

УДК 666:546.41'185

Оригинальная статья

Электрохимическое и биомиметическое осаждение кальцийфосфатов на титановых сплавах

А.Е. Дорошенко, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак
ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1
doroshenko@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.848

Аннотация: Наличие примесей других металлов в титановых сплавах оказывает влияние на состав оксидной пленки после термообработки: в сплаве ВТ 00 помимо рутила присутствует оксид Ti_6O , который в сплавах ВТ 1-0 и ВТ 6 переходит в оксид Ti_3O , что влияет на коррозионную стойкость и механическую прочность. Электрохимическим осаждением на титановых пластинах при комнатной температуре, pH 5, постоянной плотности тока 30 мА/см^2 , из суспензионного электролита $CaCO_3 / Ca(H_2PO_4)_2$ получены кальцийфосфатные покрытия, содержащие брушит, кальцит и апатит. Биомиметическим методом, в концентрированном в 3 раза модельном растворе Simulated Body Fluid, на покрытия нанесен слой аморфизированного апатита для повышения биосовместимости. После термообработки при 800°C кальцийфосфатные покрытия, полученные на титане ВТ 00 обладают большей биосовместимостью, но меньшей резорбируемостью, в виду наличия в составе покрытия большего количества кристаллического гидроксиапатита.

Ключевые слова: титановые сплавы, кальцийфосфатные покрытия, брушит, кальцит, модельный раствор SBF, аморфизированный апатит, гидроксиапатит.

1. Введение

Имплантаты из титана и его сплавов широко используют в ортопедии и стоматологии благодаря их механическим свойствам и низкому модулю упругости [1-3]. Модуль упругости титана (100 ГПа) близок к плотной костной ткани (~ 30 ГПа) в отличие от нержавеющей стали 316L (210 ГПа) [4, 5] и хром-кобальтового сплава (220–230 ГПа) [6, 7]. Наиболее часто используемыми сплавами для изготовления имплантатов являются ВТ 6, ВТ 1-0, ВТ 00. Сплав ВТ 00 является мягким с твердостью 143 МПа, сплав ВТ 6, в виду наличия добавок других металлов – жестким с твердостью 255 МПа (см. Таблицу 1). Состав титанового сплава может оказывать значительное влияние на свойства образующихся оксидных пленок [8, 9]. Например, высокое содержание алюминия способствует образованию покрытий, богатых оксидами алюминия, что может улучшить коррозионную стойкость и механические свойства [10]. Ванадий может способствовать образованию покрытий, содержащих оксиды ванадия, которые обладают высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью [11]. Однако, высокое содержание ванадия может привести к образованию покрытий с низкой адгезией и механической прочностью, а также, ванадий проявляет цитотоксические свойства, поэтому накапливается в органах и тканях и может подавлять рост клеток

и вызывать окислительный стресс [12]. Наличие железа в титановом сплаве может привести к образованию покрытий с высоким содержанием оксидов железа, что негативно сказывается на коррозионной стойкости [13].

Таблица 1. Химический состав титановых сплавов

Марка	Элементы, %									
	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>V</i>	<i>N</i>	<i>Al</i>	<i>Zr</i>	<i>O</i>	<i>H</i>
BT 00	99,58-99,90	до 0,15	до 0,05	до 0,08	-	-	-	-	до 0,10	до 0,008
BT1-0	99,24-99,70	до 0,25	до 0,07	до 0,10	-	-	-	-	до 0,20	до 0,01
BT6	86,45-90,90	до 0,60	до 0,10	до 0,10	3,50-5,30	до 0,05	5,30-6,80	до 0,30	до 0,20	до 0,015

Титан обладает химической стабильностью и биосовместимостью за счет поверхностного пассивного слоя диоксида титана модификации рутил (TiO_2). Пассивный оксидный слой предотвращает попадание ионов металлов в организм человека и снижает риски возникновения воспалительных реакций [14]. Модифицирование поверхности титанового имплантата и нанесение покрытий повышает его долговечность, биосовместимость, что уменьшает риски возникновения осложнений и необходимости повторных операций [15, 16]. Для повышения биоактивности поверхность титанового имплантата модифицируют биоматериалами, например кальцийфосфатами (КФ). Биоактивный КФ слой стимулирует образование прочной связи с костной тканью [17, 18]. Покрытие КФ инициирует быстрый биологический ответ и улучшает адгезию имплантата к кости, обеспечивая основу для роста новой костной ткани [19-21].

Покрытия КФ на титановых сплавах могут быть сформированы различными методами, включая электроосаждение, биомиметические процессы, плазменное или термическое напыление, электрофоретическое осаждение, золь-гель, распыление и т. д. [22]. В настоящее время метод электрохимического осаждения КФ на титановых имплантатах обладает преимуществами по сравнению с другими традиционными методами. Низкотемпературное осаждение позволяет формировать кристаллические покрытия с низкими остаточными напряжениями, метод применим к пористым и геометрически сложным поверхностям [23]. Контролируя условия процесса, такие как плотность тока, напряжение, время осаждения, состав и температура электролита, можно регулировать толщину, фазовый состав и микроструктуру покрытия [24].

Целью работы было исследовать влияние состава титанового сплава на фазовый состав электрохимически и биомиметически осажденных КФ покрытий.

2. Материалы и методы

Титановые пластины марок ВТ 00, ВТ1-0 и ВТ 6 (НП ООО «Медбиотех») размером 10×10 мм подвергали химическому травлению в 50% фтороводородной кислоте (о.с.ч., ООО «Меркурий»), многократно промывали дистиллированной водой, обезжиривали этиловым спиртом (96,44% ректификованный, ОАО «Минск Кристалл»). Подготовленные титановые пластины представляли собой электроды и подложки для нанесения КФ покрытий. Электроосаждение проводили с использованием системы электрофореза WIX-EP 3000 (Китай) в двухэлектродной ячейке при постоянной плотности тока 30 мА/см², времени осаждения 5 мин и комнатной температуре из суспензионного электролита $CaCO_3 / Ca(HPO_4)_2$ (ч.д.а., База №1 химреактивов / р.а., Sigma Aldrich) при соотношении $Ca/P = 1,67$ и $pH = 5$ [17]. Модельную среду Simulated Body Fluid, концентрированную в 3 раза (SBF×3) с pH 7,32 для нанесения биомиметического апатитового слоя готовили согласно методике [23]. Титановые пластины с КФ покрытиями погружали в раствор SBF×3 в пластиковой посуде и выдерживали при 37°C в течение 7 суток, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 20°C. Для кристаллизации рентгеноаморфных КФ пластины с покрытием термообработывали при 800°C в течение 5 ч.

Фазовый состав КФ покрытий изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $CuK_\alpha = 0,15405$ нм с использованием базы данных ICDD PDF-2 [25]. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), на поверхность образцов напыляли золото на установке K550X (Emitech, Англия).

3. Результаты и обсуждение

На дифрактограммах титановых пластин без покрытия (см. рис. 1 а) видно, что положение основных рефлексов титана совпадает, однако в сплавах ВТ 6 и ВТ 1-0 большей интенсивностью обладает рефлекс при 2θ 38,4° и рефлекс при 2θ 40,3° для титана ВТ 00. После термообработки при 800°C титан покрывался слоем оксида титана (IV) модификации рутил. На дифрактограмме сплава ВТ 00 присутствуют рефлексы оксида Ti_6O (см. рис. 1 б), который на дифрактограммах сплавов ВТ 1-0 и ВТ 6 переходит в оксид Ti_3O . Интенсивность рефлексов Ti_3O увеличивается при переходе от ВТ 1-0 к ВТ 6 вследствие увеличения количества примесей других металлов. Оксид Ti_3O обладает большим значением модуля Юнга [26], чем рутил и Ti_6O , следовательно титан марок ВТ 1-0 и ВТ 6 после термообработки более жесткий, менее подвержен деформации и обладает

большей упругостью. Такая характеристика может быть важной при выборе материала с высокой прочностью и устойчивостью к деформации.

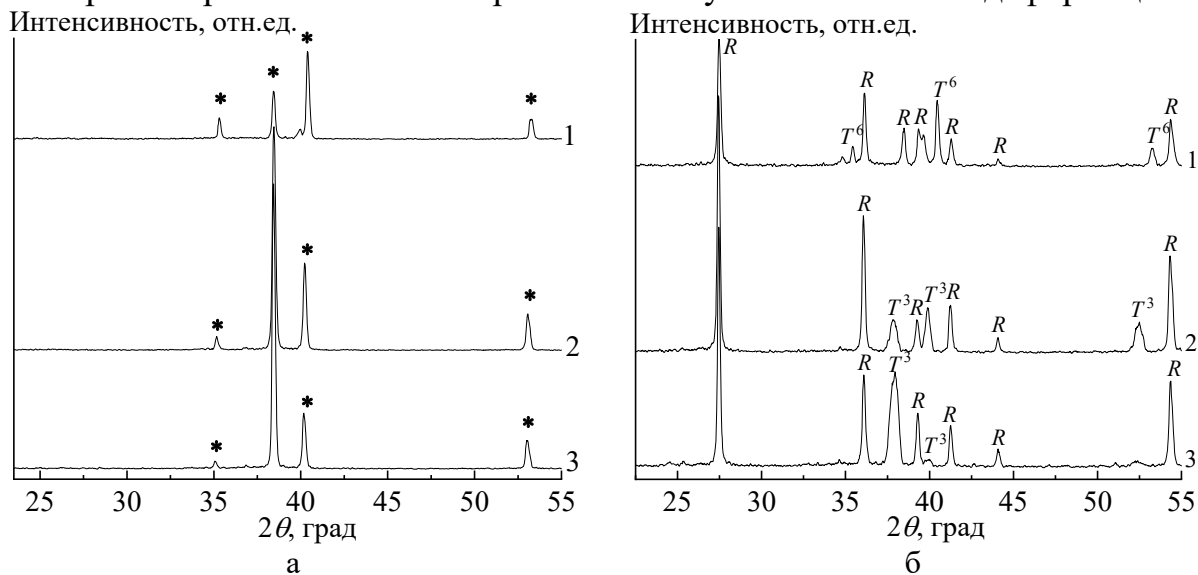


Рис. 1. Дифрактограммы титановых пластин до (а) и после термообработки при 800°C (б). Здесь 1 – ВТ 00, 2 – ВТ 1-0, 3 – ВТ 6, * – Ti ; R – рутил TiO_2 ; T^3 – Ti_3O ; T^6 – Ti_6O .

В ходе электрохимического осаждения при плотности тока 30 мА/см² из суспензионного электролита при $pH = 5$ на поверхности титанового катода осаждаются композитные КФ покрытия, состоящие из брушита, кальцита и апатита (см. рис. 2 а). Наибольшей интенсивностью обладают рефлексы брушита в покрытиях, полученных на титановых сплавах ВТ 6 и ВТ 1-0, что свидетельствует о большей кристалличности покрытия. На дифрактограмме покрытия, осажденного на титане ВТ 00, присутствует малый рефлекс рентгеноаморфного апатита с низкой интенсивностью в виду экранирования кристаллическим брушитом и кальцитом. Установлено, что различия в структуре и составе КФ покрытий в зависимости от состава титанового сплава, могут влиять на их биологическую совместимость и свойства, важные для биоматериалов.

Биомиметический апатит наносили путем выдерживания электрохимически осажденных КФ покрытий в модельном растворе SBF×3 в течение 7 суток. После термообработки при 800°C пластины с электрохимическим и биомиметическим апатитовым слоем титановая подложка покрывалась слоем рутила, покрытие кристаллизовалось в β -трикальцийфосфат (ТКФ) $Ca_3(PO_4)_2$ и гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, а карбонат кальция под воздействием высокой температуры разлагался до оксида кальция и углекислого газа (см. рис. 2 б).

Покрытие, полученное на титане ВТ 00, кроме ГА и β -ТКФ, содержит также α -ТКФ. Так как α и β -ТКФ обладают большей

растворимостью, чем ГА, то КФ покрытия, полученные на титановых сплавах ВТ 6 и ВТ 1-0 обладают большей резорбируемостью, относительно покрытий, полученных на ВТ 00. Изменения в составе титанового сплава могут влиять на физико-химические и биологические свойства получаемых КФ покрытий, такие как растворимость, стабильность и взаимодействие с тканями, что может быть использовано для создания имплантатов.

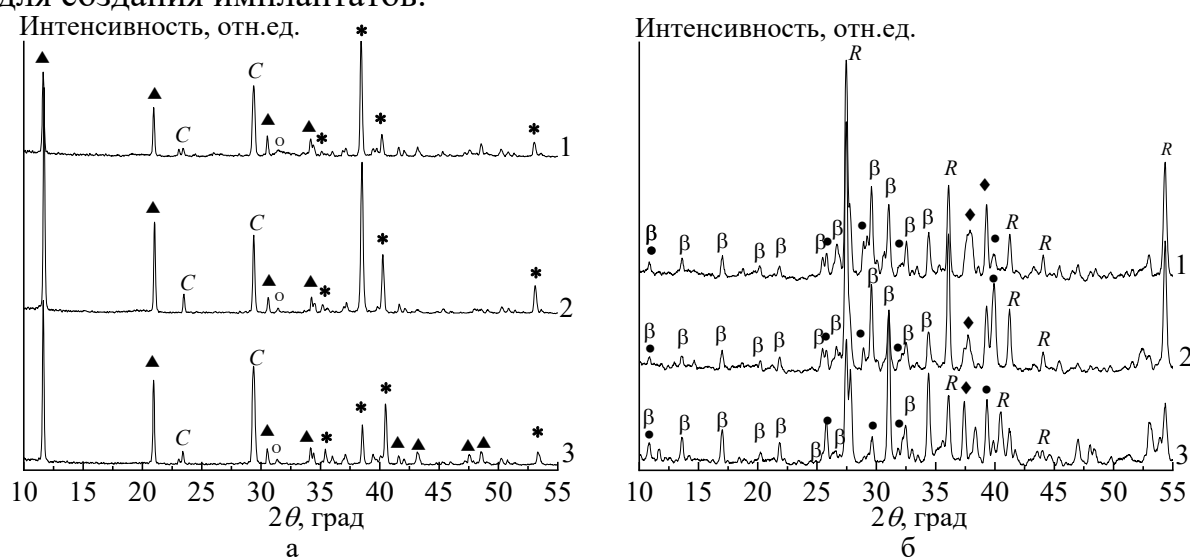


Рис. 2. Дифрактограммы титановых пластин с КФ электроосажденным покрытием до (а) и электроосажденным / биомиметическим покрытием после термообработки при 800°С (б). Здесь 1 – ВТ 00; 2 – ВТ 1-0; 3 – ВТ 6, * – *Ti*; *R* – рутил; ▲ – брушит; *C* – кальцит; ○ – апатит; α – ТКФ; β – ТКФ; ◆ – *CaO*; ● – ГА.

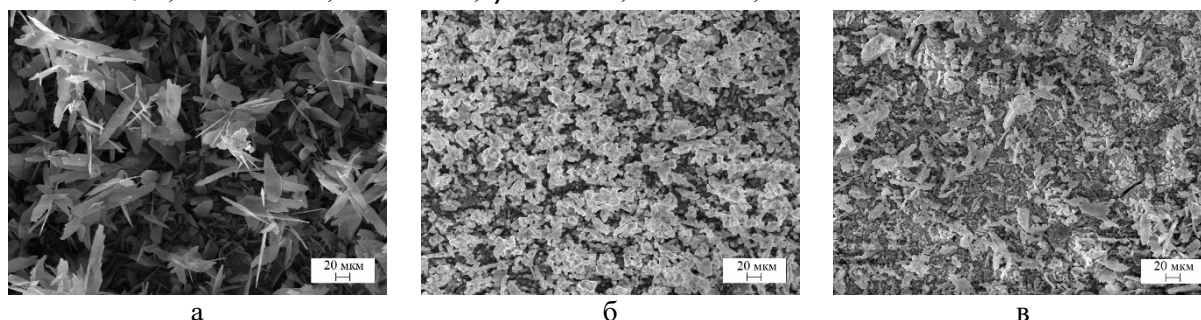


Рис. 3. СЭМ изображения КФ покрытия на титане ВТ 1-0, электроосажденного (а), электроосажденного/биомиметического (б) и далее термообработанного при 800°C (в).

Методом СЭМ установлено, что электроосажденные на титановом сплаве ВТ 1-0 при 30 мА/см² КФ покрытия состоят из тонких пластинчатых кристаллов брушита размером 20-40 мкм и кристаллов неправильной формы кальцита (см. рис. 3 а).

Выдерживание КФ покрытия, осажденного на сплаве ВТ 1-0 в модельном растворе SBF×3 в течении 7 суток приводило к изменению морфологии покрытия (см. рис. 3 б) до околосферических сросшихся апатитовых агломератов неправильной формы. Покрытие, после выдерживания в SBF×3 и термообработки при 800°C (см. рис. 3 в),

представляет собой рыхлые агломераты ГА.

4. Заключение

Наличие примесей других металлов в титановом сплаве оказывает влияние на состав оксидной пленки на поверхности имплантата после термообработки. В сплаве ВТ 00 помимо рутила присутствует оксид Ti_6O , который в сплавах ВТ 1-0 и ВТ 6 переходит в оксид Ti_3O , что способствует повышению механической прочности. Электрохимическим осаждением на титановом сплаве ВТ 6 получены кристаллические покрытия, за счет большего содержания брушита по отношению к кальциту и апатиту. Электроосажденные/биомиметические КФ покрытия на титане ВТ 00 после термообработки при 800°C обладают большей биосовместимостью, но меньшей резорбируемостью в виду большей доли кристаллического ГА. Полученные на разных марках титанового сплава КФ покрытия являются биоактивными, и, в зависимости от необходимой степени резорбции, могут использоваться в качестве покрытий на титановые имплантаты для травматологии, стоматологии, ортопедии и других областей медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» по заданию 2.1.04.7 на 2021-2025 годы и гранта НАН Беларуси № № 2024–27–143.

Библиографический список:

1. **Quinn, J.** Titanium for orthopedic applications: an overview of surface modification to improve biocompatibility and prevent bacterial biofilm formation / J. Quinn, R. McFadden, C.-W. Chan, L. Carson // iScience. – 2020. – V. 23. – I. 11. – Art. no. 101745. – 22 p. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101745.
2. **Geetha, M.** Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review / M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia // Progress in Materials Science. – 2009. – V. 54. – I. 3. – P. 397-425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
3. **Hanawa, T.** Biofunctionalization of titanium for dental implant / T. Hanawa // Japanese Dental Science Review. – 2010. – V. 46. – I. 2. – P. 93-101. DOI: 10.1016/j.jdsr.2009.11.001.
4. **Farrakhov, R.** Comparison of biocompatible coatings produced by plasma electrolytic oxidation on cp-Ti and Ti-Zr-Nb superelastic alloy / R. Farrakhov, O. Melnichuk, E. Parfenov et al. // Coatings. – 2021. – V. 11. – I. 4. – P. 401-416. DOI: 10.3390/coatings11040401.
5. **Sheremetyev, V.** In situ XRD study of stress- and cooling-induced martensitic transformations in ultrafine- and nano-grained superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy / V. Sheremetyev, S. Dubinckiy, A. Kudryashova et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 902. – Art. № 163704. – 17 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163704.
6. **Tchana Nkonta, D.V.** Influence of the surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behavior of Co28Cr6Mo alloy in Ringer's solution / D.V. Tchana Nkonta, F. Simescu-Lazar, R. Drevet et al. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – V. 22. – I. 4. – P. 1091-1098. DOI: 10.1007/s10008-017-3851-5.
7. **Tchana Nkonta, D.V.** Effect of surface mechanical attrition treatment on the microstructure of cobalt–chromium–molybdenum biomedical alloy / D.V. Tchana Nkonta, R. Drevet, J. Faure et al. // Microscopy Research and Technique. – 2021. – V. 84. – I. 2. – P. 238-245. DOI: 10.1002/jemt.23580.
8. **Huang, F.** Potential dependent mechanism of the composition and electrochemical property of oxide films of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo / F. Huang, Y. Qin, H. Zhang et al. // Corrosion Science. – 2023. – V. 213. – Art. № 110978. – 11 p. DOI: 10.1016/j.arth.2003.12.081
9. **de Jonge, L.T.** Organic–inorganic surface modifications for titanium implant surfaces / L.T. de Jonge,

- S.C.G. Leeuwenburgh, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen // *Pharmaceutical Research*. – 2008. – V. 25. – I. 10. – P. 2357-2369. DOI: 10.1007/s11095-008-9617-0
10. **Zheng, S.** Research status of aluminum base coating on titanium alloy / S. Zheng, F. Li // *Coatings*. – 2023. – V. 13. – I. 9. – Art. № 1525, 20 p. DOI: 10.3390/coatings13091525.
11. **Song, H.-J.** Characteristics and oxidation mechanism of thermal oxide on Ti-xCr and Ti-xV (x = 5, 10, 15) alloys / H.-J. Song, H.-w. Lee, J.-Y. Lee et al // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 815. – Art. № 152390. – 10 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152390.
12. **Seo, B.** Effect of iron content on corrosion properties of pure titanium as grain refiner / B. Seo, H. Im, K. Park et al. // *Materials*. – 2021. – V. 14. – I. 23. – Art. № 7193. – 8 p. DOI: 10.3390/ma14237193.
13. **Zhou, Z.** The unfavorable role of titanium particles released from dental implants / Z. Zhou, Q. Shi, J. Wang et al. // *Nanotheranostics*. – 2021. – V. 5. – I. 3. – P. 321-332. DOI: 10.7150/ntno.56401.
14. **Tang, G.** Recent trends in the development of bone regenerative biomaterials / G. Tang, Z. Liu, Y. Liu et al. // *Frontiers in Cell and Developmental Biology*. – 2021. – V. 9. – Art. № 665813. – 18 p. DOI: 10.3389/fcell.2021.665813.
15. **Karachalios, T.** The long-term clinical relevance of calcar atrophy caused by stress shielding in total hip arthroplasty: a 10-year, prospective, randomized study / T. Karachalios, C. Tsatsaronis, G. Efrimis et al. // *The Journal of Arthroplasty*. – 2004. – V. 19. – I. 4. – P. 469-475. DOI: 10.1016/j.arth.2003.12.081.
16. **Kokubo, T.** Simulated body fluid (SBF) as a standard tool to test the bioactivity of Implants / T. Kokubo, H. Takadama // In: *Handbook of Biomineralization: biological aspects and structure formation*; ed. by E. Eppler, E. Bäuerlein. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – Ch. 7. – P. 97-109. DOI: 10.1002/9783527619443.ch51.
17. **Дорошенко, А.Е.** Фазовый состав и биосовместимость кальцийфосфатных покрытий на титане, обогащенных гидроксипатитом / А.Е. Дорошенко, В.К. Крутько, О.Н. Мусская и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 708-716. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.708.
18. **ten Broeke, R.H.M.** Bone reaction to a biomimetic third generation hydroxyapatite coating and new surface treatment for the Symax hip stem / R. H. M. ten Broeke, A. Alves, A. Baumann et al. // *The Journal of Bone and Joint Surgery British Volume*. – 2011. – V. 93. – I. 6. – P. 760-768. DOI: 10.1302/0301-620X.93B6.24986.
19. **Vallet-Regí, M.** Structure and functionalization of mesoporous bioceramics for bone tissue regeneration and local drug delivery / M. Vallet-Regí, I. Izquierdo-Barba, M. Colilla // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2012. – V. 370. – I. 1963. – P. 1400-1421. DOI: 10.1098/rsta.2011.0258.
20. **Ballo, A.M.** Bone tissue reactions to biomimetic ion-substituted apatite surfaces on titanium implants / A.M. Ballo, W. Xei, A. Palmquist et al. // *Journal of the Royal Society Interface*. – 2012. – V. 9. – I. 72. – P. 1615-1624. DOI: 10.1098/rsif.2011.0808.
21. **Vishwakarma, V.** Multifunctional coatings on implant materials—a systematic review of the current scenario / V. Vishwakarma, G. Kaliraj, K. Mosas // *Coatings*. – 2023. – V. 13. – I. 1. – Art. № 69. – 17 p. DOI: 10.3390/coatings13010069.
22. **Крутько, В.К.** Формирование апатитов на электроосажденных кальцийфосфатах в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ / В.К. Крутько, А.Е. Дорошенко, О.Н. Мусская и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 860-869. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.860.
23. **Bucur, A.I.** Hydroxyapatite coatings on Ti substrates by simultaneous precipitation and electrodeposition / A.I. Bucur, E. Linul, B.O. Taranu // *Applied Surface Science*. – 2020. – V. 527. – Art. № 146820. – 11 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146820.
24. **Li, T.-T.** Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition / T.-T. Li, L. Ling, M.-C. Lin et al. // *Journal of Materials Science*. – 2020. – V. 55. – P. 6352-6374. DOI 10.1007/s10853-020-04467-z.
25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2](http://www.icdd.com/pdf-2). – 15.06.2024.
26. **Tang, S.L.** Theoretical study of mechanical and thermodynamic properties of titanium oxides Ti_xO_y , Effect of thermal oxidation on titanium oxides characteristics / S.L. Tang, Y.F. Li, Y.R. Wang et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 213. – P. 538-547. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.01.038.

References:

1. Quinn J. McFadden R., Chan C.-W., Carson L. Titanium for orthopedic applications: an overview of surface modification to improve biocompatibility and prevent bacterial biofilm formation, *iScience*, 2020, vol. 23, issue

- 11, art. no. 101745, 22 p. DOI:10.1016/j.isci.2020.101745.
2. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review, *Progress in Materials Science*, 2009, vol. 54, issue 3, pp. 397-425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
3. Hanawa T. Biofunctionalization of titanium for dental implant, *Japanese Dental Science Review*, 2010, vol. 46, issue 2, pp. 93-101. DOI: 10.1016/j.jdsr.2009.11.001
4. Farrakhov R., Melnichuk O., Parfenov E. et al. Comparison of biocompatible coatings produced by plasma electrolytic oxidation on cp-Ti and Ti-Zr-Nb superelastic alloy, *Coatings*, 2021, vol. 11, issue 4, pp. 401-416. DOI: 10.3390/coatings11040401.
5. Sheremetyev V., Dubinckiy S., Kudryashova A. et al In situ XRD study of stress- and cooling-induced martensitic transformations in ultrafine- and nano-grained superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 902, art. no. 163704, 17 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163704.
6. Tchana Nkonta D.V., Simescu-Lazar F., Drevet R. et al. Influence of the surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behavior of Co28Cr6Mo alloy in Ringer's solution, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol. 22, issue 4, pp. 1091-1098. DOI: 10.1007/s10008-017-3851-5.
7. Tchana Nkonta D.V., Drevet R., Faure J. et. Effect of surface mechanical attrition treatment on the microstructure of cobalt–chromium–molybdenum biomedical alloy, *Microscopy Research and Technique*, 2021, vol. 84, issue 2, pp. 238-245. DOI: 10.1002/jemt.23580.
8. Huang F., Qin Y., Zhang H. et al. Potential dependent mechanism of the composition and electrochemical property of oxide films of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo, *Corrosion Science*, 2023, vol. 213, art. no. 110978, 11 p. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.110978.
9. de Jonge L. T., Leeuwenburgh S.C.G., Wolke J.G.C., Jansen J.A. Organic–inorganic surface modifications for titanium implant surfaces, *Pharmaceutical Research*, 2008, vol. 25, issue 10, pp. 2357-2369. DOI: 10.1007/s11095-008-9617-0.
10. Zheng S., Faguo, L. Research status of aluminum base coating on titanium alloy, *Coatings*, 2023, vol. 13, issue 9, art. no. 1525, 20 p. DOI: 10.3390/coatings13091525.
11. Song H.-J., Lee H.-w., Lee J.-Y. et al. Characteristics and oxidation mechanism of thermal oxide on Ti-xCr and Ti-xV (x = 5, 10, 15) alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 815, art. no. 152390, 10 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152390.
12. Seo B., Im H., Park K. et al. Effect of iron content on corrosion properties of pure titanium as grain refiner, *Materials*, 2021, vol. 14, issue 23, art. no. 7193, 8 p. DOI: 10.3390/ma14237193.
13. Zhou Z., Shi Q., Wang J. et al. The unfavorable role of titanium particles released from dental implants, *Nanotheranostics*, 2021, vol. 5, issue 3, pp. 321-332. DOI: 10.7150/ntno.56401.
14. Tang G., Liu Z., Liu Y. et al. Recent trends in the development of bone regenerative biomaterials, *Frontiers in Cell and Developmental Biology*, 2021, vol. 9, art. no. 665813, 18 p. DOI: 10.3389/fcell.2021.665813.
15. Karachalios T., Tsatsaronis C., Efrimis G. et al. The long-term clinical relevance of calcar atrophy caused by stress shielding in total hip arthroplasty: a 10-year, prospective, randomized study, *The Journal of Arthroplasty*, 2004, vol. 19, issue 4, pp. 469-475. DOI: 10.1016/j.arth.2003.12.081.
16. Kokubo T., Takadama H. Simulated body fluid (SBF) as a standard tool to test the bioactivity of implants, *Handbook of Biomineralization: Biological Aspects and Structure Formation*, ed. by E. Epple, E. Bäuerlein, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, chapter 7, pp. 97-109. DOI: 10.1002/9783527619443.ch51.
17. Doroshenko A.E., Krut'ko, V.K., Musskaya O.N. et al. Fazovyj sostav i biosovmestimost' kal'tsijfosfatnykh pokrytij na titane, obogashchennykh gidroksiapatitom [Phase composition and biocompatibility of calcium phosphate coatings on titanium enriched with hydroxyapatite] / *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 708-716. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.708 (In Russian).
18. ten Broeke R.H.M., Alves A., Baumann A. et al. Bone reaction to a biomimetic third-generation hydroxyapatite coating and new surface treatment for the Symax hip stem, *The Journal of Bone & Joint Surgery British*, 2011, vol. 93, issue 6, pp. 760-768. DOI: 10.1302/0301-620X.93B6.24986.
19. Vallet-Regí M., Izquierdo-Barba I., Colilla M. Structure and functionalization of mesoporous bioceramics for bone tissue regeneration and local drug delivery, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2012, vol. 370, issue 1963, pp. 1400-1421. DOI: 10.1098/rsta.2011.0258.
20. Ballo, A. M., Xei W., Palmquist A. et al. Bone tissue reactions to biomimetic ion-substituted apatite surfaces on titanium implants, *Journal of the Royal Society Interface*, 2012, vol. 9, issue 72, pp. 1615-1624. DOI: 10.1098/rsif.2011.0808.
21. Vishwakarma V., Kalaraj G., Mosas K. et al. Multifunctional coatings on implant materials—a systematic

review of the current scenario, *Coatings*, 2023, vol. 13, issue 1, art. no. 69, 17 p. DOI: 10.3390/coatings13010069.

22. Krut'ko, V.K., Doroshenko A.E., Musskaya O.N. et al. Formirovanie apatitov na ehlektroosazhdennykh kal'tsiifosfatakh v sistemakh $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [Apatites formation on electrodeposited calcium phosphates in the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ systems], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 860-869. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.860. (In Russian).

23. Bucur A.I., Linul E., Taranu B.O. Hydroxyapatite coatings on Ti substrates by simultaneous precipitation and electrodeposition, *Applied Surface Science*. 2020, vol.527, art. no. 146820, 11 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146820.

24. Li T.-T., Ling L., Lin M.-C. et al. Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition, *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, issue 15, pp. 6352-6374. DOI 10.1007/s10853-020-04467-z.

25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2 (accessed 15.06.2024).

26. Tang S.L. Li Y.F., Wang Y.R. et al. Theoretical study of mechanical and thermodynamic properties of titanium oxides Ti_xO_y , Effect of thermal oxidation on titanium oxides characteristics, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, vol. 213, pp. 538-547. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.01.03.

Original paper

Electrochemical and biomimetic deposition of calcium phosphates on titanium alloys

A.E. Doroshenko, V.K. Krut'ko, O.N. Musskaya, A.I. Kulak

Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.848

Abstract: The presence of impurities of other metals in titanium alloys affects the composition of the oxide film after heat treatment: in addition to rutile, the VT 00 alloy contains Ti_6O oxide, which in the VT 1-0 and VT 6 alloys is transformed into Ti_3O oxide, which affects the corrosion resistance and mechanical strength. Calcium phosphate coatings containing brushite, calcite and apatite were obtained by electrochemical deposition on titanium plates at room temperature, pH 5, and a constant current density of 30 mA/cm^2 from a suspension electrolyte $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. A layer of amorphized apatite was applied to the coatings using the biomimetic method in a 3-fold concentrated model solution of Simulated Body Fluid to improve biocompatibility. After heat treatment at 800°C , calcium phosphate coatings obtained on titanium VT 00 have greater biocompatibility, but lower resorbability, due to the presence of a larger amount of crystalline hydroxyapatite in the coating.

Keywords: titanium alloys, calcium phosphate coatings, brushite, calcite, SBF model solution, amorphized apatite, hydroxyapatite.

Дорошенко Анна Евгеньевна – младший научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующий лабораторией фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Кулак Анатолий Иосифович – академик НАН Беларуси, д.х.н., профессор, директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Anna E. Doroshenko – Junior Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Assistant Professor, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Olga N. Musskaya – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Anatoly I. Kulak – Academician of the NAS of Belarus, Dr. Sc., Professor, Director of The Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 05.10.2024; принята/accepted 11.10.2024.