

БИОАКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ТАНТАЛА ДЛЯ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ

¹С.И. Багаев, ¹И.П. Смягликов, ²С.К. Лазарук, ²О.В. Купреева

¹Физико-технический институт НАН Беларуси,

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь

Приведены результаты экспериментальных исследований морфологии и свойств биоактивных покрытий, формируемых электрохимическими способами на титановых имплантатах, в виде электретных покрытий на основе оксидов тантала и оксидных покрытий, с высоким содержанием кальция и фосфора. Показано, что электретный заряд в покрытии сохраняется на протяжении не менее 90 дней и характеризуется средней плотностью заряда $4,4 \cdot 10^{-4}$ Кл/м². Кальций-фосфатные покрытия характеризуются поверхностной пористостью 5–15 %, размерами пор – 0,3–9,4 мкм, отношением концентраций Ca/P – 0,7–2,0, шероховатостью поверхности Ra до 1,7–1,9 мкм в зависимости от режимов плазменно-электролитической обработки. Введение в состав оксидного покрытия танталовых соединений снижает коррозионный ток более чем на порядок.

Ключевые слова: имплантат, оксид, титан, тантал, кальций-фосфатное покрытие, электретный заряд, биоактивные свойства

BIOACTIVE COATINGS BASED ON TITANIUM AND TANTALUM OXIDES FOR TITANIUM IMPLANTS

¹S.I. Bagaev, ¹I.P. Smyaglikov, ²S.K. Lazaruk, ²O.V. Kupreeva

¹Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Republic of Belarus

The results of experimental studies of the morphology and properties of bioactive coatings formed by electrochemical methods on titanium implants, in the form of electret coatings based on tantalum oxides and oxide coatings with a high content of calcium and phosphorus, are presented. It is shown that the electret charge in the coating is maintained for at least 90 days and is characterized by an average charge density of $4.4 \cdot 10^{-4}$ C/m². Calcium phosphate coatings are characterized by a surface porosity of 5–15 %, pore size – 0.3–9.4 μ m, Ca/P concentration ratio – 0.7–2.0, surface roughness Ra up to 1.7–1.9 μ m, depending

on conditions of plasma electrolytic treatment. The introduction of tantalum compounds into the oxide coating reduces the corrosion current by more than an order of magnitude.

Keywords: implant, oxide, titanium, tantalum, calcium phosphate coating, electret charge, bioactive properties

E-mail: ltm.plasmoteg@gmail.com

Введение

Металлические имплантаты из титана и титановых сплавов широко используются в медицинской практике для замены и восстановления поврежденных костных тканей, так как они обладают высокими физико-химическими свойствами, среди которых особо следует отметить прочность, коррозионную стойкость, низкую плотность, обеспечивающие биосовместимость с живым организмом [1]. Однако эффективность применения таких имплантатов сдерживается их биологической инертностью, которая затрудняет протекание процессов остеоинтеграции [2], которые важны для обеспечения прочности сцепления их с костной тканью. Модификация поверхности имплантатов, придание им биоактивных свойств, которые будут положительно влиять на рост клеток-строителей, может существенно улучшить остеоинтеграционные характеристики. При этом следует отметить, что на биологическую активность оказывает влияние как морфология поверхности покрытий, так и их химический состав [3]. Развитая морфология поверхности увеличивает площадь контакта имплантата с костной тканью, тем самым повышается их прочность сцепления за счет механического закрепления костной ткани. В связи с тем, что основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксиапатит, то химический состав поверхности (содержание кальция и фосфора в покрытии) является важным для обеспечения остеоинтеграционных свойств имплантатов [4].

Одним из возможных способов придания биоактивных свойств титановым имплантатам является формирование на их поверхности кальций-фосфатных покрытий на основе трикальцийфосфата, гидроксиапатита или тетракальцийфосфата, которые повышают адгезию белковых субстанций к поверхности имплантатов [5]. Также увеличить биоактивность имплантатов можно в результате формирования на их поверхности танталсодержащих оксидных покрытий с электретным зарядом [6, 7].

Для получения биоактивных покрытий на титановых имплантатах перспективным является применение электрохимических способов обработки, характеризующихся высокой производительностью и возможностью равномерной обработкой по всей площади изделия. Например, пористые оксидные слои на титане могут быть сформированы методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), позволяющим регулировать как морфологию, так и элементный состав формируемых оксидных слоев. В связи с этим, данная технология применяется для придания биоактивных свойств титановым имплантатам в результате обработки в растворах, содержащих ацетат, β -глицерофосфат кальция или фосфаты кальция [8–10]. При этом отношение концентраций Ca/P в таких покрытиях в зависимости от режимов обработки и состава раствора электролитов может составлять 0,2–0,8 [11], 0,9–1,9 [12], 1,0–2,5 [13] при отношении Ca/P в костной ткани 1,2–1,9 [14].

Таким образом, формирование на титановых имплантатах биоактивных покрытий является актуальным. Целью данной работы является изучение способов формирования биоактивных покрытий на основе оксидов титана и тантала на поверхности тита-

новых имплантатов, исследование их морфологии, фазового и элементного состава, характеризующихся однородностью свойств по всей поверхности и обеспечивающих сохранение длительное время электретенного заряда в случае покрытий на основе оксидов тантала и кальций-фосфатных оксидных покрытий с отношением концентраций Ca/P близким к костной ткани в случае пористых покрытий.

Покрyтия с электретенным зарядом

Электрехимическое формирование оксидных покрытий на танталовой фольге толщиной 50 мкм в растворах 1 масс.% лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$) и 1 масс.% гидроксида калия (KOH) при плотностях тока $j = 15\text{--}55 \text{ мА/см}^2$ показало, что на поверхности тантала формируются оксидные слои, обладающие поверхностным потенциалом, зависящем от pH используемого раствора электролита. Измерение поверхностного (электродного) потенциала анодных пленок оксида тантала проводилось с помощью высокоомного вольтметра с внутренним сопротивлением более 1 ГОм. Измерения показали, что пленки, сформированные в растворе $C_6H_8O_7$ с показателем pH = 2, обладают положительным поверхностным потенциалом, возрастающим с увеличением толщины пленки. Для пленок тантала, сформированных в растворе KOH с показателем pH = 12, фиксируется наличие отрицательного поверхностного потенциала, возрастающего по модулю с увеличением толщины пленки и релаксирующего со временем к нулю (в среднем на 20 % за неделю от первоначального значения). Результаты экспериментов приведены на рис. 1.

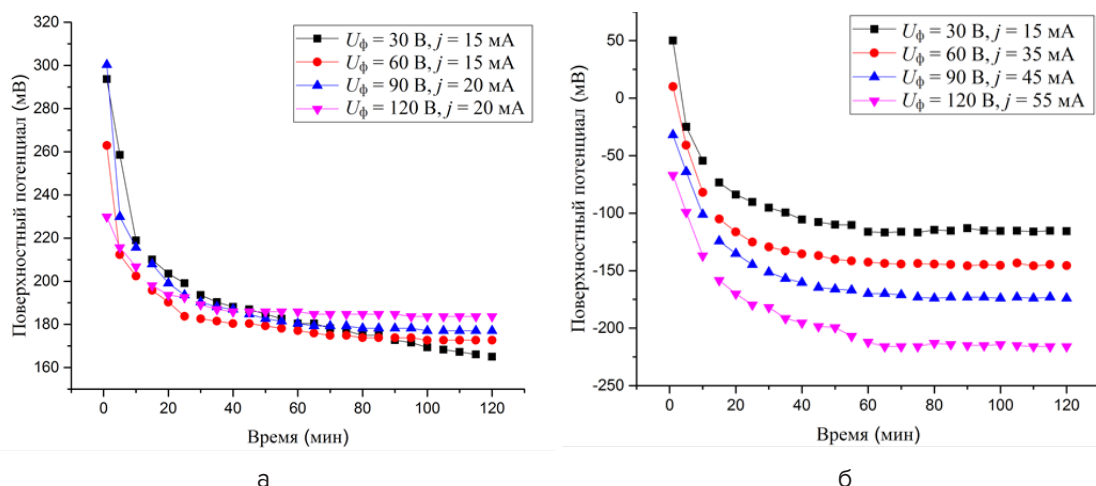


Рис. 1. Релаксация поверхностного потенциала оксида тантала в течение 2-х часов после анодирования в растворе 1 масс. % $C_6H_8O_7$ (а) и в 1 масс. % KOH (б)

Спустя неделю потенциал снижается в среднем на 30 % (для пленки, сформированной в растворе $C_6H_8O_7$) и на 20 % (для пленки, сформированной в растворе KOH) от первоначального значения (табл. 1).

Табл. 1

Значения поверхностного потенциала $U_{эл}$ оксида тантала спустя 2 часа и неделю после анодирования в водном растворе 1 масс.% $C_6H_8O_7$ и 1 масс.% КОН

Раствор	Режим формирования	Поверхностный потенциал $U_{эл}$, мВ	
		Время, ч	
		2	168
1 масс.% $C_6H_8O_7$	$U_{\phi} = 30 \text{ В}, j = 15 \text{ мА}$	165	55
	$U_{\phi} = 60 \text{ В}, j = 15 \text{ мА}$	173	74
	$U_{\phi} = 90 \text{ В}, j = 20 \text{ мА}$	177	86
	$U_{\phi} = 120 \text{ В}, j = 20 \text{ мА}$	184	92
1 масс.% КОН	$U_{\phi} = 30 \text{ В}, j = 15 \text{ мА}$	-115	-89
	$U_{\phi} = 60 \text{ В}, j = 35 \text{ мА}$	-145	-119
	$U_{\phi} = 90 \text{ В}, j = 45 \text{ мА}$	-173	-147
	$U_{\phi} = 120 \text{ В}, j = 55 \text{ мА}$	-216	-190

Такое изменение поверхностного потенциала можно объяснить тем, что анодные оксиды, в том числе и оксид тантала, обычно аморфны и имеют относительно высокую концентрацию примесных центров, которые возникают из-за соединений на основе ионов электролита или металла, включенных в оксид во время процесса анодирования. Поэтому, можно предположить, что дефекты в виде данных включений в анодных пленках оксида тантала могут действовать как электронные центры захвата. Чем толще пленка, тем больше примесных центров, а, следовательно, выше поверхностный потенциал данной пленки.

На знак поверхностного потенциала анодных пленок оксида тантала предположительно оказывает влияние двойной электрический слой, образующийся при контакте оксида тантала с электролитом. Если pH электролита ниже значения изоэлектрической точки оксида тантала pI , то поверхность пленки заряжена положительно и служит адсорбентом анионов, если выше pI , то поверхность заряжена отрицательно и адсорбирует катионы. Полученные результаты согласуются с данным предположением:

$$pH = 2 (C_6H_8O_7) < pI = 2,7-3 (Ta_2O_5) < pH = 6 (NaCl) < pH = 12 (KOH)$$

Формирование электретных покрытий на основе оксида тантала TaO_x на титановых имплантатах осуществлялось несколькими способами нанесения покрытий, включающими магнетронное распыление и электрохимическое оксидирование. Способы получения электретных покрытий, их электризации в коронном разряде и методика измерения электретного заряда подробно описаны в работе [15].

В результате проведенных исследований было обнаружено, что электретные свойства пленок на основе оксида тантала зависят от способа их формирования (табл. 2).

Табл. 2

**Электретный потенциал покрытий на основе оксида тантала TaO_x
в зависимости от времени хранения на воздухе и способа формирования**

Способ	$U_{эл}$ (исх.), В	$U_{эл}$, В				
		Время хранения образца после обработки в коронном разряде, день				
		0	1	9	20	90
1. Методом реактивного магнетронного распыления на поверхность титана в атмосфере Ar/O_2 наносился слой оксида тантала	0,0	-15	-1,5	0	0	0
2. Методом магнетронного распыления на первом этапе наносился слой металлического тантала в атмосфере аргона, на втором этапе в камеру напускалась газовая смесь Ar/O_2 (1,2/1) и проводилось осаждение оксида тантала	0,0	-17,2	-10,1	-0,8	0	0
3. На первом этапе методом электрохимического оксидирования на титане формировался слой оксида титана толщиной 180 нм, на втором этапе методом магнетронного распыления в Ar/O_2 атмосфере наносился слой оксида тантала	0,0	-2,95	-0,13	0	0	0
4. На первом этапе методом магнетронного распыления наносился слой металлического тантала на титан, на втором этапе методом электрохимического оксидирования формировался слой оксида тантала	-0,4	-0,48	-0,48	-0,2	-0,14	-0,11

Для оксидной пленки TaO_x , сформированной методом реактивного магнетронного распыления на поверхности титана (способ 1, табл. 2), способность удерживать некомпенсированный поверхностный заряд очень низкая. В результате обработки в коронном разряде данный образец поляризуется до значения поверхностного напряжения -15 В. Спустя 24 часа значение поверхностного потенциала падает в 10 раз и составляет $-1,5$ В. Через 9 дней поверхностный заряд не регистрируется.

При использовании промежуточного слоя в виде металлического тантала толщиной $0,3-0,4$ мкм (способ 2, табл. 2) длительности сохранения электретного потенциала увеличивается. Как видно из табл. 2, для такого образца начальный электретный потенциал составляет $-17,2$ В, а его полная релаксация происходит в течение 20 дней. При использовании в качестве подслоя оксида титана TiO_x толщиной $150-180$ нм, полученного методом электрохимического оксидирования титанового образца, максимальный потенциал после выдержки в коронном разряде достигает $-2,95$ В (способ 3, табл. 2) и в течение суток снижается более чем в 20 раз (до $-0,13$ В). Через 9 дней потенциал на поверхности не фиксируется.

Причинами, приводящими к снижению электретных свойств у покрытий, являются неравномерность по толщине и элементному составу оксида тантала TaO_x . Тот факт, что при электризации в коронном разряде не достигается заданный потенциал (-20 В), свидетельствует о наличии дефектов и неоднородностей в пленке, приводящих к сте-

канию зарядов в подложку. Неоднородности создают на поверхности области с более высокой напряженностью электрического поля при электризации, что может приводить к пробое пленки и стеканию заряда на подложку. Поэтому, учитывая способность электрохимического метода равномерно по всей поверхности получать покрытие, было предложено формировать покрытия на основе оксида тантала методом электрохимического оксидирования (способ 4, табл. 2). На первой стадии, на поверхности имплантата формируется пленка тантала толщиной до 0,5 мкм. На второй стадии оксидированием в растворе 5 масс.% фосфорной кислоты формируется слой TaO_x .

Следует отметить, что непосредственно после электрохимического оксидирования на поверхности обнаруживается поверхностный потенциал, равный $-0,4$ В. Наличие поверхностного заряда в слое можно объяснить внедрением в формируемое покрытие анионов из электролита. При этом анионы равномерно распределяются по толщине оксидного слоя, что обеспечивает преимущества электрохимического оксидирования перед другими методами. Последующая обработка в коронном разряде приводит к незначительному повышению поверхностного напряжения (до $-0,48$ В), что свидетельствует о том, что электретный заряд в основном формируется внедренными из электролита анионами. Согласно работе [16], внедренные в покрытие компоненты электролита действуют как донорные центры в запрещенной зоне оксида тантала и могут выступать в роли электронных ловушек. В то же время изоляционный характер самого оксида тантала обеспечивает относительную стабильность объемного заряда. Установлено, что, для данного типа образца достигается длительное время сохранения электретного потенциала. С течением времени поверхностный потенциал также снижался, однако скорость его релаксации значительно ниже. Через 24 часа поверхностное напряжение снижается в 1,5 раза (до $-0,32$ В), через 9 дней – в 2 раза (до $-0,2$ В), через 90 дней – в 3,4 раза (до $-0,11$ В).

Зная потенциал поверхности можно вычислить плотность поверхностного заряда. Расчет производился в соответствии с формулой:

$$\sigma_{\text{эфф}} = \epsilon_0 \epsilon V_k / L ,$$

где $V_k = -0,4$ В – компенсирующее напряжение, $\epsilon = 21-25$ – диэлектрическая проницаемость Ta_2O_5 , $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная, $L = 0,2$ мкм – толщина электретного слоя. Полученное значение плотности поверхностного заряда составляет $4,4 \cdot 10^{-4}$ Кл/м².

Таким образом, получены танталсодержащие покрытия с толщиной 0,2–0,4 мкм и эффективной поверхностной плотностью электретного заряда более $1 \cdot 10^{-4}$ Кл/м², практически не изменяющие свои свойства в течение нескольких месяцев. При этом получаемые покрытия обладают высокой адгезией к имплантату, т.к. оксид тантала не просто осаждается на поверхность металла, а формируется в результате электро-стимулированных процессов диффузии ионов кислорода вглубь поверхности тантала.

Пористые кальций-фосфатные покрытия

Формирование кальций-фосфатных покрытий осуществлялось методом ПЭО в растворе, содержащем 0,05–0,1 М оксида кальция, 0,01 М дигидрофосфата натрия и 0,05–0,1 М трилона Б, при плотности тока 1–4 кА/м² и длительности обработки 10–30 мин.

На рис. 2 приведены изображения и энергодисперсионные рентгеновские спектры поверхности кальций-фосфатных оксидных покрытий, полученных на титано-

вых и титан-танталовых (на поверхность титанового образца нанесен танталовый слой толщиной 0,5 мкм) образцах.

Из рис. 2 видно, что для всех образцов формируются пористые покрытия, содержащие в своем составе кальций и фосфор, при этом поверхностная пористость зависит от типа образца. Для титановых образцов поверхностная пористость выше по сравнению с титан-танталовыми образцами.

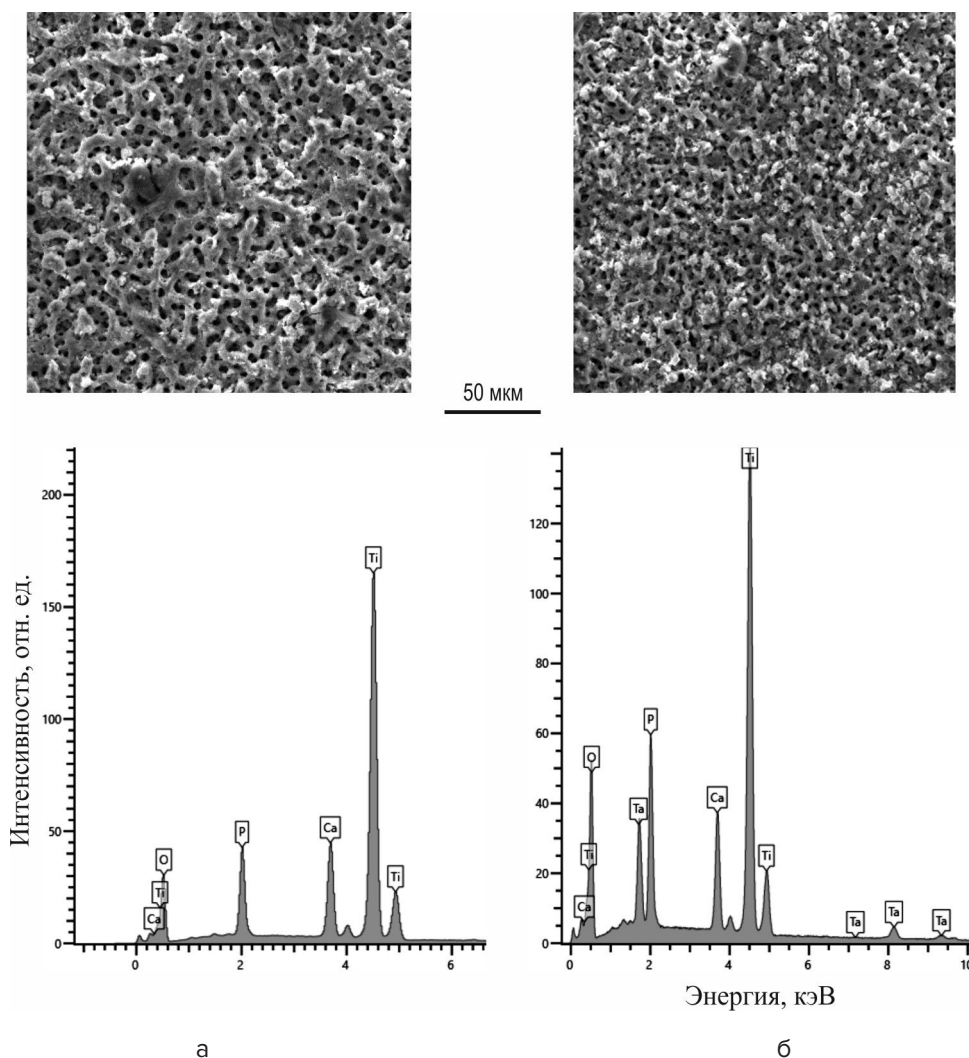


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности образцов на основе титана (а) и титана с подслоем тантала (б), полученных в водном растворе 0,1 М CaO, 0,01 М Na₂HPO₄, 0,1 М трилон Б, и их энергодисперсионные рентгеновские спектры

Морфология поверхности кальций-фосфатных оксидных покрытий зависит от напряжения формовки (рис. 3). При напряжении 160 В процесс оксидирования переходит в режим ПЭО, и в покрытии начинают формироваться поры, которые с повышением напряжения до 200 В распространяются на все большую площадь, постепенно заполняя всю поверхность образца при 240 В. Поверхностная пористость покрытий при этом составляет 8–10 % с размерами пор от 0,1 до 0,5 мкм (иногда встречаются отдельные поры размером до 1,2 мкм).

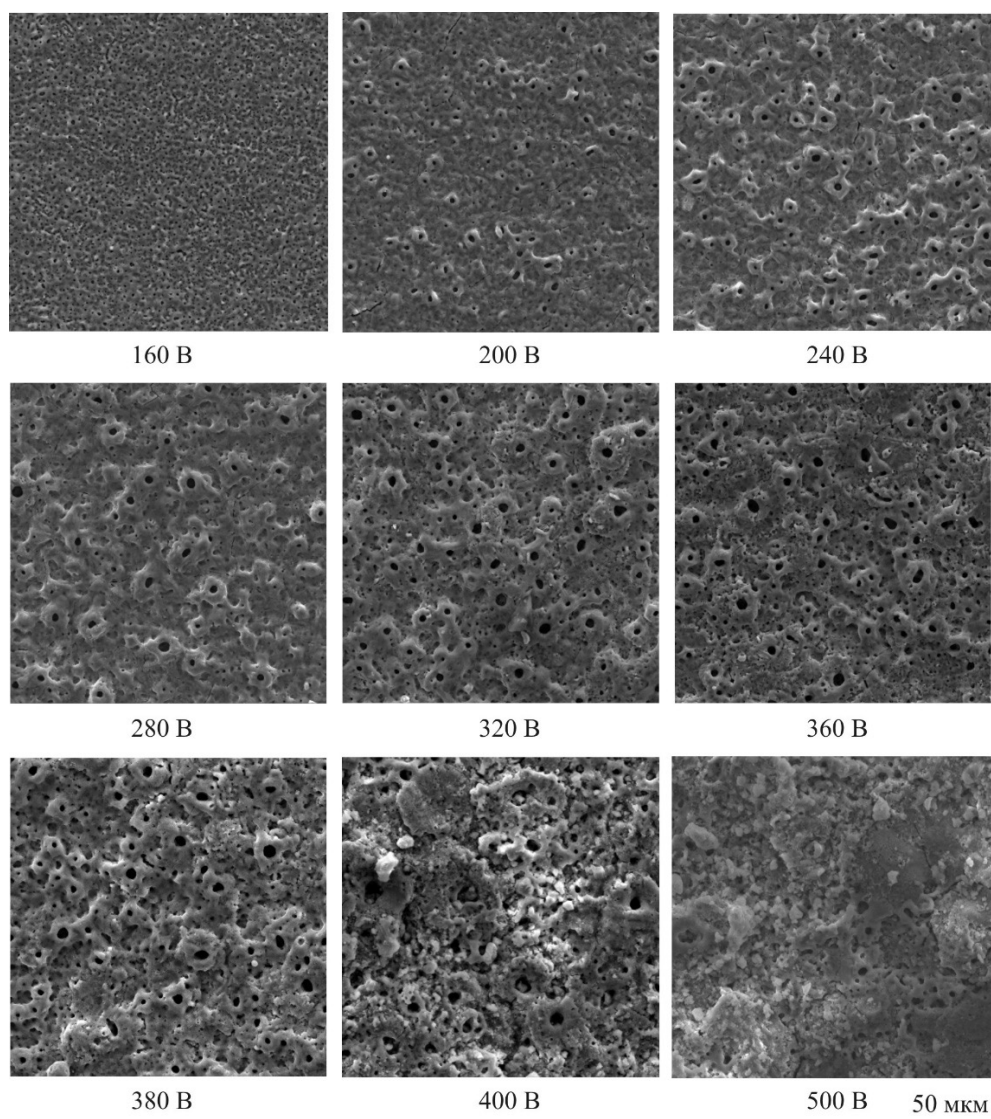


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности оксидных покрытий на титане, полученных в водном растворе 0,05 М CaO, 0,01 М Na₂HPO₄, 0,05 М трилон Б при различных значениях напряжения формовки

С дальнейшим ростом напряжения размеры пор увеличиваются (280 В) с одновременным уменьшением их количества (320–360 В). При этом пористость покрытия составляет 7–11 % с размерами пор от 0,8 до 5,2 мкм. Дальнейшее увеличение напряжения до 380 В приводит к получению оксидного слоя с ярко выраженной пористой структурой (пористость 12–17 %) и размерами пор от 1 до 8 мкм. При повышении напряжения до 400 В происходит частичное зарастание пор в оксидном покрытии, и при 500 В в покрытии наблюдаются единичные поры.

Наблюдаемую картину можно объяснить следующим образом. В процессе электрохимического оксидирования в начальный период обработки на поверхности титанового образца происходит рост оксидного слоя. С увеличением напряжения формовки (в нашем случае 160 В) напряженность электрического поля становится достаточной для локального пробоя сформированного оксидного слоя. На поверхности образца появляются многочисленные короткоживущие искровые разряды, приводящие

к дальнейшему росту оксидного слоя и формированию пор в покрытии. При достижении определенной толщины покрытия вместо искровых разрядов на поверхности образца возникают микродуговые разряды (300–380 В), обеспечивающие дальнейший рост оксидного слоя с более высокой пористостью. При дальнейшем росте напряжения формовки микродуговые разряды трансформируются в единичные высокоэнергетические дуговые разряды (400–500 В). Под действием дуговой плазмы происходит оплавление покрытия и стенок пор, и кратер разряда заполняется расплавленным материалом покрытия [17], что приводит к снижению пористости покрытия.

Размер пор и их количество в покрытии также зависят от состава раствора. На рис. 4 показаны микрофотографии поверхности титановых образцов, оксидированных в трех растворах с различной концентрацией кальция (0,01, 0,05 и 0,1 М СаО) в течение 10 мин при плотности тока 2 кА/м². Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации кальция в растворе растет пористость покрытия. При концентрации в растворе 0,01 М СаО формируется оксидное покрытие с пористостью 13–15 % и размерами пор 0,3–1,7 мкм. При концентрации оксида кальция 0,05 М поверхностная пористость составляет 10–14 %, при этом поры в покрытии имеют размер от 1 до 8 мкм. При концентрации оксида кальция 0,1 М формируемое покрытие имеет пористость 22–27 % с размерами пор от 1,2 до 6,4 мкм. Следует отметить, что при повышении концентрации кальция в растворе при одинаковой плотности тока наблюдается снижение напряжения формовки на электродах.

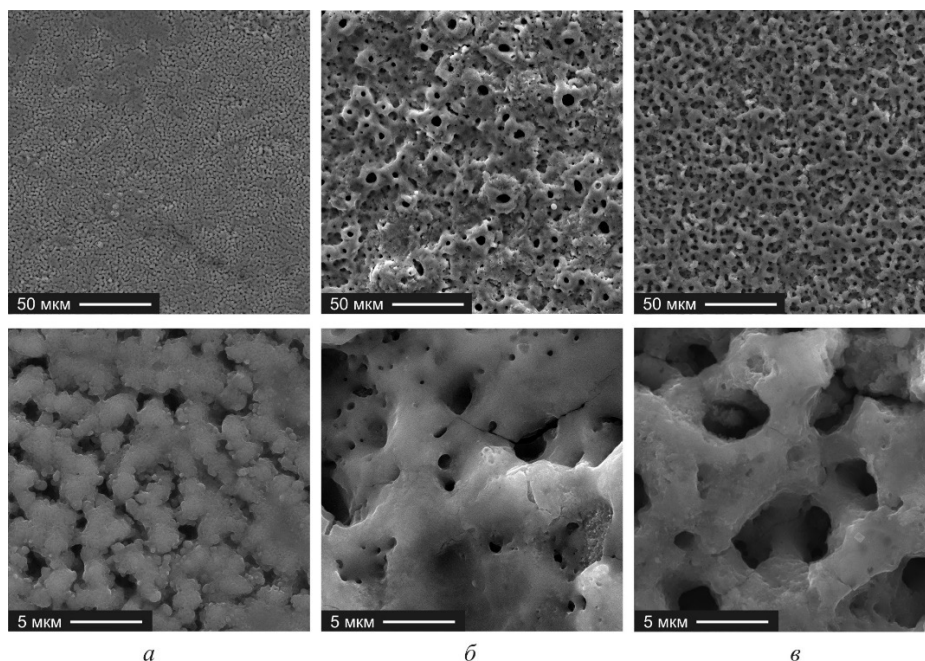


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности титанового имплантата, оксидированного в растворах с разной концентрацией кальция:

а – 0,01 М СаО, 0,01 М Na₂НРО₄, 0,01 М трилон Б; б – 0,05 М СаО, 0,01 М Na₂НРО₄, 0,05 М трилон Б; в – 0,1 М СаО, 0,01 М Na₂НРО₄, 0,11 М трилон Б

Пористость поверхности кальций-фосфатных танталовых покрытий также зависит от напряжения формовки и при 280 В составляет 5–8 % с размерами пор от 0,3 до 5,3 мкм. С дальнейшим ростом напряжения до 360 В размеры пор увеличиваются с одновременным уменьшением их количества. При этом пористость покрытия составляет 8–10 % с размерами пор от 0,7 до 9,4 мкм (рис. 5).

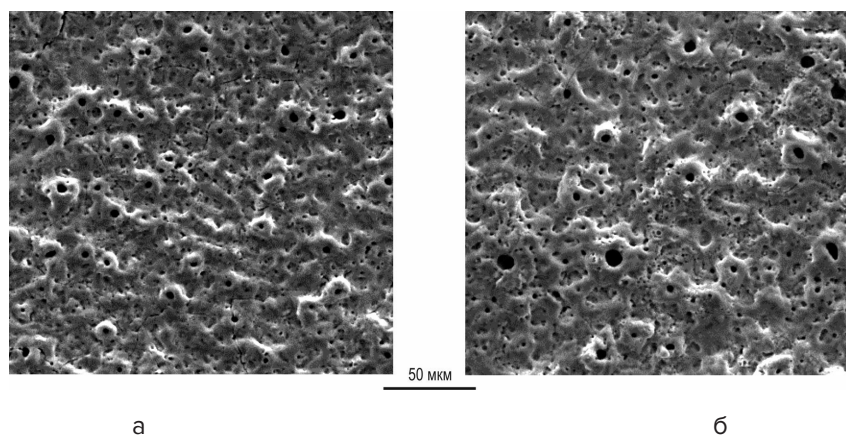


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности танталового оксидного покрытия на титане, полученного в водном растворе 0,05 М CaO, 0,01 М Na₂HPO₄, 0,05 М трилон Б, при разном напряжении формовки: а – 280 В; б – 360 В

Отношение концентраций элементов Ca/P в покрытиях, полученных на титановых образцах, зависит от напряжения формовки, температуры раствора и концентраций кальция и фосфатов в растворе. Из данных рис. 6 видно, что в случае ПЭО в растворе с содержанием $[CaO]/[Na_2HPO_4] = 10/1$ отношение концентраций Ca/P в покрытии с увеличением напряжения формовки в диапазоне 160–280 В растет с 0,6 до 2,0, а при напряжении 280–400 В стабилизируется на уровне 1,7–2,0 (рис. 6, кривая а). При ПЭО в растворе с содержанием $[CaO]/[Na_2HPO_4] = 5/1$ значение отношения концентраций Ca/P в покрытии с увеличением напряжения формовки линейно растет с 0,3 до 1,1 при напряжении 160–380 В (рис. 6, кривая б).

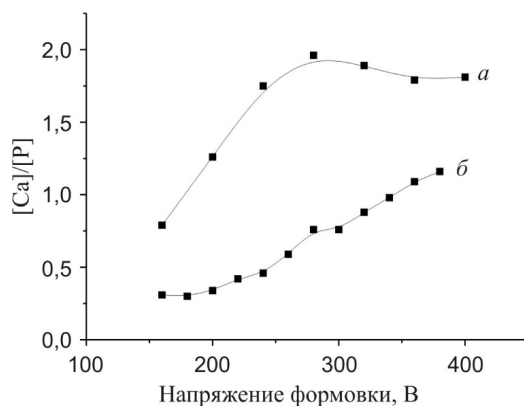


Рис. 6. Зависимость отношения концентраций Ca/P в покрытиях, полученных на титановых образцах в растворах с разным содержанием кальция, от напряжения формовки:

- а – 0,1 М CaO и 0,01 М Na₂HPO₄, 0,1 М трилон Б, 0,01 М NaOH
- б – 0,05 М CaO, 0,01 М Na₂HPO₄, 0,05 М трилон Б, 0,01 М NaOH

В случае титан-танталовых образцов концентрация кальция и отношение концентраций Ca/P в покрытии также увеличивается с ростом напряжения формовки с 280 до 360 В. Из данных табл. 3 следует, что при плазменно-электролитическом оксидировании в растворе состава 0,05 М CaO, 0,01 М Na₂HPO₄, 0,05 М трилон Б отношение $[Ca]/[P]$ в покрытии достигает значения 0,8, а в растворе состава 0,1 М CaO, 0,01 М Na₂HPO₄, 0,05 М трилон Б – 1,8.

Согласно рентгенофазовому анализу оксидированных образцов в покрытиях присутствуют как аморфная, так и кристаллическая фазы. Кристаллические фазы представляют собой оксиды титана и тантала, соединения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaTiO_3 , CaTa_2O_6 .

Табл. 3

Элементный состав поверхностного слоя обработанных Ti/Ta образцов

Раствор		Напряжение, В	Концентрация элемента в покрытии, ат. %					[Ca]/[P]
Состав	Концентрация вещества, М		О	Р	Ca	Ti	Ta	
CaO/Трилон Б/ Na_2HPO_4	0,1/0,1/ 0,01	280	62,6	6,6	11,3	17,6	1,9	1,7
CaO/Трилон Б/ Na_2HPO_4	0,1/0,1/ 0,01	360	63,3	8,1	14,6	11,8	2,2	1,8
CaO/Трилон Б/ Na_2HPO_4	0,05/0,05/ 0,01	280	66,2	6,2	4,2	22,1	1,3	0,7
CaO/Трилон Б/ Na_2HPO_4	0,05/0,05/ 0,01	360	66,6	6,4	5,2	20,1	1,7	0,8

Согласно карте распределения элементов по поверхности обработанного титанового и титан-танталового образцов (рис. 7) можно сделать вывод, что в результате ПЭО в растворе 0,05 М CaO, 0,01 М Na_2HPO_4 , 0,05 М трилон Б происходит формирование оксидного покрытия с равномерным распределением по поверхности титана, тантала, кальция и фосфора.

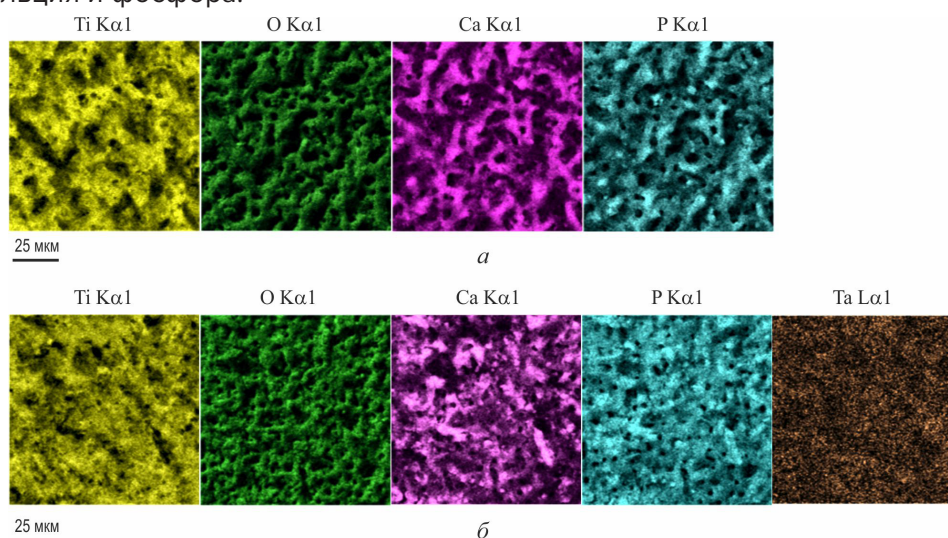


Рис. 7. РЭМ-изображения и карта распределения элементов по поверхности образцов, оксидированных в растворе 0,05 М CaO, 0,01 М Na_2HPO_4 , 0,05 М трилон Б:
а – титановый образец, б – титан-танталовый образец

При этом шероховатость поверхности R_a оксидированных как титановых, так и титан-танталовых образцов с ростом рабочего напряжения увеличивается и достигает 1,7–1,9 мкм.

Исследования коррозионной стойкости оксидированных образцов в физиологическом растворе 0,9 масс. % NaCl показали, что введение в состав оксидного покрытия тантала приводит к снижению тока коррозии с $3,1 \cdot 10^{-7}$ А/см² (для оксидированного титанового образца) до $2,4 \cdot 10^{-8}$ А/см² (для оксидированного титан-танталового образца). Таким образом, формирование на поверхности титана танталсодержащих оксидных слоев обеспечивает повышение ее коррозионной стойкости в физиологической среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен перспективный способ формирования беспористых покрытий на основе оксида тантала, обладающих электретными свойствами, заключающийся в том, что на первом этапе на поверхность имплантата наносится слой тантала толщиной 0,3–0,4 мкм, на втором этапе электрохимическим способом создается покрытие оксида тантала. Сформированный электретный потенциал в слое оксида тантала имеет отрицательное значение, сохраняется на протяжении более 90 дней и характеризуется средней плотностью заряда $4,4 \cdot 10^{-4}$ Кл/м².

Пористые кальций-фосфатные оксидные покрытия, получаемые плазменно-электролитическим оксидированием, представляют собой биоинертную оксидную матрицу на основе оксидов титана и тантала, обеспечивающую необходимые прочностные характеристики, внутри которой равномерно распределяются кальций-фосфатные соединения, придающие материалу биоактивные свойства. В зависимости от режимов формирования покрытий, поверхностная пористость составляет 5–15 %, размер пор – 0,3–9,4 мкм, отношение концентраций Ca/P – 0,7–1,8, шероховатость поверхности Ra может достигать 1,7–1,9 мкм. Введение в состав оксидного покрытия танталовых соединений снижает коррозионный ток в 12,9 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы и перспективы применения титановых сплавов в медицине / М.Ю. Коллеров [и др.] // Титан. – 2015. – № 2. – С. 42–53.
2. Willmann, G. Coating of implants with hydroxyapatite – material connections between bone and metal / G. Willmann // Adv. Eng. Mater. – 1999, iss. 1. – P. 95–105.
3. Родионов, И. В. Научные подходы к созданию биосовместимых имплантационных материалов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.rusnauka.com/15_DNI_2008/Medecine/33274.doc.htm. – Дата доступа: 18.12.2020.
4. Гнеденков, С.В. Функциональные покрытия для имплантационных материалов / С.В. Гнеденков, Ю.П. Шаркеев, С.Л. Синябрюхов // Тихоокеанский медицинский журнал. – 2012. – №1. – С. 12–19.
5. Оценка влияния биоактивного покрытия винтовых дентальных имплантатов на сроки остеоинтеграции (экспериментально-морфологическое исследование) [Электронный ресурс] / М.Г. Перикова [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=8686>. – Дата доступа: 16.12.2020.
6. Tantalum pentoxide ceramic coatings deposition on Ti₄Al₆V substrates for biomedical applications / N. Donkov [et al.] // Problems At. Sci. Technol. – 2011. – P. 131–133.
7. Алексеевский, С.А. Влияние имплантатов с отрицательным электретным покрытием Та₂О₅ на процессы репаративного тендогенеза в эксперименте и первый опыт их клинического применения / С.А. Алексеевский, С.В. Василевич, А.Е. Комлев. –

Воен.-мед. журн. – 2009. – Т. 330, вып. 4. —С. 70–72

8. Bioactive Coatings Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Oxidation: Composition and Properties / D.V. Mashtalyar [et al.] // *Materials* (Basel). – 2020. – V. 13. – P. 4121–4139. <https://doi.org/10.3390/ma13184121>.

9. Characteristics of multi-layer coating formed on commercially pure titanium for biomedical applications / D. Teker [et al.] // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2015. – V. 48. – P. 579–585.

10. Shin, K.R. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. / K.R. Shin, Y.G. Kob, D.H. Shin // *J. Alloy. Compd.* – 2011. – V. 509. – P. S478–S481.

11. Снежко Л.А. Синтез фосфатов кальция на титане / Л. А. Снежко, О.А Калиниченко, Д.А. Миснякин, // *Электронная обработка материалов*. – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 114–119.

12. Биоконпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодеградация / Ю.П. Шаркеев [и др.]; отв. ред. Н.З. Ляхов. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 595 с.

13. Incorporation of Ca and P on anodized titanium surface: Effect of high current density / C. Laurindo [et al.] // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2014. – V. 37. – P. 223–231.

14. Kyriazis, V. Skeletal calcium/phosphorus ratio measuring techniques and results. I. Microscopy and microtomography / V. Kyriazis, M. Tzaphlidou // *The scientific world journal*. – 2004. – V. 4. – P. 1027–1034.

15. Формирование покрытий с электретными свойствами на титановых имплантатах / С.И. Багаев [и др.] // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. трудов : в 3 кн. / ФТИ НАН Беларуси ; редкол.: А.В. Белый (гл. ред.) [и др.]*. – Минск, 2017. – Кн. 1. – С. 12–19.

16. Montero, I. Space charge and electret behaviour in anodic Ta₂O₅ films / I. Montero [et. al.] // *Thin Solid Films*. – 1988. – V. 167. – P. 95–100.

17. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И.В. Суминов [и др.]; под общей редакцией И.В. Суминова : в 2 т. – М. : Техносфера, 2011. – Т. 2. – 512 с.

REFERENCES

1. Problems and prospects for the use of titanium alloys in medicine / M.Yu. Kollerov [et al.] // *Titan*. – 2015. – No. 2. – P. 42–53.

2. Willmann, G. Coating of implants with hydroxyapatite – material connections between bone and metal / G. Willmann // *Adv. Eng. Mater.* – 1999, iss. 1. – P. 95–105.

3. Rodionov, I.V. Scientific approaches to the creation of biocompatible implantation materials [Electronic resource]. – Access mode: http://www.rusnauka.com/15_DNI_2008/Medecine/33274.doc.htm. – Access date: 12/18/2020.

4. Gnedenkov, S.V. Functional coatings for implantation materials / S.V. Gnedenkov, Yu. P. Sharkeev, S. L. Sinebryukhov // *Pacific Medical Journal*. – 2012. – No. 1. – P. 12-19.

5. Evaluation of the influence of bioactive coating of screw dental implants on the timing of osseointegration (experimental morphological study) [Electronic resource] / M.G. Perikova [et al.] // *Modern problems of science and education*. – 2013. – No. 2. – Access mode: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=8686>. – Date of access: 12/16/2020.

6. Tantalum pentoxide ceramic coatings deposition on Ti4Al6V substrates for biomedical applications / N. Donkov [et al.] // *Problems At. Sci. Technol.* – 2011. – P. 131–133.

7. Alekseevsky, S.A. Influence of implants with negative electret coating of Ta2O5 on the

processes of reparative tendogenesis in the experiment and the first experience of their clinical use / S.A. Alekseevsky, S.V. Vasilevich, A.E. Komlev. – Military medical. J. – 2009. – V. 330, iss. 4. – P. 70-72

8. Bioactive Coatings Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Oxidation: Composition and Properties / D.V. Mashtalyar [et al.] // Materials (Basel). – 2020. – V. 13. – P. 4121–4139. <https://doi.org/10.3390/ma13184121>.

9. Characteristics of multi-layer coating formed on commercially pure titanium for biomedical applications / D. Teker [et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2015. – V. 48. – P. 579–585.

10. Shin, K.R. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. / K.R. Shin, Y.G. Kob, D.H. Shin // J. Alloy. Compd. – 2011. – V. 509. – P. S478–S481.

11. Snezhko L.A. Synthesis of calcium phosphates on titanium / L. A. Snezhko, O.A. Kalinichenko, D.A. Misnyankin // Electronic processing of materials. – 2015. – V. 51, No. 3. – P. 114-119.

12. Biocomposites based on calcium phosphate coatings, nanostructured and ultrafine-grained bioinert metals, their biocompatibility and biodegradation / Yu. P. Sharkeev [et al.] ; Ed. N. Z. Lyakhov. – Tomsk: Publishing House of Tomsk State University, 2014. – 595 p.

13. Incorporation of Ca and P on anodized titanium surface: Effect of high current density / C. Laurindo [et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2014. – V. 37. – P. 223–231.

14. Kyriazis, V. Skeletal calcium/phosphorus ratio measuring techniques and results. I. Microscopy and microtomography / V. Kyriazis, M. Tzaphlidou // The scientific world journal. – 2004. – V. 4. – P. 1027–1034.

15. Formation of coatings with electret properties on titanium implants / S.I. Bagaev [et al.] // Modern methods and technologies for creating and processing materials: collection of scientific works: in 3 books. / FTI NAS of Belarus; editorial board: A. V. Bely (chief editor) [et. al.]. – Minsk, 2017. – Book. 1. – P. 12-19.

16. Montero, I. Space charge and electret behaviour in anodic Ta₂O₅ films / I. Montero [et. al.] // Thin Solid Films. – 1988. – V. 167. – P. 95–100.

17. Plasma-electrolytic modification of the surface of metals and alloys / I.V. Suminov [et. al.] ; Ed. I.V. Suminov: in 2 volumes. – M.: Tekhnosfera, 2011. – V. 2. – 512 p.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 24.02.2021 г.