

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОКСИДУВАННЯ НА ФОРМУВАННЯ КАЛЬЦІЙФОСФАТНИХ ПОКРИВІВ НА ТИТАНІ

I. М. ПОГРЕЛЮК¹, Р. В. ПРОСКУРНЯК¹, О. В. ТКАЧУК¹, А. ГОРАЛ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Institute of Metallurgy and Materials Science of Polish Academy of Sciences, Krakow

Досліджено залежність формування кальційфосфатних покриттів на технічно чистому титані VT1-0 від параметрів плазмо-електролітичного оксидування: напруги (140...220 V) та тривалості (3...9 min) осадження. За напруги осадження 200 V утворюється покриття, який містить гідроксиапатит зі сфероїдальною структурою, а за 220 V – з пластинчастою. Формування фази гідроксиапатиту за обох напруг забезпечує найвищу корозійну тривкість у розчині Рінгера за 37°C.

Ключові слова: кальційфосфатні покриття, гідроксиапатит, плазмо-електролітичне оксидування, розчин Рінгера.

Розробка кальційфосфатних покриттів для поліпшення біосумісності, остеоінтеграції та пришвидшення біологічної фіксації імплантатів є перспективним напрямком досліджень в області фізичної хімії та медичного матеріалознавства [1]. Для формування їх на титані та його сплавах використовують різноманітні методи поверхневої інженерії, зокрема плазмове напилення, електрофоретичне осадження, золь-гель метод [2–8].

В останні роки широкого вжитку набув метод плазмо-електролітичного оксидування (ПЕО) [9, 10], який дає можливість формувати однорідний пористий шар на металевих протезах із комплексною поверхневою структурою. Покриття, отримані цим методом, мають очевидні переваги в адгезії, протикорозійних властивостях і поверхневій морфології порівняно з покриттями, отриманими традиційними технологіями. Зокрема, формували кальційфосфатні покриття на поверхні титанового сплаву Ti6Al4V в електроліті 0,12 M розчину Na₃PO₄ з використанням різної концентрації гідроксиапатиту (ГА) [11]. Встановлено, що вміст кальцію та фосфору в оксидній плівці зростає зі збільшенням концентрації ГА. Осаджували покриття з моногідрат ацетату кальцію та натрію за напруг 260...420 V [12]. Показано, що товщина пористої плівки, яка містила фази гідроксиапатиту, анатазу та рутилу, становить ~ 20 μm, а розмір пор – 1...5 μm. Формували пористі шорсткі гідроксиапатитні покриття з ацетату кальцію та гліцерофосфату β-кальцію [13]. Така пориста поверхня, яка містить іони кальцію та фосфору, сприяє прикріпленню клітин та остеоінтеграції для біомедичних застосувань. Тому мета цієї роботи – сформувати пористі кальційфосфатні покриття на технічно чистому титані VT1-0, регулюючи напругу та тривалість осадження за плазмо-електролітичного оксидування.

Методика. Кальційфосфатні покриття на технічно чистому титані VT1-0 осаджували методом ПЕО. Напругу осадження змінювали від 140 до 220 V, а тривалість осадження – від 3 до 9 min. Процес відбувався за перемішування електроліту з допомогою магнетної мішалки.

Контактна особа: I. М. ПОГРЕЛЮК, e-mail: irynapohrelyuk@gmail.com

ПЕО здійснювали за схемою “анод–катод” в умовах поверхневих іскрових розрядів на оброблюваній поверхні в результаті плазмо-електрохімічних реакцій. Як анод використовували зразок технічно чистого титану ВТ1-0 циліндричної форми ($d = 9 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$), як катод – титанову пластину з отворами (для кращої циркуляції електроліту).

Поверхню титану ВТ1-0 перед осадженням знежирювали у спирті, травили у концентрованій хлоридній кислоті для отримання високорозвинутої поверхні. Це дало змогу підвищити адгезійну міцність покриття з титановою підкладкою. Після травлення поверхню тричі промивали у гарячій дистильованій воді, використовуючи ультразвукову ванну.

Компоненти для електроліту попередньо осаджували з водного розчину за реакцією



Згідно з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (ЕДС), отриманий порошок містив (at.%) 26,17 Ca, 15,47 P і 58,37 O. Співвідношення Ca/P становило 1,69, що наближається до складу гідроксиапатиту (1,67) [14].

Для забезпечення провідності та додаткових іонів фосфору в електроліт додавали 85%-ну ортофосфору кислоту.

Фазовий склад поверхневих осаджених шарів визначали методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі D8 Bruker Discover (фокусування за схемою Брегга–Брентано, CoK_α -випромінювання). Напруга на аноді рентгенівської трубки становила 40 kV за струму 45 mA. Мікроструктуру та хімічний склад поверхневих шарів титану після плазмо-електролітичного оксидування визначали за допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM) EVO-40XVP (Carl Zeiss) та ЕДС INCA ENERGY 350 (Oxford Instruments), а шорсткість поверхні – на профілометрі типу 170621.

Корозійну тривкість осаджених на титанову підкладку кальційфосфатних покриттів визначали у розчині Рінгера за температури $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ методом хронопотенціометрії за допомогою потенціостата/гальваностата IPCpro впродовж 1 h. Для стабілізації стаціонарного потенціалу зразки попередньо витримували у розчині Рінгера впродовж 24 h за кімнатної температури.

Результати та їх обговорення. На рентгенограмах, знятих з поверхні технічно чистого титану ВТ1-0 після осадження за напруги 140 V, фіксуємо рефлекси α -Ті та гідриду титану (TiH_2) невисокої відносної інтенсивності (рис. 1a, спектр 1). Для додаткової ідентифікації осадженого покриття здійснювали ЕДС-аналіз, який виявив на поверхні такі хімічні елементи (at.%): Ca – 1,03; P – 9,30; O – 48,56; Ti – 41,11, тобто підтвердив формування тонких плівок кальційфосфатних сполук. СЕМ-аналіз засвідчив нерівномірність кальційфосфатного покриття на всій поверхні – утворення “острівців” з пористою структурою (рис. 2a). Середній розмір пор – 0,48 μm . Шорсткість поверхні (R_a) зросла несуттєво порівняно з необробленим титаном (0,93 проти 0,85 μm). Товщина осадженої кальційфосфатної плівки становила $\sim 2 \mu\text{m}$.

На рентгенограмі, знятій з поверхні зразків титану ВТ1-0 після осадження за напруги 160 V, також зафіксовано рефлекси α -Ті та гідриду титану TiH_2 (рис. 1a, спектр 2). Згідно з ЕДС-аналізом, хімічний склад покриття практично не змінився, водночас товщина кальційфосфатного покриття зросла до $\sim 3 \mu\text{m}$. Згідно зі СЕМ-аналізом, на поверхні титану утворюється рівномірний пористий покриття (рис. 2b) зі середнім розміром пор 1 μm .

Зі збільшенням напруги під час осадження кальційфосфатних покриттів до 180 V на рентгенограмі (рис. 1a, спектр 3) фіксуємо рефлекси α -Ті, інтенсивність яких нижча, ніж отриманих за менших напруг. За допомогою ЕДС-аналізу вста-

новили суттєве збільшення вмісту Ca (8,42 at.%), P (25,84 at.%) і O (51,93 at.%) у покриві. За такого співвідношення елементів такий покрив може містити кальцій-фосфатні сполуки, а також гідроксиапатит, які не фіксуються рентгенофазовим методом. За результатами СЕМ-аналізу (рис. 2с), покрив має губчасту пористу структуру з середнім розміром пор 2,3 μm . Товщина покриву становила 13 μm , а шорсткість поверхні – 1,03 μm .

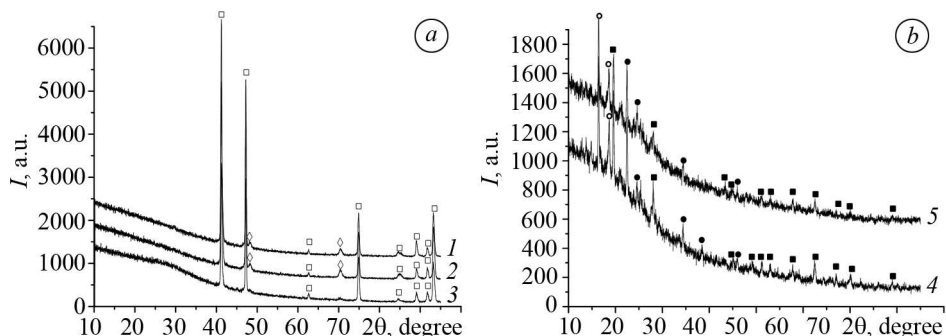


Рис. 1. Дифракційні спектри, зняті з поверхні технічно чистого титану BT1-0 після плазмо-електролітичного окисування: *a* – 140 V (1), 160 V (2), 180 V (3); *b* – 200 V (1), 220 V (2); \square – α -Ti, \diamond – TiH_2 , \bullet – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, \circ – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, \blacksquare – TiP_2O_7 .

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of c.p. titanium BT1-0 after plasma electrolytic oxidation: *a* – 140 V (1), 160 V (2), 180 V (3); *b* – 200 V (1), 220 V (2); \square – α -Ti, \diamond – TiH_2 , \bullet – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, \circ – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, \blacksquare – TiP_2O_7 .

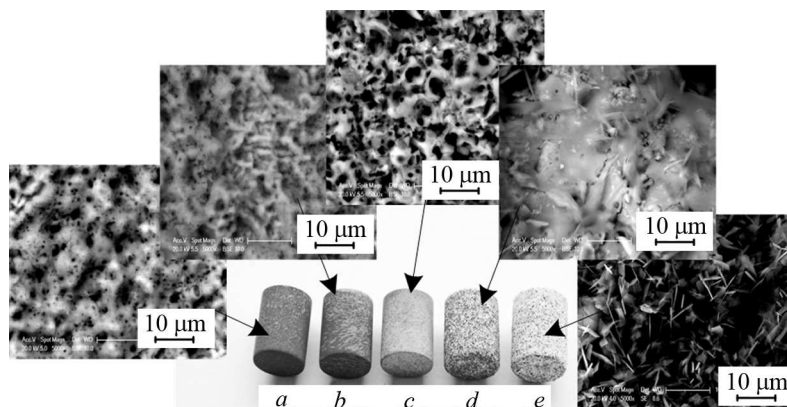


Рис. 2. Поверхня технічно чистого титану BT1-0 з кальційфосфатними покриттями: 140 V (*a*); 160 V (*b*); 180 V (*c*); 200 V (*d*); 220 V (*e*).

Fig. 2. Surface of c.p. titanium BT1-0 with calcium phosphate coatings: 140 V (*a*); 160 V (*b*); 180 V (*c*); 200 V (*d*); 220 V (*e*).

Після осадження за напруги 200 V на рентгенограмі фіксуємо фазу гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, яку ідентифікували за рефlekсами (211) і (202) (рис. 1b, спектр 4). У складі покриву також виявили монокальцій фосфат моногідрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та пірофосфат титану TiP_2O_7 . Вміст кальцію у складі покриву збільшився до 12,91 at.%. Результати СЕМ-аналізу поверхні покриву засвідчили присутність сфероїдальних утворень (сферолітів), що характерно для гідроксиапатитних покриттів (рис. 2d). Середній розмір сферолітів – 5 μm . Вони містили наскрізні пори середнього розміру 29,8 μm ; поверхнева пористість покриву 50%. Суттєво збільшилася як товщина покриву (140 μm), так і шорсткість поверхні ($R_a = 8,71 \mu\text{m}$).

На рентгенограмі (рис. 1b, спектр 5), знятій з поверхні осадженого за 220 V покриву, інтенсивність рефлексів ідентифікованих фаз знижується, а фазовий склад аналогічний до отриманого за нижчої напруги. При цьому товщина покриву зростає до $\sim 170 \mu\text{m}$. Шорсткість поверхні співмірна і становить $8,89 \mu\text{m}$. Згідно з результатами СЕМ-аналізу поверхні покриву, крім сферолітів, фіксуємо включення пластинчастої структури, що також характерно для кристалічної будови гідроксиапатитів (рис. 2e). Потовщення півки призводить до зменшення поверхневої пористості, яка становить 30%. Середній розмір пор зменшується у ~ 2 рази і становить $13,5 \mu\text{m}$.

Згідно з розподілом елементів за глибиною (рис. 3), для покриву, сформованого за напруги 220 V, встановлено, що максимальна концентрація Ca, P та O є на глибині до $150 \mu\text{m}$, що підтверджує формування на поверхні гідроксиапатиту. На глибині $150 \dots 300 \mu\text{m}$ концентрація Ca зменшується і формується монокальцій фосфат моногідрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Подальше зростання концентрації P, O і Ti підтверджує формування пірофосфату титану TiP_2O_7 .

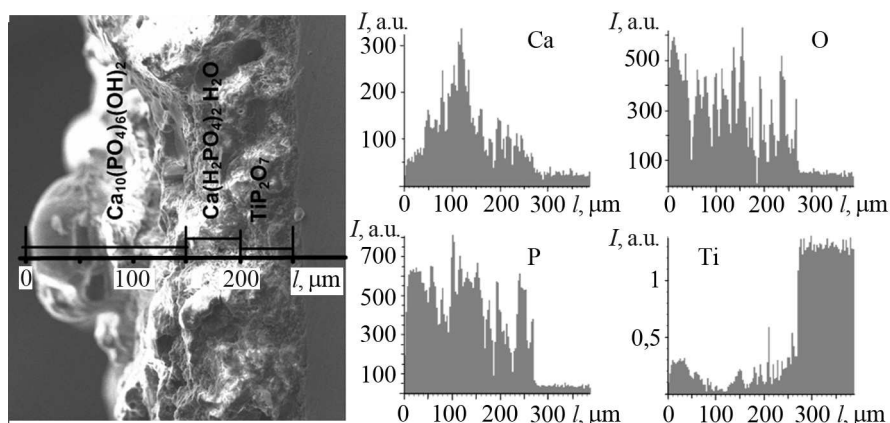


Рис. 3. Розподіл елементів у кальційфосфатному покриві.

Fig. 3. Distribution of elements in calcium phosphate coating.

Дослідили кінетику формування кальційфосфатних покривів на технічно чистому титані VT1-0 за напруги осадження 220 V. За 3 min осадження на титановій підкладці формується $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ (рис. 4, спектр 1). Фазовий склад покриву, отриманого за 6 min, такий: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, TiP_2O_7 (рис. 4, спектр 2). За подальшого збільшення тривалості осадження (9 min) спостерігаємо підвищення вмісту фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 4, спектр 3). Отже, зі зростанням тривалості осадження за такої напруги відбувається доукомплектація гідроксиапатитної фази.

Згідно зі СЕМ і ЕДС-аналізами, кальційфосфатні покриви формуються, починаючи з 180 V, тому доцільно виконати корозійні дослідження в діапазоні напруг $180 \dots 220 \text{ V}$.

На рис. 5 показана кінетика стаціонарного потенціалу технічного чистого титану VT1-0 з кальційфосфатними покривами у розчині Рінгера за температури 37°C . Усі криві зміни стаціонарного потенціалу в часі демонструють його типове коливання під час вимірювання. Ймовірно, така поведінка викликана локальним окисненням [15].

За напруги осадження 180 V (рис. 5, крива 1) впродовж усієї експозиції спостерігаємо зростання стаціонарного потенціалу до $-0,077 \text{ V}$, а за 200 V він становить $-0,070 \text{ V}$. За експозиції $300 \dots 1500 \text{ s}$ спостерігаємо його стабілізацію (рис. 5, крива 2). Очевидно, це пов'язано з формуванням на поверхні гідроксиапатиту.

Найвищий стаціонарний потенціал ($-0,040$ V) спостерігаємо для покриття, осадженого за напруги 220 V. За $2000 \dots 3600$ s відбувається його стабілізація. Це також свідчить про вищу корозійну тривкість такого покриття (рис. 5, крива 3).

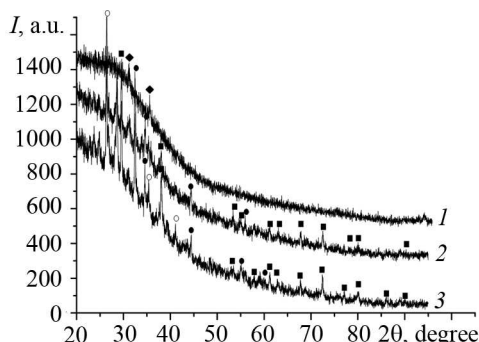


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Дифракційні спектри, зняті з поверхні титану BT1-0 після плазмо-електролітичного оксидування: 3 min (1), 6 min (2), 9 min (3);
● – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ○ – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ◆ – $\text{CaPO}_3(\text{OH})$, ■ – TiP_2O_7 .

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of BT1-0 titanium alloy after plasma electrolytic oxidation: 3 min (1), 6 min (2), 9 min (3); ● – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ○ – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ◆ – $\text{CaPO}_3(\text{OH})$, ■ – TiP_2O_7 .

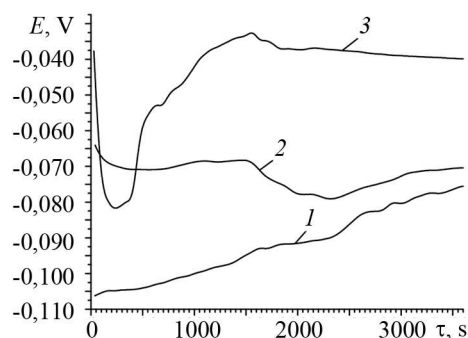


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Зміна стаціонарного потенціалу в часі для кальційфосфатних покриттів у розчині Рінгера за температури 37°C : 1 – 180 V; 2 – 200 V; 3 – 220 V.

Fig. 5. Potential vs time curves under open-circuit condition for calcium phosphate coatings in the Ringer's solution at 37°C : 1 – 180 V; 2 – 200 V; 3 – 220 V.

ВИСНОВКИ

Кальційфосфатні покриття на технічно чистому титані BT1-0 осаджували методом плазмо-електролітичного оксидування з розчину гідроксиапатиту у 3%-ій ортофосфорній кислоті в діапазоні напруг $140 \dots 220$ V. Встановлено, що за напруг осадження 200 і 220 V формується покриття, який містить гідроксиапатит, монокальцій фосфат моногідрат та пірофосфат титану, які не фіксуються за нижчих напруг. У діапазоні напруг $140 \dots 180$ V товщина осадженої плівки становить $2 \dots 13$ μm , а середній розмір пор – $0,5 \dots 1$ μm . За напруги 200 V формується гідроксиапатит зі сфероїдальною структурою, а за 220 V – з пластинчастою; товщина сформованої плівки становить 140 і 170 μm , відповідно. Показано, що збільшення тривалості осадження за напруги 220 V від 3 до 9 min сприяє росту фази гідроксиапатиту. Встановлено, що корозійна тривкість кальційфосфатних покриттів у розчині Рінгера за 37°C поліпшується зі збільшенням напруги осадження від 180 до 220 V. Найбільший захисний ефект спостерігаємо за напруг осадження 200 і 220 V, коли на поверхні синтезується фаза гідроксиапатиту.

РЕЗЮМЕ. Исследована зависимость формирования кальцийфосфатных покрытий на технически чистом титане BT1-0 от параметров плазменно-электролитического оксидирования: напряжения ($140 \dots 220$ V) и продолжительности ($3 \dots 9$ min) осаждения. При напряжении осаждения 200 V образуется покрытие, которое содержит гидроксипатит со сфероидальной структурой, а при 220 V – с пластинчатой. Формирование фазы гидроксипатита при обоих напряжениях обеспечивает самую высокую коррозионную стойкость в растворе Рингера при 37°C .

SUMMARY. The dependence of calcium phosphate coatings formation on c.p. titanium BT1-0 on the parameters of plasma-electrolytic oxidation: voltage ($140 \dots 220$ V) and exposure

(3...9 min) were investigated. The coating containing hydroxyapatite with a spheroidal structure was formed at a voltage of 200 V, and with a lamellar one – at 220 V. The formation of the hydroxyapatite phase at both voltages provided the highest corrosion resistance in the Ringer's solution at 37°C.

1. *Effect of fluoride and bleaching agents on the degradation of titanium: literature review* / G. M. P. Juanito, C. S. Morsch, C. A. Benfatti, M. C. Fredel, R. S. Magini, J. C. M. Souza // *Dentistry*. – 2004. – **5**. – P. 1–4.
2. *Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radiofrequency magnetron sputtering: comparative study* / V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, I. N. Mihailescu // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – **228**. – P. 346–356.
3. *Effect of post-deposition heating temperature and the presence of water vaporduring heat treatment on crystallinity of calcium phosphate coatings* / Y. Yang, K.-H. Kima, C. Mauli Agrawal, J. L. Ong // *Biomater.* – 2003. – **24**. – P. 5131–5137.
4. *Boyd A. R., Meenan B. J., and Leyland N. S.* Surface characterisation of the evolving nature of radio-frequency (RF) magnetron sputter deposited calcium phosphate thin films after exposure to physiological solution // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – **200**. – P. 6002–6013.
5. *Swann S.* Spatial distribution of sputtered atoms from magnetron source // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1988. – **5**. – P. 2390–2395.
6. *Application of high-frequency magnetron sputtering to deposit thin calcium-phosphate biocompatible coatings on a titanium surface* / V. F. Pichugin, E. V. Eshenko, R. A. Surmenev, E. V. Shesterikov, S. I. Tverdokhlebov, M. A. Surmeneva, V. V. Sokhoreva, I. A. Khlusov // *J. Surf. Invest-X-Ray+*. – 2007. – **1**. – P. 679–682.
7. *Study of physicochemical and biological properties of calcium phosphate coatings prepared by RF magnetron sputtering of silicon-substituted hydroxyapatite* / V. F. Pichugin, M. A. Surmeneva, R. A. Surmenev, I. A. Khlusov, M. Epple // *J. Surf. Invest-X-Ray+*. – 2011. – **5**. – P. 863–869.
8. *Surmenev R. A.* A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – **206**. – P. 2035–2056.
9. *Трибологічні властивості комбінованих метало-оксидокерамічних шарів на легких сплавах* / М. М. Студент, В. М. Довгунік, М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, В. В. Шмирко, А. Р. Киця // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2012. – **48**, № 2. – С. 55–64.
(*Tribological properties of combined metal-oxide-ceramic layers on light alloys* / M. M. Student, V. M. Dovhnyk, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, V. V. Shmyrko, A. P. Kytsya // *Materials Science*. – 2012. – **48**, № 2. – P. 180–190.)
10. *Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate-base composite layer on titanium and its alloys via plasma electrolytic oxidation: A review paper* / A. R. Rafieerad, M. R. Ashra, R. Mahmoodian, A. R. Bushroa // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2015. – **57**. – P. 397–413.
11. *The properties of hydroxyapatite ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation* / S. A. Adeleke, S. Ramesh, A. R. Bushroa, Y. C. Ching, I. Sopyan, M. A. Maleque, S. Krishnasamy, H. Chandran, H. Misran, U. Sutharsini // *Ceram. Int.* – 2018. – **44**. – P. 1802–1811.
12. *Preparation and properties of hydroxyapatite-containing titania coating by micro-arc oxidation* / J. Chen, Y. Shi, L. Wang, F. Yan, F. Zhang // *Mater. Lett.* – 2006. – **60**. – P. 2538–2543.
13. *Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasmaelectrolytic oxidation* / S. Durdu, Ö. F. Deniz, I. Kutbay, M. Usta // *J. Alloys Compd.* – 2013. – **551**. – P. 422–429.
14. *Dorozhkin S. V.* Review. Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates // *Acta Biomater.* – 2012. – **8**. – P. 963–977.
15. *Electrochemical corrosion and bioactivity of titanium–hydroxyapatite composites prepared by spark plasma sintering* / Anawati, H. Tanigawa, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota, S. Ono // *Corros. Sci.* – 2013. – **70**. – P. 212–220.

Одержано 07.08.2018