

Синтез фосфатов кальция на титане

Л. А. Снежко, О. А. Калиниченко, Д. А. Миснянкин

ДВНЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, e-mail: lsnizhko@mail.ru

На основе исследования фазового и элементного состава кальций-фосфатных покрытий, нанесенных на титан анодно-искровым оксидированием из водных растворов, сделаны предположения о механизме формирования составляющих биоактивной керамики. Изучено влияние состава раствора и времени осаждения на толщину и пористость покрытий. Показано, что с ростом толщины покрытий их пористость снижается, а соотношение Ca/P в покрытиях практически не зависит от концентрации трикальцийфосфата, переведенного в растворимую форму при помощи комплексоната натрия.

Ключевые слова: титан, кальций-фосфатное покрытие, анодно-искровое оксидирование.

УДК 543.251

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы с оксидными покрытиями являются биоинертными материалами, которые не подвергаются биодegradации. Биоинертные материалы не вызывают образования вокруг себя костной ткани. Они могут быть рекомендованы в простых случаях при лечении переломов и заболеваний опорно-двигательного аппарата, когда не надо вызывать дополнительную «биологическую» фиксацию с тканями. Биорезистивные слои противостоят растворению и деградации [1]. К таким материалам принадлежит гидроксиапатит (ГАП) – декальций гексафосфат дигидроксид $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, наиболее близкий по своему составу к минеральной составляющей кости. Как правило, переменный состав ГАП подчиняется формуле $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ при $1,5 < \text{Ca/P} < 1,67$ и $0 < x < 1$, в то время как при идеальном стехиометрическом составе ГАП соотношение Ca/P составляет 1,67 [2]. Фосфаты кальция с соотношением $\text{Ca/P} < 1,67$ следует причислить к биорезорбируемым материалам, которые более эффективны при фиксации материалов с костью. Такие материалы способны растворяться в среде организма, воде, модельных жидкостях. К ним, в частности, относится трикальций дифосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТСП).

Один из путей повышения биорезорбируемости фосфатных материалов – создание высокодисперсных структур, обеспечивающих циркуляцию биологических жидкостей. Поверхность имплантата проявляет биоактивность, если диаметр микропор поверхностного слоя имеет размер ~ 20,6 мкм, что соответствует структуре кости. Химический состав покрытия в свою очередь определяет степень биодegradации покрытия. В качестве резорбируемых фаз следует считать фосфаты кальция с более низким по сравнению с гидроксиапатитом (ГАП) соотношением Ca/P ($\text{Ca/P} = 1,67$). Такими фазами являются пи-

рофосфаты кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca/P} = 1$). Наличие на поверхности активных центров, определенный рельеф и шероховатость обеспечивают адгезию полярных молекул и активность клеток крови, ответственных за осаждение гидроксилапатита, формирование новой кости и связь имплантата с костью. Одним из методов придания поверхности покрытия на титане заданного химического состава и пористости можно назвать анодно-искровое оксидирование [3, 4]. Электролитами для нанесения фосфатов кальция на поверхность титана могут служить смеси тринарийфосфата и гидроокиси кальция [5] или растворы дигидрофосфата ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [6] и ацетата ($\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2$) кальция в сочетании с трилоном Б (Na_2EDTA) в качестве комплексообразователя [7]. Фосфаты кальция имеют различную стабильность при варьировании pH в зависимости от соотношения Ca/P в них. При $\text{pH} \sim 7$ наиболее стабильным является гидроксиапатит. Кислые фосфаты кальция – монетит (CaHPO_4) и брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – термодинамически нестабильны при $\text{pH} > 6-7$ и трансформируются в более стабильные фосфаты кальция [8, 9].

Цель настоящей работы – разработка режима получения кальций-фосфатного покрытия на титане из электролитов, содержащих комплексонаты кальция, исследование состава и структуры покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы из сплава Ti-6Al-4V (90% Ti, 6% Al, 4% V) поверхностью $4,71 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ обезжировали в ацетоне и этаноле, промывали дистиллированной водой и полировали в смеси 48% HF и 70% HNO_3 (1:3, об/об) 60 с при комнатной температуре согласно [10]. Установка для получения покрытий представляла собой источник питания (однополупериодное выпрямление, частота 50 Гц), ячейку с водяным охлаждением и перемешиванием

электролита. В процессе электролиза поддерживали гальваностатический режим (эффективная плотность тока – 400 А/м^2). Продолжительность оксидирования составляла 3, 6, 9, 12 и 15 мин. После окончания процесса образцы промывали и сушили на воздухе. Часть из них подвергали последующему отжигу при 800°C в течение 60 мин.

Электролитом служил раствор $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (атомное соотношение $\text{Ca/P} = 1,936$), концентрацию которого варьировали в пределах 6,4–32 ммоль/л. Для полного растворения соли в раствор вводили 0,5М раствор трилона Б (Na_2EDTA). Образование растворимого комплекса с катионами кальция $[\text{CaY}]^{2-}$, где $\text{Y} = [(\text{OOC})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COO})_2]^{4-}$, возможно лишь в щелочной среде, поэтому для поддержания pH 13 в электролит добавляли 2М раствор KOH.

Измерение толщины и качественный анализ состава покрытий осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (EDS) на JEOL JSM-6400, включающего рентгеновский микроанализатор (NORAN™ System 7 X-ray Microanalysis System). Распределение пор по поверхности рассчитывали с применением программы ImageJ с последующей обработкой данных при помощи встроенной функции Excel для анализа распределения искр по поверхности. Прямое измерение концентрации химических элементов в покрытии проводили в соответствии с требованиями DIN EN ISO 3497 и ASTM B 568 методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), выполненного с помощью FISCHERSCOPE® X-RAY XDV®-SDD. Рентгенофазовый анализ покрытий выполняли на монокристалльном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (Cu-K_α излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид покрытий и примеры исследования толщины на шлифах приведены на рис. 1.

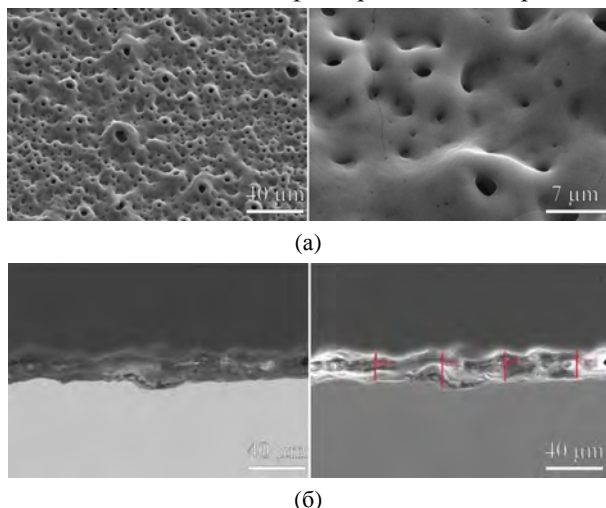


Рис. 1. Внешний вид (а) и измерение толщины (б) покрытий.

Зависимость толщины покрытий от времени электролиза показана на рис. 2.

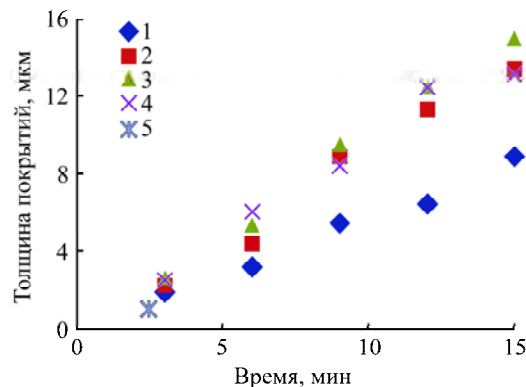


Рис. 2. Зависимость толщины покрытий от времени электролиза в растворах с концентрациями трикальцийфосфата, ммоль/л: 1 – 6,4; 2 – 12,8; 3 – 19,2; 4 – 25,6; 5 – 32.

Практически линейная зависимость, показанная на рис. 1, свидетельствует об определяющем влиянии времени электролиза на толщину покрытий и очевидном отсутствии влияния на нее концентрации трикальцийфосфата во всех случаях, кроме минимальной (6,4 ммоль/л), при которой скорость роста пленки снижается со временем электролиза.

Изменение длительности процесса с 3 до 15 мин позволяет увеличить толщину пленки при той же концентрации трикальцийфосфата в 2–5 раз. Максимальное значение толщины пленки (~ 16 мкм) достигается при концентрациях трикальцийфосфата 12,8–32 ммоль/л.

Примеры EDS спектров, полученных на покрытиях различной толщины, иллюстрирует рис. 3.

Видно, что с ростом толщины покрытий интенсивность линии Ti падает, а фосфора – возрастает, при этом интенсивность пика кальция меняется незначительно, что коррелирует с данными работы [11].

Количественный элементный состав покрытий, полученный при помощи XRF, приведен на рис. 4 в зависимости от толщины покрытий.

Очевидно, что при всех концентрациях электролита как соотношение Ca/Ti (рис. 4а), так и соотношение P/Ti (рис. 4б) возрастают с толщиной покрытия, при этом фосфор внедряется в пленку более интенсивно, чем кальций. Действительно, атомное соотношение Ca/P мало зависит от толщины покрытий и колеблется в пределах 0,35–0,45.

Результаты рентгенофазового анализа для покрытий с различным соотношением Ca/P представлены на рис. 5.

Гало на рентгенограммах свидетельствует о наличии в покрытии рентгеноаморфной фазы. Видно, что основными кристаллическими соединениями являются металлический титан, оксид титана (анатаз), фосфит кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, три-

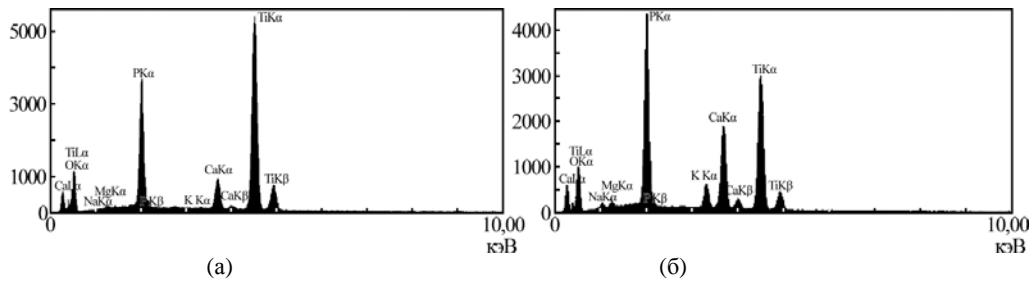


Рис. 3. Примеры EDS спектров покрытий толщиной 3 (а) и 12 (б) микрон.

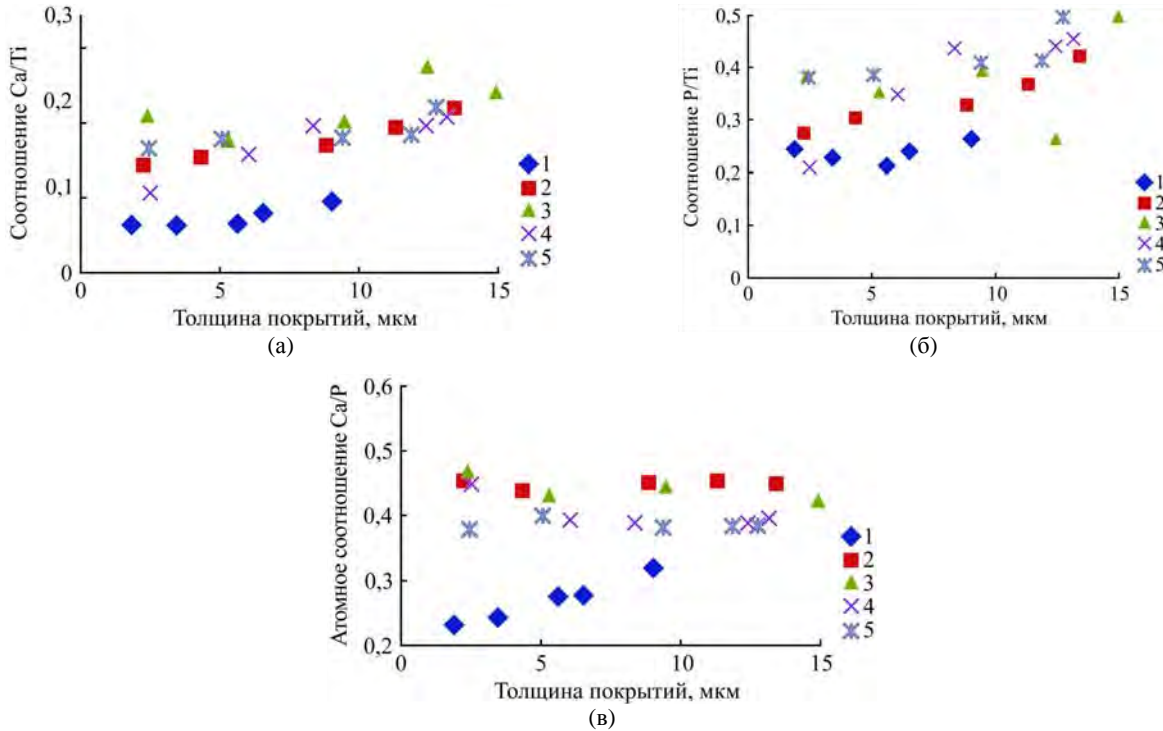


Рис. 4. Зависимость атомных соотношений Ca/Ti (а), P/Ti (б) и Ca/P (в) от толщины покрытий при концентрациях электролита, ммоль/л: 1 – 6,4; 2 – 12,8; 3 – 19,2; 4 – 25,6; 5 – 32.

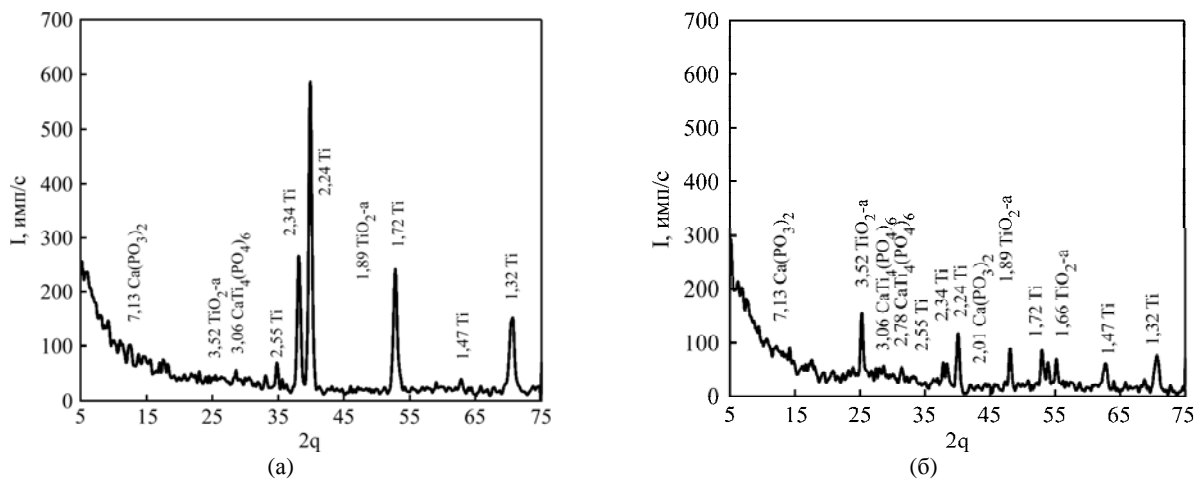


Рис. 5. Рентгенограммы кальций-фосфатных покрытий на титане с различным атомным соотношением кальция и фосфора: (а) – Ca/P = 0,25; время электролиза – 3 мин; концентрация электролита – 6,4 ммоль/л; толщина пленки – 2,5 мкм; (б) – Ca/P = 0,45; время электролиза – 15 мин; концентрация электролита – 32 ммоль/л; толщина пленки – 15,5 мкм.

кальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТСР) и титанофосфат кальция $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$. При этом интенсивность пика подложки (титан) с ростом толщины пленки снижается.

На рис. 6 показано распределение пор по размерам в покрытиях различной толщины.

Видно, что с ростом толщины покрытия их поверхностная пористость существенно снижается. Максимальное количество мелких пор площадью до 5 мкм^2 наблюдается в тонких пленках толщиной 2,5 мкм. С ростом толщины покрытия (до 15,5 мкм) общая пористость падает

до 3,1%, а размер пор возрастает (кривая 4). Последнее наблюдение типично для анодно-искровых покрытий [3, 4] и связано с реформированием структуры оксида под действием разрядов.

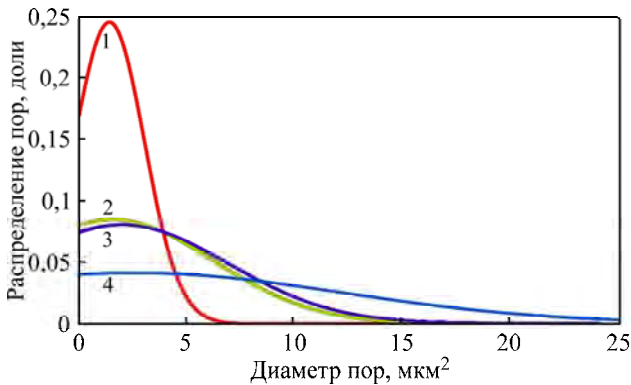
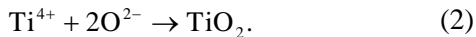


Рис. 6. Гауссовское распределение пор в покрытиях различной толщины при различных соотношениях s/δ , где s – поверхностная пористость (%) и δ – толщина покрытия (мкм): 1 – 14/2,5; 2 – 7,8/9,5; 3 – 5,2/10,5; 4 – 3,1/15,5.

Рассмотрим механизм появления в покрытии указанных соединений.

Титан и оксид титана. Формирование первичного оксида продолжается в течение нескольких секунд, после чего возникает анодное искрение. Оксид титана возникает в результате электрохимического окисления:

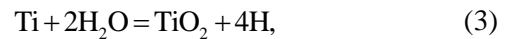


Металлический титан является элементом подложки и попадает в покрытие в результате ионного переноса под действием поля (реакция (1)). Пробой образовавшейся оксидной пленки становится источником многочисленных термохимических процессов, вызывающих аномальное газообразование, ионизацию и диспергирование металла, разложение элементов электролита и синтез тугоплавких соединений на поверхности электрода. Высокие локальные температуры (10^3 – 10^4 К) и давления (10^2 – 10^3 МПа) в каналах искрения способствуют внедрению ионов из электролита в покрытие и осаждению на аноде образовавшихся в приэлектродном слое химических соединений. В условиях искрения плавление и охлаждение вещества в разряде протекают в режиме закалки (миллисекунды). Подобный режим тормозит кристаллизацию и формирование термодинамически стабильных соединений. Под действием разрядов титан подложки может диспергироваться и попадать в покрытие в элементарном состоянии, не успев окислиться при недостатке кислорода.

Одна из версий, объясняющая развитие термохимических реакций на поверхности оксидного слоя, изложена в работе [12]. Ионизированные

частицы – продукты плазмы – попадают в оксидный слой. Титан восстанавливается из четырех- до трехвалентного (Ti^{3+}) состояния, в нем формируются кислородные вакансии. Молекулы воды разлагаются на поверхности активированного оксида титана до водорода и кислорода, при этом катионы H^+ рекомбинируют с образованием молекул H_2 , которые могут диффундировать в металл. Скорость поглощения титаном молекулярного водорода пропорциональна корню квадратному из давления водорода и заметно возрастает при температуре выше 300°C , при этом на поверхности возникает гидридная пленка. Наличие оксида, как правило, тормозит процесс наводороживания титана.

При диспергировании металлического титана в разрядах при высоких температурах возможна его прямая реакция с водяным паром и кислородом:



Указанные реакции возможны лишь на чистой (неокисленной) поверхности металла. Авторы работы [13] показали, что для начала реакции титана с водяным паром необходимо выполнение соотношения

$$\ln(1-\theta) = -\frac{S_0 p t}{N_0} (2\pi m k T)^{-1/2}, \quad (5)$$

где θ – степень заполнения поверхности кислородом, определяемая как отношение n/N_0 ; n – поверхностная концентрация кислорода во времени t ; N_0 – поверхностная концентрация кислорода при насыщении; S_0 – начальный коэффициент налипания; $p(2\pi m k T)^{-1/2}$ – начальная скорость поступления молекул воды; $(1-\theta)$ – доля неокисленной поверхности. Таким образом, константа скорости реакции примет вид

$$k_c = -\frac{S_0}{N_0} (2\pi m k T)^{-1/2} \frac{S_0}{N_0}. \quad (6)$$

Экспериментально установлено [13], что для реакции титана с водяным паром величина $\frac{S_0}{N_0}$ имеет порядок $\sim 3 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$, что соответствует

$k_c \sim 1 \cdot 10^5 (\text{Па} \cdot \text{с})^{-1}$, а для реакции с кислородом величина $\frac{S_0}{N_0}$ принимает значение $\sim 8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$

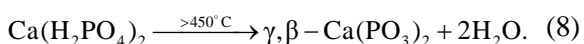
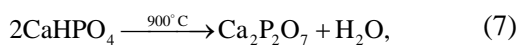
при $k_c \sim 2 \cdot 10^4 (\text{Па} \cdot \text{с})^{-1}$. Таким образом, оба процесса очень быстрые. Оксид титана, возникающий на поверхности в процессе искрения, является продуктом двух реакций окисления – кислородом и водяным паром, при этом первая протекает мгновенно, а вторая требует некоторого инкубационного времени. Наблюдаемое в экспери-

менте снижение толщины и скорости роста покрытий при низкой концентрации фосфата может быть связано с недостатком адсорбированных на поверхности титана частиц и, скорее всего, с растворением титана при контакте со щелочной средой с образованием гидроокиси $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Оксиды титана (анатаз и рутил), имеющие тетрагональную кристаллическую решетку, биоактивные и биосовместимые, способствуют осаждению гидроксиапатита.

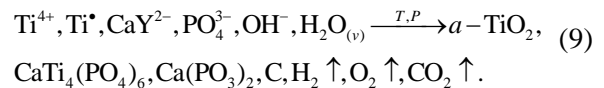
Выше указывалось, что единственной кристаллической фазой оксида титана, найденной в покрытиях, является TiO_2 (анатаз). При достаточно длительном процессе искрения кристаллизация заканчивается на стадии частичного образования рутила. Высокотемпературная устойчивая форма оксида титана (рутил) может формироваться из других оксидных форм (анатаза и брукита) в интервале температур 400–1000°C [14]. Рутил – более желательная форма оксида, чем анатаз, так как растворение титана из рутила в биологических средах происходит на порядок медленнее, чем из анатаза. Примеси в решетке анатаза способствуют его трансформации в рутил. Если эти примеси находятся в более низкой степени окисления, чем титан (Ti^{4+}), количество кислородных вакансий возрастает, и переход анатаза в рутил облегчается. Если примеси находятся в более высоком окисленном состоянии, например P^{5+} , переход анатаза в рутил тормозится. Таким образом, в присутствии ионов фосфора даже длительная высокотемпературная обработка образца не будет способствовать стабилизации его структуры и переходу анатаза в рутил.

Фосфаты кальция. Трикальцийфосфат представляет собой биосовместимое и биоактивное вещество с медленной резорбируемостью. Перовскит CaTiO_3 обладает высокой биорезорбируемостью. Титанат кальция, о формировании которого в режиме искрения сообщали также авторы работы [15], увеличивает адгезию между титаном и гидроксиапатитом и уменьшает растворение гидроксиапатита в кислых средах. Метафосфат кальция может образовываться в результате обезвоживания однозамещенных ортофосфатов при 275–300°C. Дегидратация дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при температурах выше 300°C позволяет получать $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, а выше 450°C – $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$:

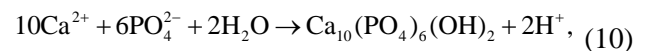


При оксидировании фосфатные анионы обнаруживаются, как правило, в наружном слое покрытий, так как в конкурирующем процессе ион-

ной миграции по направлению из электролита в металл скорость миграции кислорода существенно выше, чем фосфат-ионов [16]. Ионизированный титан (Ti^{4+}) или его оксид образуют в наружном слое покрытия соединения с анионами фосфатов и кальцием, поступающим в зону реакции в виде комплекса $[\text{CaY}]^{2-}$. Не вдаваясь в детали химико-термических превращений, процессы, происходящие в разрядах, можно отобразить элементарной схемой:



С учетом констант равновесия формирование гидроксиапатита в растворе представляется более вероятным, чем трикальцийфосфата [17]:



$$K_a = 6,3 \cdot 10^{116},$$



Прокаливание полученных покрытий в течение 1 часа при 700°C стабилизирует кристаллическую структуру покрытий, интенсивность пиков всех кристаллических структур возрастает.

ВЫВОДЫ

1. Исследование процесса формирования кальций-фосфатного покрытия на титане из водных растворов анодно-искровым способом показало, что в состав покрытий входят элементы подложки (Ti), оксид титана в форме анатаза, а также кальций-фосфатные соединения в форме $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$.

2. Атомное соотношение кальция и фосфора в покрытии практически не зависит от концентрации электролита и при времени электролиза 3–15 мин колеблется в диапазоне 0,35–0,45.

Работа финансировалась грантом SCOPES № IZ73Z0_152399 «Theory and application of plasma electrolytic treatment of new generation titanium alloys for biomedical applications». Авторы благодарны О. Банах, П.-А. Гаю и А. Жорно за участие в экспериментах и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Петровская Т.С., Шахов В.П., Верещагин В.И., Игнатов В.П. *Биоматериалы и имплантаты для травматологии и ортопедии*. Монография под ред. Т.С. Петровской. Томск: Изд-во ТПУ, 2011, 307 с.
- Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. *Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция*. Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2004, **48**, 52–64.

3. Textor M., Freese H.L., Volas M.G., Wood J.R. Titanium and Its Alloys in Biomedical Engineering in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Elsevier, 2001. vol. 10, pp. 9374–9381.
4. Mohedano M., Matykina E., Arrabal R., Pardo A., Mer M.C. Metal Release from Ceramic Coatings for Dental Implants. *Dental Materials*. 2014, **30**, 28–40.
5. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. Effect of Current Mode on PEO Treatment of Magnesium in Ca and P-containing Electrolyte and Resulting Coatings. *Appl Surf Sci*. 2014, **316**, 558–567.
6. Pongkao Kashima D., Rakngarm A. Calcium Phosphate Film Coating on Titanium Substrate by Electrochemical Deposition. *JMMM*. 2008, **18**(1), 27–31.
7. Frauchiger V.M., Schlottig F., Gasser B., Textor M. Anodic Plasma-chemical Treatment of CP Titanium Surfaces for Biomedical Applications. *Biomaterials*. 2004, **25**, 593–606.
8. Яновская А.А., Кузнецов В.Н., Станиславов А.С., Данильченко С.Н., Суходуб Л.Ф. Формирование покрытий гидроксиапатита на Ti_6Al_4V субстратах из водных растворов различного ионного состава. *Вісник Харківського національного університету. Хімія*. 2013, **22**(45), 179–186.
9. Prado Da Silva M.H., Lima J.H.C., Soares G.A., Elias C.N., Andrade M.C., Best S.M., Gibson I.R. Transformation of Monetite to Hydroxyapatite in Bioactive Coatings on Titanium. *Surf Coat Tech.* 2001, **137**, 270–276.
10. Matykina E., Berkani A., Skeldon P., Thompson G.E. Real-time Imaging of Coating Growth During Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium. *Electrochim Acta*. 2007, **53**, 1987–1994.
11. Sandrini E., Chiesa R., Rondelli G., Santin M., Cigada A. A Novel Biomimetic Treatment for an Improved Osteointegration of Titanium. *J of Applied Biomaterials & Biomechanics*. 2003, **1**, 33–42.
12. Pranevicius L., Tuckute S., Pranevicius L.L., Gedvilas K. Water Vapor-plasma-enhanced Oxidation of thin Titanium Films. *Acta Physica Polonica A*. 2013, **123**(5), 907–910.
13. Chen Y., Wan X., Xu W. Surface Reaction of TiAl with Water Vapour and Oxygen. *J Mater Sci Technol*. 2003, **19**(4), 334–336.
14. Durdu S., Deniz O.F., Kutbay I., Usta M. Characterization and Formation of Hydroxyapatite on Ti_6Al_4V Coated by Plasma Electrolytic Oxidation. *J Alloy Compd*. 2013, **551**, 422–429.
15. Zhao Z., Wen S. Direct Preparation of $CaTi_4(PO_4)_6$ Coatings on the Surface of Titanium Substrate by Micro Arc Oxidation. *J Mater Sci: Mater Med*. 2007, **18**(12), 2275–2281.
16. Habazaki H., Onodera T., Fushimi K., Konno H., Toyotake K. Spark Anodizing of β -Ti Alloy for Wear-resistant Coating. *Surf Coat Technol*. 2007, **201**, 8730–8737.
17. Han Y., Sun J., Huang X. Formation Mechanism of HA-based Coatings by Micro-arc Oxidation. *Electrochem Commun*. 2008, **10**, 510–513.

Поступила 30.04.15

После доработки 15.05.15

Summary

On the base of the phasic and elemental analysis of calcium-phosphate coatings, obtained on titanium by anodic spark oxidation from aqueous solutions, the assumption of the formation mechanism of bioactive ceramics was made. The influence of the electrolyte composition and deposition time on the porosity and coating thickness was investigated. It was shown that the higher the coating thickness, the less the coating porosity. In addition, it was revealed and confirmed that the atomic ratio of Ca/P in coatings does not depend on the concentration of tricalciumphosphate, transformed into a soluble form by sodium complexonate.

Keywords: titanium, calcium-phosphate coating, anodic-spark deposition.