

## ФОРМИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЙ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТАХ

С.И. Багаев, И.П. Смягликов, Е.К. Сергеева, А.Н. Малышко

Физико-технический институт НАН Беларуси  
г. Минск, Республика Беларусь

*В работе приведены экспериментальные данные по плазменно-электролитическому оксидированию титановых имплантатов в растворах, содержащих соединения кальция и фосфора. Показано, что дополнительное введение в раствор для оксидирования комплексообразователя приводит к формированию покрытий, содержащих рентгеноаморфную фазу и кристаллические фазы диоксида титана в виде анатаза и фосфата кальция, с соотношением концентраций Ca/P 0,7–2,1. Износостойкость покрытия увеличивается в 1,3–3,8 раза по сравнению с необработанным титаном. Прочность сцепления покрытий с основой сопоставима с прочностью самого покрытия.*

**Ключевые слова:** титановый имплантат, биоактивное покрытие, плазменно-электролитическое оксидирование

## FORMATION OF CALCIUM AND PHOSPHORUS CONTAINING OXIDE COATINGS ON TITANIUM IMPLANTS

S.I. Bahayeu, I.P. Smyaglikov, E.K. Sergeeva, A.N. Malyshko

Physical and technical institute of NAS of Belarus  
Minsk, Republic of Belarus

*The experimental data on plasma-electrolytic oxidation of titanium implants in solutions containing calcium and phosphorus compounds are presented. It was shown that addition of complexing agent to the oxidizing solution leads to the formation of coatings containing the X-ray amorphous phase as well as crystalline phases of titanium dioxide in the form of anatase and calcium phosphate with a Ca/P ratio of 0.7–2.1. The wear resistance of the coating increases by a factor of 1.3–3.8 compared with untreated titanium. The adhesion strength of coatings to the substrate is comparable to the strength of the coating itself.*

**Keywords:** titanium implant, bioactive coating, plasma-electrolytic oxidation

**E-mail:** ltm.plasmoteg@gmail.com

## Введение

Титан и его сплавы вследствие высокой биосовместимости широко используются в медицинской практике для изготовления различных имплантатов, таких как костные пластины, винты, спицы, штифты и дентальные имплантаты, сетки для краниопластики и т. д. Одновременно с этим, следует отметить, что сам титан как материал обладает хорошими биоинертными свойствами, однако не проявляет биологическую активность в процессах роста костной ткани вокруг имплантата [1].

В настоящее время большое внимание уделяется разработке технологий формирования биоактивных покрытий на имплантатах из титановых сплавов с целью достижения требуемого уровня интеграции с тканями и их надежного закрепления в организме. На успешное осуществление интеграции имплантата влияют разнообразные факторы, такие как элементный состав, пористость, морфология и шероховатость поверхности, а также явления, происходящие в области контакта имплантата с тканями организма [2].

Можно выделить два способа придания титановым имплантатам биоактивных свойств. Первый способ заключается в формировании слоя гидроксиапатита (как наиболее близкого по составу к костной ткани) на поверхности имплантата методами золь-гель технологии, плазменного напыления и электрофоретического осаждения [3]. Однако недостатком таких покрытий является их незначительная механическая прочность, которая не позволяет использовать их в имплантатах, работающих под нагрузкой.

Второй способ основан на модификации поверхности имплантата и формировании на нем биосовместимого покрытия, содержащего кальций-фосфатные соединения, которые через гидроксиапатит трансформируются в костную ткань непосредственно в организме человека. Такого типа покрытия можно получать методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [4]. ПЭО позволяет из растворов, содержащих соединения кальция и фосфора, наносить на имплантаты кальций-фосфатную керамику, имеющую хорошую адгезию с основой и достаточно высокие прочностные характеристики. В результате такого процесса на поверхности имплантата синтезируется слой диоксида титана, в который внедрены кальций-фосфатные соединения, придающие биоактивные свойства покрытию. В качестве источников кальция в растворе при ПЭО используются ацетат кальция [5],  $\beta$ -глицерофосфат кальция [6], фосфаты кальция [7, 8]. При этом следует отметить, что в результате такой обработки на поверхности образуются покрытия, в которых соотношение Ca/P составляет от 0,1 до 0,6, в то время как это соотношение для костной ткани составляет 1,37–1,67 [9].

**Целью данной работы** является получение с помощью метода ПЭО на поверхности титана прочных кальций и фосфор содержащих оксидных покрытий с соотношением Ca/P близким к костной ткани.

## Методика исследований

В качестве материала исследований выступали используемые в медицине титановые сплавы ВТ1-0 и ВТ6. Формирование покрытий осуществлялось с помощью метода ПЭО в гальваностатическом режиме с применением импульсного тока длительностью 3,3 мс и максимальным напряжением в импульсе до 520 В. Плотность тока устанавливалась в диапазоне от 10 до 50 А/дм<sup>2</sup>. Для получения Ca,P-содержащих оксидных покрытий при ПЭО в раствор для оксидирования вводились источники кальция и фосфора в виде 0,1–0,5 М СаО и 0,01–0,1 М NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Дополнительно в раствор для увеличения в нем содержания кальция добавляли

0,1–0,5 М трилона Б. Микроскопические исследования поверхности образцов осуществлялись на электронном микроскопе JEM-200СХ. Изучение элементного состава поверхности проводилось с применением системы рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа, установленной на растровом электронном микроскопе SEM 515 и рентгенофотоэлектронной спектроскопии полученной на спектрометре ЭС-2402 в  $MgK_{\alpha}$ -излучении ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Исследование структуры и фазового состава образцов осуществлялось с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $Cu K\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0,154178$  нм). Определение адгезионной прочности сцепления покрытия с подложкой осуществлялось методом царапания на установке JLST022. Исследование износостойкости проводилось на трибометре типа «палец – плоскость диска». При исследованиях образец с оксидным слоем совершал вращательное движение относительно нагруженного жестко закрепленного контртела в виде шарика из рублина с радиусом закругления 6,35 мм при нагрузке на образец 1 Н. Радиус трассы трения 15 мм, частота вращения 1,3 Гц. Исследование пористости оксидных покрытий осуществлялось с помощью компьютерной обработки фотографий поверхности образцов с помощью программы ImageJ. Фотография преобразовывалась в контрастное черно-белое изображение, в котором поры обозначались черным цветом, а оксидное покрытие – белым цветом. Пористость покрытия определялась как отношение суммарной площади всех пор к общей площади изображения.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Ранее выполненные исследования [8] показали, что компоненты электролита (анионы) в процессе ПЭО интенсивно внедряются в состав оксидных покрытий. Это явление предоставляет возможность регулировать элементный состав оксидных покрытий путем использования различных электролитов и добавок. В связи с этим было предложено увеличить содержания кальция в формируемом покрытии путем перевода положительно заряженных ионов кальция в анионную форму в результате реакции комплексообразования с трилоном Б. Вследствие того, что комплексное соединение имеет отрицательный заряд, прогнозировалось более интенсивное внедрение кальция в состав оксидного покрытия и, как следствие, увеличение отношения элементов Ca/P.

Для формирования биоактивных Ca,P-содержащих покрытий на имплантатах был разработан водный электролит, содержащий 0,1–0,5 М CaO, 0,01–0,1 М  $NaH_2PO_4$  и 0,1–0,5 М трилона Б, в который при необходимости добавлялся NaOH до pH 9. На рис. 1 показано развитие морфологии Ca,P-содержащего оксидного покрытия с ростом рабочего напряжения на электродах. Из рисунка видно, что в процессе ПЭО титана (при 160 В) в покрытии начинают локально формироваться поры, которые с увеличением напряжения распространяются на большие площади (190 В) и заполняют всю поверхность образца (при 230 В). При дальнейшем увеличении напряжения размеры пор увеличиваются с одновременным уменьшением их количества (300 В).

Исследования показали, что размер пор и их количество в покрытии зависит от его толщины. Оксидный слой толщиной 1 мкм представляет собой равномерное по всей поверхности имплантата покрытие с поверхностной пористостью 4,4–5,8 %. При этом поры имеют размер от 0,1 до 0,5 мкм, иногда встречаются отдельные поры диаметром до 1,2 мкм. С ростом толщины слоя пористость покрытия снижается до 3,1–3,4 %, а размеры пор увеличиваются и составляют 0,8–5,2 мкм. На рис. 2 приведено распределение пор по размерам в зависимости от толщины покрытия.

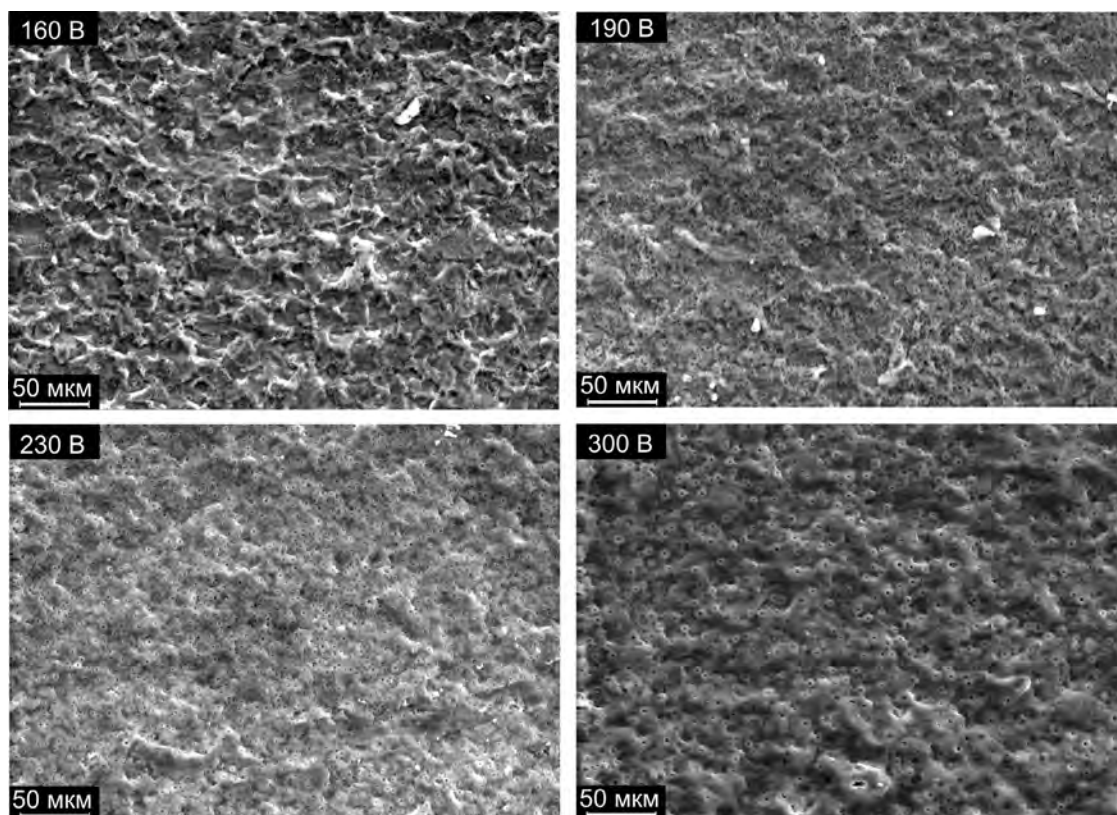


Рис. 1. Морфология поверхности оксидного покрытия на титане в зависимости от рабочего напряжения

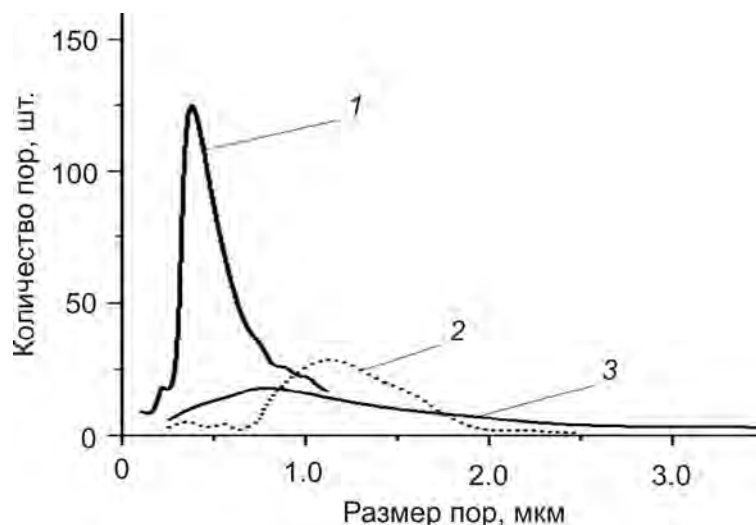


Рис. 2. Распределение пор по размерам в оксидном слое толщиной 1 (1), 3 (2) и 5 мкм (3)

Дальнейшее изучение ПЭО титана с использованием раствора, содержащего трилон Б, показало, что комплексообразователь сильно влияет на содержание кальция и фосфора в оксидных покрытиях. На рис. 3, а и рис. 3, б показаны рентгеновские энергодисперсионные спектры покрытий, полученных в растворах 0,1 М СаО и 0,01 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 0,1 М СаО, 0,01 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 0,1 М трилона Б соответственно. Видно что при ПЭО титана в растворе, содержащем трилон Б, интенсивность пика, соответствующего кальцию, значительно увеличивается.

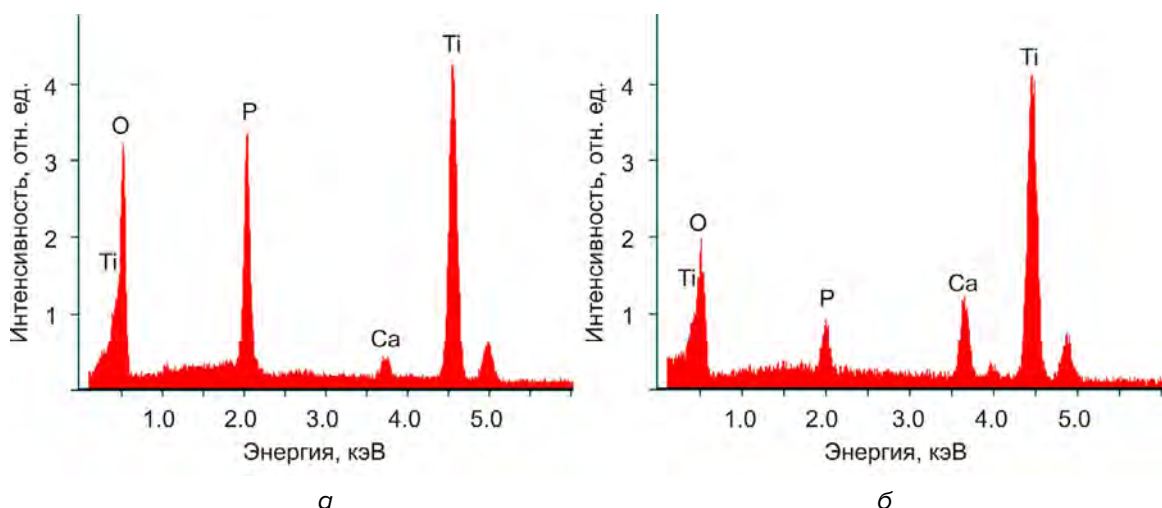


Рис. 3. Рентгеновские энергодисперсионные спектры титанового образца после ПЭО в растворах 0,1 М СаО и 0,01 М Na<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub> (а), 0,1 М СаО, 0,01 М Na<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub> и 0,1 М трилона Б (б)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии также установлено, что на поверхности кроме титана и кислорода обнаруживаются атомы кальция и фосфора. Значения энергии связи пика Са2р находятся в области 346,7 – 347 эВ, что характерно для солей кальция. В спектре Р2р электронов обнаружены два четких максимума при 132,2 и 133,3 эВ, поэтому можно утверждать о наличии на поверхности образцов как солей кальция ортофосфорной кислоты Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $E_{свР2р} = 132.3 \pm 0.1\text{эВ}$ ), так и гидрофосфатов, для которых энергия связи несколько выше (133,3 эВ).

На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов титана после ПЭО в растворах 0,1 М СаО и 0,01 М Na<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub>, и этом же электролите с добавкой 0,1 М трилона Б.

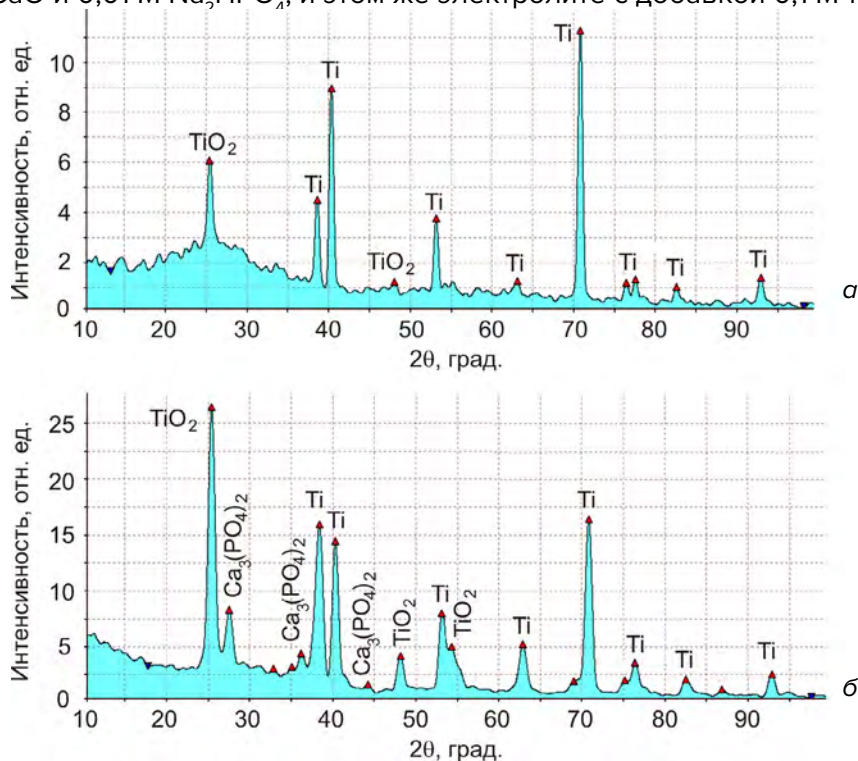


Рис. 4. Рентгенограмма титанового образца после ПЭО в растворах 0,1 М СаО, 0,01 М Na<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub> (а) и 0,1 М СаО, 0,01 М Na<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub>, 0,1 М трилон Б (б)

Из рисунка видно, что в растворе, не содержащем трилон Б, формируемые оксидные покрытия содержат рентгеноаморфную фазу и кристаллическую фазу диоксида титана в виде анатаза. Также на рентгенограммах присутствуют рефлексы основы, относящиеся к  $\alpha$ -Ti (рис. 4, а). Покрытия, полученные из раствора с комплексообразователем, также содержат рентгеноаморфную фазу и кристаллическую фазу в виде анатаза и рефлексы основы  $\alpha$ -Ti, но дополнительно к этому четко просматриваются рефлексы фосфата кальция (рис. 4, б).

В табл. 1 приведены результирующие данные элементного и фазового состава покрытий в зависимости от условий плазменно-электролитического оксидирования.

**Табл. 1**

**Элементный и фазовый состав поверхности обработанных титановых образцов**

№	Раствор	С, моль/л	j, А/дм <sup>2</sup>	Концентрация, ат. %					Ca/P	Фаза
				Na	Ti	O	Ca	P		
1	CaO Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,1 0,1	10	–	30,8	56,8	1,5	10,9	0,14	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
2	CaO Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> Трилон Б	0,1 0,1 0,1	10	3,3	20,5	52,3	10,4	13,5	0,77	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
3	CaO Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,1 0,01	10	–	36,5	55,6	0,5	7,4	0,07	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
4	CaO Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,1 0,01	20	–	31,5	56,4	1,1	11,0	0,1	TiO <sub>2</sub> (анатаз)
5	CaO Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> Трилон Б	0,1 0,01 0,1	10	–	43,2	47,0	6,4	3,4	1,88	TiO <sub>2</sub> (анатаз) Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
6	CaO Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> Трилон Б	0,1 0,01 0,1	20	–	40,7	48,7	7,2	3,4	2,12	TiO <sub>2</sub> (анатаз) Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

Из таблицы видно, что присутствие трилона Б в растворе значительно увеличивает содержание кальция в покрытии. Например, в растворе 0,1 М CaO и 0,1 М Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> формируется покрытие, содержащее 1,5 ат. % кальция, тогда как введение в раствор 0,1 М трилона Б позволило увеличить это содержание до 10,4 ат. %. Увеличение плотности тока в процессе ПЭО увеличивает содержание кальция в формируемом покрытии: увеличение плотности тока в 2 раза с 10 А/дм<sup>2</sup> до 20 А/дм<sup>2</sup> приводит к увеличению концентрации кальция с 6,4 ат. % до 7,2 ат. %. При этом содержание фосфора не изменяется и составляет 3,4 ат. %. Фосфат кальция в виде кристаллической фазы присутствует только в покрытии, которое было сформировано в растворе с трилоном Б.

Основными факторами, влияющими на соотношение Ca/P, являются концентрация химических соединений в электролите и плотность рабочего тока при ПЭО. Например, для покрытий, полученных в электролите CaO/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/трилон Б с соотношением CaO/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> равным 1 и 10 отношение Ca/P составляет 0,77 и 1,88, соответственно. Таким образом, в разработанном электролите (0,1 М CaO, 0,01 – 0,1 М Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,1 М трилон Б) и режимах ПЭО возможно получать оксидные покрытия с содержанием Ca/P, близким к содержанию в костной ткани.

Установлено, что параметр шероховатости Ra покрытий в зависимости от плотности тока и времени плазменно-электролитического оксидирования изменяется от 0,5 до 4,6 мкм (при исходном значении Ra 0,4 мкм).

В табл. 2 приведены данные по сравнительному износу исходного титанового образца и оксидированных титановых образцов, полученных в растворе фосфорной кислоты и в растворе, содержащем Ca,P-соединения при разном содержании Ca/P в сформированных покрытиях.

**Табл. 2**

**Удельный объемный износ титановых образцов**

Образец	Объем выработки, V, мм <sup>3</sup>	W, мм <sup>3</sup> /(Н · м)
Исходный титан	0,1074	0,0077
TiO <sub>2</sub> покрытие	0,0111	0,0008
Ca,P-TiO <sub>2</sub> покрытие, Ca/P = 0,1	0,0286	0,0021
Ca,P-TiO <sub>2</sub> покрытие, Ca/P = 1,8	0,0448	0,0032

Трибологические испытания образцов показали, что коэффициент трения для исходного титанового образца составляет около 0,5, для Ca,P-содержащих оксидных покрытий – 0,2 – 0,3 (рис. 5). При этом в процессе испытания происходит постепенное истирание покрытия до основы и, соответственно, увеличение коэффициента трения до значения, характерного для металлического титана.

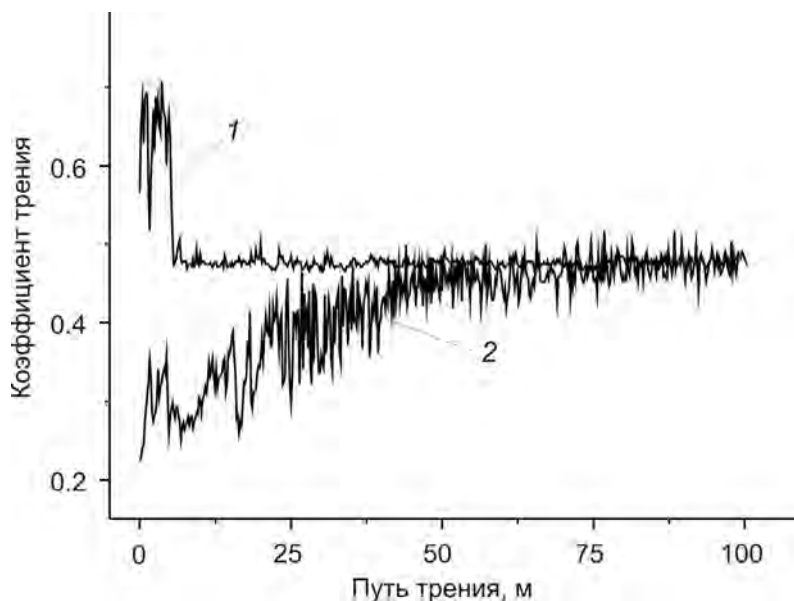


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от пути трения для исходного титанового (1) и Ca, P-содержащего оксидного покрытия (2)

Испытания показали, что удельный объемный износ для титанового сплава ВТ-6 составил  $7,7 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>3</sup>/(Н · м), для оксидированных титановых образцов данная величина находится в диапазоне  $(1-4) \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/(Н · м), для Ca,P-TiO<sub>2</sub> покрытия –  $(2,1-3,2) \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/(Н · м). Таким образом, для Ca,P-TiO<sub>2</sub>-покрытий наблюдается повышение износостойкости в 1,3–3,8 раза по сравнению с необработанным титаном. При этом следует отметить, что увеличение содержания Ca, P-соединений в оксидном покрытии приводит к небольшому снижению его износостойкости.

Исследования адгезионной прочности оксидных покрытий с основой-титаном проводились с помощью метода царапания. Анализ треков, возникающих на поверхности оксидированных образцов при движении контртела с увеличивающейся нагрузкой, показывает, что скалывания покрытий не происходит, а при некоторой критической нагрузке (15–23 Н для оксидных покрытий и 6–15 Н для Са,Р-содержащих покрытий) наблюдается снятие покрытия вплоть до основы. Это указывает на то, что прочность сцепления синтезируемых покрытий с основой выше прочности самих покрытий.

### Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при ПЭО титановых имплантатов дополнительное введение комплексообразователя трилона Б в раствор, содержащего Са, Р-соединения, приводит к значительному увеличению содержания кальция в формируемом оксидном покрытии. Разработанный водный электролит, содержащий 0,1 – 0,5 М СаО, 0,01 – 0,1 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 0,1 – 0,5 М трилон Б, позволяет получать пористые оксидные покрытия толщиной 1–5 мкм. Установлено, что с ростом толщины оксидного покрытия пористость покрытий снижается, а диаметр пор возрастает. Диаметр пор при толщине покрытия 1–2 мкм составляет от 0,2 до 1,2 мкм, при толщине более 5 мкм – от 0,4 до 7 мкм. Сформированные Са,Р-содержащие оксидные покрытия содержат как рентгеноаморфную фазу, так и кристаллическую фазу в виде  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , с соотношением концентраций Са/Р 1,8–2,1. Удельный объемный износ для Са,Р- $\text{TiO}_2$ -покрытий уменьшается в 1,3 – 3,8 раза по сравнению с необработанным титаном. Прочность сцепления Са,Р-содержащих оксидных покрытий с основой-титаном сопоставима с прочностью самого покрытия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ning, C. In vitro bioactivity of a biocomposite fabricated from HA and Ti powders by powder metallurgy method / Ning C., Zhou Y. // *Biomaterials*. 2002 V. 23, №14, pp. 2909–2915.
2. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах / В.В. Савич [и др.]. – Минск: Издательский дом «Беларуская навука», 2012. – 244 с.
3. Mandracc, P. Surface Treatments and Functional Coatings for Biocompatibility Improvement and Bacterial Adhesion Reduction in Dental Implantology / Mandracci P., Mussano F., Rivolo P., Carossa S. // *Coatings* 2016, V. 6, P.7. doi:10.3390/coatings6010007.
4. Adeleke, S. A. Hydroxyapatite layer formation on titanium alloys Surface using micro-arc oxidation / S.A. Adeleke, I. Sopyan, A.R. Bushroa // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2015, V. 10, №21, pp.101001–10108.
5. Synthesis of a porous oxide layer on a multifunctional biomedical titanium by micro-arc oxidation / X.J. Tao [et al.] // *Materials Science and Engineering C2009*, V. 29, pp. 1923–1934.
6. Incorporation of Ca and P on anodized titanium surface: Effect of high current density / C.A. Laurindo [et al.] // *Mater. Sci. Eng. C* 2014, V. 37, pp. 223–231.
7. Shin, K.R. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation / Shin K.R., Kob Y.G., Shin D.H. // *J. Alloy. Compd.* 2011, V. 509, pp. S478–S481.
8. Керамические кальций-фосфатные биопокрyтия на имплантатах из титановых сплавов / С.И. Багаев [и др.] // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. В 3 кн. Кн.1. Материаловедение / редколлегия: С.А. Астапчик (гл. ред.) [и др.]. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2016. – С. 10–16.*
9. Gross, K. A. Biomedical Application of Apatites / K.A. Gross, C.C. Berndt // *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2002. – Vol. 48, N 1. – P. 631–672.

### REFERENCES

1. Ning C. In vitro bioactivity of a biocomposite fabricated from HA and Ti powders by powder metallurgy method / Ning C., Zhou Y. // *Biomaterials*. 2002 V. 23, №14, pp. 2909–2915.
2. Savich V.V., Saroka D.I., Kiselev M.G., Makarenko M.V. Modifikacia poverhnosti titanovyh implantatov i ee vliyanie na phisiko-himicheskie i biomehanicheskie parametry v biologicheskikh sredah [Modification of the surface



- of titanium implants and its effect on physicochemical and biomechanical parameters in biological media]. Minsk Минск, Publ. "Belarus science". 2012, 244 p. (in Russian).
3. Mandracc, P. Surface Treatments and Functional Coatings for Biocompatibility Improvement and Bacterial Adhesion Reduction in Dental Implantology / Mandracci P., Mussano F., Rivolo P., Carossa S. // Coatings 2016, V. 6, P.7. doi:10.3390/coatings6010007.
  4. Adeleke S. A. Hydroxyapatite layer formation on titanium alloys Surface using micro-arc oxidation / Adeleke S. A., Sopyan I., Bushroa A. R. // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2015, V. 10, N°21, pp.101001–10108.
  5. Tao X.J. Synthesis of a porous oxide layer on a multifunctional biomedical titanium by micro-arc oxidation / Tao X.J., Li S.J., Zheng C.Y., et al. // Materials Science and Engineering C2009, V. 29, pp. 1923–1934.
  6. Laurindo, C.A.H. Incorporation of Ca and P on anodized titanium surface: Effect of high current density / Laurindo, C.A.H., Torres, R.D., Mali, S.A., et al. // Mater. Sci. Eng. C 2014, V. 37, pp. 223–231.
  7. Shin K.R. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation / Shin K.R., Kob Y.G., Shin D.H. // J. Alloy. Compd. 2011, V. 509, pp. S478 – S481.
  8. Bahayeu S.I. Keramicheskie kalciy-phosphatnye biopokrytia na implantatah iz titanovyh splavov [Ceramic calcium-phosphate bio-coatings on implants of titanium alloys] / S.I. Bahayeu, I.P. Smyaglikov, E.K. Sergeeva et al. // Sovremennye metody i tehnologii sozdaniya i obrabotki materialov: Sb. nauchnyh trudov. V 3 kn. Kn.1 Materialovedenie / redkolegiya S.A. Astapchik (gl. red.) [i dr.]. – Minsk: PTI NAN Belarusi, 2016, pp. 10–16. (in Russian).
  9. Gross, K. A. Biomedical Application of Apatites / K.A. Gross, C.C. Berndt // Reviews in mineralogy and geochemistry, 2002, Vol. 48, N 1, pp. 631–672.

*Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 04.05.18*