

## СТРУКТУРА ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОКСИПАТИТНОГО ПОКРИТТЯ, ОСАДЖЕНОГО НА МОДИФІКОВАНУ АЗОТОМ ПОВЕРХНЮ ТИТАНУ

Р. В. ПРОСКУРНЯК<sup>1</sup>, О. В. ТКАЧУК<sup>1</sup>, М. М. СТУДЕНТ<sup>1</sup>, J. PADGURSKAS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Університет Вітовта Великого, Каунас, Литва

Досліджено формування пористого гідроксиapatитного покриття на технічно чистому титані під час комбінованого оброблення: газового азотування та плазмо-електролітного оксидування. Встановлено, що покриття товщиною 70...80 μm, осаджене на модифіковану азотом поверхню титану, забезпечує модуль Юнга, близький до модуля пружності кортикальної кістки, що пришвидшуватиме зрощення зламаних кісток і міжфазне з'єднання між імплантатами та кістками.

**Ключові слова:** титан, газове азотування, плазмо-електролітне оксидування, гідроксиapatит, модуль Юнга.

The formation of a porous hydroxyapatite coating on commercially pure titanium during combined processing: gas nitriding and plasma electrolytic oxidation was studied. It was established that the coating with the thickness of 70...80 μm, deposited on the nitrogen-modified titanium surface, provides a Young's modulus close to the elasticity modulus of a cortical bone, which will accelerate the bone in growth and the interfacial connection between implants and bones.

**Keywords:** titanium, gas nitriding, plasma electrolytic oxidation, hydroxyapatite, Young's modulus.

**Вступ.** Більшість імплантів виготовляють із нержавної сталі, сплавів Co–Cr–Mo, титану і його сплавів [1–5]. Через різницю значень модуля Юнга кістки та імпланта виникає ефект екранування напружень. За таких умов відбувається резорбція кістки, що призводить до ослаблення імпланту [6–8]. Тому бажано, щоб модуль Юнга титану був якомога наближенішим до модуля пружності кортикальної кістки (10...30 GPa) [9–12]. Немодифіковані біомедичні поверхні титану, як правило, неостеокондуктивні. Тому титанові сплави погано інтегруються в кісткову тканину в місці імплантації [13–16]. Біологічний складник кістки – в основному, кристали гідроксиapatиту (ГА), які, зв'язуючись з колагеновими волокнами, забезпечують твердість кісткової тканини. За хімічними властивостями синтетичний ГА подібний до природного. Він чудово остеоінтегрується та найуживаніший в імплантології як біоактивний матеріал [17–21]. Однак через нестабільну міцність зв'язку між ним і титаном такі імпланти недовговічні. Вирішити цю проблему можна за допомогою багат шарових покриттів між поверхневим шаром ГА і титановою підкладкою, що дасть можливість зменшити відшарування ГА від поверхні титану [22–29]. Тому мета дослідження – вивчити структуру та механічні властивості ГА покриття, осадженого на модифіковану азотом поверхню технічно чистого титану.

**Методика.** Досліджували зразки технічно чистого титану ( $a = 10 \text{ mm}$ ,  $b = 5 \text{ mm}$ ,  $h = 1 \text{ mm}$ ). ГА осаджували методом плазмо-електролітного оксидування

(PEO) [29] на необроблену та заздалегідь азотовану поверхню титану. Азотували ступінчасто у статичній атмосфері газу ( $10^5$  Pa). Спочатку нагрівали при  $650^\circ\text{C}$  упродовж 20 h, далі – до  $800^\circ\text{C}$  та охолоджували.

Мікроструктуру та хімічний склад поверхневих шарів вивчали на сканувальному електронному мікроскопі (SEM) EVO-40XVP (Carl Zeiss) з енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) INCA Energy 350 (Oxford Instruments). Розподіл хімічних елементів у PEO покриттях оцінювали за допомогою EDS картування. Шорсткість поверхні – профілометром типу 170621. Фазовий склад шарів визначали дифрактометром ДРОН-3.0 у  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Дифракційні спектри знімали за кутів  $2\theta = 25^\circ \dots 80^\circ$  з кроком сканування  $0,05^\circ$  і витримкою у точці 5 s. Розподіл пор у PEO покриттях вивчали за допомогою програмного забезпечення ImageJ. Наноіндентували, використовуючи прилад Micro Combi Tester з алмазним індентором Віккерса за навантаження 1 N.

**Результати та їх обговорення.** Згідно з рентгенівським фазовим аналізом, на азотованій поверхні титану утворюється нітридна плівка товщиною  $4,5 \mu\text{m}$ , яка містить фази  $\text{TiN}$  і  $\text{Ti}_2\text{N}$ . Середнє арифметичне відхилення профілю азотованої поверхні  $R_a$  становить  $0,442 \mu\text{m}$ . У покритті, сформованому на необробленій поверхні титану, присутні фази ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , дикальційфосфату безводного  $\text{CaHPO}_4$ , титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$ , а також оксиду титану (анатаз і рутил) і  $\alpha$ -Ti (рис. 1a).

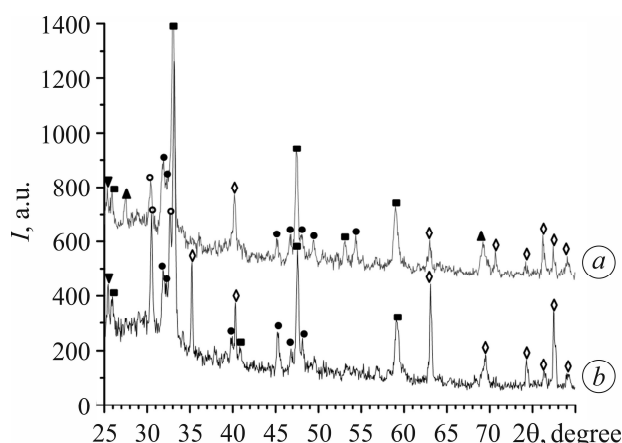


Рис. 1. Дифрактограми, отримані з поверхні PEO покриття, сформованого на титані без шару нітриду (a) та з ним (b): ● –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; ○ –  $\text{CaHPO}_4$ ; ■ –  $\text{CaTiO}_3$ ; ◇ –  $\alpha$ -Ti; ▼ –  $\text{TiO}_2$  (анатаз); ▲ –  $\text{TiO}_2$  (рутил).

Fig. 1. Diffraction patterns taken from surface of PEO coating formed on titanium without nitride layer (a) and with it (b): ● –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; ○ –  $\text{CaHPO}_4$ ; ■ –  $\text{CaTiO}_3$ ; ◇ –  $\alpha$ -Ti; ▼ –  $\text{TiO}_2$  (anatase); ▲ –  $\text{TiO}_2$  (rutile).

На дифрактограмі, знятій з азотованої поверхні титану з PEO покриттям (рис. 1b), інтенсивність фаз титанату кальцію та оксиду титану зростає, а фаз ГА та дикальційфосфату безводного знижується. На поверхні покриття на необробленому титані (рис. 2a) розподіл пор рівномірний. Слід зауважити, що на ній зафіксували відкриті стінки сферолітів (рис. 2b). Це пов'язано з тим, що під час PEO викиди високотемпературної мікроплазми ініціюють ерозію та часткове їх руйнування, що призводить до утворення губкоподібної структури. Шорсткість поверхні такого покриття  $R_a = 2,12 \mu\text{m}$ . У ГА покритті, осадженому на заздалегідь азотовану поверхню титану, формуються пористі сфероїдальні структури (сфероліти) (рис. 2c, d). Шорсткість поверхні збільшується незначно ( $R_a = 2,44 \mu\text{m}$ ).

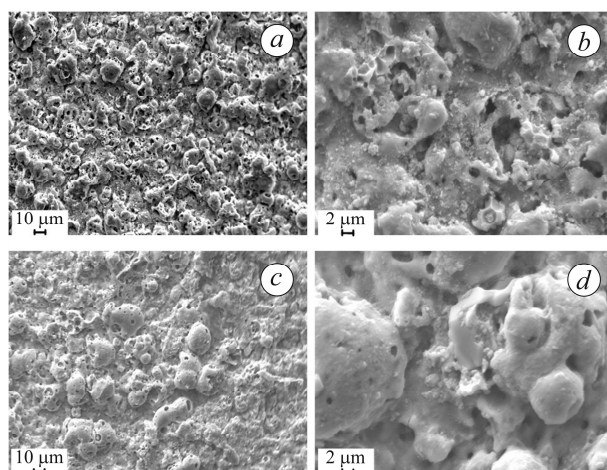


Рис. 2. СЕМ поверхні ПЕО покриття, сформованого на титані без шару нітриду (*a, b*) та з ним (*c, d*).

Fig. 2. SEM of surface of PEO coating formed on titanium without nitride layer (*a, b*) and with it (*c, d*).

На рис. 3 подано гістограми розподілу пор у ПЕО покриттях. Середній їх розмір у покритті на необробленому титані  $1,29 \mu\text{m}$ , а поруватість  $14,28\%$ . Поруватість покриття, осадженого на заздалегідь азотовану поверхню титану, збільшується до  $15,21\%$ , а середній розмір пор – до  $1,39 \mu\text{m}$ . Кількість дрібних пор тут зменшується через підвищену кількість іскрових розрядів, які збільшують ширину розрядних каналів.

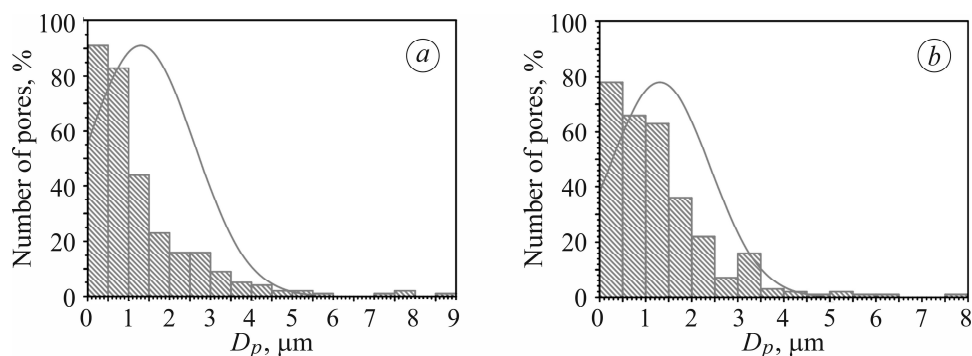


Рис. 3. Гістограма розподілу пор за розміром в ПЕО покритті, сформованому на титані без шару нітриду (*a*) та з ним (*b*).

Fig. 3. Pore size distribution histogram in PEO coating formed on titanium without nitride layer (*a*) and with it (*b*).

Морфологію поперечного перерізу ПЕО покриття, сформованого на титані без шару нітриду і з ним, ілюструє рис. 4. Воно має достатню товщину ( $70\text{--}80 \mu\text{m}$ ), щоб пришвидшити зрощення зламаних кісток і міжфазне з'єднання між імплантом і кісткою. ЕДС картування підтвердило, що йони Ca, P та O зосереджені у верхніх шарах покриття (рис. 4), що опосередковано вказує на виникнення ГА, під яким знаходяться шари дикальційфосфату безводного, титанату кальцію [29], а також оксиду титану, оскільки від поверхні до інтерфейсу покриття–підкладка концентрація цих елементів зменшується, а титану збільшується.

Побудовано криві навантаження–розвантаження (рис. 5а), а також гістограми твердості (рис. 5б) і модуля пружності (рис. 5с). Діаграми на рис. 5а свідчать, що робота, витрачена індентором Віккерса на подолання опору матеріалу, для ГА покриття, сформованого на необробленому та азотованому титані, значно більша, ніж для азотованого.

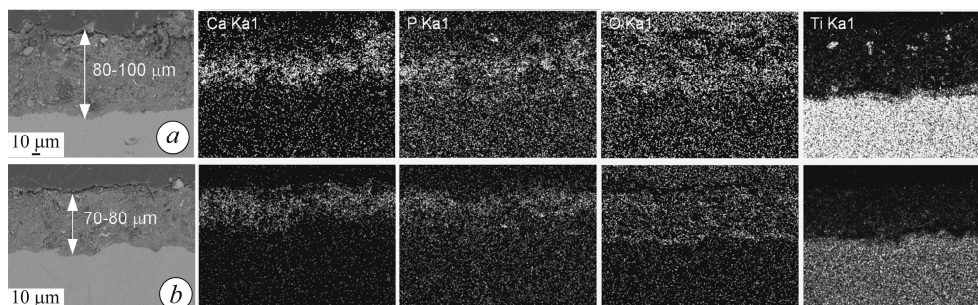


Рис. 4. SEM–ЕДС картування поперечного перерізу ПЕО покриття, сформованого на на титані без шару нітриду (а) та з ним (б).

Fig. 4. SEM–EDS elemental mapping of cross-section of PEO coating formed on titanium without nitride layer (a) and with it (b).

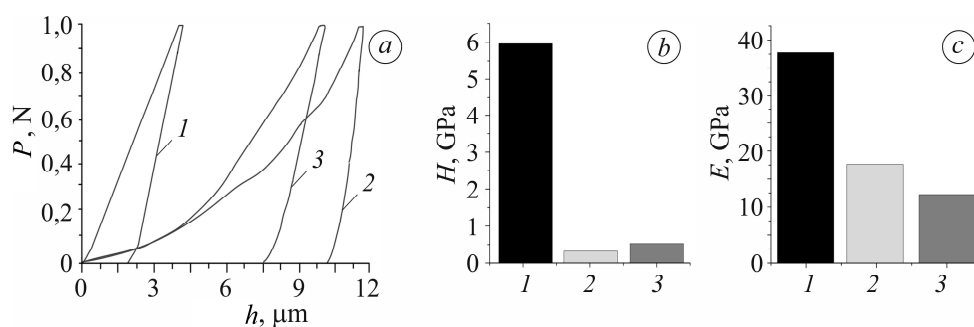


Рис. 5. Криві навантаження–розвантаження (а), нанотвердість (б) та модуль Юнга (с) для: 1 – Ti+TiN; 2 – Ti+ГА; 3 – Ti+TiN+ГА.

Fig. 5. Loading–unloading curves (a), nanohardness (b) and Young's modulus (c) for: 1 – Ti+TiN; 2 – Ti+HA; 3 – Ti+TiN+HA.

Виявили, що твердість і модуль пружності нітридного покриття, сформованого на титані, найвищі (5,965 і 37,764 GPa, відповідно). Однак для ГА покриття знижуються (0,320 і 17,622 GPa, відповідно). Проте твердість покриття на задалегідь азотованій поверхні зростає в 1,6 раза (0,528 GPa), а модуль пружності знижується в 1,4 раза (12,216 GPa). Через таке помітне зниження останнього вдається уникнути стрес-екранувального ефекту, а отже, зменшити механічне напруження в кістці, яка оточує імплант [3–5]. Для стабільності імплантів важливо мати модуль пружності, близький до модуля пружності кортикальної кістки [11, 12, 30].

### ВИСНОВКИ

Встановлено, що у гідроксиапатитному покритті, осадженому під час ПЕО на модифіковану азотом поверхню титану, утворюються пористі сфероїдальні структури (сфероліти). Фазовий склад покриття такий: гідроксиапатит, дикальційфосфат безводний, титанат кальцію, оксид титану. Товщина ПЕО покриття 70...80 μm, а йони Ca, P та O зосереджені у верхніх його шарах. Гідроксиапатитне покриття на задалегідь азотованій поверхні титану підвищує її твердість в 1,6 раза та в 1,4 раза знижує модуль пружності проти сформованого на титані, а отже, знижує механічне напруження в кістці, яка оточує імплант.

1. *Cordeiro J. M. and Barao V. A. R.* Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? // *Mater. Sci. Eng.: C.* – 2017. – **71**. – P. 1201–1215.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.025>
2. *A comprehensive review on surface post-treatments for freeform surfaces of bio-implants / A. W. Hashmi, H. S. Mali, A. Meena, K. K. Saxena, S. Ahmad, M. K. Agrawal, B. Sagbas, A. P. V. Puerta, and M. I. Khan // J. Mater. Res. Technol.* – 2023. – **23**. – P. 4866–4908.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.007>
3. *Influence of heat treatment on the microstructure and physicomechanical properties of titanium alloys of the Ti–Nb–Mo system / O. M. Myslyvchenko, A. A. Bondar, N. I. Tsyganenko, V. M. Petyukh, Yu. F. Lugovskiy, and V. F. Gorban // Materials Science.* – 2021. – **56**, № 4. – P. 481–490. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00454-0>
4. *Imbirovych N. Y., Zvirko O. I., and Kurzydowski K. J.* Morphology and porosity of the surface of titanium alloys after plasma-electrolytic oxidation in an alkaline environment with diatomite // *Materials Science.* – 2023. – **59**, № 4. – P. 451–458.  
<https://doi.org/10.1007/s11003-024-00797-4>
5. *Strength and corrosion-fatigue crack-growth resistance of alloys of the Ti–Nb–Zr–Si system intended for biomedical purposes / O. P. Ostash, V. Y. Podhurska, B. D. Vasylyv, L. D. Kulak, M. M. Kuzmenko, and A. E. Fisk // Materials Science.* – 2020. – **55**, № 5. – P. 648–655.  
<https://doi.org/10.1007/s11003-020-00355-8>
6. *Stress shielding at the bone-implant interface: influence of surface roughness and of the bone-implant contact ratio / M. L. Raffa, V.-H. Nguyen, P. Hernigou, C.-H. Flouzat-Lachaniette, and G. Haiat // J. Orthop. Res.* – 2021. – **39**, № 6. – P. 1174–1183.  
<https://doi.org/10.1002/jor.24840>
7. *Arun S., Ahn S. G., and Choe H. C.* Surface characteristics of HA-coated and PEO-treated Ti–6Al–4V alloy in solution containing Ag nanoparticles // *Surf. Interfaces.* – 2023. – **39**, № 1. – Article number 102932. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102932>
8. *Kaseem M. and Choe H. C.* Acceleration of bone formation and adhesion ability on dental implant surface via plasma electrolytic oxidation in a solution containing bone ions // *Metals.* – 2021. – **11**, № 1. – Article number 106. <https://doi.org/10.3390/met11010106>
9. *Young's modulus of trabecular bone at the tissue level: A review / D. Wu, P. Isaksson, S. J. Ferguson, and C. Persson // Acta Biomater.* – 2018. – **78**. – P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.08.001>
10. *Pressure and shear stress in trabecular bone marrow during whole bone loading / T. A. Metzger, S. A. Schwaner, A. J. LaNeve, T. C. Kreipke, and G. L. Niebur // J. Biomech.* – 2015. – **48**, № 12. – P. 3035–3043. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2015.07.028>
11. *Mechanical properties, surface morphology and stability of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants / C. N. Elias, D. J. Fernandes, C. R. S. Resende, and J. Roestel // Dent. Mater.* – 2015. – **31**. – P. 1–13.  
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.10.002>
12. *Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review / A. Arifin, A. B. Sulong, N. Muhamad, J. Syarif, and M. Ramli // Mater. Des.* – 2014. – **55**. – P. 165–175.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.045>
13. *Influence of the carbon content on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti–DLC coatings for biomedical alloys / R. Bayon, A. Igartua, J. J. Gonzalez, and U. Ruiz de Gopegui // Tribol. Int.* – 2015. – **88**. – P. 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.03.007>
14. *Effect of thermodiffusion nitriding on cytocompatibility of Ti–6Al–4V titanium alloy / I. M. Pohrelyuk, O. V. Tkachuk, R. V. Proskurnyak, N. M. Boiko, O. Yu. Kluchivska, and R. S. Stoika // JOM.* – 2016. – **68**, № 4. – P. 1109–1115.
15. *Silvam H. M., Schneider S. G., and Neto C. M.* Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng.: C.* – 2004. – **24**, № 5. – P. 679–682. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.051>
16. *Fojt J.* Ti–6Al–4V alloy surface modification for medical applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – **262**. – P. 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.012>
17. *Engineered functional doped hydroxyapatite coating on titanium implants for osseointegration / J. Li, T. Zhang, Z. Liao, Y. Wei, R. Hang, and Di Huang // J. Mater. Res. Technol.* – 2023. – **27**. – P. 122–152. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.239>

18. *Osteoclasts in the interface with electrospun hydroxyapatite* / J. Pasuri, J. Holopainen, H. Kokkonen, M. Persson, K. Kauppinen, P. Lehenkari, E. Santala, M. Ritala, and J. Tuukkanen // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. – 2015. – **135**. – P. 774–783.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.08.045>
19. *Endowing orthopedic implants' antibacterial, antioxidation, and osteogenesis properties through a composite coating of nano-hydroxyapatite, tannic acid, and lysozyme* / G. F. Wang, Y. X. Zhu, X. J. Zan, and M. Li // *Front. Bioeng. Biotechnol.* – 2021. – **9**. – Article number 718255. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.718255>
20. *Hammood A. S., Hassan S. S., and Alkhafagy M. T. Comparison of natural and nano-synthetically-produced hydroxyapatite powder* // *JOM*. – 2019. – **71**. – P. 272–278.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-018-3185-5>
21. *Ciobanu G., Bargan M., and Luca C. New bismuth-substituted hydroxyapatite nanoparticles for bone tissue engineering* // *JOM*. – 2015. – **67**, № 63. – P. 2534–2542.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-015-1467-8>
22. *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**, № 18. – P. 5496–5501. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.208>
23. *Tkachuk O. V., Proskurnyak R. V., and Holovchuk M. Ya. Morphology of hydroxyapatite coatings formed on VT1-0 titanium as a result of combined treatment* // *Materials Science*. – 2022. – **58**, № 1. – P. 75–79. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00633-7>
24. *Morphology and corrosion resistance of hydroxyapatite coatings formed on commercially pure titanium* / O. V. Tkachuk, I. M. Pohrelyuk, R. V. Proskurnyak, J. Morgiel, M. Faryna, and A. Goral // *J. Mater. Eng. Perform.* – 2023. – **32**. – P. 11040–11049.  
<https://doi.org/10.1007/s11665-023-07910-9>
25. *Formation of hydroxyapatite coatings on titanium by plasma-electrolytic oxidation in alkaline electrolytes* / I.M. Pohrelyuk, R.V. Proskurnyak, O.V. Tkachuk, and Yu.V. Obukh // *Materials Science*. – 2020. – **55**, № 4. – P. 563–568.  
<https://doi.org/10.1007/s11003-020-00339-8>
26. *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. Technol.* – 2016. – **306**. – P. 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.063>
27. *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.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.035>
28. *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 F.-H. Lu // *Surf. Coat. Technol.* – 2018. – **350**. – P. 1112–1119.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.017>
29. *Influence of concentration of potassium hydroxide in electrolyte on formation of hydroxyapatite coatings on titanium* / O. V. Tkachuk, I. M. Pohrelyuk, R. V. Proskurnyak, M. O. M. Danyliak, and V. A. Vynar // *JOM*. – 2023. – **75**, № 12. – P. 5088–5095.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-023-06056-2>
30. *Шидловський М. С., Маланчук В. О., Копчак А. В. Вивчення механічних характеристик кісткової тканини з урахуванням її анізотропії* // *Вісник нац. техн. ун-ту України “Київський політехнічний інститут”*. – 2010. – **59**. – P. 34–37.

Одержано 29.05.2024