

## **Формирование биокерамических покрытий с высоким содержанием кальция на титане**

**Г.А.Шашкина, Ю.П.Шаркеев, Ю.Р.Колобов**

---

Исследовано влияние состава электролита на фазовый и элементный составы биоактивных кальций-фосфатных покрытий при микродуговом формировании покрытий в водных растворах электролитов на титановых имплантатах, применяемых в ортопедии и травматологии. Показано, что микродуговой метод позволяет наносить кальций-фосфатные покрытия с заранее заданными толщиной и фазовым и элементным составом. Установлено, что содержание кальция в покрытии зависит от концентрации последнего в дисперсионной среде электролита. Разработан режим микродугового формирования кальций-фосфатных покрытий толщиной до 80 мкм, с соотношением  $[Ca]^{2+}/[PO_4]^{3-}=0,45$ , близкий к составу костной ткани. В фазовый состав данных покрытий входят  $CaTi_4(PO_4)_6$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $CaTiO_4$ ,  $TiP_2O_7$ . Описанный режим позволяет получать покрытия, свободные от чистого титана, с высокими биологическими свойствами.

---

### **Введение**

Керамические кальций-фосфатные материалы широко используются в качестве имплантатов в ортопедии и стоматологии: их химический состав близок к минеральному составу костной ткани, они нетоксичны, биосовместимы и не вызывают аллергических реакций со стороны живого организма [1]. Однако их использование ограничено механическими свойствами (невысокая прочность при сжатии и растяжении, низкое сопротивление усталостному нагружению, хрупкость) [1]. Преимущества фосфатов кальция эффективно можно использовать в виде биопокрытий на титановых имплантатах [1]. При этом толщина покрытий не должна превышать 100 мкм. В противном случае покрытие приобретает свойства хрупкой керамики и склонность к механическому разрушению. Таким образом, покрытия должны обладать высокой адгезией к титановой подложке и сохранять все положительные свойства объемной керамики [2].

На сегодняшний день одним из наиболее перспективных и интенсивно развивающихся методов формирования покрытий на титановых имплантатах является микродуговое нанесение покрытий [3, 4]. Покрытия, полученные данным методом, соответ-

вуют всем требованиям, предъявляемым к биопокрытиям. Микродуговой метод позволяет наносить на поверхность объектов разной формы из титана тонкие оксидные покрытия толщиной до 10-30 мкм и кальций-фосфатные (Ca-P) покрытия толщиной до 80 мкм [4]. Покрытия, нанесенные этим методом, обладают хорошей адгезией к подложке за счет формирования химической связи между покрытием и подложкой [3].

Для формирования на поверхности титана биоактивного кальций-фосфатного (Ca-P) покрытия в состав электролита вводят гидроксилapatит (ГА) [4]. Отметим, что имплантаты с таким покрытием хорошо исследованы и обладают удовлетворительным комплексом необходимых свойств (механических, химических и биологических) [6]. Основными недостатками таких покрытий являются чрезвычайно низкое соотношение  $[Ca]^{2+}/[PO_4]^{3-}=0,13$  и присутствие свободного титана в покрытии при нанесении его на титановую подложку, что может отрицательно сказываться на биологических свойствах имплантатов [5].

Повышение содержания кальция и удаление (или связывание) свободного титана в покрытии, нанесенного микродуговым методом, с сохранением положительных свойств является актуальной задачей.

Возможно несколько вариантов решения данной задачи: 1) поиск электролитов на основе других соединений; 2) введение в состав уже существующего электролита дополнительной фазы — источника ионов кальция, и 3) изменение режима нанесения покрытий; использование методов модификации поверхностей, например, ионной имплантации, для введения в поверхностный слой покрытия ионов кальция. В данной работе был выбран второй из перечисленных вариантов, как наиболее простой и доступный метод.

### Материалы и методы

В качестве подложки были использованы пластины из технически чистого титана ВТ 1-0. Исходными компонентами электролитов были выбраны ортофосфорная кислота  $H_3PO_4$  (х.ч.), гидроксилпатит (ч.д.а., производитель КНПО “Биотехника”, г. Томск), карбонат кальция  $CaCO_3$  (ч.д.а.).

Для нанесения покрытий использовалась установка микродугового оксидирования, разработанная в ИФПМ СО РАН, со следующими характеристиками: время импульса — 100 мкс; частота следования импульсов — 100 Гц; начальная плотность тока — 0,2-0,25 А/мм<sup>2</sup>; конечное напряжение — 300 В.

### Результаты и обсуждение

В качестве исходного электролита был выбран электролит следующего состава:  $H_3PO_4$  — 20 масс. %; ГА — 9 масс. % (электролит № 1, табл. 1) [3]. Биопокрытия, сформированные в электролите такого состава, обладают хорошей адгезией (до 4 МПа), равномерны по толщине, однородны по элементному и фазовому составам по всему объему [3]. Биопокрытия имеют достаточно высокий уровень механических свойств [1, 3, 5]. Как было отмечено выше, основными недостатками такого покрытия являются низкое содержание кальцийсодержащих фаз и, следовательно, самого кальция, а также наличие в покрытии свободного титана, что хорошо видно на рис.1 и в табл.2, где приведены рентгеновская дифрактограмма и результаты элементного анализа исследуемого покрытия после обжига при 800°С.

К увеличению концентрации кальция (и кальцийсодержащих фаз) в биопокрытии может привести частичная или полная замена ГА на другое кальцийсодержащее соединение. Это новое соединение должно соответствовать следующим требованиям: содержать кальций в достаточном количестве; быть безвредным для организма; если это будет не фосфат, то анионный остаток должен быть или безвредным,

Таблица 1

Электролит	$H_3PO_4$ , масс.%	ГА, г/л	$CaCO_3$ , г/л	$Na_3PO_4$ , г/л	$[Ca]^{2+}$	$[PO_4]^{3-}$	$n^*$	Содержание Са, % в покрытии	Примечания
1	17	60	—	—	0,8964	3,14	3,5	4,52	Исходный
2	20	60	—	—	0,8964	3,60	4,02	3,62	Аналог 1
3	20	—	60	—	0,9000	3,06	3,4	6,7	Слабая адгезия, Неравномерное покрытие
4	20	—	120	—	1,8000	3,06	1,7	13,04	Неравномерное покрытие
5	20	—	150	—	2,2500	3,06	1,36		Неравномерное покрытие, полное отсутствие адгезии
6	20	—	180	—	2,7000	3,06	1,13		Слабая адгезия
7	20	60	100	—	2,3964	3,14	1,31	9,4	Оптимальный
8	—	—	120	502	0,9000	2,30	2,55		Покрытие не формируется
9	—	60	60	502	0,8232	2,57	3,12		Покрытие не формируется
10	15	60	40	—	0,7482	1,15	1,54		Слабая адгезия
11	—	40	60	328	0,7488	1,80	2,42		Покрытие не формируется
12	—	60	40	328	0,7482	1,80	2,40		Покрытие не формируется

Примечание:  $n^* = [PO_4]^{3-} / [Ca]^{2+}$

Таблица 2

Тип покрытия	1	2	3	7
Фазы	$CaTi_4(PO_4)_6, TiO_2, TiP_2O_7, Ti$	$CaTi_4(PO_4)_6, TiO_2, TiP_2O_7$	$CaTi_4(PO_4)_6, TiP_2O_7, CaTiO_4$	$CaTi_4(PO_4)_6, TiP_2O_7, CaTiO_4, Ca_3(PO_4)_2$
$n=[PO_4]^{3-}/[Ca]^{2+}$	4,02	3,5	3,4	1,31
Са, ат. %	4,62	4,5	6,7	9,4
Ti, ат. %	10,6	9,8	8,4	6,7
Толщина покрытия, мкм	25	20	44	80

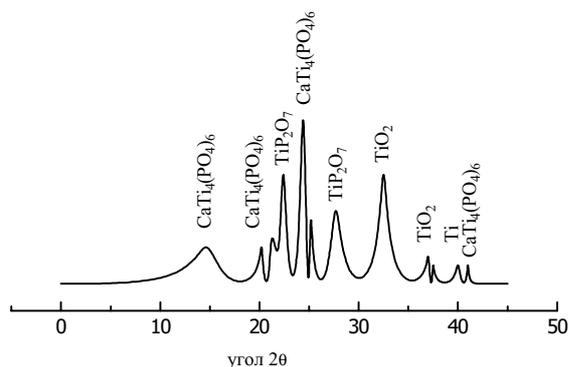
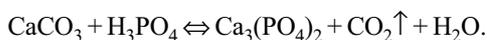


Рис.1 Рентгеновская дифрактограмма Са-Р покрытия, сформированного в электролите состава 17 масс.%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 60 г/л ГА, и обожженного при  $t = 800^\circ\text{C}$ .

или полностью разлагаться на безвредные компоненты; не принимать участия в процессе синтеза соединений покрытия.

Из разнообразия кальцийсодержащих соединений был выбран карбонат кальция благодаря высокому содержанию кальция. В карбонате кальция оно составляет — 40 масс.%. Карбонат кальция взаимодействует с ортофосфорной кислотой с образованием фосфатов кальция; карбонат-ион при этом взаимодействии разлагается на диоксид углерода и воду по следующей реакции:



В результате образуется практически полностью гомогенный электролит, содержащий незначительное количество дисперсной фазы. Также было принято во внимание наличие в карбонате кальция примеси магния, который играет важную роль в обменных процессах организма, то есть присутствие небольшого количества магния оказывает благоприятное воздействие на организм в целом и костную ткань в частности [8].

В табл.1 приведены составы электролитов, рассчитанных и апробированных в ходе данных исследований. Дисперсионными средами являются растворы ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (электролиты 1-7, 10, 12) и тринатрийфосфата  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (ТНФ) (электролиты 8, 9 и 11).  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , как и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , определяет ионную проводимость электролита и также является источником фосфат-ионов при формировании Са-Р покрытий на титановой матрице.

В случае электролитов на основе ТНФ (электролиты 8, 9, 11) натрий практически не принимает участия в процессе формирования покрытий. При их использовании не удалось получить однородного, сплошного по всей площади титановой матрицы

покрытия. Покрытия, сформированные в указанных электролитах, не являются сплошными, и практически не имеют какой-либо адгезии к титановой матрице. Вероятно, одной из причин этого является недостаточное количество фосфат-ионов в растворе электролита: в ТНФ фосфат-ионов содержится 58,2 масс.%, а в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — 98 масс.%, которые, вероятно обеспечивают ионную проводимость электролитов при протекании реакции образования покрытия.

Как известно, при любом химическом процессе одновременно протекают две реакции: прямая — образование какого-либо соединения, обратная — растворение только что образованного соединения [9]. Таким образом, во время формирования Са-Р покрытия при микродуговом процессе одновременно протекает два процесса: это образование Са-Р покрытия и его растворение. В случае смещения термодинамического (ТД) равновесия в сторону реакции образования на поверхности матрицы формируется покрытие, в противном случае покрытие растворяется. В данном случае, наличие в электролите ионов натрия смещает термодинамическое равновесие процесса микродугового формирования Са-Р покрытия в сторону обратной реакции, то есть в сторону процесса растворения образующегося покрытия. Наличие же дисперсной фазы в виде ГА или карбоната кальция в данных электролитах влияет лишь на его биологические свойства и фазовый состав, не воздействуя при этом на сам процесс микродугового формирования покрытия.

Что касается электролитов на основе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , то покрытия формировались во всех группах. В качестве дисперсной фазы и источника ионов кальция использовались ГА и/или карбонат кальция. Са-Р покрытия, полученные в электролитах 2 и 3, аналогичны по свойствам исходному Са-Р покрытию, сформированному в электролите 1. Как видно из табл.2, при полной замене ГА на карбонат кальция содержание кальция в этих покрытиях возрастает в 2-3 раза. Однако покрытия 2 и 3 характеризуются неравномерностью по толщине и слабой адгезией. Формирование покрытия протекает очень интенсивно, вследствие чего процесс сложно контролировать. Вероятно, это связано с тем, что все электролиты (3-5), где источником ионов кальция является карбонат кальция, представляют собой гомогенные растворы. Дисперсная фаза в этих электролитах практически отсутствует, весь кальций находится в диссоциированном состоянии в дисперсионной среде и его количество высоко, что и интенсифицирует процесс микродугового формирования Са-Р покрытия.

Использование в качестве дисперсной фазы совместно ГА и карбоната кальция (электролит 7) стабилизирует процесс микродугового формирования Са-Р покрытия на титановой матрице. В данном случае покрытия формируются равномерными и обладают удовлетворительной адгезией. Содержание кальция в данном покрытии меньше, чем в покрытии, нанесенном в электролитах, где дисперсной фазой является только карбонат кальция (электролиты 3-5). Однако, содержание кальция в покрытии 7 гораздо больше по сравнению с содержанием кальция в покрытиях, сформированных в электролитах с дисперсной фазой из ГА. Таким образом, уровень кальция в покрытии определяется содержанием карбоната кальция в электролите. Наличие ГА определяет интенсивность протекания процесса и такие физические свойства покрытия, как равномерность по толщине и адгезию к титановой матрице.

В табл.2 приведены результаты измерения толщины некоторых полученных покрытий. Электролиты 1-3 позволяют формировать тонкие покрытия толщиной до 40 мкм. Получить более толстые покрытия в электролитах 1-3 не удалось, так как при достижении определенной толщины дальнейший рост покрытия прекращается. Максимальной толщиной обладает покрытие, сформированное в электролите 7 (табл.2). Это свидетельствует о том, что в электролите 7 можно формировать покрытия различной толщины до 80 мкм, варьируя всего один параметр — время нанесения покрытия.

Так как титановая пластина, на которой наносят покрытие, является катодом [5], то ионы титана принимают участие в процессе синтеза самого Са-Р покрытия, о чем свидетельствуют дифрактограммы, приведенные на рис.1 и 2. Из приведенных данных видно, что в состав покрытия, сформированного в электролите 1, входит свободный титан, что по данным биологических исследований и санитарно-технических тестов является нежелательным [10]. Содержание кальция в этом покрытии низкое. Если сравнивать фазовые составы покрытий, то можно увидеть, что по мере увеличения количества кальций-содержащих фаз и самого кальция в покрытии, количество титана и титаносодержащих фаз уменьшается. При этом уже в покрытии 2 отсутствует свободный титан, а в покрытии 7 присутствуют три кальцийсодержащих фазы и одна титаносодержащая фаза. Содержание кальция возрастает от покрытия 1 к покрытию 7, а содержание титана в покрытиях, наоборот, уменьшается.

Для каждого исследуемого электролита были рассчитаны значения параметра  $n$  — соотношение мольных концентраций фосфат-ионов к ионам

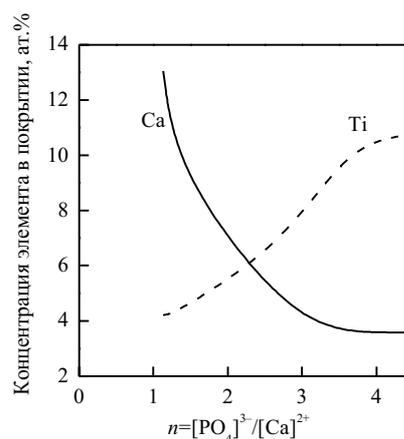


Рис.2 Зависимость концентраций кальция и титана в КФ покрытиях от значений  $n = [\text{PO}_4]^{3-} / [\text{Ca}]^{2+}$  для электролитов.

кальция, которые приведены в табл.2. Данный параметр является важным технологическим параметром, то есть, задавая только одно значение  $n$ , можно получать покрытия с заранее известными фазовым и количественным элементным составами. Влияние величины  $n$  на состав полученных покрытий, нанесенных на алюминиевые сплавы в растворах полифосфатов, обсуждается и в работах других авторов [11].

Согласно [11], концентрация элементов в покрытии, сформированном в водных растворах полифосфатов, зависит от величины  $n$ . Полученные нами данные подтверждают эту зависимость и для случая формирования покрытий в электролитах на основе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . На рис.2 приведена зависимость концентрации кальция и титана в покрытии от отношения фосфат-ионов к ионам кальция в электролите. Из рис.2 следует, что содержание кальция в покрытии обратно пропорционально значению параметра  $n$ , а концентрация титана прямо пропорциональна значению параметра  $n$ .

Анализируя зависимость электропроводимости от концентрации фосфат-ионов и зависимость концентрации кальция в покрытии от значения параметра  $n$ , можно заключить, что оптимальным значением  $n$  для нанесения Са-Р покрытия на титан с высоким содержанием кальция в электролитах на основе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , является диапазон 1-1,5. Если  $n < 1$ , то концентрация ионов в электролите слишком велика; электропроводимость стремится к нулю, и, следовательно, сам процесс формирования покрытия затруднен. При более высоких значениях  $n$ , концентрация ионов в электролите также мала (степень диссоциации молекул низка), электропроводимость мала, и, таким образом, содержание кальция в

покрытии соответственно падает. При увеличении концентрации ионов кальция в электролите содержание титана в покрытии падает. Одновременно с этим процессом протекает процесс связывания свободного титана в различные оксиды, фосфаты или титанаты (табл. 2). Причем, при высоких значениях  $n$  ( $>3,5$ ) образуются оксиды титана, а при низких  $n$  ( $<3,4$ ) — титанаты. Фосфаты титана образуются во всех случаях. Как показывают исследования [12], присутствие титанатов в покрытии благоприятно сказывается на биологических свойствах.

При микродуговом нанесении Са-Р покрытия на титан, ГА непосредственно в плазменном разряде разрушается на составные части, из которых сразу же образуется фаза покрытия. Увеличение содержания кальция позволяет ему успешно конкурировать с титаном в процессе синтеза покрытия, о чем свидетельствует снижение содержания титановых фаз в покрытии и отсутствие чистого титана. Отметим, что по мере увеличения содержания кальция, титан начинает проявлять окислительные свойства (появление титанатов кальция в составе покрытия, рис.3), характерные для металлов.

В состав Са-Р покрытия, сформированного в электролите 7, входит трикальцийфосфат (ТКФ), который, как известно [1, 6], является составной частью матрикса костной ткани. Этот факт, несомненно, должен положительно сказаться на биологических свойствах данного покрытия.

В заключении, отмечая положительные биологические качества исследуемых кальций-фосфатных покрытий (высокое содержание кальция, наличие ТКФ и отсутствие свободного титана), необходимо обратить внимание, что для решения вопроса о применении в медицинской практике исследуемых

биокерамических кальций-фосфатных покрытий необходимо проведение комплексного медико-биологического тестирования титановых образцов с данными покрытиями.

## Выводы

1. Совместное использование ГА и карбоната кальция позволяет получать на поверхности титана Са-Р покрытия с достаточно высоким содержанием кальция при сохранении удовлетворительных механических свойств. Карбонат кальция является источником ионов кальция в электролите. ГА стабилизирует процесс. Проведенные эксперименты позволяют рекомендовать в качестве наиболее оптимального электролит следующего состава:  $H_3PO_4$  — 20 масс.%; ГА — 6 масс.%,  $CaCO_3$  — 10 масс.%. Покрытия, сформированные в электролите данного состава, в наилучшей степени удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям.

2. Фазовый состав микродуговых Са-Р покрытий, сформированных на титане, зависит от соотношения фосфат-ионов к ионам кальция (параметр  $n$ ) в электролите. Чем оно меньше, тем больше кальций-содержащих фаз формируется в покрытии и меньше содержание титана. Причем титан в покрытии, сформированном в электролите с низким значением  $n$ , находится в связанном состоянии, преимущественно в виде титанатов и фосфатов.

3. Полная замена ГА на карбонат кальция приводит к увеличению концентрации кальция в покрытии и, одновременно, снижает механические свойства покрытия (неоднородность по толщине, слабая адгезия). Эксплуатация таких покрытий не представляется возможной.

Авторы выражают благодарность А.В.Карлову и Е.В.Легостаевой за помощь в обсуждении полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке по Программе Президиума РАН "Фундаментальные науки – медицине", проект 11.1 и РФФИ-БФФИ, грант № 04-02-81038 Bel2004a.

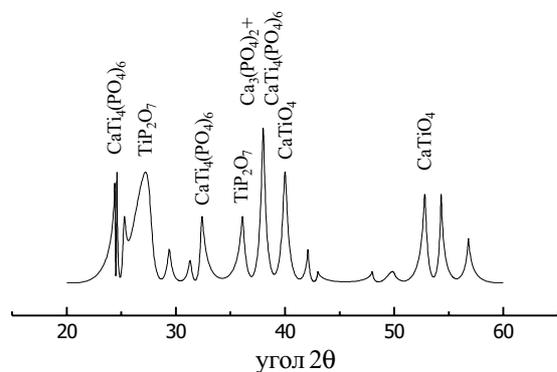


Рис.3 Рентгеновская дифрактограмма Са-Р покрытия, сформированного в электролите состава 20 масс.%  $H_3PO_4$  + 60 г/л ГА + 100 г/л  $CaCO_3$ , и обожженного при  $t = 800^\circ C$ .

## Литература

1. Laceyfield W. An introduction in bioceramics. New-York. 1996, p. 375.
2. Thull R. Development and electrochemical evaluation of two PVD- coatings for implants of titanium. Annual international conference of the IEEE engineering in medicine and biology society. 1991, no.13, p.1477-1478.
3. Сагымбаев Е.Е., Бушнев Л.С., Колобов Ю.Р. Закономерности формирования структурного и фазового состава микродуговых покрытий на титане. Известия ВУЗов. Физика, 2000, №6, с.72-76.

4. Калита В.И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах. Физика и химия обработки материалов, 2000, № 3, с.28-45.
5. Мамаев А.И., Выборнова С.Н., Мамаева В.А. Получение биокерамических покрытий на титане методом микродугового оксидирования и исследование их свойств. Перспективные материалы, 1998, №6, с.31-38.
6. Ogiso M., Yamamura M., Kuo P., Lee R., Borgese D. Comparative *in vivo* push out test of dense hydroxyapatite implant and hydroxyapatite coated implant. 12<sup>th</sup> European conference on biomaterials, Porto, Portugal; 1995, p.74.
7. Kay John F., Cook Stephen D. Biological profile of calcium-phosphate coatings. Hydroxylapatite coatings in orthopaedics surgery. New-York, 1993, p.89-106.
8. Остеопороз: Этиология, диагностика, лечение. Под ред. Б. Лоренса. СПб, 2000, 560 с.
9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1988, 496 с.
10. Breme J., Zhou Y., Groh L. Development of titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroxylapatite. Biomaterials, 1995, no.16, p.144-239.
11. Руднев В.С., Яровая Т.П., Морозова В.П., Богута Д.Л., Никитин В.М., Корякова М.Д., Спешнева Н.В., Супонина А.П., Гордиенко П.С. Бицидные свойства анодно-искровых слоев с фосфором и Me (II) на сплаве алюминия. Защита металлов. 2001, т.37, №1, с.79-84.
12. Kovacs P., Davidson G.A. Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys. Medical applications of titanium and its alloys: the material and biological issues, American Society for Testing and Materials, USA; 1996, p.163-178.

**Шашкина Галина Алексеевна** — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск), инженер. Специалист в области получения наноструктурных материалов для медицины, биопокрытий.

**Шаркеев Юрий Петрович** — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Центр ортопедии и медицинского материаловедения ТНЦ СО РАМН (Томск), доктор физико-математических наук, заведующий межведомственной лабораторией. Специалист в области физики прочности и пластичности металлов и сплавов, физики взаимодействия потоков заряженных частиц и СВЧ-излучения с металлами и сплавами, получения наноструктурных материалов для медицины, биопокрытий.

**Колобов Юрий Романович** — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий отделом. Специалист в области физики пластичности и прочности металлов и сплавов, технологии получения наноструктурных материалов с использованием интенсивной пластической деформации.