

## ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Zr,Hf)N И (Zr,Nb)N

Н.Н. Черенда<sup>1)</sup>, А.В. Басалай<sup>2)</sup>, А.Ю. Изобелло<sup>2)</sup>, Н.В. Бибик<sup>1)</sup>, Д.П. Русальский<sup>1)</sup>,  
А.К. Кулешов<sup>1)</sup>, С.Н. Григорьев<sup>3)</sup>, А.А. Верещака<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030,  
Беларусь, cherenda@bsu.by, bibiknv@bsu.by, rusalsky@bsu.by, kuleshak@bsu.by

<sup>2)</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси,  
ул. Купревича 10, Минск 220084, Беларусь, anna.basalay@mail.ru, aizobello@phti.by

<sup>3)</sup>Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»,  
Вадковский переулок 3а, Москва 127055, Россия, sngrig@mail.ru

<sup>4)</sup>Институт конструкторско-технологической информатики РАН,  
Вадковский переулок 18а, Москва 127055, Россия, dr.a.veres@yandex.ru

Исследованы структура, элементный и фазовый состав, антибактериальная активность многослойных покрытий (Zr,Hf)N/(Zr,Nb)N и (Zr,Nb)N/(Zr,Hf)N, осажденных на образцы титанового сплава ВТ6. Установлено, что покрытие состоит из двух основных слоев с различной концентрацией гафния и ниобия, которые включают в себя подслои толщиной 380 нм и содержат два типа твердых растворов на основе ZrN с различным параметром кристаллической решетки. Обнаружено, что покрытие (Zr,Hf)N/(Zr,Nb)N обладает антибактериальной активностью.

**Ключевые слова:** титановый сплав; нитридное покрытие; антибактериальная активность.

## FORMATION OF PLASMA MULTILAYER ANTIBACTERIAL COATINGS BASED ON (Zr,Hf)N AND (Zr,Nb)N SOLID SOLUTIONS

N. Cherenda<sup>1)</sup>, A. Basalai<sup>2)</sup>, A. Isobello<sup>2)</sup>, N. Bibik<sup>1)</sup>, D. Rusalsky<sup>1)</sup>,  
A. Kuleshov<sup>1)</sup>, S. Grigoriev<sup>3)</sup>, A. Vereschaka<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, cherenda@bsu.by,  
bibiknv@bsu.by, rusalsky@bsu.by, kuleshak@bsu.by

<sup>2)</sup>Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
10 Kuprevicha Str., 220084 Minsk, Belarus, anna.basalay@mail.ru, aizobello@phti.by

<sup>3)</sup>Moscow State University of Technology «STANKIN»,  
3a Vadkovsky Lane, 127055 Moscow, Russia, sngrig@mail.ru

<sup>4)</sup>Institute of Design and Technological Informatics of the Russian Academy of Sciences,  
18a Vadkovsky Lane, 127055 Moscow, Russia, dr.a.veres@yandex.ru

Structure, elemental and phase composition, antibacterial activity of (Zr,Hf)N/(Zr,Nb)N и (Zr,Nb)N/(Zr,Hf)N vacuum-arc coatings deposited on titanium alloy VT6 were studied in this work. Energy dispersive microanalysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis were used as investigation techniques. It was found that the coating consists of two main layers with different concentrations of hafnium and niobium, which include sublayers with the thickness of 380 nm and contains two types of solid solutions based on ZrN with different crystalline lattice parameters. It was found that the (Zr, Hf)N/(Zr, Nb)N coating possesses antibacterial activity.

**Keywords:** titanium alloy; nitride coating; antibacterial activity.

### Введение

Титановые сплавы широко используются для изготовления металлических имплантатов [1]. Осаждение специальных наноструктурированных модифицирующих покрытий на поверхность импланта-

тов позволяет придать им необходимые свойства биологической, физической и химической инертности, добиться полного исключения возможности металлоза, увеличить стойкость поверхности к бактериальному заражению. Целью работы

являлось исследование структурно-фазового состояния, элементного состава и бактериальной активности многослойных покрытий  $(\text{Zr,Hf})\text{N}/(\text{Zr,Nb})\text{N}$  и  $(\text{Zr,Nb})\text{N}/(\text{Zr,Hf})\text{N}$ , осажденных на образцы титанового сплава ВТ6.

### Материалы и методы исследования

Для исследований использовались образцы титанового сплава ВТ6. Покрытия наносились методом вакуумно-дугового осаждения с двух металлических катодов 50 ат. % Zr – 50 ат. % Hf и 50 ат. % Zr – 50 ат. % Nb с управляемым ускоренным движением катодного пятна в атмосфере азота. Катоды включались попеременно, чтобы обеспечить формирование двух основных слоев покрытия с различным содержанием ниобия и гафния. Перед осаждением проводилась ионная очистка поверхности образцов ионами Zr, сопровождаемого осаждением тонкого промежуточного металлического подслоя.

Анализ элементного состава, морфологии поверхности и поперечного сечения был выполнен с использованием растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Структурно-фазовое состояние покрытий исследовалось методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении  $\text{Cu K}\alpha$  в фокусировке параллельных пучков. Микробиологические исследования антибактериальной активности металлических образцов осуществлялись в соответствии с ISO 22196:2011 [2] по отношению к штаммам *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 E.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены данные энергодисперсионного микроанализа, полученные с поверхностного слоя покрытий толщиной  $\sim 1$  мкм. Как видно из таблицы, концентрация элементов в покрытии коррелирует с режимами осаждения. В частности, в поверхностном слое покрытия  $(\text{Zr,Hf})\text{N}/(\text{Zr,Nb})\text{N}$  концентрация гафния ( $\sim 5$

ат. %) близка к концентрации гафния в однослойном покрытии  $(\text{Zr,Hf})\text{N}$ , изученном ранее [3]. Т.е. анализируемый слой содержит преимущественно  $(\text{Zr,Hf})\text{N}$ . В покрытии  $(\text{Zr,Nb})\text{N}/(\text{Zr,Hf})\text{N}$  анализируемый поверхностный слой преимущественно содержит  $(\text{Zr,Nb})\text{N}$ . Концентрации азота в поверхностном слое обоих покрытий близка к стехиометрической. На макроуровне все элементы распределены относительно однородно по поверхности для обоих типов покрытий.

Табл. 1. Концентрация элементов в покрытиях  $(\text{Zr,Hf})\text{N}/(\text{Zr,Nb})\text{N}$  и  $(\text{Zr,Nb})\text{N}/(\text{Zr,Hf})\text{N}$

Покрытие	Концентрация элементов в покрытии, ат. %			
	Zr	Hf	Nb	N
$(\text{Zr,Hf})\text{N}/(\text{Zr,Nb})\text{N}$	47.3	4.8	1.5	46.4
$(\text{Zr,Nb})\text{N}/(\text{Zr,Hf})\text{N}$	25.0	0.4	23.9	50.7

Анализ поперечных сечений образцов показал, что толщина покрытия составляет  $\sim 3$  мкм (рис. 1). Наблюдается формирование двух основных слоев покрытия с различной концентрацией гафния и ниобия. Каждый слой покрытия состоит из подслоев толщиной  $\sim 380$  нм, появление которых обусловлено вращением образца при осаждении покрытий (рис. 1).



Рис. 1. Морфология поперечного сечения образца с покрытием  $(\text{Zr,Hf})\text{N}/(\text{Zr,Nb})\text{N}$

Проведенные исследования структурно-фазового состояния показали, что в анализируемом слое исследуемых покрытий наблюдаются два типа твердых растворов на основе  $\text{ZrN}$  с различным параметром кристаллической решетки, большим и меньшим эталона стехиометрического  $\text{ZrN}$  (рис. 2). Эти твердые растворы могут быть идентифицированы как  $(\text{Zr,Hf})\text{N}$  и  $(\text{Zr,Nb})\text{N}$ , присутствующие в различных слоях покрытия. Для

твердого раствора на основе (Zr,Hf)N увеличение параметра решетки может быть связано с нестехиометрическим составом покрытия и макронапряжениями. Причиной уменьшения параметра решетки твердого раствора на основе (Zr,Nb)N является меньший радиус атомов Nb (0,164 нм), по сравнению с атомами Zr (0,175 нм). Полученные данные коррелируют с ранее проведенными исследованиями [3].

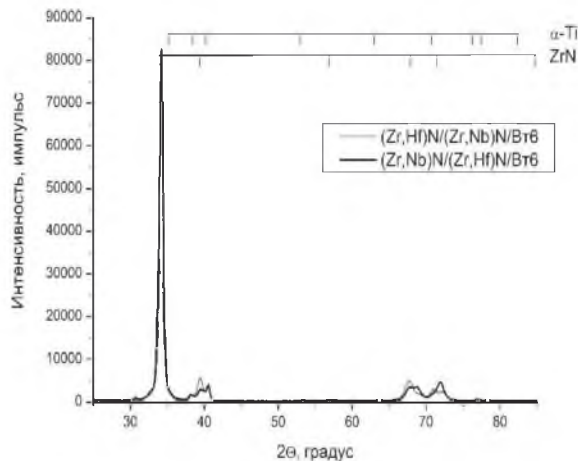


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с покрытиями (Zr,Hf)N/(Zr,Nb)N и (Zr,Nb)N/(Zr,Hf)N на сплаве BT6

Результаты исследования антибактериальной активности представлены в табл. 2. Количество микроорганизмов представлено как среднее арифметическое по результатам трех серий образцов (в lg КОЕ/мл).

Табл. 2. Антибактериальная активность образцов титанового сплава BT6 с покрытием (Zr,Hf)N/(Zr,Nb)N

Тест-штамм	Результаты испытаний		
	Контрольный образец (сплав BT6)		Антибактериальная активность $R = (U_t - U_0) / (A_t - U_0)$
	0 часов ( $U_0$ )	24 часа ( $U_t$ )	
E. coli	5.4	4.6	4.2
S. aureus	5.2	4.5	4.5

Согласно проведенным исследованиям, образцы титанового сплава BT6 с покрытием

(Zr,Hf)N/(Zr,Nb)N обладают антибактериальной активностью в отношении штаммов Escherichia coli.

## Закключение

В данной работе была исследована структура и элементный состав, а также антибактериальная активность многослойных покрытий на основе твердых растворов (Zr,Hf)N и (Zr,Nb)N толщиной 3 мкм. Покрытие состояло из двух основных слоев с различной концентрацией гафния и ниобия которые включали в себя подслои толщиной 380 нм. Концентрация Hf и Nb в соответствующих слоях составила 5 и 24 ат.% соответственно. Различие в элементном составе слоев обуславливало формирование двух типов твердых растворов на основе ZrN с различным параметром кристаллической решетки. Для твердого раствора на основе (Zr,Hf)N характерно увеличение параметра решетки, а для твердого раствора на основе (Zr,Nb)N – уменьшение по сравнению с эталоном ZrN стехиометрического состава. Обнаружено, что покрытие (Zr,Hf)N/(Zr,Nb)N обладает антибактериальной активностью в отношении штаммов Escherichia coli ATCC 8739.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T23РНФ-228) и Российского научного фонда (проект № 23-49-10038).

## Библиографические ссылки

1. Chen Q., Thouas, G.A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering* 2015; 87: 1-57.
2. Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов: ISO 22196:2011. 25 с.
3. Cherenda N.N., Grigoriev S.N., Basalai A.V., Petukh A.B., Vereschaka A.A., Reva O.V. et al., Comparative study of mechanical and corrosion properties of coating on the basis of ZrN and TiN solid solutions. *High Temperature Material Processes* 2025; 28(3): 35-55.