) coatings applied on prosthetic alloys depending on the carbon and nitrogen content. The tested parameters were: modulus of elasticity, hardness and adhesion.

3. MATERIAL AND TEST METHODOLOGY

The test material were disks made of the Ni-Cr alloy, 8 mm in diameter and 10 mm high (Fig. 1).

Skład wyjściowy stopu określony metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej na spektrometrze SRS300 firmy SIEMENS podano w tab. 1. Krążki podzielono na pięć grup pokrytych warstwami Ti(C,N) o różnej ilości C i N w warstwie (tab. 2).

The initial composition of the alloy determined by the X-ray fluorescence analysis technique with the use of a spectrometer SRS300 by SIEMENS is given in Tab. 1. The disks were divided into five groups which differed in the amount of C and N in the deposited Ti(C,N) coating (Tab. 2).



Rys. 1. Próbkki użyte do badań

Fig. 1. Test samples

Tab. 1. Skład chemiczny badanego stopu

Tab. 1. Chemical composition of tested alloy

Zawartość pierwiastków % wag / Element percentage % wt.						
Cr	Mo	Si	Fe	Co	Mn	Ni
24,79	8,89	1,57	1,33	0,17	0,12	reszta / residue

Tab. 2. Skład chemiczne badanych warstw

Tab. 2. Chemical composition of tested coatings

Warstwa / Coating	Zawartość pierwiastka % at. / Element percentage % at.		
	Ti	C	N
S1	53,50	48,50	0,00
S2	52,91	33,91	13,80
S3	51,94	28,22	19,84
S4	47,78	20,05	32,17
S5	56,79	0,00	53,21

Warstwa / Coating	Zawartość pierwiastka % wag. / Element percentage % wt.		
	Ti	C	N
S1	80,18	19,82	0,00
S2	79,51	13,90	6,60
S3	78,76	11,67	9,57
S4	75,26	8,61	16,12
S5	79,78	0,00	20,22

Powłoki były osadzone metodą rozpylania magnetronowego. Przed nałożeniem warstw próbki były oczyszczane mechanicznie oraz umyte detergentem oraz acetonem w myjce ultradźwiękowej. Następnie poddano je oczyszczaniu jonowemu. W tym celu próbki umieszczono w ko-

Layers were deposited using magnetron sputtering method. Before applying a layer samples were cleaned mechanically and washed with detergent and acetone by ultrasonic method. Next, they were subjected to ion cleaning. For this purpose, they were placed in vacuum chamber, from

morze próżniowej, powietrze odpompowano do ciśnienia około 0,0021Pa. Czyszczenie jonowe prowadzono z wykorzystaniem działła jonowego wykorzystującego argon jako gaz roboczy. Energia jonów docierających do podłoża była regulowana. Jony generowane w działle jonowym miały energię 4keV. Po 5 minutach czyszczenia jonami przykładano potencjał ujemny do podłoża w następującej kolejności: 800V, 1000V, 1500V, przy czym zmiany napięcia wykonywano co 5 minut. Łączny czas czyszczenia jonowego jonami Ar wynosił 20 minut. Później wykonywano etap czyszczenia i rozgrzewania jonami chromu pochodzącymi z parownika łukowego. Parametry pracy: 55A/1,7kW, potencjał na podłożach ustawiano na 1250V. Rozgrzewanie prowadzono przez 10 minut. Na tak przygotowane próbki nakładano warstwy metodą rozpylania magnetronowego. W celu poprawy przyczepności warstw Ti(C,N), najpierw, naniesiono adhezyjną podwarstwę z czystego tytanu w czasie 120s, przy ciśnieniu argonu równym 0,24Pa oraz następujących parametrach pracy magnetronu: 3kW/około 4,5A. Po dwóch minutach powoli wpuszczano gaz reaktywny: azot, acetylen lub ich mieszaninę. Czas osadzania właściwej powłoki był dla wszystkich procesów taki sam i równy 7200s. Polaryzacja napięciem stałym podczas osadzania wynosiła -100V. Podczas osadzania próbki były przesuwane nad powierzchnią targetu ruchem wahadłowym, w celu ujednorodnienia grubości. Ciśnienie procesu właściwego wynosiło w każdym przypadku 0,27Pa. Rodzaj gazów reaktywnych oraz ich przepływy przedstawiono w tab. 3. Były to jedyne zmienne parametry procesów.

which the air was pumped out until the pressure of approximately 0,0021Pa. Ion cleaning was performed using ion gun using argon as working gas. Energy of ions reaching the sample base was regulated. Ions generated in the ion gun had energy of 4keV. After 5 minutes of cleaning with these ions, a negative potential was applied to the bases in the following order: 800V, 1000V and 1500V. Changes of the voltage were done every 5 minutes. The total time of ion cleaning with Ar ions was 20 minutes. Later, the stage of cleaning and heating with chromium ions was performed. Work parameters were: 55A/1,7kW; potential on the bases was set to 1250V. Heating was conducted for 10 minutes. Layers were deposited by magnetron sputtering method on the samples prepared in such way. In order to improve adherence of Ti(C,N) layers, first adhesive sublayer of pure titanium was deposited during 120s with argon pressure equal to 0,24Pa and with the following work parameters of magnetron: 3kW/approx. 4.5A. After two minutes reactive gas was slowly introduced: nitrogen, acetylene or their mixture. Deposition time of appropriate layer was the same for all processes and equal to 7200s. Polarisation with constant voltage during deposition was -100V. Pressure of the process was 0,27Pa in each case. The reactive gases and their flow is presented in Tab. 3. These were the only variables of the processes.

Tab. 3. Przepływy gazów reaktywnych

Tab. 3. Reactive gas flow

Rodzaj gazu <i>Gas</i>	Jednostka przepływu <i>Flow unit</i>	Próbki / <i>Samples</i>				
		S1	S2	S3	S4	S5
N ₂	[sccm]	0	4	8	12	16
C ₂ H ₂	[sccm]	8	6	4	2	0

Po osadzeniu komora próżniowa z próbkami została ostudzona i dopiero wtedy wyjmowano wsad. Tak przygotowane próbki poddano badaniom mającym na celu określenie twardości, modułu sprężystości oraz przyczepności warstw do podłoża.

After deposition the vacuum chamber was cooled down and only then the samples were taken out. The samples prepared in this way underwent tests aiming at determining the hardness, the modulus of elasticity and the adhesion of the layers to the substrate.

Pomiary modułu sprężystości oraz twardości warstwy wykonano metodą nanoindentacji, wykorzystując urządzenie Nano Indenter G200 firmy MTS z zastosowaniem trybu CLS. Polega on na ciągłym wciskaniu penetratora w badany materiał (w tym przypadku był to penetrator typu Bekovich), a następnie jego odciążaniu. W ten sposób otrzymujemy dwie krzywe – krzywą obciążania i krzywą odciążania. Krzywa obciążania służy do określenia twardości, a krzywa odciążania do określenia modułu sprężystości badanego materiału [22–23]. Penetrator wciskano do głębokości około 2 μm , co było wystarczające do określenia wartości modułu i twardości badanych powłok. Uzyskane wykresy przedstawiono na rys. 2 i 3.

Pomiary przyczepności warstwy wykonano wg normy VDI 3198 [24]. Polega on na wykonaniu pomiaru twardości Rockwella w skali C i porównaniu wyglądu otrzymanego odcisku z wzorcami i określeniu stopnia delaminacji powłoki. O wyborze metody zdecydował fakt, że podłoże wykonane ze stopu Ni-Cr ma stosunkowo małą wartość (około 300HV), a zastosowanie najczęściej stosowanej metody rysy powodowało uginanie się podłoża i pękanie warstwy, zanim nastąpiła jej delaminacja. To uniemożliwiało określenie obciążenia, przy którym następowało odrywanie warstwy. Otrzymane w wyniku badania odciski, obserwowano w elektronowym mikroskopie skaningowym Hitachi S3000N przy powiększeniach 90x i 1000x. Otrzymane odciski przedstawiono na rys. 4–8.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

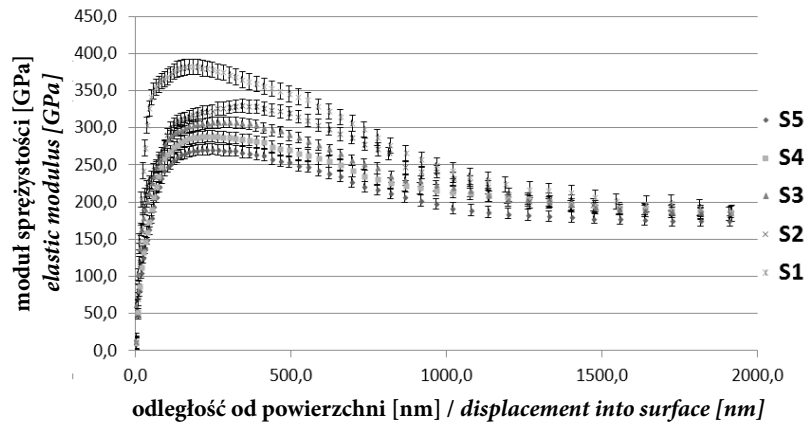
Na rys. 2 i 3 przedstawiono wykresy uzyskane w próbie nanoindentacji. Wykres na rys. 2 przedstawia zmianę modułu sprężystości poszczególnych powłok wraz z głębokością wgniatania penetratora. Wykres na rys. 3 w analogiczny sposób przedstawia twardość.

The measurements of the modulus of elasticity and the hardness were performed by the nano-indentation method with the use of the Nano Indenter G200 by MTS, in the CLS mode. It consisted in the penetrator being constantly forced into the tested material (in this case, it was a Bekovich-type penetrator), and next relieved. In this way, two curves were obtained: the load curve and the unload curve. The load curve is used to determine the hardness, whereas the unload curve – to determine the modulus of elasticity of the examined material [22–23]. The penetrator was forced in to the depth of about 2 μm , which was sufficient for the determination of the value of the modulus and the hardness of the tested coatings. The obtained diagrams are presented in Fig. 2 and 3.

The measurements of the coating's hardness were performed according to the VDI 3198 standard [24]. The latter consists in measuring the Rockwell hardness in scale C as well as comparing the appearance of the obtained indentation with the models and determining the coating's delamination degree. The selection of the method was justified by the fact that a substrate made of the Ni-Cr alloy has a relatively low value (about 300HV) and applying the most frequently used fracture method caused the substrate to deflect and the layer to fracture before its delamination. The obtained indentations underwent observations under a scanning electron microscope Hitachi S3000N with the magnifications of 90x and 1000x. The obtained indentations are presented in Fig. 4–8.

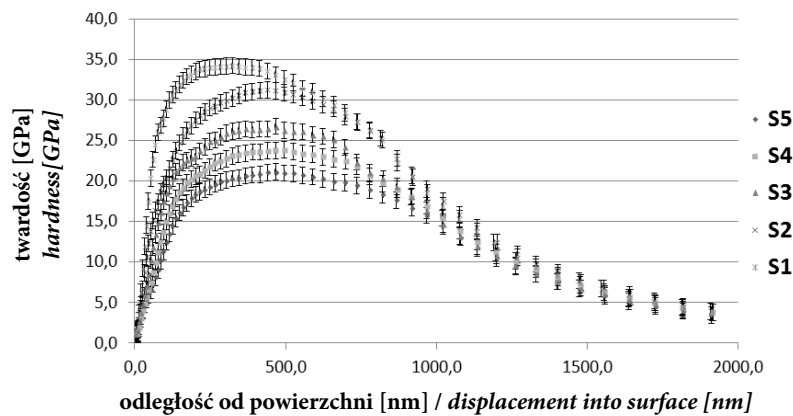
3. TEST RESULTS AND ANALYSIS

Fig. 2 and 3 show the diagrams obtained in the nano-indentation test. The diagram in Fig. 2 presents the change in the modulus of elasticity of particular coatings depending on the depth of the penetrator being forced into the material. The diagram in Fig. 3 presents the hardness in an analogical manner.



Rys. 2. Moduły sprężystości w funkcji głębokości wciskania penetratora w powłokach

Fig. 2. Moduli of elasticity in the function of the depth of the forced-in penetrator



Rys. 3. Twardości w funkcji głębokości wciskania penetratora w powłokach

Fig. 3. Hardness in the function of the depth of the forced-in penetrator

Charakter krzywych twardości i modułu sprężystości jest taki sam – początkowo wznoszą się one, osiągając maksimum, a następnie opadają do wartości zbliżonych dla stopu podłoża. Maksymalna wartość na krzywej przyjmowana jest jako wartość charakteryzująca powłokę. Późniejszy spadek jest efektem oddziaływania podłoża. Odczytane z wykresów wartości przedstawiono w tab. 4.

The character of the hardness and modulus of elasticity curves is the same – at first they rise, reaching the maximum, and next they drop to the values similar to those of the substrate alloy. The maximal value of the curve is assumed as the value characterizing the coating. The following drop is an effect of the interaction with the substrate. The values read off the diagrams are presented in Tab. 4.

Tab. 4. Moduł sprężystości i twardość badanych warstw

Tab. 4. Modulus of elasticity and hardness of tested layers

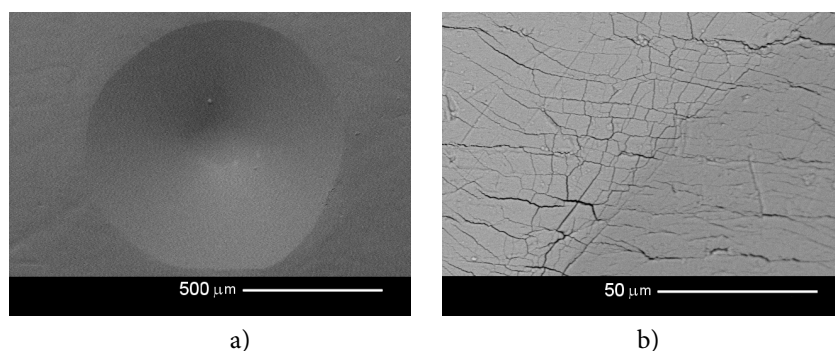
Warstwa Layer	Twardość [GPa] Hardness [GPa]	Moduł sprężystości [GPa] Modulus of elasticity [GPa]
S1	34	382
S2	31	330
S3	26	308
S4	24	289
S5	20	272

Jak wynika z danych przedstawionych w tab. 4, wraz ze wzrostem zawartości węgla w powłoce Ti(C,N), rośnie twardość oraz moduł sprężystości. Otrzymane dane zarówno dla czystego azotku TiN, jak i czystego węgliku TiC, mieszczą się w górnej granicy wartości prezentowanych w innych doniesieniach literaturowych – TiN w granicach 18–21 GPa, TiC w granicach 28–35 GPa. Podobną zależność można zaobserwować dla modułu sprężystości, którego wartość również rośnie wraz ze wzrostem zawartości węgla w powłoce Ti(C,N). Natomiast otrzymane wyniki są dla azotku tytanu podobne do wartości literaturowych (uzyskano 272 GPa – literaturowe około 250 GPa). W przypadku węgliku tytanu otrzymany wynik 382 GPa jest mniejszy od literaturowego: 410–510 GPa. Trudno natomiast porównać wartości twardości i modułu sprężystości powłok zawierających zarówno azot, jak i węgiel, ponieważ w literaturze brak jest danych dla badanych w tej pracy materiałów, jednak ogólna tendencja jest zgodna z danymi literaturowymi [25–28]. Właściwości mechaniczne węglikoazotków tytanu silnie zależą od ich stechiometryczności i metody wytwarzania, przy czym najwyższe osiąga się dla składów stechiometrycznych podanych w pracach [26, 28]. Otrzymane różnice mogą więc wynikać z różnic w stechiometryczności badanych węglikoazotków. Reasumując, należy stwierdzić, że z punktu widzenia zastosowań powłok Ti(C,N) w protetyce i ortodontyce otrzymane wyniki są w pełni zadowalające. Powinny zapewnić wystarczającą trwałość podczas użytkowania elementów protetycznych i ortodontycznych.

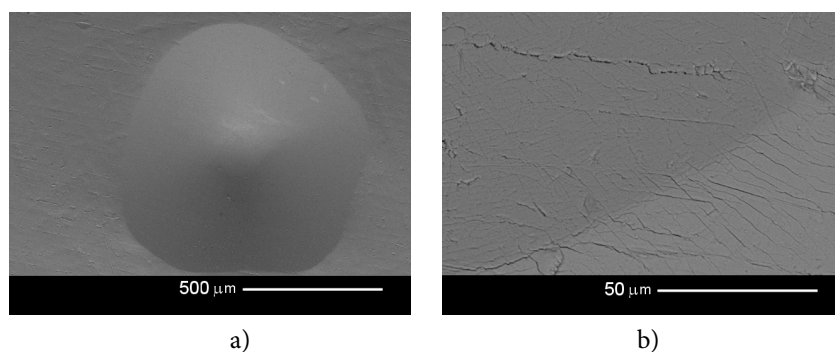
Na rys. 4–8 przedstawiono wyniki pomiarów adhezji badanych powłok.

As can be inferred from the data presented in Tab. 4, together with the increase of the carbon content in the coating Ti(C,N), the hardness and the modulus of elasticity increase as well. The obtained data, both for the pure nitride TiN and the pure carbide TiC, are within the upper limit of the values presented in other literature reports – TiN in the range of 18–21 GPa, TiC in the range of 28–35 GPa. A similar dependence can be observed for the modulus of elasticity, whose value rises together with the increase of the carbon content in the Ti(C,N) coating. As regards titanium nitride, the obtained results are similar to the literature data (obtained value: 272 GPa – literature value: about 250 GPa). In the case of titanium carbide, the obtained result 382 GPa is lower than that in the literature: 410–510 GPa. It is, however, difficult to compare the values of the hardness and modulus of elasticity of the coatings containing both nitrogen and carbon, as the literature lacks data for the materials examined in this work. Still, the general tendency is in accordance with the literature data [25–28]. The mechanical properties of titanium carbonitrides strongly depend on their stoichiometricity and the obtaining method, and the highest properties are obtained for the stoichiometric compositions given in papers [26, 28]. The obtained differences can thus result from the differences in the stoichiometricity of the examined carbonitrides. To sum up, it should be stated that, from the point of view of Ti(C,N) coating applications in prosthetics and orthodontics, the obtained results are fully satisfying. The latter should provide a sufficient durability during the use of prosthetic and orthodontic elements.

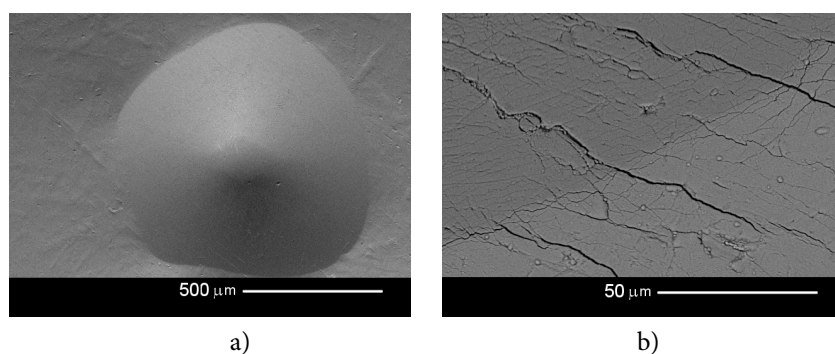
Fig. 4–8 show the results of the adhesion measurements performed on the examined coatings.



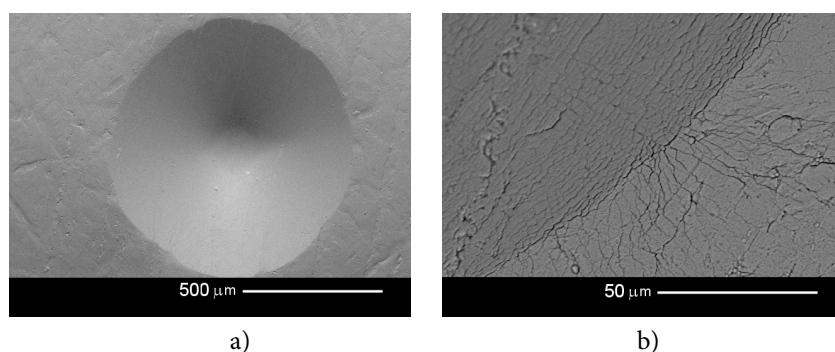
Rys. 4. Odcisk próbki S1 – obraz w elektronach wstecznie rozproszonych: a) powiększenie 90x, b) powiększenie 100x
 Fig. 4. Indentation of sample S1 – backscattered electron image: a) magnification 90x, b) magnification 100x



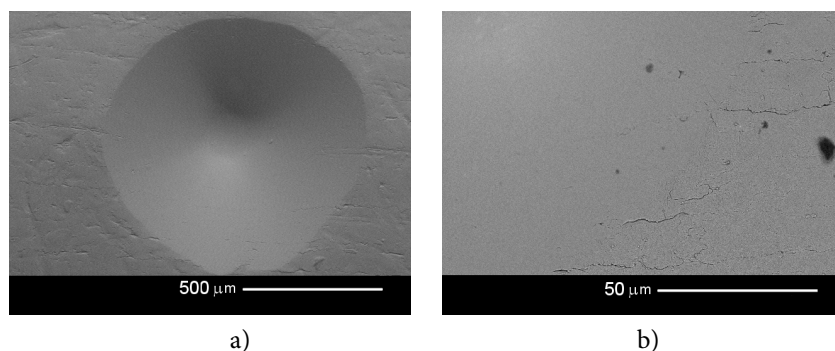
Rys. 5. Odcisk próbki S2 – obraz w elektronach wstecznie rozproszonych: a) powiększenie 90x, b) powiększenie 100x
Fig. 5. Indentation of sample S2 – backscattered electron image: a) magnification 90x, b) magnification 100x



Rys. 6. Odcisk próbki S3 – obraz w elektronach wstecznie rozproszonych: a) powiększenie 90x, b) powiększenie 100x
Fig. 6. Indentation of sample S3 – backscattered electron image: a) magnification 90x, b) magnification 100x



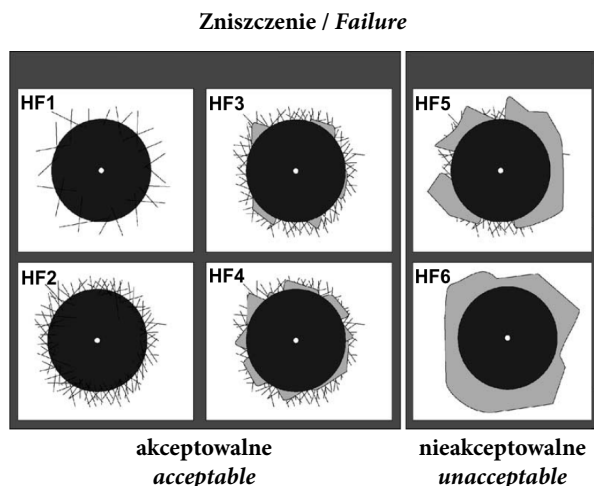
Rys. 7. Odcisk próbki S4 – obraz w elektronach wstecznie rozproszonych: a) powiększenie 90x, b) powiększenie 100x
Fig. 7. Indentation of sample S4 – backscattered electron image: a) magnification 90x, b) magnification 100x



Rys. 8. Odcisk próbki S5 – obraz w elektronach wstecznie rozproszonych: a) powiększenie 90x, b) powiększenie 100x
Fig. 8. Indentation of sample S5 – backscattered electron image: a) magnification 90x, b) magnification 100x

Określenie adhezji wg normy VDI 3198 polega na porównaniu otrzymanych odcisków z wzorcami (przedstawionymi na rys. 9) i określeniu stopnia delaminacji powłoki.

Determining the adhesion according to the standard VDI 3198 consists in comparing the obtained indentations with the models (presented in Fig. 9) and determining the coating's delamination degree.



Rys. 9. Wzorce wg normy VDI 3198 [28]

Fig. 9. Models of the VDI 3198 standard [28]

W otrzymanych pokazanych odciskach nie zaobserwowano odpryskiwania powłoki od podłoża. Porównanie otrzymanych odcisków ze wzorcami wykazało, że w mieszczą się one w zakresie wzorców HF1 lub HF2. Wzorce te różnią się jedynie gęstością pęknięć. Uzyskane wyniki należy zaklasyfikować do wzorca HF1, o bardzo małej gęstości pęknięć. Świadczy o tym fakt, że siatkę pęknięć zaobserwowano dopiero przy znacznym powiększeniu (1000x), a nie przy tym, gdzie widać cały odcisk (90x), jak jest w normie. Biorąc pod uwagę możliwość zastosowania powłok Ti(C,N) jako pokrycia na elementy protetyczne i ortodontyczne, należy uznać, że przyczepność otrzymanych powłok do podłoża ze stopu protezytycznego Ni-Cr jest w pełni zadowalająca i podczas użytkowania tych elementów nie powinno dochodzić do ich delaminacji. Tym samym spełnią one ochronną rolę przed niekorzystnym oddziaływaniem składników stopów podbudowy protetycznej.

The obtained indentations did not exhibit chipping of the coating from the substrate. The comparison of the obtained indentations with the models showed that they are within the range of models HF1 and HF2. These models differ only in the density of the fractures. The obtained results should be classified as being in accordance with model HF1, which has a very low density of the fractures. This is proven by the fact that the fracture lattice was observed only at a large magnification (1000x), and not the one at which the whole indentation is visible (90x), as is according to the standard. When taking into account the option of using Ti(C,N) coatings for prosthetic and orthodontic elements, one should establish that the adhesion of the obtained coatings to the substrate made of a prosthetic Ni-Cr alloy is fully satisfying and no delamination should be observed during their use. And so, they will fulfill the role of protection against the disadvantageous effect of the alloy elements of the prosthetic foundation.

5. WNIOSKI

1. Ze wzrostem zawartości węgla w powłoce typu Ti(C,N) rośnie ich twardość i moduł sprężystości.

5. CONCLUSIONS

1. Together with the increase of the carbon content in a Ti(C,N)-type coating, the hardness and modulus of elasticity increase as well.

2. Adhezja wytworzonych powłok do podłoża ze stopu Ni-Cr jest dobra.
3. Właściwości wytworzonych powłok Ti(C,N) z punktu widzenia ich zastosowań, jako ochronnych na elementy protetyczne i ortodontyczne są zadowalająca.

2. *The adhesion of the elaborated coatings to the substrate made of the Ni-Cr alloy is good.*
3. *The properties of the elaborated Ti(C,N) coatings, from the point of view of their protective applications for prosthetic and orthodontic elements, are satisfying.*

LITERATURA

- [1] Wendler B., Błaszczuk A., Chejchman Z., Gawroński Z., Jakubowski K.: *Wytwarzanie, własności i zastosowanie cienkich warstw węglików i węglikoazotków na podłożach stalowych*. Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Łódź–Spała 20–23.09.1994, Kwadrat, Łódź 1994, s. 255–260.
- [2] Wierzchoń T., Precht W., Ulbin-Pokorska I., Sikorski K.: *Struktura i odporność korozyjna warstw azotku chromu wytwarzanych na stali metodą próżniowego odparowania lukowego*. II Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nowe Technologie w Inżynierii Powierzchni, *Inżynieria Materiałowa* t. XXI nr 6 (2000), s. 473–477.
- [3] Pancielenko M., Precht W.: *Structure, chemical and phase composition of hard titanium carbon nitride coatings deposited on HS 6-5-2 steel*. Conference Proceedings 10th Jubilee International Scientific Conference “Achievements in Mechanical & Materials Engineering”.
- [4] Szymanowski H., Sobczyk A., Gazicki-Lipman M., Jakubowski W., Klimek L.: *Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications*. *Surface and Coatings Technology* nr 200 (2005), s. 1036–1040.
- [5] Peterson C., Hillberry B., Heck D.: *Component wear of total knee prostheses using Ti-6Al-4V, titanium nitride coated Ti-6Al-4V, and cobalt-chromium-molybdenum femoral components*. *J. Biomed. Mater. Res.* nr 22 (1988), s. 887–903.
- [6] Thull R.: *Korrosionseigenschaften mit Titan-Niob-Oxinitrid beschichteter Dentallegierungen*. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* vol. 46 nr 11 (1991), s. 712–717.
- [7] Wisbey A., Gregson P., Tuke M.: *Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo based surgical implants*. *Biomaterials* vol. 8 nr 6 (1987), s. 477–480.
- [8] Geis-Gerstorfer J., Greener E.: *Zum Einfluss des Mo-Gehaltes und des pH-Werters auf das Korrosionsverhalten von Ni-20Cr-Mo-Dentallegierungen*. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* nr 44 (1989), s. 863–866.
- [9] Rylska D., Sokołowski J., Klimek L.: *Corrosion resistance investigations of prosthetic dental alloys coated by TiN*. *Annals of Transplantation* vol. 9 nr 1A (2004), s. 104–108.
- [10] Klimek L., Rylska D.: *Corrosion protection of Ni-Cr and Co-Cr base dental alloys by titanium nitride lay-*

REFERENCES

- [1] Wendler B., Błaszczuk A., Chejchman Z., Gawroński Z., Jakubowski K.: *Wytwarzanie, własności i zastosowanie cienkich warstw węglików i węglikoazotków na podłożach stalowych*. Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Łódź–Spała 20–23.09.1994, Kwadrat, Łódź 1994, pp. 255–260.
- [2] Wierzchoń T., Precht W., Ulbin-Pokorska I., Sikorski K.: *Struktura i odporność korozyjna warstw azotku chromu wytwarzanych na stali metodą próżniowego odparowania lukowego*. II Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nowe Technologie w Inżynierii Powierzchni, *Inżynieria Materiałowa* vol. XXI no. 6 (2000), pp. 473–477.
- [3] Pancielenko M., Precht W.: *Structure, chemical and phase composition of hard titanium carbon nitride coatings deposited on HS 6-5-2 steel*. Conference Proceedings 10th Jubilee International Scientific Conference “Achievements in Mechanical & Materials Engineering”.
- [4] Szymanowski H., Sobczyk A., Gazicki-Lipman M., Jakubowski W., Klimek L.: *Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications*. *Surface and Coatings Technology* no. 200 (2005), pp. 1036–1040.
- [5] Peterson C., Hillberry B., Heck D.: *Component wear of total knee prostheses using Ti-6Al-4V, titanium nitride coated Ti-6Al-4V, and cobalt-chromium-molybdenum femoral components*. *J. Biomed. Mater. Res.* no 22 (1988), pp. 887–903.
- [6] Thull R.: *Korrosionseigenschaften mit Titan-Niob-Oxinitrid beschichteter Dentallegierungen*. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* vol. 46 no. 11 (1991), pp. 712–717.
- [7] Wisbey A., Gregson P., Tuke M.: *Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo based surgical implants*. *Biomaterials* vol. 8 no. 6 (1987), s. 477–480.
- [8] Geis-Gerstorfer J., Greener E.: *Zum Einfluss des Mo-Gehaltes und des pH-Werters auf das Korrosionsverhalten von Ni-20Cr-Mo-Dentallegierungen*. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* no. 44 (1989), s. 863–866.
- [9] Rylska D., Sokołowski J., Klimek L.: *Corrosion resistance investigations of prosthetic dental alloys coated by TiN*. *Annals of Transplantation* vol. 9 no. 1A (2004), pp. 104–108.
- [10] Klimek L., Rylska D.: *Corrosion protection of Ni-Cr and Co-Cr base dental alloys by titanium nitride lay-*

- yers in 0,9% NaCl solution. Inżynieria Materiałowa t. XXV nr 3 (2004), s. 728–732.
- [11] Burnat B., Banaszek K., Błaszczuk T., Klimek L.: *Wpływ składu warstwy Ti(C,N) na korozję stopu protetycznego NiCr*. Inżynieria Materiałowa nr 4 (2010), s. 913–916.
- [12] Sokołowski J.: *Ocena przydatności ochronnych powłok azotku tytanu wytworzonych na metalowych elementach uzupełnień protetycznych*. Rozprawa habilitacyjna, Akademia Medyczna w Łodzi, Łódź 2001.
- [13] Gusev I., Akolzina M., Fedorenko A., Durdyev S., Urazaeva N.: *Nitrid titana v ortopedicheskoi stomatologii*. Stomatologiya Mosk. vol. 65 nr 5 (1986), s. 47–50.
- [14] Ebner R., Lackner J. M., Waldhauser W., Major R., Czarnowska E., Kustos R., Lacki P., Major B.: *Bio-compatible TiN-based novel nanocrystalline films*. Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences nr 54 (2006), s. 167–173.
- [15] Kotliar A., Sevidova S., Steglik T., Zhivkova L., Tarasov I.: *Metodicheskie osobennosti issledovaniia elektrokhimicheskikh svoistv metallicheskih materialov v ortopedicheskoi stomatologii*. Stomatologiya Mosk. vol. 70 (1991), s. 48–50.
- [16] Napadov M., Andreev A., Sapozhnikov A., Maslennikov M., Zaharov N.: *Mnogosloinnye zashchitnye nitridnye pokrytia na metallicheskie zubne protezy*. Stomatologiya Mosk. vol. 65 nr 5 (1986), s. 53–54.
- [17] Zotov V., Murashkin N., Sirota A.: *Otdalennye rezultaty primeneniia nesemnykh protezov iz nerzhaveiushchei stali s dekorativnym pokrytiem na osnovie nitrida titana*. Stomatologiya Mosk. nr 4 (1990), s. 51–52.
- [18] Rylska D., Klimek L.: *Microstructure and corrosion characteristic of prosthetic dental alloys coated by TiN*. Acta Metallurgica Slovaca vol. 10 (2004), s. 938–942.
- [19] Precht W., Czyżniewska A., Rylski A., Pancielejko M., Walkowiak W.: *Własności warstw TiC_xN_{1-x} nanoszonych na podłoża stalowe trzema metodami PVD*. Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni. I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Łódź – Spała 20–23.09.1994, Kwadrat, Łódź 1994, s. 191–194.
- [20] Walkowicz J., Bujak J., Miernik K., Smolik J.: *Badania trwałościowe powłok TiN, TiC/Ti(C,N)/TiN*. Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Łódź – Spała 20–23.09.1994, Kwadrat, Łódź 1994, s. 219–224.
- [21] Januszewicz B., Klimek L.: *Investigation of TiCN coatings on steel substrates deposited by means of low pressure cathode ARC technique*. Acta Metallurgica Slovaca vol. 10 (2004), s. 926–929.
- [22] Xiaodong L., Bhart B.: *A review of nanoindentation continuous stiffness and its applications*. Materials characterization nr 48 (2002), s. 11–36.
- [23] Anthony C.: *Fisher-Cripps Nanoindentation (Mechanical Engineering Series)*. Springer 2nd ed. 2004.
- [24] Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N.: *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds*. Journal of Materials Processing Technology nr 143–144 (2003), s. 481–485.
- yers in 0,9% NaCl solution. Inżynieria Materiałowa t. XXV nr 3 (2004), s. 728–732.
- [11] Burnat B., Banaszek K., Błaszczuk T., Klimek L.: *Wpływ składu warstwy Ti(C,N) na korozję stopu protetycznego NiCr*. Inżynieria Materiałowa no. 4 (2010), pp. 913–916.
- [12] Sokołowski J.: *Ocena przydatności ochronnych powłok azotku tytanu wytworzonych na metalowych elementach uzupełnień protetycznych*. Rozprawa habilitacyjna, Akademia Medyczna w Łodzi, Łódź 2001.
- [13] Gusev I., Akolzina M., Fedorenko A., Durdyev S., Urazaeva N.: *Nitrid titana v ortopedicheskoi stomatologii*. Stomatologiya Mosk. vol. 65 no. 5 (1986), pp. 47–50.
- [14] Ebner R., Lackner J. M., Waldhauser W., Major R., Czarnowska E., Kustos R., Lacki P., Major B.: *Bio-compatible TiN-based novel nanocrystalline films*. Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences no. 54 (2006), pp. 167–173.
- [15] Kotliar A., Sevidova S., Steglik T., Zhivkova L., Tarasov I.: *Metodicheskie osobennosti issledovaniia elektrokhimicheskikh svoistv metallicheskih materialov v ortopedicheskoi stomatologii*. Stomatologiya Mosk. vol. 70 (1991), pp. 48–50.
- [16] Napadov M., Andreev A., Sapozhnikov A., Maslennikov M., Zaharov N.: *Mnogosloinnye zashchitnye nitridnye pokrytia na metallicheskie zubne protezy*. Stomatologiya Mosk. vol. 65 no. 5 (1986), pp. 53–54.
- [17] Zotov V., Murashkin N., Sirota A.: *Otdalennye rezultaty primeneniia nesemnykh protezov iz nerzhaveiushchei stali s dekorativnym pokrytiem na osnovie nitrida titana*. Stomatologiya Mosk. no. 4 (1990), pp. 51–52.
- [18] Rylska D., Klimek L.: *Microstructure and corrosion characteristic of prosthetic dental alloys coated by TiN*. Acta Metallurgica Slovaca vol. 10 (2004), pp. 938–942.
- [19] Precht W., Czyżniewska A., Rylski A., Pancielejko M., Walkowiak W.: *Własności warstw TiC_xN_{1-x} nanoszonych na podłoża stalowe trzema metodami PVD*. Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni. I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Łódź – Spała 20–23.09.1994, Kwadrat, Łódź 1994, pp. 191–194.
- [20] Walkowicz J., Bujak J., Miernik K., Smolik J.: *Badania trwałościowe powłok TiN, TiC/Ti(C,N)/TiN*. Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Łódź – Spała 20–23.09.1994, Kwadrat, Łódź 1994, pp. 219–224.
- [21] Januszewicz B., Klimek L.: *Investigation of TiCN coatings on steel substrates deposited by means of low pressure cathode ARC technique*. Acta Metallurgica Slovaca vol. 10 (2004), pp. 926–929.
- [22] Xiaodong L., Bhart B.: *A review of nanoindentation continuous stiffness and its applications*. Materials characterization no. 48 (2002), pp. 11–36.
- [23] Anthony C.: *Fisher-Cripps Nanoindentation (Mechanical Engineering Series)*. Springer 2nd ed. 2004.
- [24] Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N.: *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds*. Journal of Materials Processing Technology no. 143–144 (2003), pp. 481–485.

- [25] Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N.: *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds*. *Journal of Materials Processing Technology* nr 143–144, (2003), s. 481–485.
- [26] Guemmaz M., Mosser M., Ahujab R., Johansson B.: *Elastic properties of sub-stoichiometric titanium carbides. Comparison of FP-LMTO calculations and experimental results*. *Solid State Communications* nr 110 (1999), s. 299–303.
- [27] Pierson H.O.: *Handbook of refractory Carbides and Nitrides – Properties, Characteristics, Processing and Applications*. Noyes Publications Westwood, New Jersey, USA, 1996.
- [28] Lengauer W., Binder S., Aigner K., Ettmayer P., Guillou A., Debuigne J., Groboth G.: *Solid state properties of group IVb carbonitrides*. *Journal of Alloys and Compounds* nr 217 (1995), s. 137–147.
- [29] Lipatnikov V. N., Rempel A. A., Gusev A. I.: *Atomic ordering and hardness of nonstoichiometric titanium Carbide*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* nr 15 (1997), s. 61–64.
- [25] Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N.: *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds*. *Journal of Materials Processing Technology* nr 143–144, (2003), s. 481–485.
- [26] Guemmaz M., Mosser M., Ahujab R., Johansson B.: *Elastic properties of sub-stoichiometric titanium carbides. Comparison of FP-LMTO calculations and experimental results*. *Solid State Communications* nr 110 (1999), s. 299–303.
- [27] Pierson H.O.: *Handbook of refractory Carbides and Nitrides – Properties, Characteristics, Processing and Applications*. Noyes Publications Westwood, New Jersey, USA, 1996.
- [28] Lengauer W., Binder S., Aigner K., Ettmayer P., Guillou A., Debuigne J., Groboth G.: *Solid state properties of group IVb carbonitrides*. *Journal of Alloys and Compounds* nr 217 (1995), s. 137–147.
- [29] Lipatnikov V. N., Rempel A. A., Gusev A. I.: *Atomic ordering and hardness of nonstoichiometric titanium Carbide*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* nr 15 (1997), s. 61–64.

