

Создание бислойных биокерамических покрытий на поверхности титанового сплава Ti-6Al-4V

А. С. Скрыбин, П. А. Цыганков, В. Р. Веснин

В работе обсуждаются некоторые свойства биокерамических бислойных покрытий на поверхностях титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных путем микродугового оксидирования и последующего детонационного напыления кальций фосфатных (Ca-P) покрытий на основе гидроксиапатита. Получены двухслойные системы: слой TiO₂ на подложке (толщиной покрытия ≈ 2–3 мкм) и последующий Ca-P слой (толщиной до ≈ 100–150 мкм). Данные покрытия были исследованы методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа. В составе обнаружены только биосовместимые фазы – анатаз, гидроксиапатит и трикальций фосфат. При этом никаких цитотоксических компонентов не зарегистрировано. Стехиометрическое соотношение составляло Ca/P ≈ 1,56–1,86. Сделано заключение о перспективности предложенной комплексной технологии нанесения бислойных керамик на титановые импланты.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, импланты, биокерамические покрытия, биосовместимость.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-1-69-74

1. Введение

Современные тенденции создания новых хирургических металлических (из титана и его сплавов) имплантов включают разработку методов нанесения на них биоактивных керамик [1], стимулирующих специфический ответ организма реципиента и улучшающих их остеоинтеграцию. Такими покрытиями могут быть, например, покрытия на основе анатаза (фазы TiO₂), которые увеличивают твердость поверхности, препятствуют выходу ионов металлов из импланта в окружающие ткани, а

также обладают другими положительными эффектами [2]. Также активно исследуются плёнки на основе фосфатов кальция (прежде всего, гидроксиапатита (ГАп) Ca₅(OH)(PO₄)₃), которые также стимулируют остеоинтеграцию имплантов [3]. В последнее время наметился [4] интерес к нанесению многослойных биокерамических покрытий с числом слоёв не менее двух, проявляющих синергетический эффект.

Микродуговое оксидирование (МДО) позволяет получать биокерамические покрытия на основе анатаза на поверхностях титана и его сплавов [5, 6]. Кроме того, особенности физико-химических процессов [7] при МДО (зажигание микродуг, формирование ударных волн от пузырьков, протекание неравновесных химических превращений и т. д.) способствуют развитию рельефа поверхности и образованию пористых керамических покрытий. Методы нанесения кальций фосфатных соединений многообразны [1]. Среди них можно отметить методы газотермического напыле-

Скрыбин Андрей Станиславович¹, доцент, к.т.н.

E-mail: terra107@yandex.ru

Цыганков Петр Анатольевич², доцент, к.т.н.

Веснин Владимир Романович¹, магистр.

¹ МГТУ им. Н. Э. Баумана.

Россия, 105005, Москва, 2^{ая} Бауманская ул., 5/1.

² Universidad Industrial de Santander.

Colombia, 680002, Bucaramanga, Carrera 27 # Calle 9.

Статья поступила в редакцию 29 января 2021 г.

ния, обладающие высокой производительностью и значительной адгезией и когезией покрытий [8]. Среди них в настоящее время сейчас активно исследуется детонационное напыление частиц ГАп на различные подложки [6, 9, 10]. Детонационное напыление позволяет получать плотноупакованные достаточно толстые покрытия (толщиной до ≈ 100 мкм). Отметим, что в настоящий момент исследований по созданию бислоиных покрытий (ГАп/ TiO_2) на титановых имплантах комбинированной технологией (МДО с последующим детонационным напылением апатита) практически нет. В настоящей статье представлены некоторые результаты соответствующих экспериментальных испытаний.

2. Экспериментальные методики

В качестве подложек использованы диски (диаметр 0,7 см, толщина 0,25 см) из титанового сплава Ti-6Al-4V (BT6) с предварительно очищенной поверхностью. МДО проводилось в среде фосфатно-алюминатного электролита (на основе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и NaAlO_2) (≈ 380 В; 3 фазы). Характерное время обработки составляло ≈ 10 –12 мин. Во время экспериментов фиксировались осциллограммы тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$. Далее покрытия подвергались последовательно обработке наждачной бумагой и ультразвуковому воздействию для раскрытия пор. Получение фосфатных покрытий (на поверхности TiO_2) проведено методом детонационного напыления на серийно выпускаемой установке ССДС2000 [11]. В качестве исходного сырья для детонационного напыления использован нестехиометрический гидроксипатит кальция (99,0 %, 1004,62 г/моль) производства ООО «Битека» (г. Одинцово, Россия). Дисперсность частиц ГАп составляла ≤ 50 мкм. Образцы помещались на расстоянии ≈ 15 см от среза ствола установки. Характерное число выстрелов составляло 500 при скважности ≈ 4 выстрела в секунду. Подробное описание схем установок для нанесения покрытий и их параметров дано в [6, 9, 14].

Фазовый состав покрытий был исследован методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре Дрон-3М (из-

лучение $\text{CuK}\alpha$, длина волны $\lambda = 1,54247$ Å, напряжение питания 40 кВ при токе $I = 15$ мА) в диапазоне углов 2Θ от 20° до 60° при шаге $0,02^\circ$. Интерпретация спектров проведена с помощью порошковой рентгеноструктурной базы PDF. Визуализация покрытия выполнена на электронном микроскопе Phenom Pro (напряжение 30 кВ) в режиме высокого вакуума ($\approx 10^{-3}$ Па) со встроенной системой энергодисперсионного анализа для изучения элементного состава.

3. Результаты экспериментов

На рисунке 1 представлены типичные осциллограммы тока $I(t)$ и падения напряжения на обрабатываемом образце $U(t)$. Ток измерялся с помощью холловского датчика LTS6-NP (LEM Group), а напряжение – с помощью пояса Роговского на основе датчика холла СТ 0.2-Р (LEM Group), снабженного емкостным интегратором сигнала. Индикация сигналов производилась на цифровом осциллографе. Амплитудные значения тока составляли до $\approx 0,6$ А при амплитуде напряжения до ≈ 400 В. Характерное время полупериода тока – порядка 10 мс.

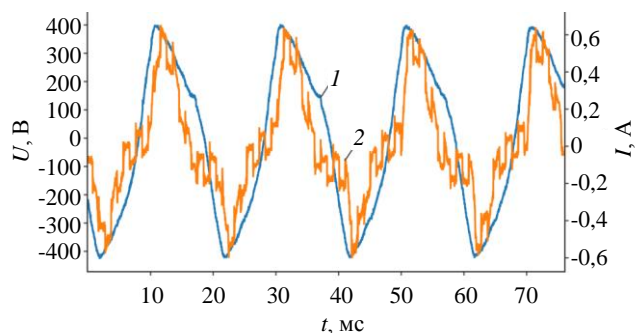


Рис. 1. Типичные осциллограммы при МДО обработке модели импланта (с площадью $\approx 0,38$ см²) из сплава BT6 в среде фосфатного электролита на основе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и NaAlO_2 при напряжении 380 В (3 фазы): 1 – $U(t)$ и 2 – $I(t)$.

Характерные значения амплитуды плотности тока составляли ≈ 200 –220 А/дм². Сложный характер поведения зависимости $I(t)$ (наличие множества биений и пиков) обусловлен особенностями электрохимических процессов МДО в системе «металл/оксид/электролит» [7]. Характерные значения джоу-

лева тепловыделения W , оцененные по осциллограмме (см. рис. 1), рассчитаны как

$$W = \int_0^{t_p} I(t)U(t)dt,$$

где t_p – время полупериода тока. Таким образом, тепловыделение составляло $W \approx 0,63–0,68$ Дж.

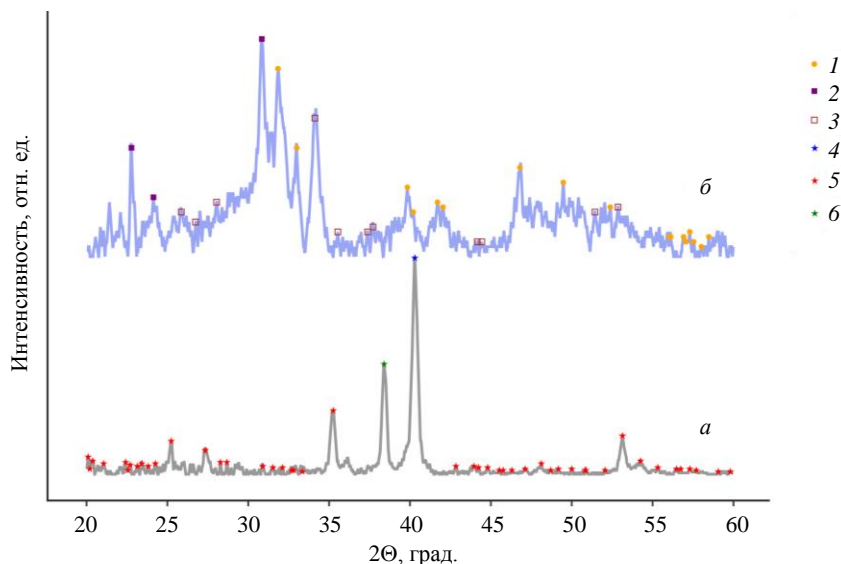


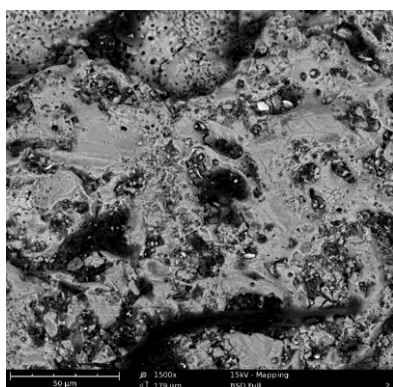
Рис. 2. Рентгеновские спектры оксидного покрытия (а) и нанесенного кальций фосфата (б) с указанием зарегистрированных фаз: 1 – ГАп; 2 – α-ТКф; 3 – β-ТКф; 4 – Ti; 5 – рутил и 6 – анатаз.

В спектре нанесенного покрытия не зарегистрированы рефлексы подложки, что свидетельствует об осаждении достаточно толстого слоя (с толщиной ≈ 100 мкм). Такая толщина является приемлемой для биоактивных керамических покрытий, для которых она должна быть не менее 40–50 мкм [1]. Также не обнаружены фазы TiO_2 . При этом детектировано аморфное гало в диапазоне 2θ от ≈ 26 до 30° , а также следующие кристаллические фазы: ГАп гексагональной сингонии (PDF № 86-1199), α-трикальций фосфат (α-ТКф) моноклинной сингонии (PDF № 9-348) и β-трикальций фосфат (β-ТКф) ромбоэдриче-

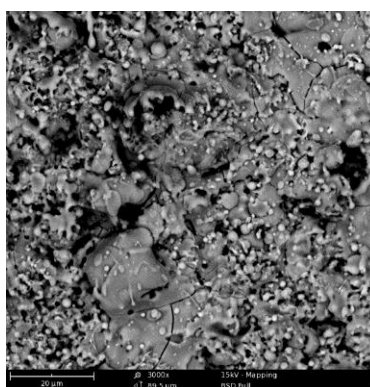
В рентгеновских спектрах оксидного покрытия (см. рис. 2, а) кроме материала подложки (Ti) обнаружены также рефлексы рутила (PDF № 21-1276) и анатаза (PDF № 21-1272) тетрагональной сингонии. Форма пиков свидетельствует об относительно высокой кристалличности данных фаз оксидов TiO_2 .

ской сингонии (PDF № 9-169). Появление α-ТКф обусловлено термическим разложением исходного ГАп, а формирование β-ТКф происходило из-за фазовых превращений α-ТКф при охлаждении покрытия и подложки после процедуры напыления [12]. Важно отметить, что все зарегистрированные фазы являются биосовместимыми и, как правило, не вызывают патологического ответа в организме реципиента [13].

На рис. 3, а представлена электронная фотография поверхности оксидного покрытия на поверхности подложки из сплава Ti-6Al-4V, полученного методом МДО.



а



б

Рис. 3. Электронные фотографии поверхности оксидного (а) и кальций фосфатного (б) покрытий.

Его рельеф характеризуется достаточно сложной формой: визуализированы многочисленные протяженные дефекты, а также более мелкие открытые поверхностные поры (с размером порядка нескольких микрон). Такой рельеф потенциально способствует клеточной пролиферации и стимулирует остеоинтеграцию [5]. Морфология нанесенного фосфатного покрытия (см. рис. 3, б) также имеет сложный профиль: мелкие поры в TiO_2 покрытии закрыты, при этом на поверхности обнаружены напыленные нерасплавленные частицы исходного апатита, а также визуализируются треки от их торможения.

Исследования шлифа поперечного сечения бислойного керамического покрытия (см.

рис. 4) показывают, что кальций фосфатное покрытие (толщиной $\approx 100\text{--}150$ мкм) достаточно плотно прилегает к промежуточному оксидному слою. Толщина TiO_2 составляла $\approx 2\text{--}3$ мкм. Само ГАп покрытие, в целом, демонстрирует относительно низкую внутреннюю пористость. Данные элементного анализа свидетельствуют, что в составе ГАп слоя регистрируются все те элементы, которые характерны для фосфатов кальция (Ca, P, O). При этом стехиометрическое соотношение Ca/P для полученных образцов составляло $\text{Ca/P} \approx 1,56\text{--}1,86$, что типично для биосовместимых кальций фосфатных керамик, для которых необходимо Ca/P больше 1:1 [1].

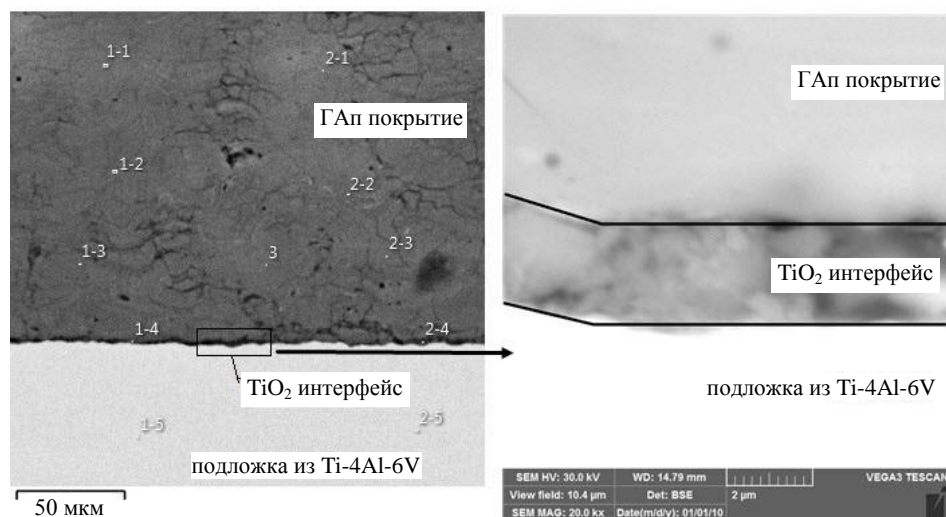


Рис. 4. Электронные фотографии шлифа поперечного сечения бислойного покрытия (ГАп/ TiO_2) на титановом сплаве.

Отметим, что полученные образцы бислойных покрытий обладают физико-химическими характеристиками, которые позволяют их рассматривать как перспективные для металлических имплантов с повышенной остеоинтеграцией. Во-первых, в бислойном покрытии доказано наличие нескольких биосовместимых соединений – анатаза, ГАп и ТКф. Никаких цитотоксических компонент [3, 4, 13], которые потенциально могли бы вызвать негативную реакцию в организме, обнаружено не было. Во-вторых, возможно получение достаточно однородных толстых и плотноупакованных кальций фосфатных покрытий с толщиной не менее 40–50 мкм. В-третьих, предлагаемая технологическая цепочка (МДО обработка титановых сплавов с последующим детонационным напылением ГАп) представляется достаточно перспективной для промышленных приложений, т. к.

она обладает высокой производительностью, масштабируемостью и простотой в реализации процесса. Отметим, что совершенствование данной методики возможно путём увеличения толщины оксидного покрытия. Это возможно при переходе на большие значения напряжения (до ≈ 1 кВ), и соответствующие режимы будут апробированы в дальнейших исследованиях.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования позволили получить и изучить некоторые свойства бислойных биокерамических покрытий на поверхности титанового сплава ВТ-6. Полученные образцы покрытий характеризуются отсутствием цитотоксических компонент в составе, а также достаточной для остеоинтеграции толщиной и другими свой-

ствами, позволяющими расценивать их как перспективные. Сделано заключение о целесообразности развития предлагаемой комплексной технологии.

Авторы благодарят О. В. Барзинского и И. Е. Крылова за предоставленное оборудование и образцы, а также к.м.н. В. В. Зайцева (ЦИТО им. Н. Н. Приорова) за ценные замечания по работе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10190).

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang S. Biological and Biomedical Coatings Handbook. Processing and Characterization – Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2011.
2. Hayakawa S., Tsuru K., Osaka A. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 87. № 9. P. 1635.
3. Xue W., Tao Sh., Liu X., Zheng X. B., Ding Ch. // Biomaterials. 2004. Vol. 25. P. 415.
4. Roy M., Balla K. V., Bandyopadhyay A., Bose S. // Acta Biomater. 2011. Vol. 7. № 2. P. 866.
5. Li X., Xu H., Zhao B., Jiang S. // Int. J. Oral Sci. 2018. Vol. 10. Article Number 11.
6. Tsygankov P. A., Skryabin A. S., Krikorov A. A., Chelmodeev R. I., Vesnin V. R., Parada-Becerra F. F. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1386. P. 012011.
7. Суминов И. В., Белкин П. Н., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л., Борисов А. М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х томах. Т. 2. – М.: Техносфера, 2011.
8. Tejero-Martin D., Rezvani Rad M., McDonald A., Hussain T. // J. Therm. Spray. Tech. 2019. Vol. 28. P. 598.
9. Tsygankov P. A., Skriabin A. S., Telekh V. D., Loktionov E. Yu., Chelmodeev R. Yu. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2018. Vol. 82. № 4. P. 380.
10. Nosenko V., Strutynska N., Vorona I., Zatovsky I., Dzhagan V., Lemishko S., Epple M., Prymak O., Baran N., Ishchenko S., Slobodyanik N., Prylutsky Yu., Klyui N., Temchenko V. // Nanoscale Res. Lett. 2015. Vol. 10. P. 464.
11. Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S., Smurov I. // J. Therm. Spray. Tech. 2011. Vol. 20. № 4. P. 791.
12. Demnati I., Grossin D., Combes Ch., Rey Ch. // J. Med. Biol. Eng. 2014. Vol. 34. № 1. P. 1.
13. Antoniac I. V. Handbook of Bioceramics and Biocomposites. – Cham: Springer, 2016.
14. Tsygankov P. A., Skriabin A. S., Telekh V. D., Kuvaev K. Yu., Chelmodeev R. I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 830. P. 012107.

PACS: 52.80.Wq

Manufacturing of bilayer bioceramic coatings on surface of titanium alloy Ti-6Al-4V

A. S. Skriabin¹, P. A. Tsygankov², and V. R. Vesnin¹

¹ Bauman Moscow State Technical University
5/1 2^{ya} Baumanskaya, Moscow, 105005, Russia

² Universidad Industrial de Santander
Carrera 27 # Calle 9, Bucaramanga, 680002, Colombia

Received January 29, 2021

This paper discusses some properties of bioceramic bilayer coatings on Ti-6Al-4V substrates obtained by an integrated technology including microarc oxidation and detonation spraying of calcium phosphate (Ca-P) layers. Ca-P coatings were deposited from feedstock HAp particles. As a result, bilayer systems were obtained: TiO₂ (with a thickness of ≈ 2–3 μm) and subsequent Ca-P (with a thickness of ≈ 100–150 μm) coatings. These coatings were characterized by SEM, XRD and EDX. The coatings contained only biocompatible phases - anatase, hydroxyapatite and tricalcium phosphate. No cytotoxic components have been registered. The stoichiometric

ratio was $Ca/P \approx 1.56-1.86$. The conclusion is made about the prospects of the proposed integrated technology for manufacturing bilayer ceramics to titanium implants.

Keyword: microarc oxidation, implants, bioceramic coatings, biocompatibility.

REFERENCES

1. S. Zhang, *Biological and Biomedical Coatings Handbook. Processing and Characterization* (Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2011).
2. S. Hayakawa, K. Tsuru, and A. Osaka, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1635 (2004).
3. W. Xue, Sh. Tao, X. Liu X., X. B. Zheng, and Ch. Ding, *Biomaterials* **25**, 415 (2004).
4. M. Roy, K. V. Balla, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, *Acta Biomater.* **7**, 866 (2011).
5. X. Li, H. Xu, B. Zhao, and S. Jiang, *Int. J. Oral Sci.* **10**, 11 (2018).
6. P. A. Tsygankov, A. S. Skryabin, A. A. Krikorov, R. I. Chelmodeev, V. R. Vesnin, and F. F. Parada-Becerra, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1386**, 012011 (2019).
7. I. V. Suminov, P. N. Belkin, A. V. Epepheld, V. B. Ludin, B. L. Krit, and A. M. Borisov, *Plasma-electrolytic modification of the surface of metals and alloys*. Vol. 2 (Technosphere, Moscow, 2011) [in Russian].
8. D. Tejero-Martin, M. Rezvani Rad, A. McDonald, and T. Hussain, *J. Therm. Spray. Tech.* **28**, 598 (2019).
9. P. A. Tsygankov, A. S. Skriabin, V. D. Telekh, E. Yu. Loktionov, and R. Yu. Chelmodeev, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **82**, 380 (2018).
10. V. Nosenko, N. Strutynska, I. Vorona, I. Zatovsky, V. Dzhagan, S. Lemishko, M. Epple, O. Prymak, N. Baran, S. Ishchenko, N. Slobodyanik, Yu. Prylutsky, N. Klyui, and V. Temchenko, *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 464 (2015).
11. V. Ulianitsky, A. Shtertser, S. Zlobin, and I. Smurov, *J. Therm. Spray. Tech.* **20**, 791 (2011).
12. I. Demnati, D. Grossin, Ch. Combes, and Ch. Rey, *J. Med. Biol. Eng.* **34**, 1 (2014).
13. I. V. Antoniac, *Handbook of Bioceramics and Biocomposites* (Springer, Cham, 2016).
14. P. A. Tsygankov, A. S. Skriabin, V. D. Telekh, K. Yu. Kuvaev, and R. I. Chelmodeev, *J. Phys.: Conf. Ser.* **830**, 012107 (2017).