

УДК 669.295

МОРФОЛОГІЯ ГІДРОКСИПАТИТНИХ ПОКРИТТІВ, СФОРМОВАНИХ НА ТИТАНІ BT1-0 ЗА КОМБІНОВАНОГО ОБРОБЛЕННЯ

О. В. ТКАЧУК, Р. В. ПРОСКУРНЯК, М. Я. ГОЛОВЧУК

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

Досліджено формування гідроксиapatитних покриттів методом плазмо-електролітного оксидування в лужному електроліті (гідроксиapatит + 1 М гідроксид калію) за напруги 160 V та часу осадження 1 min на поверхні технічно чистого титану BT1-0 зі заздалегідь сформованими нітридними шарами. Встановлено, що пористий гідроксиapatит швидше утворюється на нітридному шарі з більшою кількістю вакансій у неметалевій підґратці мононітриду титану ($TiN_{0,69}$), ніж з меншою ($TiN_{0,81}$). Виявлено, що співвідношення елементів Ca/P для гідроксиapatитного покриття при цьому зменшується від 1,62 до 0,96.

Ключові слова: титан BT1-0, азотування, плазмо-електролітне оксидування, гідроксид калію, гідроксиapatит.

The formation of hydroxyapatite coatings by the method of plasma electrolytic oxidation in an alkaline electrolyte (hydroxyapatite + 1 M potassium hydroxide) at a voltage of 160 V and deposition time of 1 min on the surface of commercially pure BT1-0 titanium with pre-formed nitride layers was investigated. It was established that the hydroxyapatite with porous structure was formed more quickly on nitride layer with more vacancies ($TiN_{0,69}$) in non-metallic sublattice of titanium mononitride than with less ($TiN_{0,81}$). It was revealed that the Ca/P ratio for the hydroxyapatite coating decreased from 1.62 to 0.96.

Keywords: titanium BT1-0, nitriding, plasma-electrolytic oxidation, potassium hydroxide, hydroxyapatite.

Вступ. Титан та його сплави корозійнотривкі та біосумісні, тому їх часто застосовують у медицині [1], але природна оксидна плівка на титані погано інтегрується з кістковою тканиною під час імплантації. Один із можливих підходів подолати цей недолік – нанести шар біоактивного покриття на поверхню титану методом плазмо-електролітного оксидування (ПЕО) [2, 3]. Гідроксиapatит, який має хорошу остеоінтеграцію, застосовують у ненавантажувальних імплантах як біоактивний матеріал. Однак внаслідок його низької адгезії до титанової матриці може погіршитися довговічність таких імплантів [4, 5]. Щоб усунути цю проблему, запропоновано формувати багат шарові покриття [6–10].

Нітрид титану TiN використовують, щоб підвищити твердість та тривкість до зносу та корозії, а також для покриття головок ендопротезів для поліпшення їх зносотривкості та втомної довговічності [11, 12]. Крім того, нітридні покриття забезпечують хорошу адгезію до матриці титану [10]. Отже, перехідний зміцнений нітридний шар, сформований термодифузійним насиченням з контрольованої газової атмосфери, поліпшить адгезію між поверхневим шаром гідроксиapatиту та титановою підкладкою.

Мета дослідження – сформувати гідроксиapatитні покриття з перехідними зміцненими нітридними шарами на технічно чистому титані BT1-0, поєднуючи ПЕО з термодифузійним насиченням азотом.

Методика. Випробовували зразки ($a = 10 \text{ mm}$, $b = 5 \text{ mm}$; $h = 1 \text{ mm}$) титану BT1-0, які перед хіміко-термічною обробкою шліфували та промивали в ультразвуковій ванні спиртом 5 min. Нітридні шари формували за двома режимами (див. таблицю).

Гідроксиапатит на титані зі заздалегідь сформованими нітридними шарами осаджували в електроліті: 100 g/l $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 56 g/l KOH (pH 12). Об'єм ванни для ПЕО 1000 cm^3 . Обробляли за початкової густини імпульсного струму $0,29 \text{ A/cm}^2$ упродовж 1 min під напругою 160 V. Титанову сітку використовували

Параметри азотування технічно чистого титану BT1-0

Режим	Параметри азотування			
	$T, ^\circ\text{C}$	t, h	$p_{\text{N}_2}, \text{Pa}$	$I, \text{Pa/s}$
I	850	12	1	$7 \cdot 10^{-3}$
II	850	12	10^5	Статичні умови

як катод. Фазовий склад поверхневих шарів на титані визначали дифрактометром ДРОН-3,0. Їх морфологію та хімічний склад вивчали в ЦККНП "Центр електронної мікроскопії та рентгенівського мікροаналізу" ФМІ НАН України, використовуючи сканувальний електронний мікроскоп EVO-40XVP (Carl Zeiss) зі системою мікрорентгено-

спектрального аналізу INCA Energy 350 (Oxford Instruments). Шорсткість поверхні R_a оцінювали профілометром типу 170621.

Результати та їх обговорення. Під час азотування на поверхні титану BT1-0, згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, формується шар (рис. 1a) з нітридів TiN і Ti₂N. Після азотування в розрідженому азоті (режим I) у ньому зафіксували лише 6% нітриду TiN, тоді як в азоті атмосферного тиску (режим II) – 36% (рис. 1b). Залежно від параметрів процесу змінюється стехіометрія мононітриду титану. Зі збільшенням тиску p_{N_2} від 1 (нітридний шар I) до 10^5 Pa (нітридний шар II) вміст азоту у нітриді зростає від 34,6 до 40,6 at.%, що відповідає зміні складу від TiN_{0,69} до TiN_{0,81}. На суттєвіше насичення титану азотом за вищого парціального тиску також вказують більші значення параметрів ґратки α -титану: $a = 0,29744$ проти $0,29693 \text{ nm}$ і $c = 0,47800$ проти $0,47718 \text{ nm}$. Таким чином, змінюючи парціальний тиск азоту під час азотування, можна формувати мононітрид титану різної стехіометрії.

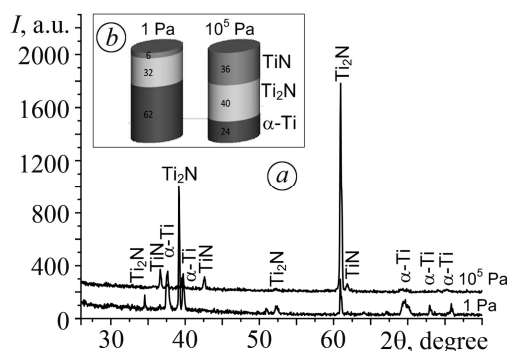


Рис. 1. Дифракційні спектри (a) та фазовий склад (b) поверхневих шарів азотованого титану BT1-0 залежно від режиму азотування.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns (a) and phase composition (b) of surface layers of BT1-0 nitrided titanium depending on nitriding regime.

Під час азотування погіршується якість поверхні, на якій з'являються хвилясті нерівності, що утворюють сітку, яка, найімовірніше, повторює сітку меж зерен матриці азотованого матеріалу [12–14]. За переходу від TiN_{0,69} до TiN_{0,81} (рис. 2a, b) її шорсткість R_a зростає від 0,63 до 0,95 μm . Товщина нітридного шару при цьому збільшується від 3 до 6 μm . Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, на поверхні титану зі заздалегідь сформованим нітридним шаром I після ПЕО формуються оксид TiO₂, титанат кальцію CaTiO₃, дикальційфосфат безводний CaHPO₄ і гідроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (рис. 3a). У дифракцій-

ному спектрі нітридного шару II присутні рефлекси титанату кальцію та гідроксиapatиту, кількість і інтенсивність яких менша (рис. 3b). Також в обох спектрах є фаза Ti_2N .

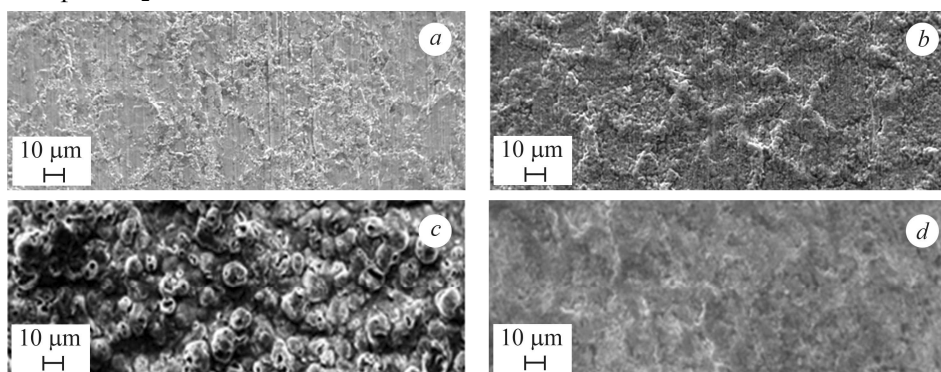


Рис. 2. Поверхня титану BT1-0 після азотування за режимами I (a) і II (b) та подальшого ПЕО (c, d).

Fig. 2. Surface of BT1-0 titanium after nitriding at I (a) and II (b) regimes and subsequent plasma electrolytic oxidation (PEO) (c, d).

Гідроксиapatитне покриття, сформоване на шарі I пористе та містить характерні сфероїдальні утворення (сфероліти) (рис. 2c). Параметр R_a при цьому дорівнює $1,14 \mu m$. Згідно з мікрорентгеноспектральним аналізом, вміст кальцію становить $12,29 \text{ at.}\%$, а фосфору – $7,58 \text{ at.}\%$. Таким чином, співвідношення $Ca/P = 1,62$, що близьке до притаманного біологічному гідроксиapatиту ($1,67$), який є основою кісткової тканини.

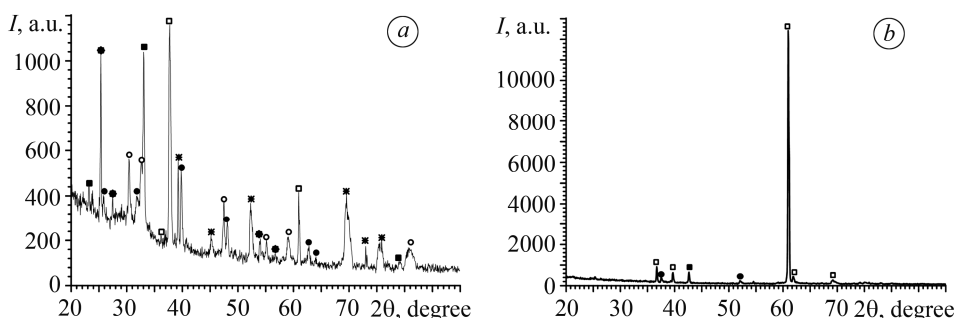


Рис. 3. Дифракційні спектри, зняті з поверхні титану BT1-0 після азотування та подальшого ПЕО: a – режим I, b – режим II; ● – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; ○ – $CaHPO_4$; ■ – $CaTiO_3$; * – $\alpha\text{-Ti}$; ◇ – TiN ; □ – Ti_2N ; ● – TiO_2 .

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BT1-0 titanium after nitriding and subsequent PEO: a – regime I, b – regime II; ● – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; ○ – $CaHPO_4$; ■ – $CaTiO_3$; * – $\alpha\text{-Ti}$; ◇ – TiN ; □ – Ti_2N ; ● – TiO_2 .

На покритті, сформованому на нітридному шарі II, виявили “острівки” гідроксиapatиту (рис. 2d). Згідно з мікроспектральним аналізом, вміст кальцію у ньому становить $0,97 \text{ at.}\%$, а фосфору – $0,58 \text{ at.}\%$. Співвідношення $Ca/P = 0,96$. Його шорсткість у $1,7$ рази нижча, ніж покриття на нітридному шарі I, і становить $0,66 \mu m$.

Під час ПЕО титану BT1-0 з нітридним шаром I ($TiN_{0,69}$) кисень інтенсивніше дифундує в неметалеву підґратку нітриду титану, заміщуючи азот на кисень і формуючи на поверхні оксинітрид, а потім – TiO_2 або $TiO(OH)_2$ [10]. В шарі II ($TiN_{0,81}$) утруднюються руйнування міжфазного зв'язку та дифузія кисню в підґратку нітриду титану. Тому вся енергія витрачається на електрохімічне розчи-

нення нітридного шару, про що свідчить зниження шорсткості його поверхні.

Йони Ca^{2+} і PO_4^{3-} , які утворюються під час розкладу гідроксиапатиту за високих температур у мікророзрядних каналах, дифундують углиб [15], де за плазмоміхічними реакціями взаємодіють з титаном, формуючи титанат кальцію CaTiO_3 , дикальційфосфат безводний CaHPO_4 і гідроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

ВИСНОВКИ

Досліджено формування гідроксиапатиту методом ПЕО у лужному електроліті (гідроксиапатит + 1 М гідроксид калію) на поверхні титану VT1-0 з модифікованими азотом поверхневими шарами і оцінено їх фазовий склад. Встановлено, що гідроксиапатитне покриття з пористою структурою швидше утворюється на нітридному шарі з більшою кількістю вакансій у неметалевій підгратці мононітриду титану ($\text{TiN}_{0,69}$), ніж з меншою ($\text{TiN}_{0,81}$). Співвідношення Ca/P при цьому становить 1,62, що наближається до такого для біологічного гідроксиапатиту (1,67), який є основою кісткової тканини.

1. *An updated review on surface functionalisation of titanium and its alloys for implants applications* / J. Alipal, N. A. S. Mohd Pu'ad, N. H. M. Nayan, N. Sahari, H. Z. Abdullah, M. I. Idris, and T. C. Lee // *Mater. Today: Proc.* – 2021. – **42**. – P. 270–282.
2. *Effect of hydrogen on the wear resistance of steels upon contact with plasma electrolytic oxidation layers synthesized on aluminum alloys* / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Dovhunyk, V. Posuvailo, O. Student, P. Maruschak, and I. Koval'chuck // *Metals.* – 2019. – **9**, № 3. – 280 p.
3. *Evaluation of the mechanical properties of combined metal-oxide-ceramic layers on aluminum alloys* / M. M. Student, V. V. Shmyrko, M. D. Klapkiv, I. M. Lyasota, and L. N. Dobrovol'ska // *Materials Science.* – 2014. – **50**, № 2. – P. 290–295.
4. *Analysis of the calcium phosphate-based hybrid layer formed on a Ti-6Al-7Nb alloy to enhance the osseointegration process* / A. Kazek-Kesik, D. Djurado, S. Pouget, A. Blacha-Grzechnik, I. Kalembe-Rec, and W. Simka // *Materials.* – 2020. – **13**, № 23. – 5468.
5. *Mohseni E., Zalnezhad E., and Bushroa A. R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper* // *Int. J. Adhes.* – 2014. – **48**. – P. 238–257.
6. *Boonyawan D., Waruriya P., and Suttiat K. Characterization of titanium nitride-hydroxyapatite on PEEK for dental implants by co-axis target magnetron sputtering* // *Surf. Coat. Tech.* – 2016. – **306**. – P. 164–170.
7. *Adhesion study of pulsed laser deposited hydroxyapatite coating on laser surface nitrided titanium* / H. C. Man, K. Y. Chiu, F. T. Cheng, and K. H. Wong // *Thin Solid Films.* – 2009. – **517**. – P. 5496–5501.
8. *Electrochemical behavior of hydroxyapatite/TiN multi-layer coatings on Ti alloys* / E.-J. Kim, Y.-H. Jeong, H.-C. Choe, and W. A. Brantley // *Thin Solid Films.* – 2014. – **572**. – P. 113–118.
9. *Investigation on the corrosion behavior and biocompatibility of Ti-6Al-4V implant coated with HA/TiN dual layer for medical applications* / M. Kazemi, S. Ahangarani, M. Esmailian, and A. Shanaghi // *Surf. Coat. Tech.* – 2020. – **397**, № 5. – 126044.
10. *Formation of strontium-substituted hydroxyapatite coatings on bulk Ti and TiN-coated substrates by plasma electrolytic oxidation* / H.-P. Teng, H.-Y. Lin, Y.-H. Huang, and Fu-H. Lu // *Surf. Coat. Tech.* – 2018. – **350**. – P. 1112–1119.
11. *Pretreatment influence on titanium surface properties after gas nitriding* / I. M. Pohrelyuk, S. M. Lavrys, O. M. Sakharuk, I. V. Stasyshyn, and O. V. Penkovyi // *J. Mater. Eng. Perform.* – 2017. – **26**, № 10. – P. 5072–5078.
12. *Pohrelyuk I. M., Tkachuk O. V., and Proskurnyak R. V. Corrosion resistance of the Ti-6Al-4V titanium alloy with nitride coatings in 0.9% NaCl* // *JOM: the J. of the Minerals, Metals and Materials Society.* – 2011. – **63**, № 6. – P. 35–40.
13. *Maksimovich G. G., Fedirko V. M., and Pogrelyuk I. M. Effects of low pressures in a dynamic nitrogen atmosphere on titanium-alloy nitriding* // *Soviet Materials Science.* – 1990. – **26**, № 3. – P. 338–340.
14. *Fedirko V. M. and Pogrelyuk I. M. The temperature factor in nitriding titanium alloys in a low-density dynamic nitrogen atmosphere* // *Soviet Materials Science.* – 1991. – **26**, № 5. – P. 559–562.
15. *Formation of hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation and hydrothermal treatment* / F. Liu, F. Wang, T. Shimizu, K. Igarashi, and L. Zhao // *Surf. Coat. Tech.* – 2005. – **199**. – P. 220–224.

Одержано 30.05.2021