



УДК 621.794.61:616-77

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ МИКРОДУГОВЫХ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ ТИТАНЕ <sup>10</sup>

Г.В. Храмов, М.А. Лазебная, Ю.Р. Колобов, С.С. Манохин

Белгородский государственный университет,  
Научно-образовательный и инновационный центр  
«Наноструктурные материалы и нанотехнологии»,  
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия, e-mail: [khramov@bsu.edu.ru](mailto:khramov@bsu.edu.ru)

**Аннотация.** Исследованы кальций-фосфатные покрытия медицинского назначения, сформированные методом микродугового оксидирования (МДО) на титановом сплаве ВТ1-0 в наноструктурированном состоянии. Современными аналитическими методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ, ПЭМ) выявлены закономерности распределения концентрации химических элементов в поверхностном и основном объеме покрытия. Определены структурные и фазовые особенности наноразмерных кристаллических фаз, содержащихся в аморфной матрице покрытия.

**Ключевые слова:** кальций-фосфатное покрытие, наноструктурированный титан, микродуговое оксидирование.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что свойства поверхности медицинского имплантата играют определяющую роль на его функционирование в живом организме. Ранее показано, что метод микродугового оксидирования (МДО) позволяет получать на титановых сплавах покрытия с хорошими показателями биосовместимости [1]. Метод МДО заключается в электрохимическом формировании на поверхности изделия защитного пористого слоя, состоящего из оксидов элементов металлической подложки. Важно, что при этом не происходит значительного нагрева образца и, как следствие, проявления рекристаллизационных процессов, приводящих к разупрочнению приповерхностных слоев [2,3].

В последние десятилетия много внимания уделяется исследованиям нелегированного титана (сплав ВТ1-0) в субмикроструктурном (СМК) и наноструктурированном (НС) состояниях [3,4]. Такой материал не содержит токсичных легирующих элементов, а по комплексу механических свойств не уступает легированным титановым сплавам. Представляется актуальным для широкого использования рассматриваемых сплавов в медицине проведение исследований физико-химических свойств покрытий для прогнозирования и управления поведением имплантатов с покрытиями в живом организме. Такие свойства в значительной степени связаны со структурно-фазовым состоянием и распространением химических элементов в объеме покрытий. Исследование указанных особенностей и является целью настоящей работы.

<sup>10</sup>Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы, ГК № 14.740.11.0022, от 01 сентября 2010 г., ГК 14.740.12.0862

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы материала для обработки МДО из титана марки ВТ1-0 в наноструктурированном состоянии были изготовлены из партии коммерческого титанового полуфабриката, полученного на базе технологического участка Центра «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» НИУ «БелГУ» [5]. Из титановой фольги толщиной 0,7 мм были изготовлены диски диаметром 3мм. В центральной части одной из стороны таблеток алмазным кругом была сформирована ямка, глубиной 0,4 мм, радиусом кривизны около 4 мм. Титановые образцы проходили шлифовку на абразивной шкурке Р320 и Р600, отмывку с применением ультразвуковой ванны в моющем растворе Вега-Р (ТУ 2499-009-50973417-00) при 60° С и последующую 3-х кратную отмывку в дистиллированной воде при 60° С.

Модификация поверхности проводилась на установке «МДО-20» (изготовитель – «МАТИ» - РГТУ им. К.Э. Циолковского) при следующих условиях. Состав электролита: 2 г/л КОН, 1 г/л NaOH, 5 г/л Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 5 г/л nNa<sub>2</sub>O·mSiO<sub>2</sub> (M=3,2), 8 г/л Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 1,5 г/л нанокристаллического гидроксиапатита; средняя плотность синусоидального тока частотой 50Гц – 0,1А/см<sup>2</sup>; время обработки – 30 минут.

После оксидирования образцы трижды отмывались в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой при 80° С в течение 1 минуты. Для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии, диски с покрытием утонялись со стороны, не имеющей ямки, до появления отверстия в покрытии последовательно на абразивной шкурке Р600, Р1000 и с помощью алмазной пасты 1 мкм на бумаге. Исследования проводили на краевых участках поверхности покрытия, являющихся, по всей видимости, тонкими сколами хрупкого материала покрытия.

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии проводились на микроскопе Quanta 600 FEG с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС) Genesis APEX 2 EDS Apollo X SDD. Исследования покрытия методами ПЭМ проводились на микроскопе Tecnai G2 20F S-TWIN с полевой эмиссией.

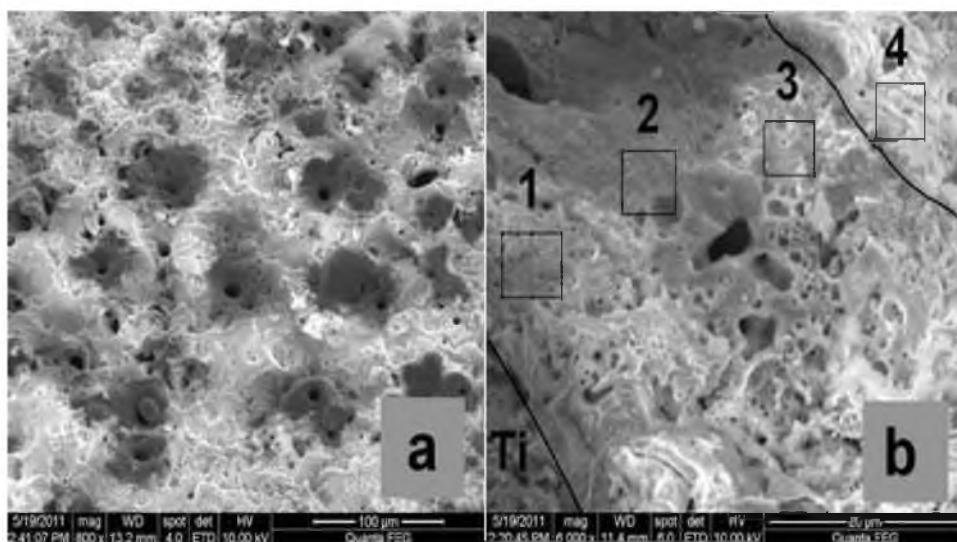


Рис. 1: Морфология поверхности МДО покрытия (РЭМ) (а) и участок скола МДО покрытия от подложки до поверхности, с обозначением мест снятия спектра (б).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Внешний вид поверхности покрытия и участка скола покрытия, исследованные в растровом электронном микроскопе (РЭМ), представлены на рис. 1.

Для выявления распределения элементного состава по сечению покрытия были получены энергодисперсионные спектры (ЭДС) последовательно в нескольких областях сечения и на поверхности. Как видно из рис. 1 (b), зоны 1 – 3 приходятся на внутреннюю часть покрытия, удаляясь от титановой подложки, зона 4 находится на внешней поверхности. Результаты элементного анализа по зонам приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа различных зон поперечного сечения покрытия (ат.%).

	C	O	Na	Si	P	K	Ca	Ti
1	<b>3.0</b>	65.7	0.4	11.1	3.3	0.1	0.7	15.7
2	<b>3.1</b>	65.2	0.1	14.0	2.4	0.1	0.5	14.6
3	<b>2.9</b>	65.3	0.1	13.6	2.9	0.1	0.5	14.6
4	<b>7.4</b>	58.9	1.8	11.7	4.1	0.4	7.9	7.8

Из приведенной таблицы результатов элементного анализа видно, что слои покрытия, удаленные от поверхности обеднены кальцием. Содержание фосфора в них также меньше по сравнению с приповерхностными слоями, примерно, на 30. Содержание титана в этих слоях выше, чем непосредственно на поверхности. Таким образом, основными элементами, составляющими внутренний строительный материал покрытия, являются титан, кремний, кислород и, в небольшой степени, фосфор. Практически весь кальций сосредоточен в поверхностном слое.

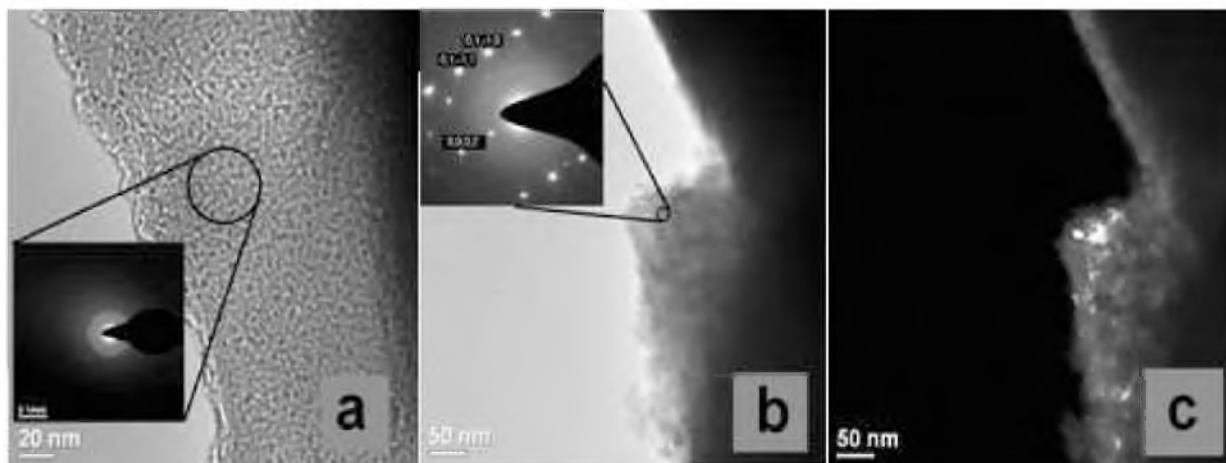


Рис. 2: Изображения покрытия, содержащего фрагмент области с аморфной структурой вещества (a); включения кристаллического титана в светлом поле с микродифракцией, с площади  $0,03 \text{ мкм}^2$  (b); темнопольная картина этого же участка в рефлекс  $[01\bar{1}0]$  (c). Ось зоны  $[2\bar{1}10]$ . ПЭМ.

Исследование микроструктуры приповерхностных слоев покрытия с помощью ПЭМ показало присутствие в материале покрытия наноразмерных кристаллитов и аморфного вещества

(рис. 2). Образованию аморфной структуры способствует большое содержание кремния в составе покрытия, расплавы оксидов и других соединений которого легко приобретают стекловидную структуру (рис. 2, а). Наличие в покрытии включений титана является, по-видимому, следствием испарения и капельного распыления материала подложки во время мощных микродуговых разрядов на стадии формирования более толстого покрытия (рис. 2, b и c). При скоростном «запечатывании» таких включений в стеклофазу, титан может сохраняться в неокисленном состоянии. Кроме этого, дифракционным анализом ПЭМ в образцах с покрытием идентифицировано наличие следующих кристаллических фаз:  $\text{TiO}_2$ , анатаз, тетрагональная к.р.,  $a=3,785$ ,  $c=9,514$ ;  $\text{TiO}_2$ , рутил, тетрагональная к.р.,  $a=4,593$ ,  $c=2,959$ ;  $\text{CaO}$ , лайм, кубическая к.р.,  $a=4,811$ ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , фосфат кальция, ромбоэдрическая к.р.,  $a=5,248$ ,  $c=18,691$ ;  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , гидроксиапатит, гексагональная к.р.,  $a=9,418$ ,  $c=6,884$ ;  $\text{Ca}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , кубическая к.р.,  $a=8,62$ ;  $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$  кубическая к.р.,  $a=9,953$ .

На микродифракционных картинах присутствуют преимущественно кольцевые распределения рефлексов, что свидетельствует о наличии в микроструктуре приповерхностных слоев покрытия кристаллитов наноразмерных фаз. Типичный пример электронограммы с кольцевым распределением рефлексов оксида кальция ( $\text{CaO}$ ) представлен на рис. 3. Фаза оксида кальция может существовать, если находится в изолированном от водной среды состоянии, будучи защищенной другими фазами.

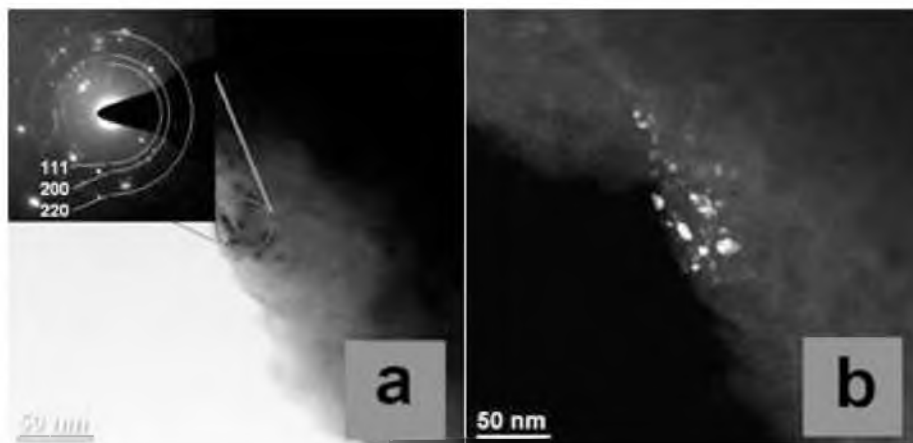


Рис. 3: Изображения участка покрытия с кристаллическим оксидом кальция: а) в светлом поле с микродифракцией, с площади  $0,03 \text{ мкм}^2$ ; б) темное поле в рефлексах (111)ГЦК  $\text{CaO}$  фазы. ПЭМ.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена существенная разница между концентрацией кальция в поверхностном слое и основном объеме покрытия, заключающаяся в смещении основного содержания кальция к поверхности покрытия. Повышенное количество кальция на поверхности способствует приближению состава контактного слоя покрытия к минеральному составу костной ткани, в то время как его наличие в объеме покрытия не имело бы положительного эффекта. Структурно-фазовый анализ методом ПЭМ приповерхностного слоя выявил наличие наноразмерных кристаллических включений фаз оксидов титана и кальция, фосфатов кальция и металлического



титана, содержащихся в аморфной матрице. Нанодисперсное состояние присутствующих в поверхности покрытия фаз должно активизировать биологические и химические процессы на поверхности. Обнаруженное сочетание распределения элементного состава по толщине покрытия и структурно-фазового состояния поверхностного слоя должно оказывать благоприятное воздействие на биологические процессы в зоне контакта имплантата и живых тканей организма.

### Литература

1. Колобов Ю.Р., Дручинина О.А., Иванов М.Б., Сирота В.В., Лазебная М.А., Храмов Г.В., Трусова Я.В., Сергеева Н.С., Свиридова И.К. Формирование пористых комбинированных биоактивных покрытий на титановых сплавах VT6 и VT16 методом микродугового оксидирования // Нано- и микросистемная техника. — 2009. — 2. — С.48-53.
2. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Баутин В.А., Лебедева Н.А., Магурова Ю.В., Бардин И.В. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом // Защита металлов. — 2006. — 42;2. — С.173-184.
3. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями // Российские нанотехнологии. — 2009. — 4;11-12. — С.69-81.
4. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р Колобов. — Новосибирск: Наука, 2001. — 232 с.
5. Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Кузьменко И.Н., Вейнов В.П., Нечаенко Д.А., Кунгурцев Е.С. Механические свойства наноструктурного титана серийного производства // Российские нанотехнологии. — 2011. — 6;5-6. — С.72-78.

### STRUCTURAL-PHASE STATES OF BIOACTIVE MICROARC COATINGS ON NANOSTRUCTURED TITANIUM

G.V. Khramov, M.A. Lazebnaya, Yu.R. Kolobov, S.S. Manohin

Belgorod State University,  
Studencheskaya St., 14, Belgorod, 308007, Russia, e-mail:[khramov@bsu.edu.ru](mailto:khramov@bsu.edu.ru)

**Abstract.** Calcium-phosphate coatings of medical purpose formed by micro-arc oxidation (MAO) in the titanium alloy VT1-0 in the nanostructured state are investigated. Regularities of concentration distribution of chemical elements in the surface and the bulk of the coating are detected using modern analytical methods scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM). Structural and phase characteristics of nanoscale crystalline phases contained in the amorphous matrix coating are identified.

**Key words:** calcium-phosphate coating, nanostructured titanium, microarc oxidation.