

УДК 669.295

## ФОРМУВАННЯ ГІДРОКСИПАТИТНИХ ПОКРИВІВ НА ТИТАНІ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМ ОКСИДУВАННЯМ У ЛУЖНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

I. М. ПОГРЕЛЮК, Р. В. ПРОСКУРНЯК, О. В. ТКАЧУК, Ю. В. ОБУХ

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

Досліджено вплив напруги (100...180 V) плазмо-електролітичного оксидування на формування гідроксиapatитних покриттів на технічно чистому титані VT1-0 у лужному електроліті (гідроксиapatит + 1 М гідроксид калію). Вивчено фізико-хімічні характеристики гідроксиapatитних покриттів (фазовий склад, товщина, поруватість, шорсткість поверхні) та встановлено умови формування покриттів зі співвідношенням Ca/P, близьким до значень для біологічного гідроксиapatиту.

**Ключові слова:** *гідроксиapatит, плазмо-електролітичне оксидування, гідроксид калію, поруватість.*

**Вступ.** Гідроксиapatит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  синтетичного походження є важливим неорганічним біоматеріалом завдяки хімічній та структурній подібності з кістковою тканиною, що обумовлює його широке застосування у медицині у вигляді порошків, композитів або покриттів [1–9]. Основним критерієм для формування синтетичного гідроксиapatиту є забезпечення характерного для біологічного гідроксиapatиту співвідношення Ca/P = 1,67.

Методом плазмо-електролітичного оксидування (ПЕО) у кислому електроліті, у якому pH 5 забезпечували, додаючи до гідроксиapatиту ортофосфорну кислоту, отримували гідроксиapatитні покриття на титані VT1-0 [10]. Однак співвідношення Ca/P таких покриттів (~ 0,5) поступалося значенням для біологічного гідроксиapatиту. Відомо, що співвідношення Ca/P у гідроксиapatитних покриттях можна змінювати, регулюючи pH електроліту. У праці [11] застосовували метод термодепозиції підкладки для формування гідроксиapatитних покриттів, електролітом служили монокальційфосфат безводний  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  та хлорид кальцію  $\text{CaCl}_2$ , pH якого змінювали додаванням гідроксиду натрію NaOH. Встановлено, що перехід від кислого (pH 4) до лужного (pH 8) електроліту дає змогу збільшувати співвідношення Ca/P сформованого гідроксиapatитного покриття.

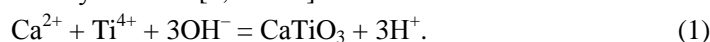
Мета роботи – оцінити можливість формування на технічно чистому титані VT1-0 методом плазмо-електролітичного оксидування гідроксиapatитних покриттів зі співвідношенням Ca/P, близьким до біологічного гідроксиapatиту, підвищуючи pH електроліту.

**Методика.** Досліджували на зразках технічно чистого титану VT1-0 ( $a = 10 \text{ mm}$ ,  $b = 5 \text{ mm}$ ,  $h = 1 \text{ mm}$ ). Об'єм ванни становив  $1000 \text{ cm}^3$ . Перед ПЕО поверхню зразків механічно шліфували абразивним папером (SiC), досягаючи шорсткості поверхні  $R_a = 0,85 \text{ }\mu\text{m}$ . Зразки промивали в ультразвуковій ванні дистильованою водою. Склад електроліту (pH 12) для ПЕО: 100 g/l  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  і 56 g/l КОН. ПЕО здійснювали за режиму постійної напруги (100; 120; 140; 160; 180 V) з використанням імпульсного джерела живлення. Тривалість оксидування 1 min. Як катод використовували титанову сітку.

Мікроструктуру та хімічний склад поверхневих шарів титану після ПЕО вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) EVO-40XVP (Carl Zeiss) зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу INCA ENERGY 350 (Oxford Instruments). Шорсткість поверхні оцінювали на профілометрі типу 170621. Фазовий склад поверхневих шарів визначали за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0.

Для оцінювання дефектності покриттів застосовували комп'ютерний аналіз зображень [12]. Визначали розподіл пор за такою процедурою: вихідне зображення, одержане за допомогою мікроскопа, подавали у півтоновому вигляді. Медіанною фільтрацією з апертурою  $7 \times 7$  pixels усували адитивні та імпульсні шуми зображення. Сегментували його пороговою бінаризацією, виділяючи пори (білий колір) і покритв (чорний). Контури об'єктів виділяли методом, запропонованим раніше [13]. Їх площі визначали за дискретною формулою Гріна. Діаметри пор апроксимували опуклою кривою, подібною до еліпса, базуючись на методі [14]. За результатами підрахунку площ будували гістограму розподілу пор за розмірами з відповідними діаметрами.

**Результати та їх обговорення.** Згідно з рентгенівським фазовим аналізом (рис. 1), на поверхні технічно чистого титану ВТ1-0 після ПЕО за напруг 100 і 120 V присутні фази титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$ , дикальційфосфату безводного (монетит)  $\text{CaHPO}_4$  і гідроксиапатиту  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Відповідно до уявлень про механізми ПЕО [15, 17], на початковій стадії процесу відбувається реакція між іонами  $\text{Ti}^{4+}$  і  $\text{OH}^-$  з формуванням на поверхні титану оксидних шарів у мікророзрядних каналах. На подальшій стадії ПЕО іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{PO}_4^{3-}$ , які за високих температур проникають у мікророзрядні канали, реагують з формуванням титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$  хорошої біосумісності [8, 15–17]:



Окрім цього, іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{PO}_4^{3-}$  беруть участь у формуванні дикальційфосфату безводного  $\text{CaHPO}_4$  та гідроксиапатиту:

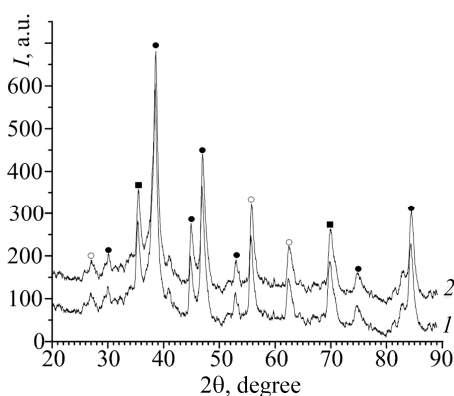
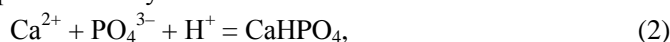


Рис. 1. Дифракційні спектри, зняті з поверхні технічно чистого титану ВТ1-0 після плазмо-електролітичного оксидування: 1 – за напруги 100 V, 2 – 120 V; ● –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ○ –  $\text{CaTiO}_3$ , ■ –  $\text{CaHPO}_4$ .

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of c.p. titanium after plasma electrolytic oxidation: 1 – at voltage 100 V, 2 – 120 V; ● –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ○ –  $\text{CaTiO}_3$ , ■ –  $\text{CaHPO}_4$ .

Морфологія поверхні ПЕО покриттів, сформованих на технічно чистому титані ВТ1-0, подана на рис. 2. За напруги 100 V формується покритв завтовшки 19  $\mu\text{m}$  з термічними мікротріщинами (рис. 2a), які генеруються у локальних мікророзрядних каналах під час ПЕО завдяки високому температурному градієнту через швидке охолодження розплаву електролітом [14]. Згідно з мікрорентгеноспектральним аналізом, вміст Ca у покритві 13,35 at.%, а P – 6,04 at.%. Співвідношення Ca/P становить 2,21.

Зі збільшенням напруги ПЕО до 120 V шорсткість сформованого покриття зменшується у ~1,5 рази (див. таблицю). Покриття характеризується сфероїдальною структурою, яка властива гідроксиапатиту (рис. 2b). Згідно з мікрорентгено-спектральним аналізом, зростає як вміст Ca, так і P у покритті: до 14,24 і 7,04 at.%, відповідно. Співвідношення Ca/P зменшується.

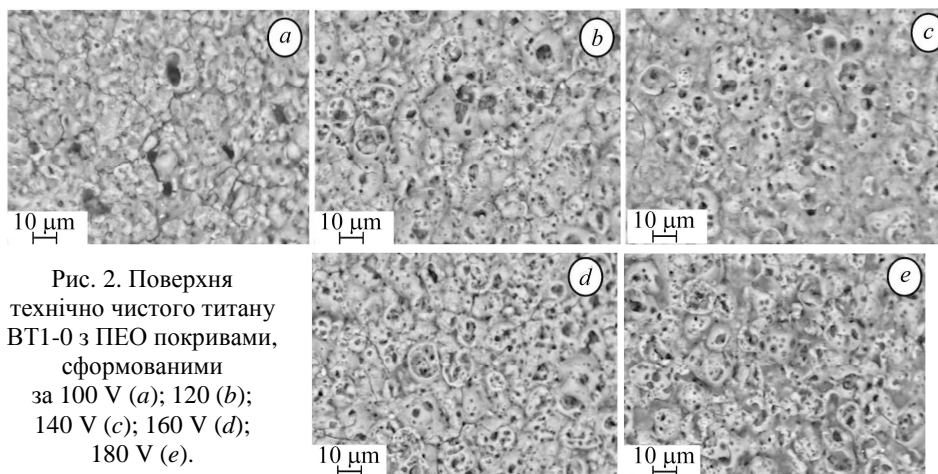


Рис. 2. Поверхня технічно чистого титану BT1-0 з ПЕО покриттями, сформованими за 100 V (a); 120 V (b); 140 V (c); 160 V (d); 180 V (e).

Fig. 2. Surface of commercially pure titanium BT1-0 with PEO coatings formed at 100 V (a); 120 V (b); 140 V (c); 160 V (d); 180 V (e).

За напруги 140 V покриття також притаманна сфероїдальна структура (рис. 2c). Тенденція до потовщення покриття та зменшення шорсткості поверхні зберігається. Вміст Ca у покритті зменшується до 12,91 at.%, а P, навпаки, зростає і становить 8,37 at.%. Співвідношення Ca/P зменшується.

#### Характеристики ПЕО покриттів, сформованих на технічно чистому титані BT1-0

Напруга, V	100	120	140	160	180
Товщина, μm	20	25	40	50	30
$R_a$ , μm	2,41	1,64	1,38	1,33	1,33
Ca/P	2,21	2,02	1,54	1,69	1,57
Поруватість, %	8,40	10,30	10,70	11,69	16,83
Середній розмір пор, μm	4,5	3,5	3,6	5,5	4,1

Зі збільшенням напруги ПЕО до 160 V на поверхні титану утворюється покриття з рівномірним розподілом пор. Вміст Ca зростає до 13,9 at.%, а P практично не змінюється. Таким чином, співвідношення Ca/P збільшується до 1,69, що близьке до біологічного гідроксиапатиту (1,67). Товщина сформованого покриття зростає у ~ 1,2 рази зі збереженням якості поверхні. З подальшим збільшенням напруги до 180 V товщина ПЕО покриття зменшується у 1,75 разів; співвідношення Ca/P знижується.

Високі температура та тиск у мікророзрядних каналах спричиняють поруватість ПЕО покриття [14]. Зі збільшенням напруги від 100 до 160 V вона зростає (див. таблицю), як і частка домінуючих пор діаметром  $D_p < 1 \mu m$  (рис. 3). Кількість пор  $N$  більших розмірів ( $1 \mu m < D_p < 6 \mu m$ ) у сформованих покриттях у 1,7 рази менша, причому зі збільшенням напруги частка пор менших розмірів ( $1 \mu m < D_p < 2 \mu m$ ) зменшується, а крупніших ( $2 \mu m < D_p < 6 \mu m$ ) – зростає. Пор розміром  $> 6 \mu m$  найменше у покритті, незалежно від напруги його формування.

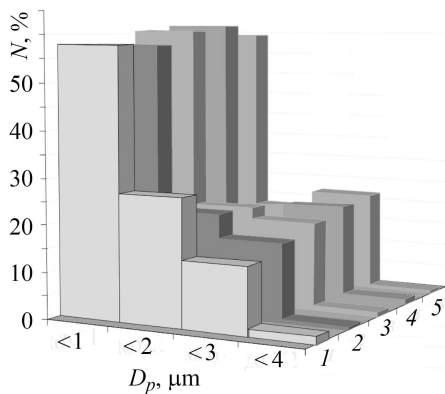


Рис. 3. Гістограма розподілу пор за розмірами у ПЕО покритті, сформованому на поверхні технічно чистого титану VT1-0 за напруг: 100 V (1); 120 V (2); 140 V (3); 160 V (4); 180 V (5).

Fig. 3. Histogram of pore size distribution in PEO coating formed on surface of technically pure VT1-0 titanium at voltage: 100 V (1); 120 V (2); 140 V (3); 160 V (4); 180 V (5).

Зі збільшенням напруги до 180 V загальна картина поруватості сформованого покриття не змінюється: домінуючими залишаються пори розміром  $< 1 \mu\text{m}$ , хоча частка їх дещо зменшується. Частка пор розміром  $> 6 \mu\text{m}$ , як і у попередніх покриттях, мінімальна (рис. 3), водночас помітно зростає меншого розміру:  $2 \mu\text{m} < D_p < 6 \mu\text{m}$ . Поруватість сформованого покриття зростає (див. таблицю). Середній розмір пор у сформованих покриттях знаходиться у діапазоні  $3,5 \dots 5,5 \mu\text{m}$ , причому найбільший за напруги ПЕО 160 V.

### ВИСНОВКИ

Гідроксиапатитні покриття на технічно чистому титані VT1-0 осаджували методом плазмо-електролітичного оксидування у лужному електроліті (гідроксиапатит + 1 M гідроксид калію) за напруг 100...180 V. Сформовані ПЕО покриття зі сфероїдальною структурою містили фази титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$ , дикальційфосфату безводного  $\text{CaHPO}_4$  та гідроксиапатиту  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Показано, що зі збільшенням напруги шорсткість поверхні зменшується, а поруватість ПЕО покриття зростає, причому пори діаметром  $< 1 \mu\text{m}$  є домінуючими. Встановлено, що співвідношення  $\text{Ca/P} \in > 2$  для покриттів, сформованих за 100 і 120 V, що помітно відхиляється від значення для біологічного гідроксиапатиту. З підвищенням напруги співвідношення  $\text{Ca/P}$  зменшується і досягає оптимального значення (1,69) за 160 V.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано влияние напряжения (100...180 V) плазменно-электролитического оксидирования на формирование гидроксиапатитных покрытий на технически чистом титане VT1-0 в щелочном электролите (гидроксиапатит + 1 M гидроксид калия). Изучены физико-химические характеристики гидроксиапатитных покрытий (фазовый состав, толщина, пористость, шероховатость поверхности) и установлены условия формирования покрытий со соотношением Ca/P, близким к значениям для биологического гидроксиапатита.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит, плазмо-электролитическое оксидирование, гидроксид калия, пористость.

**SUMMARY.** The influence of voltage (100...180 V) of plasma electrolytic oxidation on formation of hydroxyapatite coatings on commercially pure titanium VT1-0 in alkaline electrolyte (hydroxyapatite + 1 M potassium hydroxide) was investigated. The physical and chemical characteristics of hydroxyapatite coatings (phase composition, thickness, porosity, surface roughness) were studied and conditions of formation of coatings with Ca/P ratio close to the values for biological hydroxyapatite were determined.

**Keywords:** hydroxyapatite, plasma electrolytic oxidation, potassium hydroxide, porosity.

1. Donath K. Reactions of tissue to calcium phosphate ceramics // Osseo-integrated implants / Ed. G. Heimke. – Boca Raton, FL: CRC Press; 1990. – P. 99–125.

2. *Bonfield W. and Luklinska Z. B.* HREM of bone-implant interface // The bone-biomaterial interface / Ed. J. E Davies. – Toronto, Ontario: University of Toronto Press, 1991. – P. 89–94.
3. *Koch B., Wolke J. G. C., and de Groot K.* X-ray diffraction studies on plasma-sprayed calcium phosphate-coated implants // J. Biomed. Mater. Res. – 1990. – **24**. – P. 655–667.
4. *Microstructure* and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation / J. Yang, X. Lu, C. Blawert, S. Di, M. L. Zheludkevich // Surf. Coat. Technol. – 2017. – **319**. – P. 359–369.
5. *Shina K. R., Kob Y. G., and Shina D. H.* Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasmaelectrolytic oxidation // J. Alloy Compd. – 2011. – **509**. – P. 478–481.
6. *Shokouhfar M., Dehghanian C., and Baradaran A.* Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance // Appl. Surf. Sci. – 2011. – **257**. – P. 2617–2624.
7. *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.
8. *Durdu S., Usta M., and Berkem A. S.* Bioactive coatings on Ti6Al4V alloy formed by plasma electrolytic oxidation // Surf. Coat. Technol. – 2016. – **301**. – P. 85–93.
9. *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.
10. *Вплив параметрів плазмо-електролітичного оксидування на формування кальцій-фосфатних покриттів на титані* / I. М. Погрелюк, Р. В. Проскурняк, О. В. Ткачук, А. Goral // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 6. – С. 36–41.
11. *Hydroxyapatite* coating on titanium by means of thermalsubstrate method in aqueous solutions / M. Okido, K. Kuroda, M. Ishikawa, R. Ichino, O. Takai // Solid State Ion. – 2002. – **151**. – P. 47–52.
12. *Комп'ютерний аналіз характерних елементів фрактографічних зображень* / Р. Я. Косаревич, О. З. Студент, Л. М. Свірська, Б. П. Русин, Г. М. Никифорчин // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 4. – С. 53–60.  
(Computer analysis of characteristic elements of fractographic images / R. Kosarevych, O. Student, L. Svirska, B. Rusyn, H. Nykyforchyn // Materials Science. – 2013. – **48**, № 4. – P. 474–481.)
13. *Suzuki S. and Abe K.* Topological structural analysis of digitized binary images by border following // Comput. Vis. Graph. Image Process. – 1985. – **30**. – P. 32–46.
14. *Sklansky J.* Finding the convex hull of a simple polygon // Phys. Rev. Let. – 1982. – № 1. – P. 79–83.
15. *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.
16. *Formation* of hydroxyapatite nanorods and anatase TiO<sub>2</sub> on CaTiO<sub>3</sub> powder using hydrothermal treatment / H. J. Song, M. G. Kim, W. J. Moon, Y. J. Park // Mater. Sci. Eng. C. – 2011. – **31**. – P. 558–561.
17. *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.

Одержано 14.05.2019