

# ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ В УСЛОВИЯХ МИКРОДУГОВОЙ ОБРАБОТКИ

## OBTAINING OF CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS ON TITANIUM SUBSTRATE UNDER MICROARC TREATMENT

к.ф.-м.н. Мамаева А.А.<sup>1</sup>, к.т.н. Паничкин А.В.<sup>1</sup>, Калипекова М.А.<sup>1</sup>, PhD-докторант Кенжегулов А.К.<sup>1,2</sup>, PhD-докторант Бахытулы Н.<sup>1,2</sup>

АО «Институт Металлургии и обогащения», 050010, Республика Казахстан, г. Алматы<sup>1</sup>  
НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», 050013, Республика Казахстан, г. Алматы<sup>2</sup>  
ak78@mail.ru, abpanichkin@mail.ru, marzhan.85@mail.ru, kazakh\_1403@mail.ru, nauka\_91\_91@list.ru

**Резюме:** Приведены результаты экспериментов по микродуговому оксидированию подложки из титана марки BT 1-0 в условиях анодной обработки в фосфорнокислых электролитах, содержащих ионы кальция, при pH от 3 до 7 и напряжении тока от 150 до 250 В. Покрытия исследованы методами РЭМ, РФА и оптической микроскопией. Описана структура, фазовый и химический состав, образующихся в результате микродуговой обработки покрытий. В результате проведенных исследований установлены и определены оптимальные режимы и параметры получения кальцийтитан-фосфатных покрытий. Показано, что варьируя pH-растворов и величину напряжения процесса микродуговой обработки возможно существенно воздействовать на структуру, фазовый состав и толщину получаемых покрытий. Сделано заключение о перспективности подобной обработки эндопротезов из титановых сплавов, для улучшения их срачивания с костной тканью.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИМПЛАНТАНТ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ, КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ.

**Abstract:** Experimental results were showed on the micro-oxidation of the titanium substrate brand BT1-0 in conditions anodic treatment in the phosphoric acid electrolytes, containing calcium ions at pH from 3 to 7 and the voltage from 150 to 250 V. The coatings were studied by SEM, X-ray analysis and optical microscopy. The structure, phase and chemical composition resulting from micro-arc coating processing were described. In the results of studies identified and determined the optimal modes and parameters for obtaining the calcium phosphate-titanium coating. It is shown that varying pH-value of solutions and voltage of processing micro-arc might substantially influence the structure, phase composition and thickness of the coatings obtained. Done the conclusion about the prospects of such treatment of implants made of titanium alloys to improve their merging with the bone tissue.

**KEYWORDS:** BIOCOMPATIBLE MATERIALS, IMPLANTS, CRYSTALLIZATION, MICRO-ARC OXIDATION, CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS

### ВВЕДЕНИЕ

Современная медицина широко использует искусственные материалы для замены поврежденных тканей и органов. Поскольку тело человека является сложной биологической системой, то при создании биосовместимых материалов, имплантантов возникает ряд трудностей и проблем.

Покрытия, содержащие кальций-фосфатные соединения, позволяют улучшить биосовместимость металлического имплантата с костной тканью и уменьшить побочные негативные явления, возникающие при использовании имплантата без покрытия. Перспективными в практическом применении являются имплантаты из сплавов титана с кальций-фосфатными покрытиями [1-3]. Такие металлические конструкции не только защищены от коррозионного воздействия биосреды, но и стимулируют процессы регенерации костной ткани.

Формирование покрытий в микродуговом разряде на сегодняшний день является перспективным и распространённым современным методом электрохимической обработки поверхности металлических материалов. Метод микродугового оксидирования (МДО) позволяет получить покрытия с заранее заданным фазовым и элементным составами, обладающими рядом достоинств, таких как высокая износостойкость, твердость, химическая коррозионная стойкость в агрессивных, в том числе и в биологических, средах [4-6]. Поэтому поиск режимов и электролитов для формирования МДО кальций-фосфатных покрытий на поверхности титана, на базе новых технологии близких к минеральному составу костной ткани, и их применение в качестве раствора электролита для микродугового формирования покрытий, эффективных для проведения

реконструктивных хирургических операций в разных областях медицины, остаются актуальными.

Целью настоящей работы являются изучение формирования кальций-фосфатных покрытий на титане BT1-0 в условиях микродуговой обработки в фосфорнокислых электролитах, исследование их фазового состава, морфологии и микроструктуры.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для выполнения данной работы была собрана микродуговая установка в которой в качестве электролизной ванны использована ультразвуковая ванна из нержавеющей стали, мощностью 150Вт. Установка МДО позволяет делать анодную обработку титана при постоянном токе на различных электролитах. В качестве источника тока использовали стандартное рено, интервал напряжения 0-250В, питающееся от вторичной обмотки трансформатора и подключаемое силовому диодному мосту.

Схема реализации метода микродугового оксидирования для формирования кальций-фосфатных покрытий на титане представлена на рисунке 1.

Проводили шесть серий экспериментов по МДО поверхности образцов титана при разных pH-значениях электролита. Суспензия фосфорнокислого электролита готовилась из смеси ортофосфорной кислоты концентрацией 7,5% (0,8 моль/л) и различного количества СаО доводя pH-раствора до 3, 4, 5, 6, 7 единиц. Данный электролит помещался в ультразвуковую ванну, где раствор хорошо перемешивался при помощи электрической мешалки.



Рисунок 1 – Схема выполнения эксперимента

#### Подготовка поверхности титана.

В качестве подложки для кальций-фосфатных покрытий использовались пластины титана марки VT1-0 с химическим составом Ti- 99.7, Fe-0.25, Si- 0.1, O-0.2 размерами 25x40x5 мм. Перед оксидированием образцы подвергались механической обработке. Подготовка поверхности титана к нанесению покрытий включала резку, удаление заусенцев, шлифовку, полировку алмазной пастой. Затем производили обезжиривание гексаном и промывку в дистиллированной воде, после чего сушили образцы при комнатной температуре.

#### Микродуговое нанесение покрытий

При нанесении покрытий в ванну, содержащую электролит, погружали титановые образцы, закрепленные на "подвеске". МДО проводили в анодном режиме при потенциалах постоянного тока на образце 150, 175, 200, 225, 250 В, продолжительности воздействия 5 минут. В результате, на поверхности образцов возникали локальные микроплазменные разряды, в области которых синтезируется покрытие. Температуру электролита во всех экспериментах поддерживали на уровне 20°C.

Образцы титановых пластин после МДО исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), оптической микроскопии.

Изучение морфологии поверхности и микроанализ проводилось на микрозондовом анализаторе JXA-8230 (JEOL) при ускоряющем напряжении 20кВ и токе электронного пучка до 7 нА на различных увеличениях.

Микрофотографии поверхности покрытий получали с помощью оптического микроскопа «Neophot 32» при увеличениях x250, x500, x1000 и совмещенного с ним фотоаппарата Canon 40D.

Исследование фазового состава полученных образцов проводилось с помощью дифрактометра D8 Advance (BRUKER) с излучением  $\alpha$ -Cu. Рабочий режим установки D8 Advance (BRUKER): CuK $\alpha$  – излучение ( $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$ ); U = 40кВ, I = 40мА; скорость съемки составляла 0,1-1 град./мин; интервал углов  $2\theta$  4-90° с шагом сканирования 0,01°. Рентгеновская съемка осуществлялась с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Для фазового анализа использовалась база PDF 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате рентгенофазового анализа выявлено, что формирование кальций-фосфатных покрытий в фосфорнокислых электролитах происходит в узком интервале pH-электролита и напряжений.

В частности, при pH 6 при напряжениях 200, 225, 250 В слой образующийся на поверхности титана содержит следующие фазы: Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 38.6%, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 6.4% (200В); Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 21.2%, TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 15.9%, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 5.7 (225В); Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 15.4%, TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 11.5%, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 5.5% (250 В) остальное Ti. Очевидно, что линии титана на рентгенограммах возникали по причине отражения рентгеновских лучей от кристаллической решетки самой подложки, по этому фактический фазовый состав покрытий представлен в большей степени кальций-фосфатными соединениями и оксидами титана.

В условиях обработки в электролитах при pH 4, 5 и 7 на образцах наблюдается формирование тонких пленок, структура которых соответствует оксиду титана. Исключение составляет образец, полученный в электролите с pH 7 при 200-

225В, где идентифицировано формирование толстого слоя чистого диоксида титана.

При pH 3 электролита микродуговая обработка в интервале напряжений 200-250 В приводит к формированию на поверхности титана слоя в котором идентифицируются фазы пирофосфата фосфата титана и кальцийтитан фосфата. С повышением потенциалов тока от 175 до 225В количество фазы Ca<sub>0.5</sub>(Ti<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) растет от 14,7 до 27,7 %, и при дальнейшем повышении напряжения ее количество сохраняется в этих пределах. На рисунке 2 представлена рентгенограмма покрытия, сформированного в результате микрооксидирования при 200 В, из которой следует, что оно находится в рентгеноаморфном состоянии, на что указывает хорошо заметное гало.

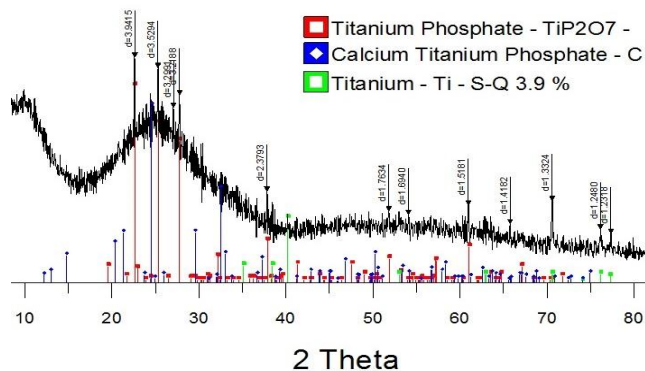


Рисунок 2 – Рентгенограмма покрытия, полученного в результате МДО титана в фосфорнокислом электролите при 200В и pH3

При обработке в интервале 225-250В pH=3 на рентгенограмме появляются пики, соответствующие кальцийтитан-фосфатным соединениям и пирофосфату титана (CaTi<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>0.5</sub>(Ti<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) и Ti) при этом количество аморфной фазы уменьшается и приводит к формированию хорошо окристаллизованных пленок, состоящих из смеси двух фаз. (рис. 3)

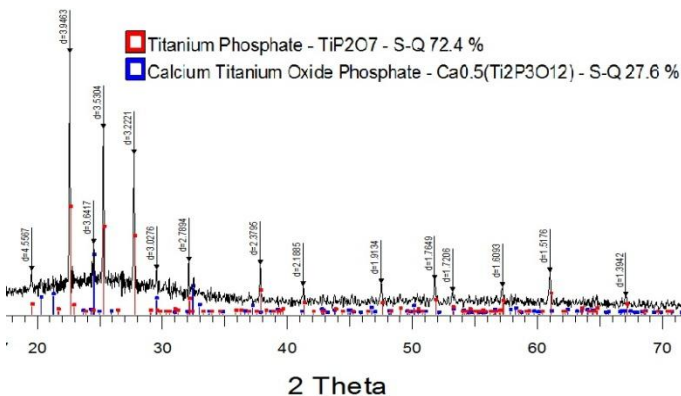
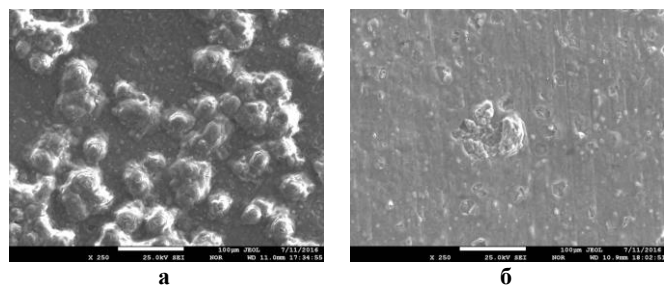


Рисунок 3 – Рентгенограмма покрытия, полученного в результате МДО титана в фосфорнокислом электролите при 225В, pH3

Исследование структуры покрытий, формирующихся при МДО на поверхности титана в фосфорнокислых электролитах при pH 3 при различных режимах показывает, что они имеют общую природу. В частности при обработке в таких электролитах в интервале напряжений образуется покрытие с развитой пористой структурой и стеклообразными пузырьками (рисунок 5).

Микроструктурный анализ показал, что при pH электролита, соответствующем 7 в интервале напряжений тока 200-225 В на поверхности титана интенсивно образуется

диоксид титана, формирующий достаточно плотный слой. Максимальной однородности, толщины и адгезии он достигает при 225В (рис.4). При этом в составе данных пленок преимущественно содержатся атомы кислорода ~66 ат.% и титана ~33 ат.%. Покрытия, формирующиеся на поверхности титана в других примененных электролитах и режимах микроплазменной обработки имеют очень малую толщину, о чем можно судить по цветам побежалости на поверхности титана после обработки.



а

б

**Рисунок 4** – Микроструктура покрытия, полученного микродуговым оксидированием титана в фосфорнокислом электролите с рН7:  
а - 200В; б - 225 В

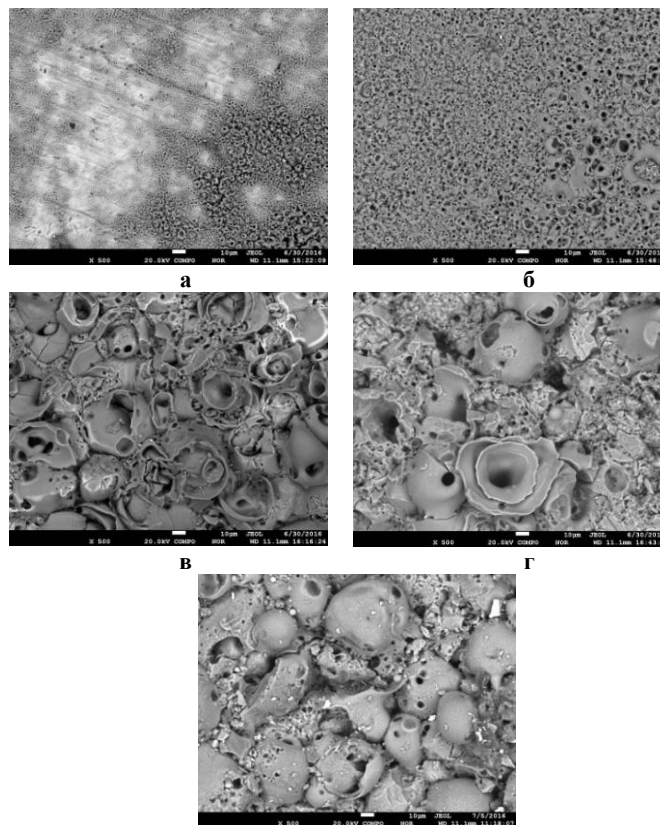
Результаты оптической микроскопии кальцийтитан-фосфатных покрытий, формирующихся в электролитах с рН3 свидетельствуют, что при малых напряжениях оксидирования они имеют мелкие агрегаты с несплошной рыхлой структурой. При высоких напряжениях тока образуются развитые рыхлые агрегаты, схожие с губчатой структурой, образованные хаотично расположенными стеклообразными пузырями. Во всех образцах наблюдается высокая пористость.

Полученные растровой электронной микроскопией результаты хорошо согласуются с данными оптической микроскопии. Сформировавшиеся при МДО в фосфорнокислых электролитах при рН3 покрытия имеют развитую структуру с куполообразными многослойными выделениями.

На рисунке 5 приведены типичные покрытия, формирующиеся в результате МДО в фосфорнокислых электролитах при рН3 в интервале 150В - 250В. При повышении напряжения тока от 150 до 250В, увеличивается средний размер ячеек (куполообразных выделений) от ~10 мкм до ~100 мкм. При 150В образуются лишь «островки» покрытия с пористой структурой. При 175В формируется однородный слой с губчатой структурой и открытыми порами, при этом толщина стенок пор находится на уровне 0,3-1 мкм. Повышение напряжения МДО до 200В приводит к резкому укрупнению выделяющихся агрегатов до 70 мкм, а стенок до 1,5-2,5 мкм. Последующее увеличение напряжения МДО в интервале 225-250В, не существенно повышает размеры образующихся ячеек и их стенок.

В таблице 1 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа, образующихся пленок. Как следует из полученных данных основным элементом, входящим в их состав является кислород, содержание которого достигает максимума при МДО в условиях наложения потенциала 200В. Другими элементами, входящими в состав покрытий являются фосфор, кальций и титан.

Наибольшее содержание кальция и фосфора, наблюдается в покрытиях, образующихся при 175В, однако при этом высоко содержание и титана. Наибольшая доля кальция и фосфора по отношению к титану обнаруживается в покрытиях, образующихся при 200В.



д

**Рисунок 5** – РЭМ изображение кальций-фосфатного покрытия, полученного при смещении потенциалов 150В(а); 175В(б); 200В(в); 225(с); 250(д)

**Таблица 1** - Состав покрытий по данным микрозондового анализа

Напряжение, В	Содержание элементов, ат.%			
	О	Р	Са	Тi
150	72,03	4,51	0,36	22,86
175	73,26	14,64	4,06	7,89
200	80,95	12,3	2,58	4,07
225	79,73	12,74	1,34	6,13
250	78,5	12,85	3,05	5,19

Анализ литературных данных свидетельствует, что соединение  $\text{Ca}_{0,5}(\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12})$  является биосовместимым. Наличие пор благоприятно для врастания в них костной ткани и формирования более прочного соединения имплантата с костью [7].

Таким образом, перспективной с точки зрения получения биосовместимых покрытий, является микроплазменная анодная обработка титана в фосфорнокислых электролитах при рН ~3, получаемые при этом покрытия имеют развитую поверхность, что послужит их улучшенному срастанию с костной тканью. Положительной чертой данного способа обработки является высокая скорость формирования пленок и соответственно низкая энергоёмкость процесса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено сравнительное исследование влияния напряжения микродугового оксидирования и рН фосфорнокислого электролита, содержащего ионы кальция на морфологию, микроструктуру, фазовый и элементный состав образующихся на поверхности титана покрытий. Выявлены оптимальные режимы и параметры получения кальцийтитан-фосфатных покрытий. Обработка при найденных режимах позволяет получать покрытия, состоящие из смеси фаз пирофосфата титана и кальций титаноксид-фосфата, который, согласно литературным данным, является биосовместимым соединением. Получаемые при этом покрытия имеют

развитую поверхность, что послужит их улучшенному срастанию с костной тканью.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ляхов Н. З., Биокompозиты на основе кальций-фосфатных покрытий, Б63 наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодegradация. Томск, Издательский дом Томского государственного университета, 2014, 596 с.

2. Легостаева Е. В., Ю. П. Шаркеев, Т. В. Толкачева, А. И. Толмачев, П. В. Уваркин, Пат. 2385740 Российская Федерация. Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения. Заявл. 10.04.2010, Бюл. № 10.

3. Sharkeev Yu. P., E. V. Legostaeva, A. Yu. Eroshenko, I. A. Khlusov, O. A. Kashin, The Structure and Physical and Mechanical Properties of a Novel Biocomposite Material, Nanostructured Titanium–Calcium-Phosphate Coating.– *Composite Interfaces*, Vol.16, 2009, P. 535–546.

4. Шашкина Г. А., Получение кальций-фосфатного покрытия микродуговым методом. Структура и свойства биокompозита на основе титана с кальций-фосфатными покрытиями. дис.канд. техн. наук, Томск, 2006, 184 с.

5. Назаренко Н. Н., Князева А. Г., Моделирование процессов в электролитической ванне при нанесении кальций-фосфатных покрытий на титановую пластину микродуговым методом. – *Математическое моделирование*, Т. 21, 2009, С. 92–110.

6. Суминов И. В., Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). Москва, 2005, 368 с.

7. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А., Кальций-фосфатные биоактивные покрытия на титане. – *Вестник ДВО РАН*, Т 5, 2010, 47–57 с.

Работа выполнена в рамках гранта МОН РК по теме: №0689/ГФ4 «Разработка технологии изготовления металлокерамических изделий на основе титана с оксидными и кальций-фосфатными покрытиями».

Физико-химические анализы выполнены на оборудовании Национальной научной лаборатории коллективного пользования по приоритетному направлению «Технологии углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей» Акционерного общества «Институт металлургии и обогащения», под руководством Капсаламовой Ф.Р.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику Сугурову Б.М.