

# WARSTWY C:N:H I SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) NA POWIERZCHNI TYTANU I STOPU Ti – 6Al – 4V

MARTA JANUŚ\*, BARBARA STYPUŁA\*\*

AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA;

\*WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIALOWEJ I CERAMIKI

\*\*WYDZIAŁ ODLEWNICTWA

AL. MICKIEWICZA 30; 30 – 059 KRAKÓW; POLSKA

E – MAIL: MARTAJ@UCI.AGH.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),133-135]*

Tytan i jego stopy ze względu na szczególne właściwości fizyczne, chemiczne oraz dobrą biogodność w środowiskach ludzkich komórek i tkanek znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach medycyny [1–3]. Wyparty one niemal całkowicie kwasoodporne stale austenityczne i tzw. stopy Vitalium (Co–Ni–Mo). Widoczne jest to w wielu aspektach medycyny: leczeniu urazów (endoprotezy, wszczepy, płytki stabilizacyjne); komforcie prowadzenia zabiegów (instrumentarium, narzędzia, aparatura) [4–9]. Tytan, a także jego stopy, charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na korozję chemiczną.

Nie reagują z wieloma związkami chloru, a także z siarczkami, siarczanami i chloranem (I) sodu w szerokim zakresie stężeń i temperatur. Ponadto metal ten jest odporny na działanie wody morskiej, kwasu azotowego o dowolnym stężeniu i w różnych temperaturach, roztopionej siarki, siarkowodoru, dwutlenku siarki, amoniaku i nadtlenku wodoru. Nadmienić należy, że istnieją związki organiczne i nieorganiczne, które mogą wywołać korozję na powierzchni tytanu. Generalnie jednak tytan i jego stopy wykazują dobrą na korozję wżerową, międzykrystaliczną i naprężeniową. W przypadku zastosowań w medycynie materiały te muszą być modyfikowane w związku z przechodzeniem składników stopu do otaczających tkanek. Jest to szkodliwe dla organizmów zjawisko metalozy i wielu innych schorzeń. Stosuje się tu techniki zmieniające właściwości powierzchni, takie jak: azotowanie, utlenianie, nawęglanie czy węglaozotowanie [10] lub nakładanie warstw o odpowiednim składzie chemicznym.

Obecnie, coraz większe znaczenie w kształtowaniu właściwości biomateriałów odgrywają warstwy tlenku aluminium – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hydroksyapatytu, tlenku cyrkonu – ZrO<sub>2</sub>, a także nanokrystalicznego diamentu. Warstwy te wytwarzane są różnymi metodami, między innymi: natryskiwanie cieplnego, żół – żel oraz fizycznymi i chemicznymi metodami osadzania z fazy gazowej. Wymienione powyżej warstwy nie zamykają listy pokryć modyfikujących powierzchnię biomateriałów. Poszukuje się wciąż nowych materiałów warstwowych, często o złożonym składzie chemicznym, zawierających pierwiastki z różnych grup układu okresowego, takich jak: węgiel, wodór, krzem, azot [11].

Niniejsza praca zawiera wyniki badań nad modyfikacją powierzchni tytanu i jego stopu Ti–6Al–4V warstwami typu C:N:H i SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H). Warstwy te otrzymano w procesie, odpowiednio, RFCVD (13,56MHz, 60W) oraz MWCVD (2,45GHz, 800W), przy użyciu reaktywnych mieszanin gazowych zawierających CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> wprowadzanych do reaktorów w różnych proporcjach.

Morfologię powierzchni i skład chemiczny warstw badano stosując odpowiednio metody SEM i EDS. Warstwy są jednorodne, dobrze przyczepne do podłoża.

Właściwości tribologiczne otrzymanych materiałów badano przy użyciu urządzenia Micro – Combi – Tester (twardość i

# C:N:H AND SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) LAYERS ON METALLIC TITANIUM AND Ti–6Al–4V ALLOY SURFACE

MARTA JANUŚ\*, BARBARA STYPUŁA\*\*

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

\*FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS

\*\*FACULTY OF FOUNDRY ENGINEERING

AL. MICKIEWICZA 30; 30 – 059 KRAKÓW; POLAND

E – MAIL: MARTAJ@UCI.AGH.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),133-135]*

Titanium and its alloys are very attractive materials for applications in various areas of medicine. This is with regard for their unique physical and chemical properties as well as good biocompatibility in the environment of human cells and tissues [1-3]. They have replaced acid resistant steels and so-called Vitalium alloys (Co–Ni–Mo). It can be seen in many fields of medicine such as comfort of surgical procedures (apparatus) and treatment of injuries (for example: endoprosthesis and artificial limbs, implants, plates of stabilization) [4-9].

The very distinctive property of titanium and titanium alloys is that of significant resistance to chemical attack. For wide temperature and concentration range they do not react with most chlorine compounds (sodium chloride) as well as sulfides and sulfates. They also possess high resistance to sea water action and to the action of nitric acid, molten sulfur, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, ammonia and hydrogen peroxide – in any concentration and at various temperatures. While it is true that there are some both organic and inorganic compounds that can cause corrosion of titanium but generally both titanium and its alloys exhibit really unique resistance to etching as well as intercrystalline and stress-originated corrosion.

Unfortunately, despite above exceptional properties, the titanium and titanium alloys when used in human body may bring about undesired toxic effects caused by diffusion of alloy components to the surrounding tissues. This is why the surface of the implants and other products for application in medicine should be modified. With the object of this requirement, various surface techniques are applied. A family of mostly used methods includes: nitrogenation, oxygenation, carbonation or carbo-nitrogenation [10] and deposition of various types of the layers of carefully tailored chemical composition.

At present, a research interest focuses mainly on the applications of the following types of the layers: aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hydroxyapatite, zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) and a family of diamondlike layers. They are deposited with the use of diverse technologies. There are among the most often used: thermal spraying, sol - gel as well as physical and chemical vapor deposition techniques.

The sorts of the coatings that are listed above do not close a list of the layered materials that can be successfully used for medicine needs. There is growing interest in looking for new coats, often of complex composition – containing elements from various groups and rows of periodic table. The ones containing carbon, hydrogen, silicon and nitrogen seem to be very promising ones [11].

This consideration has prompted the authors of the present work to undertake the respective studies concerning modification of the surface of Ti and Ti-6Al-4V alloy with C:N:H and SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layers. The layers have been deposited using plasma chemical techniques: RFCVD (13,56MHz,

Load [mN]	Podłoże Substrate	C:N:H-Katoda C:N:H-Cathode	C:N:H-Anoda C:N:H-Anode	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (H)
20	Ti 266	102	149	276
	Ti-6Al-4V 365	132	170	553
100	Ti 278	128	203	277
	Ti-6Al-4V 335	170	277	361

**TAB.1. Twardość powierzchni dla próbek z warstwami nałożonymi na tytanie i stopie Ti-6Al-4V [HV]**

**TAB.1. Hardness of the metallic Ti and the Ti-6Al-4V alloy samples with and without deposited layers [HV].**

moduł Younga) – TAB.1 i TAB.2, oraz tribotestu typu kula – tarcza (badania tarciowo - zużyciowe) – RYS.1 (przeprowadzone zgodnie z normami ASTM i ISO).

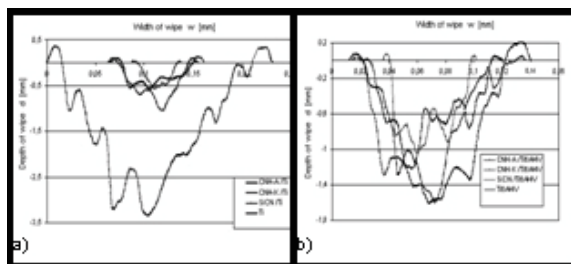
Dla obydwu podłoży warstwy C:N:H/katoda i C:N:H/anoda mają twardość niższą od podłoża przy czym najniższe wartości zmierzono dla próbki z warstwą C:N:H/katoda. Warstwy SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) w nieznacznym stopniu podnoszą twardość powierzchni. Dla każdej z warstw mierzona twardość i moduł Younga jest wyższa dla warstwy nałożonej na stopie Ti-6Al-4V niż na czystym tytanie.

Nie stwierdzono zasadniczych różnic w wartości współczynnika tarcia pomiędzy warstwami nałożonymi na tytanie a warstwami na stopie Ti-6Al-4V. Wśród próbek, których podłożem jest tytan najmniejszy współczynnik tarcia posiada próbka z warstwą SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) ok. 0,05 (podłoże Ti – 0,27), dla podłoża ze stopu - ok. 0,06 (podłoże Ti6Al4V – 0,28). Nałożone warstwy zwiększają odporność na zużycie materiału podłoża. Największą odporność na zużycie wykazują warstwy SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) zarówno na Ti jak i Ti-6Al-4V.

Przeprowadzono również badania polaryzacyjne (Voltamperometryczne) stosując VoltaLab PGZ301 zarówno na próbkach surowych jak i pokrytych warstwami.

Nałożone warstwy zmieniają również właściwości korozyjne tytanu i stopu Ti6Al 4V. Ich wpływ zaznacza się w przebiegu krzywych polaryzacyjnych LSV (RYS.2 i RYS.3 oraz TAB.3), głównie w wielkościach gęstości prądu anodowego roztworzenia oraz wartościach potencjału korozyjnego.

W przypadku tytanu najkorzystniejsze właściwości korozyjne posiada warstwa SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H), wykazując najniższe wartości gęstości prądu anodowego roztworzenia ( $i_a$ ). W przypadku



**RYS.1. Profil przekroju poprzecznego bruzdy dla warstw: a) na podłożu tytanowym, b) na podłożu ze stopu Ti-6Al-4V po tarcu kulką Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1mm) przy Fn=0,2N; n=60obr/min; N=500 cykli, R=3mm.**

**FIG.1. Profiles of transverse section of the layers: a) on the titanium substrate b) on the Ti-6Al-4V alloy. The results taken after friction action with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1mm) ball at Fn=0,2N; n=60cycles/min; N= of 500 cycles, R=3mm.**

Load [mN]	Podłoże Substrate	C:N:H-Katoda C:N:H-Cathode	C:N:H-Anoda C:N:H-Anode	SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (H)
20	Ti 111	81	71	123
	Ti-6Al-4V 145	45	88	171
100	Ti 106	82	67	106
	Ti-6Al-4V 142	79	109	142

**TAB.2. Wartość modułu Younga dla próbek z powłokami nałożonymi na tytanie i stopie Ti-6Al-4V [GPa]**

**TAB.2. Young module of the metallic Ti and the Ti-6Al-4V alloy samples with and without deposited layers [GPa].**

60W) and MWCVD (2,45GHz, 800W) with application of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> gas mixture introduced to the reactor at various proportions.

The obtained layers have been carefully investigated in a view of possible applications in medicine. The morphology and surface quality of the layers have been analyzed with typical tools: SEM and EDS. The results show that both C:N:H and SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layers are homogeneous and well adhesive to the substrate. Tribological properties of received materials have been evaluated in the measurements of hardness and Yang module (Micro-Combi-Tester) and in the test performed with application of a tribotester of the "sphere-shield" type. The respective results are presented in tables I – II and illustrated in FIG.1. For comparison the norms of ASTMAS and ISO are given.

The measured values indicate that both types of the C:N:H layers, i.e. the ones deposited on a cathode (C:N:H/cathode) and the others obtained on a anode (C:N:H/anode) exhibit lower hardness than uncoated substrates. The lowest value has been found for the C:N:H/cathode layer. Simultaneously the SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layer rises hardness of modified surfaces. It can be also seen that the deposited layers improve both the hardness and Young module of the Ti - 6Al - 4V alloy. The effect is better than in the case of the layers used on titanium.

Simultaneously no effects have been observed concerning the friction for the layers deposited on both types of the substrates. For the layers deposited on titanium, the SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layer exhibits the lowest friction coefficient. The respective value is about 0,05, while for the layer on the alloy – it is 0,06. The values for the uncoated substrates are: 0,27 for Ti and 0,28 for Ti 6Al 4V - 0,28.

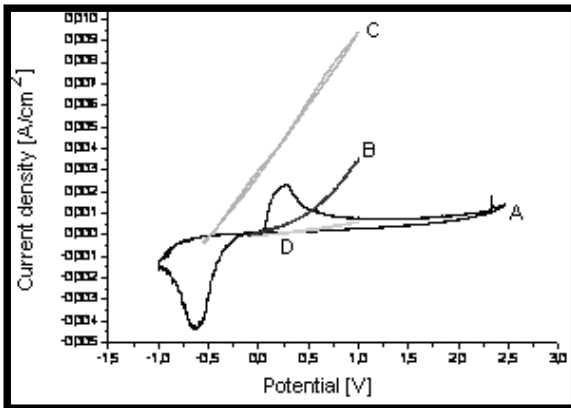
This means that the layers improve the substrate resistance-to-waste. The highest resistance has been found for the coatings with the SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layers – both on Ti and on Ti-6Al-4V.

To gather more results, the investigations of polarization for both uncoated and coated substrates have been performed with application of voltamperometry method (VoltaLab PGZ301).

It results from the shape of the polarization LSV curves (FIG.2-3, Table III) that the deposited layers improve corrosive properties of the titanium and the Ti6-Al-4V alloy - as can be seen from the anode current density and the corrosion potential.

In the case of titanium, the best corrosive properties has SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layer, that exhibits lowest values of the anode current density ( $i_a$ ). For the alloy, the lowest value of  $i_a$  has been found when the C:N:H/anode and SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layers have been deposited.

The series of the performed experiments indicate the SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layers as very good coatings for modification



**RYS.2.** Krzywe polaryzacyjne powierzchni Ti: krzywa A - próbka wyjściowa, krzywa B - z warstwą C:N:H - katoda, krzywa C - z warstwą C:N:H - anoda, krzywa D - z warstwą SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H); w 0,1m NaCl.

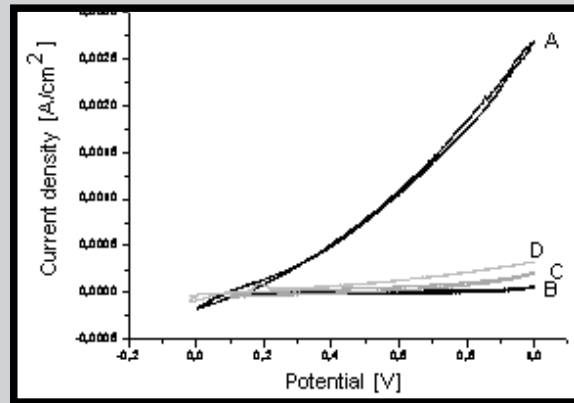
**FIG.2.** Polarization curves of the Ti surface: curve A - initial uncoated sample, curve B - sample coated with C:N:H/cathode layer, curve C - with C:N:H/anode layer, curve D - with SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layer; in 0,1m NaCl.

stopu najniższe wartości i wykazała warstwa C:N:H - anoda i w kolejności warstwa SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H). Z pośród badanych warstw modyfikujących powierzchnię tytanu i stopu Ti-6Al-4V najlepsze właściwości użytkowe (twardość, odporność na ścieranie i odporność na korozję) uzyskano w przypadku warstwy SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H).

Próbka Sample	Potencjał bezprądowy Potential without current E <sub>0</sub> [·10 <sup>-3</sup> V]	Próbka Sample	Potencjał bezprądowy Potential without current E <sub>0</sub> [·10 <sup>-3</sup> V]
Ti	19	Ti - 6Al - 4V	1,5
Ti (C:N:H/cathode)	-50	Ti - 6Al - 4V (C:N:H/cathode)	114
Ti (C:N:H/anode)	-78	Ti - 6Al - 4V (C:N:H/anode)	120
Ti (SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (H))	-54	Ti - 6Al - 4V (SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (H))	6,0

**TAB.3.** Parametry polaryzacji anodowej próbek wyjściowych i pokrytych warstwami w 0,1m NaCl.

**TAB.3.** Parameters of anodal polarization of coated and uncoated samples (in 0,1m NaCl).



**RYS.3.** Krzywe polaryzacyjne powierzchni stopu Ti - 6Al - 4V: krzywa A - próbka wyjściowa, krzywa B - z warstwą C:N:H - katoda, krzywa C - z warstwą C:N:H - anoda, krzywa D - z warstwą SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H); w 0,1m NaCl.

**FIG3.** Polarization curves of the Ti-6Al-4V alloy surface: curve A - initial uncoated sample, curve B - sample coated with C:N:H/cathode layer, curve C - with C:N:H/anode layer, curve D - with SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layer; in 0,1m NaCl .

of the surface of Ti and the Ti-6Al-4V alloy for medical applications. They exhibit best usable parameters such as good hardness, high resistance to abrasion and resistance to corrosion.

## Piśmiennictwo

- [1] S. Błażewicz, L. Stoch; „Biomateriały”; ed. M.Nałęcz; „Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000”; tom 4; Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT; Warszawa; 2003.
- [2] J. Marciniak; „Biomateriały”; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; Gliwice; 2002.
- [3] T. Wierzchoń, E. Czarnowska, D. Krupa; „Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych”; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej; Warszawa; 2004.
- [4] J.B. Bruski, A.F. Moccia, S.R. Pollack, E. Kerastoff; J. Dent. Res.; 58;1979;1953.
- [5] B.D. Boyan, T.W. Humbert, K. Kiestrett et al.; Cells Mat.; 5; 1995; 323.

## References

- [6] B.D. Boyan, S. Lassdorfer, L. Wang et al.; Eur. Cel Mater.; 3; 2003; 15.
- [7] D.L. Cochran, P.V. Numikowski, F.L. Higgenbottom et al.; Chin. Oral. Implants Res.; 7; 1996; 240.
- [8] D. Buser, R. Herieslene - Stern, J.P. Bernard et al.; Chin. Oral. Implants Res.; 8; 1997; 161.
- [9] J. Brems; Mem. Sci. Rev. Metall.; 10; 1988; 625.
- [10] J.J.A.M. van Raay, P.M. Rozing et al.; “Titanium in Medicine”; Springer - Verlag; Berlin; Heidenberg; 2001.
- [11] E. Broitman, W. Macdonald, N. Hellgren et al.; Diamond and Related materials; 9 (2000); 1984 - 1991.