УДК 544.653.1:546

С. А. УЛАСЕВИЧ¹, С. К. ПОЗНЯК², А. И. КУЛАК¹, О. Н. МУССКАЯ¹, С. А. КАРПУШЕНКОВ², В. К. КРУТЬКО¹, Л. А. ЛЕСНИКОВИЧ¹

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь ²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

В травматологии и хирургии значительный интерес уделяется материалам на основе гидроксиапатита (ГА) и других биосовместимых фосфатов кальция, поскольку ГА является основной минеральной составляющей костной ткани. Вместе с тем применение кальций фосфатных имплантатов ограничено в связи с низкими показателями механической прочности. По этой причине наиболее распространенным является использование металлических имплантатов, на которые для повышения их биосовместимости и стимуляции процессов остеогенеза наносят фосфаты кальция [1-3]. Наиболее распространенными методами нанесения кальцийфосфатных покрытий являются плазменное и высокочастотное магнетронное напыление [4, 5]. Недостатками полученных данными методами покрытий являются неравномерность, нестехиометрический состав, сравнительно низкая биоактивность по причине обязательной высокотемпературной обработки покрытий и возможность их отслаивания от поверхности металла в процессе эксплуатации. Кроме того, этими методами затруднительно обрабатывать крупные изделия сложной формы. В связи с этим разрабатываются альтернативные методы получения биоактивных покрытий, в частности, метод электрохимического осаждения фосфатов кальция за счет локального повышения рН в приэлектродной области. В отличие от полученных плазменным напылением электроосажденные покрытия характеризуются меньшими размерами кристаллитов и более высокой биоактивностью. Их недостатками являются невысокая адгезия и относительно высокое содержание кислых фосфатов кальция. С целью получения покрытий с высокой адгезией используется анодное окисление титана [6]. Оксидное покрытие не только защищает имплантат от коррозионных процессов в организме, но и сохраняет высокую адгезию к металлу при различных термических сжатиях и расширениях. Следует отметить, что анодные TiO₂ пленки, являясь биосовместимыми, не поддерживают процессы остеогенеза [7].

Цель настоящей работы заключалась в поиске новых подходов к формированию биоактивных покрытий на основе ГА и других фосфатов кальция на металлической подложке с использованием электрохимических методов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение кальцийфосфатных покрытий на поверхность титана (марка BT-1-0) либо нержавеющей стали (марка ASTM-306) проводили в термостатированной электрохимической ячейке гальваностатически либо потенциостатически при поляризации потенциостатом ПИ-50-1.

Микроплазменное оксидирование титана осуществляли в вольтстатических условиях в электрохимической стеклянной ячейке (объемом 100 см³) с водяной рубашкой для охлаждения электролита и магнитной мешалкой. Для анодирования использовали источник постоянного тока с областью задаваемых напряжений 0÷500 В и величиной тока 0÷5 А. Соотношение площадей катода и анода составляло 1 : 1. Осаждение композиционных оксидно-кальцийфосфатных покрытий на титане проводили из водно-спиртового раствора 0,02 М (NH₄)₂HPO₄ при соотношении этанол : вода = 1 : 1 (рН раствора доводили до 10 с использованием водного раствора аммиака), без и с добавкой 0,05 % ГА в виде суспензии, при 350 В и времени оксидирования 0,5–30 мин. Суспензию ГА получали по разработанной нами методике [8].

Мезопористые TiO₂ пленки с вертикальным расположением нанопор получали анодным окислением титана в 0,5 % NH₄F водно-глицериновом растворе (глицерин : вода = 1 : 1 по объему) при 20 В, в течение 5 ч. Химическое осаждение ГА в нанопоры TiO₂ осуществляли методом попеременного погружения образца в насыщенный раствор Ca(OH)₂ (0,02 М при комнатной температуре) и 0,02 М (NH₄)₂HPO₄ с промежуточной промывкой в дистиллированной воде после каждой обработки. Длительность выдерживания в каждом растворе и промывки составляла 1 мин. Цикл повторяли 10–20 раз, затем образец промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Рентгенофазовый анализ покрытий проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Си K_{α} -излучение). ИК-спектры измеряли на ИК-Фурьеспектрометре MIDAC 2000 (США) в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Электронно-микроскопическое исследование проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение кальцийфосфатных покрытий методом электрохимического осаждения. Электрохимическое осаждение фосфатов кальция на поверхности металла может быть осуществлено в результате локального повышения pH электролита вследствие протекающих на катоде процессов [9–10]:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-; \tag{1}$$

$$2\mathrm{H}^+ + 2e^- \to \mathrm{H}_2; \tag{2}$$

$$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 2e^{-} \rightarrow \mathrm{H}_{2} + 2\mathrm{OH}^{-}; \tag{3}$$

 $NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-.$ (4)

Основные компоненты (соли кальция и кислые фосфаты) и их концентрации в электролите подбирают так, чтобы обеспечить условия, при которых осадок

фосфата кальция без поляризации в растворе не образуется, но начинает формироваться на катоде при незначительном повышении рН в приэлектродной области вследствие смещения нижеприведенных равновесий вправо:

$$OH^- + H_2 PO_4^- \to HPO_4^{2-} + H_2O;$$
(5)

$$OH^{-} + HPO_{4}^{2-} \to PO_{4}^{3-} + H_{2}O.$$
 (6)

Это создает условия для осаждения на поверхности катода нерастворимых фосфатов кальция по реакциям:

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H_2O = CaHPO_4 \cdot 2H_2O;$$
 (7)

$$3CaHPO_4 \cdot 2H_2O + 3OH^- = Ca_3(PO_4)_2 + PO_4^{3-} + 5H_2O;$$
 (8)

$$10Ca_{3}(PO_{4})_{2} + 6OH^{-} = 3Ca_{10}(PO_{4})_{6}(OH)_{2} + 2PO_{4}^{3-}.$$
 (9)

Электродные реакции (2) и (3) приводят к интенсивному выделению водорода на электродной поверхности, что нарушает целостность формирующегося осадка и вызывает отслоение образующегося покрытия от подложки. С целью подавления этих нежелательных процессов в электролит вводятся нитрат-ионы (для интенсификации процесса (4)), продувается кислород (для интенсификации процесса (1)) либо добавляется пероксид водорода.

В настоящей работе было проведено сопоставительное изучение процессов электрохимического осаждения кальцийфосфатных покрытий на поверхности металла в концентрированных и сильно разбавленных растворах нитрата кальция и дигидрофосфата аммония. Выбор концентрированного электролита состава $0,62 \div 0,70 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2 / 0,41 \div 0,42 \text{ M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / 0,1 \text{ M KNO}_3 (\text{pH 3},1-3,7)$ обусловлен предварительными экспериментами, при которых осаждалось наиболее однородное и равномерное покрытие.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что основными компонентами покрытий, осажденных на титане из концентрированного электролита при плотностях тока $10-20 \text{ мA/cm}^2$ и времени 5-10 мин, являются брушит (50-70 %) и трикальцийфосфат (ТКФ) (25 %) с небольшой долей ГА (5 %) (рис. 1, *a*). При увеличении плотности тока до $50-80 \text{ мA/cm}^2$ и времени осаждения до 15-20 мин в покрытии уменьшается доля брушита (до 30-45 %) и возрастает содержание ТКФ (40-50 %) и ГА (15-20 %). При электрохимическом осаждении кальцийфосфатных покрытий на стали наблюдается аналогичная тенденция — с увеличением плотности тока и продолжительности осаждения доля кислых фосфатов кальция в покрытии уменьшается, а основных — возрастает.

На ИК-спектрах покрытий присутствуют полосы при 1068, 958 и 600 см⁻¹, соответствующие колебаниям ТКФ, а также полосы при 1461, 1215, 1130, 1060, 1007, 867 и 562 см⁻¹ [11–12], соответствующие брушиту, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Покрытия, полученные в концентрированном электролите, состоят из пластинчатых кристаллов неправильной формы с острыми краями (рис. 1, б). Площадь кристаллов варьируется в среднем от 290 до 500 мкм², толщина — от 0,7 до 2,1 мкм. Эффективная толщина покрытия, полученного при плотностях тока



Рис. 1. Рентгенограммы (*a*) и СЭМ-изображения поверхности (*б*) кальцийфосфатных покрытий, осажденных гальваностатически из концентрированного электролита Ca(NO₃)₂ / (NH₄)₂HPO₄ (T = 25 °C) при плотности тока, мA/см²:

1 – 10; 2 – 30; 3 – 70 в течение 10 мин. СЭМ-изображения представлены для покрытий, полученных при 70 мА/см².

Обозначения на рентгенограмме: Б – брушит; Г – ГА; Т – ТКФ; Ті – титановая подложка

 $10-20 \text{ мA/cm}^2$ и времени осаждения 5–10 мин, составляет от 8 до 16 мкм и возрастает до 21–35 мкм при увеличении плотности тока до 50–80 мA/cm² и времени осаждения до 15–20 мин.

Наличие в составе кальцийфосфатных покрытий значительной доли брушита может быть связано с быстрым образованием зародышей и с относительно низкими значениями pH электролита (3,3–3,7), что способствует смещению равновесия в сторону образования кислых фосфатов кальция. Согласно реакциям (5), (7) для получения 1 моля брушита необходима генерация в прикатодном пространстве 1 моля ионов гидроксония, а для образования 1 моля ТКФ необходимо дополнительно еще 3 моля ионов гидроксония (реакция (6)). Отсюда можно предположить, что при электроосаждении покрытий в концентрированных электролитах процесс образования брушита будет превалировать. В то же время для смещения равновесия в сторону образования ТКФ и ГА необходимо использовать разбавленные электролиты и высокие плотности тока, способствующие росту концентрации OH[–]-ионов в прикатодной области.

Для повышения содержания основных фосфатов кальция в покрытии был опробован разбавленный электролит состава $0.62 \div 0.70 \text{ мM Ca}(\text{NO}_3)_2/0.41 \div 0.42 \text{ мM NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / 0.1 \text{ M KNO}_3$. В данном электролите электроосаждение проводили потенциостатически в ячейке с трехэлектродной схемой подключения при потенциале -1.7 В (относительно электрода сравнения Ag/AgCl) и температуре раствора 85 °C в течение 2 ч.

В процессе осаждения наблюдается двухкратное падение катодного тока, что свидетельствует о частичном блокировании поверхности электрода растущим диэлектрическим слоем. Вследствие его малой толщины на рентгенограмме полученного образца имеются лишь рефлексы подложки. На ИК-спектрах (рис. 2, *a*)





б

Рис. 2. ИК-спектр (*a*) и СЭМ-изображение (*б*) покрытия на титане, полученного в электролите 0,62÷0,70 мМ Ca(NO₃)₂ / 0,41÷0,42 мМ NH₄H₂PO₄ при температуре 85 °C, потенциале -1,7 В и времени осаждения 2 ч

наряду с колебаниями фосфатной группы при 1068, 958 и 600 см⁻¹ присутствуют полосы 3571 и 631 см⁻¹, характерные для колебаний ОН-группы в ГА [9]. Образующееся ГА-покрытие состоит из игольчатых нанокристаллов (рис. 2, б).

Поскольку в очень разбавленных электролитах скорость осаждения значительно ниже, чем в концентрированных, для получения покрытий приемлемой толщины длительность процесса электроосаждения приходится значительно увеличивать. Следует отметить, что в данных условиях даже при увеличении времени осаждения до 3–4 ч не удается получить покрытия приемлемой толщины с хорошей адгезией к металлу.

Получение композиционных оксидно-кальцийфосфатных покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования. Основным отличием процесса плазменно-электролитического оксидирования от традиционного анодного окисления является использование энергии электрических микроразрядов на поверхности электрода. В результате этого формируются керамикоподобные покрытия с регулируемыми в широком диапазоне элементным и фазовым составом, структурой и свойствами. Такие покрытия обладают повышенной микротвердостью, коррозионной стойкостью, износостойкостью [11].

В настоящей работе для получения биосовместимых покрытий на титане его плазменно-электролитическое оксидирование осуществляли в водно-спиртовом растворе $(NH_4)_2$ HPO₄ с добавлением суспензии ГА. Предполагалось, что наночастицы ГА будут внедряться в растущее на титане оксидное покрытие в результате плазмохимических процессов в микроразрядах. Введение спирта в электролит приводит к снижению газовыделения на поверхности анода и тем самым устраняет препятствие к закреплению частиц ГА на растущей пленке. Методом рентгенофазового анализа (рис. 3, a) установлено, что в водно-спиртовой среде электролита формируются пленки TiO₂ (кристаллические фазы анатаза (25–55 %)) и рутила (45–75 %)). Рефлексы ГА не детектируются, вероятно, из-за малого размера

кристаллитов ГА в покрытии. Однако наличие ГА в осажденных пленках подтверждается методом ИК-спектроскопии (рис. 3, δ). Для чистого ГА характерны: полоса при 3570 см⁻¹ и три полосы при 631, 601 и 561 см⁻¹ (кривая 2). Все приведенные полосы наблюдаются и для покрытия, осажденного в электролите с добавкой суспензии ГА (кривая 1), в то время как в покрытии, полученном в фосфатном электролите без ГА, эти полосы отсутствуют (кривая 3). Электронномикроскопическое исследование показало, что покрытия имеют микропористую структуру, характерную для получаемых плазменно-электролитическим оксидированием образцов, причем на поверхности анодной пленки, выращенной в электролите с суспензией ГА, наблюдаются продолговатые кристаллы шириной 50–75 нм и длиной 75–100 нм (рис. 3, β , ϵ).

Таким образом, плазменно-электролитическое оксидирование титана в данном электролите позволяет получать плотные однородные покрытия из микропори-



Рис. 3. Рентгенограммы (*a*) и ИК-спектры (*б*) порошка нанокристаллического ГА (3) и покрытий, полученных плазменно-электролитическим оксидированием титана в 0,02 М (NH₄)₂HPO₄ водно-спиртовом (этанол : вода – 1 : 1) растворе без ГА (*1*) и с 0,05 % ГА (*2*), при 350 В в течение 30 мин. СЭМ-изображения представлены для покрытий, полученных в растворе без добавления ГА (*в*) и с добавлением ГА (*г*).

Обозначения на рентгенограмме: А – TiO₂ (анатаз); Р – TiO₂ (рутил); Г – ГА; Тi – титан

стого диоксида титана, адгезия которых заметно выше, чем в случае кальцийфосфатных покрытий, электроосажденных на катоде. Наличие на их поверхности (а возможно, и в объеме) частиц биоактивного ГА может способствовать увеличению их биоактивных свойств и приживляемости в организме.

Осаждение фосфатов кальция в поры мезопористых анодных оксидных матриц. Мезопористые анодные пленки диоксида титана с вертикальными нанопорами способны оказывать сильное влияние на адгезию живых клеток, их профилирование и дифференциацию. На таких покрытиях *in vivo* наблюдается более интенсивный рост биогенного ГА [12]. В связи с этим в настоящей работе представлял интерес поиск дальнейших путей повышения биоактивности и биосовместимости таких покрытий. С этой целью был опробован процесс химического осаждения фосфатов кальция в нанотрубки мезопористого диоксида титана на титановой подложке.



Puc. 4. Рентгенограммы (a, б) и СЭМ-изображения (в, ε) мезопористых анодных пленок без (a, в) и с химически осажденным в их поры ГА (б, ε):
1 – высушенные на воздухе при комнатной температуре; 2 – термообработанные при 550 °С в течение 3 ч; 3 – выдержанные в растворе Ca(OH)₂.
Обозначения на рентгенограмме: А – анатаз; Р – рутил; Г – ГА; Ті – титан

Установлено, что при анодном окислении титана в водно-глицериновом растворе фторида аммония образуются равномерные пленки TiO_2 с вертикальными нанотрубками, которые имеют рентгеноаморфную структуру с небольшим включением нанокристаллитов анатаза. Прогрев таких пленок при 400–450 °C приводит к их кристаллизации с образованием анатазной модификации TiO_2 . При температурах 500 °C и выше появляются дополнительные пики, соответствующие фазе рутила (рис. 4, *a*, кривая 1).

На рентгенограммах непрогретых TiO_2 пленок, химически модифицированных кальцийфосфатными частицами, рефлексов ГА либо других фосфатов кальция не наблюдается (рис. 4, δ , кривая 1). Однако после их термообработки при 550 °C в течение 3 ч частицы химически осажденного ГА укрупняются, и на рентгенограмме, помимо пиков TiO_2 и подложки, появляются рефлексы ГА (рис. 4, δ , кривая 2). Следует отметить, что наибольшая интенсивность пиков ГА на рентгенограммах наблюдается для TiO_2 пленок, которые после осаждения в их поры фосфатов кальция выдерживали в течение 14 сут в насыщенном растворе $Ca(OH)_2$ (рис. 4, δ , кривая 3). Интенсивность рефлексов ГА также возрастает при увеличении числа циклов обработки в растворах гидроксида кальция и гидрофосфата аммония.

Из рис. 4, *г* следует, что при химическом модифицировании TiO_2 пленок кальцийфосфатные частицы оседают как на поверхности, так и в вертикальных нанотрубках TiO_2 . Размер образующихся частиц фосфата кальция не превышает 100 нм, что меньше среднего внутреннего диаметра нанотрубок и соизмеримо с размерами кристаллитов ГА в костной ткани.

Химический анализ полученных покрытий показал, что метод попеременного погружения TiO_2 нанотрубок в растворы $Ca(OH)_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$ позволяет осадить в поры диоксида титана до 20-30 % ГА по массе.

Таким образом, методом химического модифицирования мезопористых анодных оксидных пленок частицами ГА получены однородные покрытия, обладающие хорошей адгезией к имплантату и предположительно высокой биоактивностью благодаря малым размерам частиц ГА (≤ 100 нм).

выводы

1. Определены оптимальные условия получения кальцийфосфатных покрытий методом электрохимического катодного осаждения за счет локального повышения рН в приэлектродной области. Установлено, что использование разбавленного электролита и повышение температуры до 85 °C позволяет увеличить долю ГА в образующемся покрытии.

2. Показано, что метод плазменно-электролитического оксидирования можно использовать для получения на титане микропористых композиционных оксиднокальцийфосфатных покрытий с развитым микрорельефом, что является одним из важнейших факторов для создания имплантатов. Биосовместимость полученных покрытий можно повысить введением в электролит суспензии нанокристаллического ГА. 3. Методом химического модифицирования частицами ГА оксидных пленок на титане с упорядоченной системой нанотрубок получены однородные покрытия, обладающие хорошей адгезией к имплантату и содержащие в порах частицы биоактивного ГА, размер которых соизмерим с размерами кристаллитов ГА в костной ткани.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х11ОБ-020).

ЛИТЕРАТУРА

1. Combes C. C., Freche M. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1999. Vol. 10. P. 153-160.

2. Сафронова Т. В., Шехирев М. А., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. // Неорг. матер. 2007. № 8. С. 1–8.

3. Buckwalter J. A., Glimcher I. J., Cooper R. R. [et al.] // J. Bone Joint Surg. [Am]. 1996. Vol. 77A. P. 1256–1275.

4. *Vijayaraghavan T. V., Bensalem A.* // J. Mater. Sci. Lett. 1994. Vol. 13. № 24. P. 1782–1785.

5. *Renghini C., Girardin E., Fomin A. S.* [et al.] // Mater. Sci. Eng. 2008. Vol. 152. № 1–3. P. 86–90.

6. *Oh S. H., Finones R. R., Daraio C.* [et al.] // Biomaterials. 2005. Vol. 26. P. 4938-4943.

7. Kodama A., Bauer S., Komatsu A. [et al.] // Acta Biomater. 2009. Vol. 5. P. 2322-2330.

8. Лесникович Л. А., Кулак А. И., Трофимова И. В. [и др.] // Пат. 2302 РБ. 1998. 9. Shirkhanzaden M. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1998. Vol. 9. P. 67-72.

10. Kar A., Raja K. S., Misra M. // Surf. Coat. Technol. 2006. Vol. 201. P. 3723-3731.

11. Баковец В. В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск : Наука, 1990. 168 с.

12. Roy P., Berger S., Schmuki P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. P. 2904–2939.

Поступила в редакцию 05.04.2012.

УДК 541.138:539.216

Уласевич С. А., Позняк С. К., Кулак А. И., Мусская О. Н., Карпушенков С. А., Крутько В. К., Лесникович Л. А. Электрохимическое осаждение биоактивных кальцийфосфатных композиционных покрытий // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 168.

Предложены новые подходы для формирования биоактивных покрытий на основе гидроксиапатита (ГА) и других фосфатов кальция на металлической подложке с использованием электрохимических методов. Оптимизированы условия (использование разбавленного электролита, повышенные температуры) для получения кальцийфосфатных покрытий методом электрохимического катодного осаждения за счет локального повышения pH в приэлектродной области. Показано, что для получения на титане микропористых композиционных оксидно-кальций-фосфатных покрытий можно использовать метод плазменно-электролитического оксидирования, причем биосовместимость покрытий можно повышать введением в электролит суспензии нанокристаллического ГА. Методом химического модифицирования в растворах Ca(OH)₂ и NH₄HPO₄ анодных пленок на титане с упорядоченной системой нанотрубок получены композиционные покрытия, обладающие хорошей адгезией к имплантату и содержащие в порах частицы биоактивного ГА, размер которых соизмерим с размерами кристаллитов ГА в костной ткани. Библиогр. 12 назв., ил. 4.

Ulasevich S. A., Poznyak S. K., Kulak A. I., Musskaya O. N., Karpushenkov S. A., Krutko V. K., Lesnikovich L. A. Electrochemical deposition of bioactive calcium phosphate composite coatings // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 168.

New approaches for preparing bioactive hydroxyapatite (HA)-containing coatings on a metal substrate using electrochemical methods have been proposed. The conditions (using the diluted electrolyte, enhanced temperatures) for synthesis of calcium phosphate coatings by the method of electrochemical cathodic deposition were optimized. The method of plasma-electrolytic anodization of Ti was applied for deposition of microporous composite calcium phosphate-oxide coatings, bioactivity of which can be improved by addition of a nanocrystalline HA suspension to the electrolyte. Composite coatings offering a good adhesion to the implant and a high bioactivity due to embedding HA nanoparticles into TiO₂ nanopores, were prepared by chemical treatment of the anodic films with TiO₂ nanotube arrays in Ca(OH)₂ and NH₄HPO₄ solutions.