

УДК 544.015.2

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ti-6Al-4V СУБСТРАТАХ

Яновская А.А.^{1*}, Кузнецов В.Н.¹, Станиславов А.С.¹, Суходуб Л.Ф.²

¹ Институт прикладной физики Национальной академии наук Украины

ул. Петропавловская, 58, Сумы, 40000, Украина

² Сумской государственной университет

ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40007, Украина

Предложен ряд методов модифицирования поверхности Ti-6Al-4V субстратов, используемых в качестве материалов медицинских имплантатов. Для создания поверхностного слоя, представленного TiO₂, использованы химические методы обработки поверхности (35 % растворами NaOH и H₂O₂, а также 10 % раствором HF) и физический метод (ионная имплантация кислорода). Формирование покрытий гидроксиапатита на модифицированных субстратах осуществляли методом термоосаждения ($t_{\text{субстр}} = 105 \text{ }^\circ\text{C}$, pH раствора = 6.50–6.72, время осаждения 120 мин). Получены покрытия гидроксиапатита с различной пористостью и морфологией поверхности. Установлено, что покрытия на химически модифицированных субстратах обладают лучшей адгезией к их поверхности.

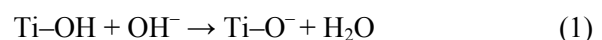
ВВЕДЕНИЕ

Важным критерием формирования покрытий на основе гидроксиапатита (ГА), является физико-химическая активность поверхности субстратов, на которые осуществляется осаждение. Химический состав, плотность и рельефность поверхностного слоя могут варьироваться с использованием различных способов модифицирования поверхности [1].

Предварительная обработка и очистка поверхности субстрата являются необходимым этапом перед осаждением покрытий. Используя метод ионной имплантации, можно нанести диффузионный слой с необходимыми элементами на поверхности субстрата для улучшения механических, химических или физических свойств металлов [2]. Ионная имплантация кислорода является перспективным методом для пассивации поверхности титана при температуре ниже 250 °C с образованием рутила [3]. Модифицированный слой на поверхности Ti-6Al-4V сплава представлен слоем TiO₂, под которым находится смесь соединений TiO₂, Ti₂O₃ и TiO, кроме того, на большей части поверхности присутствует Al₂O₃ [4].

При погружении субстрата, модифицированного имплантацией кислорода, в модельный раствор, минеральный состав которого соответствует плазме крови, происходит

образование отрицательно заряженной поверхности с функциональными группами Ti–O[–]:



Создание отрицательно заряженной поверхности ускоряет осаждение гидроксиапатита, поскольку она притягивает положительно заряженные ионы Ca²⁺ [5].

Для образования тонкой плёнки гелеобразного слоя TiO₂ используют химические методы модифицирования поверхности субстратов: кислотное травление [6, 7], его комбинирование с обработкой раствором пероксида водорода (5M H₂O₂/1M HNO₃) [8], последовательная обработка водными растворами NaOH (1M)/H₂O₂ (30 %) и выдерживание в 1M растворе CaCl₂ для образования центров кристаллизации [9]. Применяется также модифицирование субстратов 5M NaOH при нагревании до 60 °C, в результате чего происходит образование пористой поверхности, которая способствует зародышеобразованию фосфатов кальция [10–12]. При обработке титановых субстратов 5M H₂O₂ на поверхности титана образуется относительно толстый (≈0.06 мкм) пористый оксидный слой [13, 14].

Нами проведено сравнение химических методов модифицирования Ti-6Al-4V субстратов

* контактный автор biophy@yandex.ru

обработкой 35 % растворами NaOH и H₂O₂ (60 °С, 2 ч) и 10 % HF (1 мин), а также оценено их влияние на формирование покрытий методом термоосаждения (ТО) [15]. Показано увеличение толщины образующихся покрытий; они более однородные и пористые, чем полученные на необработанных Ti-6Al-4V субстратах.

Целью данной работы является сравнение физического метода модифицирования субстратов (ионной имплантации кислорода) с химическими методами (кислотной, щелочной и пероксидной обработкой), а также оценка влияния этих способов обработки поверхности на формирование и свойства покрытий (адгезию, морфологию, фазовый состав), полученных методом термоосаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

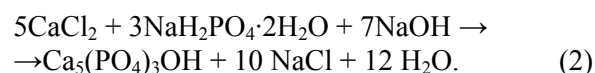
В работе использованы субстраты размером 36×1.9×0.36 мм, изготовленные из сплава Ti-6Al-4V, широко используемого в качестве материала медицинских имплантатов [16, 17]. Субстраты обрабатывали мелкозернистой наждачной бумагой Р 500, затем промывали при ультразвуковой обработке по 15 мин в ацетоне и 96 % этаноле и трижды промывали дистиллированной водой.

В одну серию образцов были имплантированы ионы кислорода с помощью установки для ионной имплантации «Везувий-5». С этой целью субстрат помещали в вакуумную

камеру и бомбардировали пучком ионов с энергией 10–100 кэВ, которые внедряются в материал субстрата, формируя особое структурно-фазовое состояние. Варьируя ток и время проведения эксперимента, задают определённую дозу ионов, которые имплантируются в образец. Эксперимент проводили при следующих условиях: U = 100 кВ, T = 130 °С, доза имплантированного кислорода 5·10¹⁶ и 7·10¹⁶ см⁻².

Для химической обработки субстратов применяли 35 % водный раствор NaOH. Другую серию образцов обрабатывали 35 % H₂O₂ и 10 % HF. Все реактивы квалификации «х.ч.». Модифицирование поверхности 35 % NaOH проводили при 60 °С 2 ч, затем при 25 °С в течении 48 ч. Таким же образом обрабатывали поверхность раствором H₂O₂. Модифицирование поверхности 10 % HF проводили в течении 1 мин.

Покрытия ГА наносили методом ТО, описанным в работах [18, 19]. В основе метода лежит принцип уменьшения растворимости ГА с повышением температуры. Осаждение происходит из водного раствора CaCl₂ (10 ммоль/л)/NaH₂PO₄·2H₂O (6 ммоль/л), согласно следующей химической реакции:



Условия эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия формирования покрытий ГА методом термоосаждения (105 °С, 120 мин)

Метод модифицирования поверхности	Условия модифицирования	pH осаждения
ионная имплантация	доза ионов кислорода 5·10 ¹⁶ см ⁻²	6.65
ионная имплантация	доза ионов кислорода 7·10 ¹⁶ см ⁻²	6.72
обработка NaOH	35 % водный раствор NaOH (2 ч, 60 °С), 48 ч при 25 °С	6.50
обработка H ₂ O ₂	35 % водный раствор H ₂ O ₂ (2 ч, 60 °С), 48 ч при 25 °С	6.50
обработка HF	10 % водный раствор HF (1 мин)	6.50

Анализ морфологии полученных покрытий проведён с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭММА-102 (ОАО «SELMI», Сумы, Украина). Элементный состав поверхности определён с помощью рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергиям. Аналитический сигнал, характеризующий

рентгеновское излучение, был интегрирован в результате сканирования площади поверхности образца 50×50 мм².

Рентгендифракционные исследования структуры материала были выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник»). При съёмке использова-

лось излучение $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$), фокусировка по Брэггу-Брентано θ - 2θ . Значения тока и напряжения на рентгеновской трубке – 20 мА и 40 кВ соответственно. Съемка образцов проводилась в режиме непрерывной регистрации со скоростью $1^\circ/\text{мин}$ в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° . Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Тестирование адгезии покрытий к субстрату осуществляли методом клейкой ленты, который заключается в отрыве клейкой ленты от поверхности субстрата и измерении силы, приложенной для отрыва покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании метода ТО возможно формирование покрытий различной морфологии и фазового состава, при варьировании условий эксперимента (рН раствора, температуры нагрева субстрата, времени осаждения, ионного состава раствора). Создание модифицированного слоя на поверхности субстрата также оказывает влияние на морфологию и фазовый состав полученных кальций-фосфатных покрытий. Так, при изменении дозы ионов кислорода, имплантированного в поверхность Ti-6Al-4V -субстрата, возможно получение покрытий, основной фазой которого является ГА разной пористости (10–100 мкм) и морфологии (рис. 1).

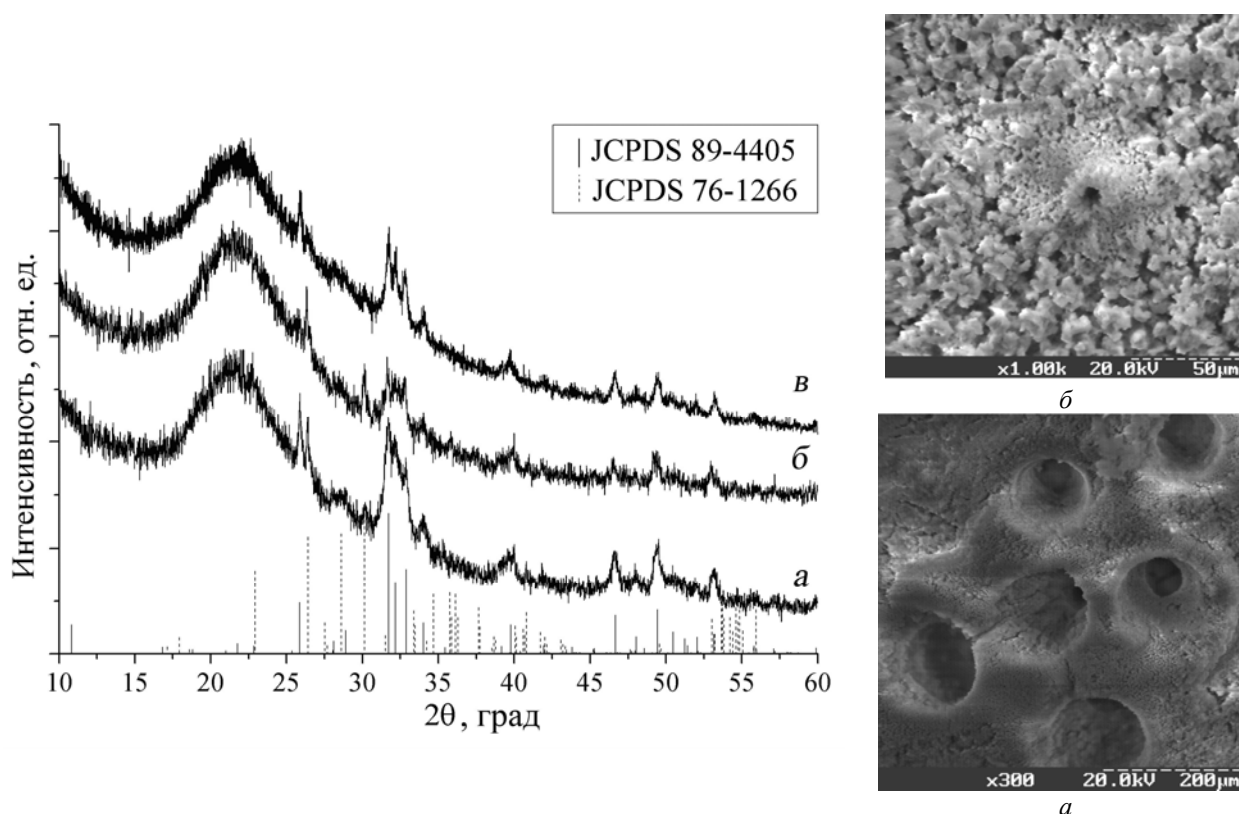


Рис. 1. Фазовый состав и морфология покрытий ГА, полученных методом ТО (рН раствора 6.6–6.7) на Ti-6Al-4V -субстратах, модифицированных ионной имплантацией кислорода; доза ионов кислорода $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а) и $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б); на необработанном субстрате (в); JCPDS 89-4405 – гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; JCPDS 76-1266 – TiO_2

Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах двух фаз – ГА и TiO_2 . До нанесения покрытий фазовый состав субстрата представлен титаном и оксидом титана (IV). Вследствие недостаточного количества и малой площади покрытия на субстрате для метода

порошковой дифракции проводился анализ снятых с подложек покрытий; при этом в составе покрытия была обнаружена фаза TiO_2 , что может свидетельствовать о недостаточном связывании модифицированного слоя с поверхностью субстрата.

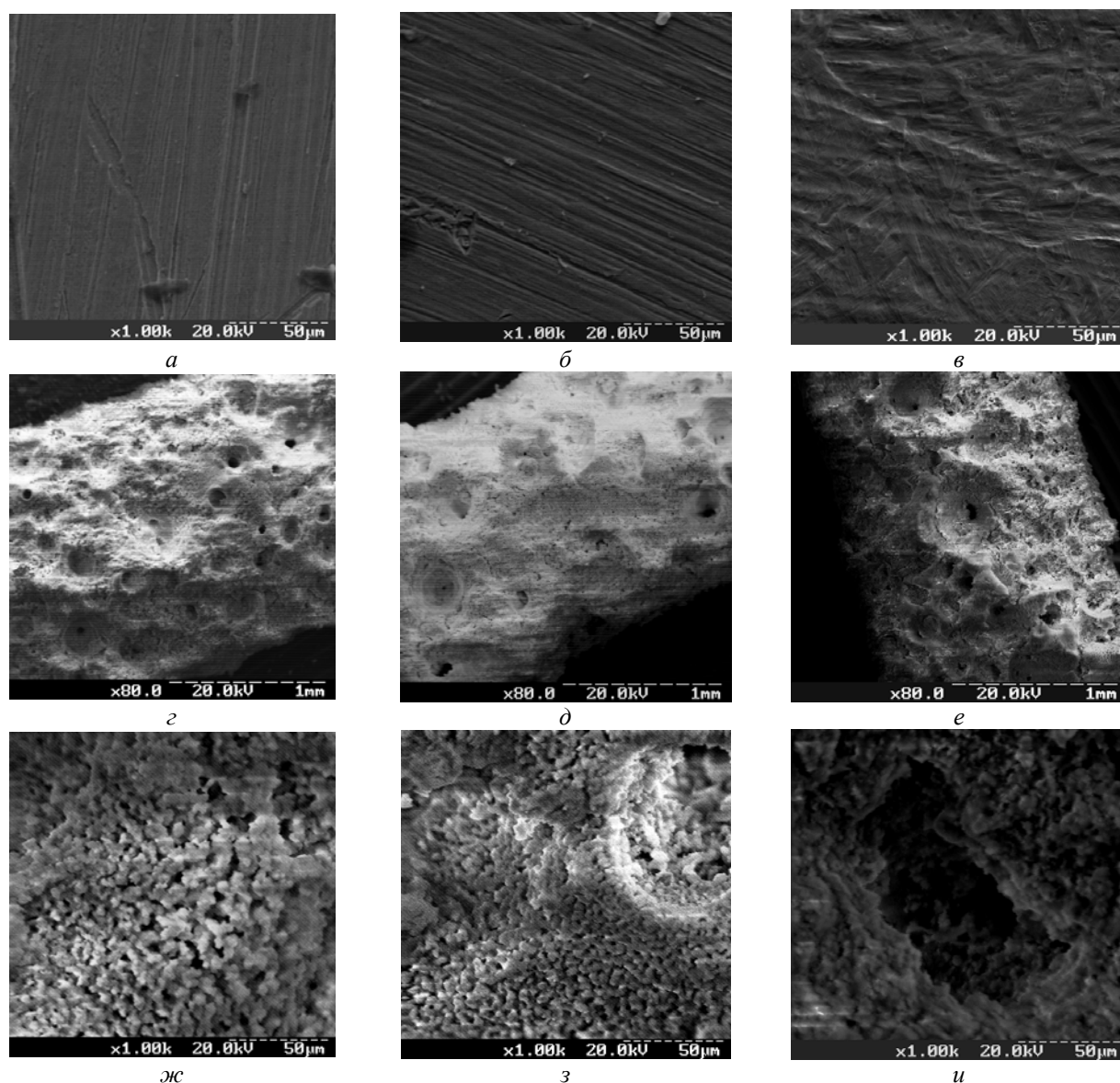


Рис. 2. Морфология субстратов после обработки: H_2O_2 (а), $NaOH$ (б), HF (в) и покрытий, полученных методом ТО на субстратах модифицированных H_2O_2 (г, ж), $NaOH$ (д, з), HF (е, и)

Плотный слой однородных пористых кальций-фосфатных покрытий был получен на поверхности субстратов модифицированных пероксидной, кислотной и щелочной обработкой (рис. 2). Методом ТО возможно получение покрытий различной толщины при варьировании времени осаждения. Наибольшая шероховатость поверхности модифицированного субстрата наблюдается в случае его обработки 10 % HF и существенно способствует кристаллизации ГА.

Наблюдаемые в обоих случаях фазы гидроксиапатита имеют некоторые отличия в кристаллической структуре. На дифракто-

грамме (рис. 1) стандарт JCPDS 89-4405, относительно которого проводят сравнение, описывает синтезированный ГА с параметрами элементарной ячейки $a = 9.426 \text{ \AA}$, $b = 18.856 \text{ \AA}$, $c = 6.887 \text{ \AA}$, $\beta = 119.97^\circ$ (моноклинная кристаллическая решётка). Стандарт JCPDS 9-432 (рис. 3) описывает ГА с параметрами элементарной ячейки $a = 9.418 \text{ \AA}$, $c = 6.884 \text{ \AA}$ (гексагональная кристаллическая решётка).

Подобные различия в структуре полученных образцов могут быть связаны с влиянием параметров осаждения (вероятно, pH исходного раствора) на особенности формирования гидроксиапатита, однако

данный вопрос требует дальнейшего изучения. Гало на дифрактограммах 20–23 град

наблюдается из-за малого количества образца и обусловлено материалом кюветы (оргстекло).

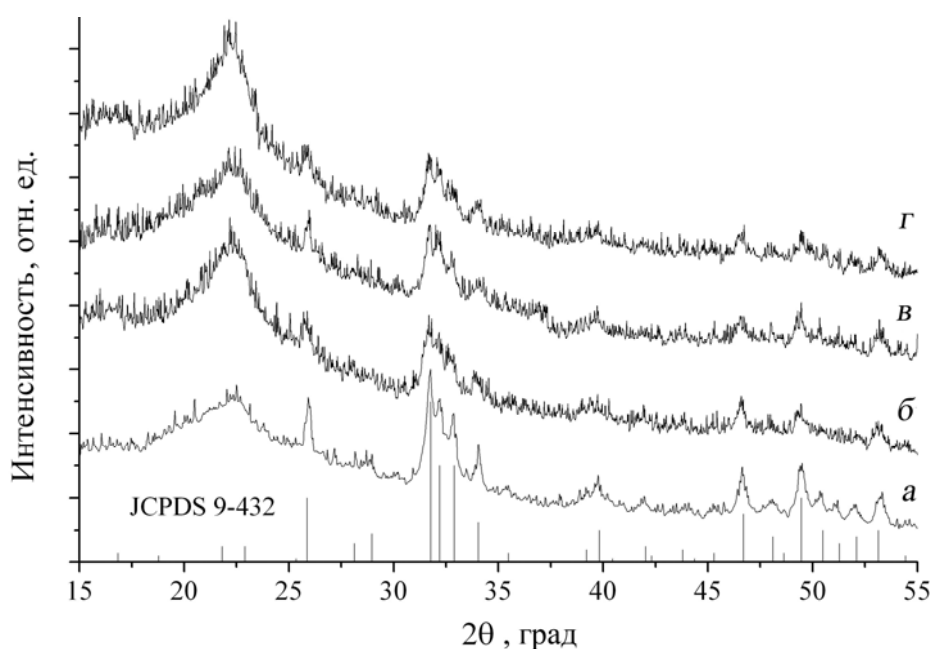


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий, полученных методом ТО, на субстратах, необработанных (а) и модифицированных NaOH (б), HF (в), H₂O₂ (г)

Изучение адгезии покрытий ГА к поверхности субстратов показало, что наибольшая адгезия характерна для покрытия, полученного на модифицированном 10% HF субстрате (табл. 2), что вероятнее всего, связано с шероховатостью полученной поверхности.

Таблица 2. Адгезия покрытий, полученных методом ТО, на субстратах, модифицированных различными способами

Способ модифицирования поверхности	Площадь отрыва, мм ²	Сила, Н	Адгезия, Н/м ²
35 % NaOH	5	0.5	120000
35 % H ₂ O ₂	7	0.7	100000
10 % HF	6	0.6	133330
ионная имплантация кислорода, доза ионов 7·10 ¹⁶ см ⁻²	16	0.5	31250
ионная имплантация кислорода, доза ионов 5·10 ¹⁶ см ⁻² субстрат	16	0.2	12500
необработанный	10	0.8	80000

При тестировании адгезии было установлено, что разрушение покрытия происходит за счёт отрыва отдельных частиц с

его поверхности, а не за счёт отрыва покрытия от субстрата. По этой причине оценка адгезии покрытий к субстрату данным методом является приблизительной. Верхний слой покрытия остаётся на клейкой ленте, а нижний слой – на субстрате для всех покрытий, полученных методом ТО. Если адгезия нижнего слоя выше, чем сила адгезии верхнего слоя, провести оценку адгезии полученных покрытий очень сложно.

Для покрытий, полученных на модифицированных растворами NaOH, H₂O₂ и HF поверхностях, адгезия увеличивается как по сравнению с покрытиями на необработанных субстратах, так и на поверхностях после ионной имплантации.

Для анализа химического состава и массового соотношения Са/Р в полученных покрытиях использовали энергодисперсионный анализ. Измеренные отношения Са/Р для ГА были 2.10 и 2.02 для покрытия на необработанном и обработанном с помощью NaOH субстратах соответственно. Для покрытий, полученных на модифицированных растворами H₂O₂ и HF субстратах, отношение было 2.12 и 2.15 мас. % соответственно. Такое соотноше-

ние близко к соотношению для костного апатита.

ВЫВОДЫ

Показано, что при химической обработке субстратов перед осаждением получают покрытия более однородные, с хорошей адгезией. Предварительная химическая обработка поверхности является более предпочтительной в сравнении с методом ионной имплантации кислорода. Можно ожидать, что покрытия после химической

обработки будут лучше связываться с формирующейся костной тканью благодаря их пористой структуре и фазовому составу, отвечающему гидроксиапатиту, который является основным минеральным компонентом кости человека.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИПФ НАН Украины к.ф.-м.н. В.А. Батурину и м.н.с. А.Ю. Карпенко за модифицирование субстратов методом ионной имплантации.

Формування покриттів гідроксиапатиту на модифікованих Ti-6Al-4V субстратах

Яновська Г.О., Кузнецов В.М., Станіславов О.С., Суходуб Л.Ф.

*Інститут прикладної фізики Національної академії наук України
вул. Петропавлівська, 58, Суми, 40000, Україна, biophy@yandex.ru
Сумський державний університет
вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40007, Україна*

Запропоновано ряд методів для модифікування поверхні Ti-6Al-4V субстратів, що використовуються як матеріали медичних імплантатів. Для створення поверхневого шару, що представлений TiO₂, запропоновані хімічні методи обробки поверхні (35 % розчинами NaOH і H₂O₂, а також 10 % розчином HF) та фізичний метод (іонна імплантація кисню). Формування покриттів гідроксиапатиту на модифікованих субстратах проводили методом термоосадження ($t_{\text{субстр}} = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH розчину = 6.50–6.72, час осадження 120 хв). Одержано покриття гідроксиапатиту з різною пористістю та морфологією поверхні. Встановлено, що покриття на хімічно модифікованих субстратах мають кращу адгезію до їх поверхні.

Hydroxyapatite coatings formation on modified Ti-6Al-4V substrates

Yanovska G.O., Kuznetsov V.M., Stanislavov O.S., Sukhodub L.F.

*Institute of Applied Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
58 Petropavlovskaya Str., Sumy, 40000, Ukraine, biophy@yandex.ru
Sumy State University
2 Rymskiy-Korsakov Str., Sumy, 40007, Ukraine*

A series of methods for surface modification of Ti-6Al-4V substrates used as materials for medical implants is proposed. Chemical methods of surface modification (35 % NaOH and H₂O₂ solutions as well as 10 % HF solution) and physical method of oxygen ion implantation are proposed for TiO₂ surface layer formation. Hydroxyapatite coatings on modified surfaces have been deposited by thermal substrate method ($t_{\text{substr}} = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, solution pH = 6.50–6.72, deposition time 120 min). Hydroxyapatite coatings of various morphology and porosity have been obtained. Adhesion strength has been found to increase for coatings obtained on chemically modified surfaces.

Keywords: coating formation, chemical modification, medical implants adhesion, TiO₂ surface

ЛИТЕРАТУРА

1. Pham M., Matz W., Reuther H. et al. Ion beam sensitizing of titanium surfaces to hydroxyapatite formation // Surf. Coat. Technol. – 2000. – V. 128–129. – P. 313–319.
2. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition.* – New York: John Wiley & Sons Inc., 2000. – 727 p.
3. Yankov R.A., Shevchenko N., Rogozin A. et al. Reactive plasma immersion ion implantation for surface passivation // Surf. Coat. Technol. – 2007. – V. 201. – P. 6752–6758.
4. Li Jinlong, Sun Mingren, Ma Xinxin. Structural characterization of titanium oxide layers prepared by plasma based ion implantation with oxygen on Ti6Al4V alloy // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252. – P. 7503–7508.
5. Zhao X., Liu X., Ding Ch., Chu Paul K. Effects of plasma treatment on bioactivity of TiO₂ coatings // Surf. Coat. Technol. – 2007. – V. 201. – P. 6878–6881.
6. Horkavcová D., Štěpánek I., Plešingerová B. Preparation of bioactive Ca-P coating on Ti alloy and measurement of its adhesion by scratch test // Acta Metall. Slovaca. – 2009. – V. 15, N 1. – P. 37–43.
7. Browne M., Gregson P.J. Surface modification of titanium alloy implants // Biomaterials. – 1994. – V. 15, N 11. – P. 894–898.
8. Ueda M., Kinoshita T., Ikeda M., Ogawa M. Photo-induced formation of hydroxyapatite on TiO₂ synthesized by a chemical–hydrothermal treatment // Mater. Sci. Eng., C. – 2009. – V. 29. – P. 2246–2249.
9. Liu X. Zhao X., Li B. et al. Bioactive nano-TiO₂ surface generated by ultra-violet Irradiation // Acta Biomater. – 2008. – V. 4. – P. 544–552.
10. Крижановська О.С. Вирощування полікристалічних кальцій-фосфатних покриттів на поверхнях титану і сапфіру : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спеціальність 05.02.01 матеріалознавство. – Харків, 2006. – 24 с.
11. Chosa N., Taira M., Saitoh S. et al. Characterization of apatite formed on alkaline-heat-treated Ti // J. Dent. Res. – 2004. – V. 83. – P. 465–469.
12. Park J.H., Lee Y.K., Oh K.T. et al. Bioactive calcium phosphate coating on sodium hydroxide-pretreated titanium substrate by electrodeposition // J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – V. 87. – P. 1792–1794.
13. Park J.H., Lee Y.K., Kim K.M., Kim K.N. Bioactive calcium phosphate coating prepared on H₂O₂-treated titanium substrate by electrodeposition // Surf. Coat. Technol. – 2005. – V. 195. – P. 252–257.
14. Bearinger J.P., Orme C.A., Gilbert J.L. Effect of hydrogen peroxide on titanium surfaces: in situ imaging and step-polarization impedance spectroscopy of commercially pure titanium and titanium, 6-aluminum, 4-vanadium // J. Biomed. Mater. Res. A. – 2003. – V. 67. – P. 702–712.
15. Yanovska A., Kuznetsov V., Stanislavov A. et al. Synthesis and characterization of hydroxyapatite-based coatings for medical implants obtained on chemically modified Ti6Al4V substrates // J. Surf. Coat. Technol. – 2011. – V. 205. – P. 5324–5329.
16. Niinomi M. Review. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // J. Sci. Technol. Advan. Mater. – 2003. – V. 4. – P. 445–454.
17. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – Москва: Техносфера, 2007. – 304 с.
18. Яновська Г.О., Кузнецов В.М., Станіславов О.С., Ілляшенко В.Ю. Покриття для біомедичного призначення на основі гідроксиапатиту, хітозану та срібла // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 346–351.
19. Яновская А.А., Кузнецов В.Н., Данильченко С.Н., Суходуб Л.Ф. Получение однородных покрытий на основе гидроксиапатита методом термодепозиции // Біофізичний Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. – 2010. – Вип. 25, № 2. – С. 128–142.

Поступила 15.05.2013, принята 17.06.2013