Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 9

УДК 544.653.1:621.794:546.82

Та-СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНЕ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

© В.С.Руднев^{1,2}, К.Н.Килин¹, М.А.Медков¹, И.В.Лукиянчук¹, Е.Э.Дмитриева¹

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток 2⁶Дальневосточный федеральный университет, Владивосток E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступило в Редакцию 8 апреля 2013 г.

Методом плазменно-электролитического оксидирования в водном электролите $NH_4[TaF_6]$ на титане получены содержащие Ta_2O_5 оксидные покрытия, перспективные для нанесения на титановые имплантаты в качестве биоинертных, биосовместимых, химически стойких. Изучено влияние условий формирования на элементный и фазовый состав, толщину и шероховатость покрытий. Установлено, что добавление полиэтиленгликоля в электролит, не влияя на элементный состав и толщину, приводит к изменению пористости и увеличению шероховатости формируемого оксидного слоя. Изменение организации поверхности может позволить влиять на адгезию биотканей к титановым имплантатам с покрытиями, на аккумулирование покрытиями лекарственных препаратов.

В последние годы значительно возрос интерес к применению покрытий Ta₂O₅ в различных областях науки и техники. Это обусловлено тем, что данный оксид обладает рядом уникальных свойств, таких как высокая диэлектрическая проницаемость, плотность, температура плавления, химическая инертность. Ранее методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на титане были сформированы покрытия состава Ta₂O₅+TiO₂ [1]. Покрытия толщиной от 2 до 18 мкм, содержащие до 20 ат% тантала, получены в течение 2 мин в потенциостатических условиях (при напряжениях формирования U_{ϕ} от 50 до 250 В в водном электролите NH₄[TaF₆]. На поверхность покрытий выходят устья пор размерами от 0.5 до 2 мкм. Краевой угол смачивания покрытий дистиллированной водой составлял 68-85°. Подход перспективен с точки зрения нанесения Та-содержащих покрытий на титановые имплантаты и стенты для повышения их коррозионной стойкости, химической инертности и биосовместимости.

Представляет интерес поиск условий управления свойствами покрытий, например морфологией, содержанием тантала, адгезией к титановому субстрату и т.д.

Известно, что на пористость, морфологию, состав, толщину и другие характерные параметры ПЭОпокрытий может оказать влияние введение в электролит высокомолекулярных органических соединений, в частности ПАВ [2–4]. Одним из широко используемых в медицине и косметологии водорастворимых полимеров является полиэтиленгликоль HO–CH₂–(CH₂–O–CH₂)_{*n*}–CH₂–OH (ПЭГ).

В работе ставилась задача выяснить, как повлияет дополнительное введение ПЭГ в водный электролит с $NH_4[TaF_6]$ на морфологию, состав и толщину Та-содержащих покрытий на титане.

Экспериментальная часть

Образцы для нанесения покрытий изготавливали из сплава титана BT1-0 размером 2×0.5 см и толщиной 0.5 мм. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот HNO₃:HF=3:1 (по объему) при 70°С. Полированные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при 70°С на воздухе.

Для формирования покрытий методом ПЭО использовали водный электролит, содержащий $NH_4[TaF_6]$. Электролит готовили растворением $Ta(OH)_5$ в минимальном количестве фтористоводородной кислоты. Затем раствор упаривали для удаления избытка кислоты, после чего разбавляли водой до концентрации тантала 10 г \cdot л⁻¹ и добавляли стехиометрическое количество фторида аммония.

В работе применяли коммерческий полиэтиленгликоль ПЭГ-35 (1500), концентрация которого в электролите составляла 3 г·л⁻¹.

Плазменно-электролитическое оксидирование проводили в электролите, помещенном в стакан из полиэтилена емкостью 100 мл. С целью охлаждения электролита стакан помещали в холодную воду со льдом; к началу процесса анодирования температура электролита составляла около 10°C. В качестве катода использовали титановую пластину 3×13.5 см толщиной 0.5 мм, изогнутую по форме цилиндрического стакана. Электролит перемешивали, используя магнитную мешалку.

В качестве источника тока применяли управляемый компьютером реверсивный тирристорный агрегат ТЕР4-63/460H-2-2-УХЛ4 (Россия), работающий в однополярном режиме. Во время плазменно -электролитической обработки электрическое напряжения на аноде поддерживалось автоматической системой управления и контроля постоянным (потенциостатический режим). В серии экспериментов значение напряжения изменяли от 50 до 250 В с шагом 50 В. Длительность процесса ПЭО составляла 120 с.

Элементный состав покрытий определяли на рентгеноспектральном анализаторе JXA-8100 (JEOL, Япония) с энергодисперсионной приставкой Охford Instrument INCA-sight (Великобритания), фазовый состав – на рентгеновском дифрактометре ДРОН 2.0 (Россия) в Си_{Ка}-излучении. Точность определения элементного состава 20%. Для анализа рентгеновских дифрактограмм использовалась поисковая программа EVA с банком данных PDF-2.

Толщину и шероховатость покрытий измеряли с помощью конфокального лазерного сканирующеего микроскопа LEXT 3100 (разрешение 0.01 мкм, увеличение от 120 до 14400; Япония). Толщину рассчитывали как среднее из 30 измерений на сколах покрытий. Среднеквадратичное отклонение результатов измерений не превышает 30% от среднего значения толщины. Величину шероховатости измеряли в шести случайно выбранных с обеих сторон образцов областях размером 640×480 мкм и рассчитывали как среднее; среднеквадратичное отклонение результатов измерений не превышает 25%.

Морфологию поверхности покрытий исследовали на электронном сканирующем микроскопе (ЭСМ) высокого разрешения S5500 Hitachi с приставкой для энергодисперсионного анализа Terma Scientific. Элементный состав покрытий, сформированных в электролите в присутствии и в отсутствие ПЭГ, зависит от напряжения формирования (рис. 1). Очевидно, что введение ПЭГ в состав электролита с гексафтортанталатом аммония практически не влияет на элементный состав покрытий. При напряжениях потенциостатического формирования $U_{\phi} \ge 50$ В атомное отношение и в тех, и в других в покрытиях [O]/ Σ [Ti,Ta] $\approx 2-2.5$, т.е. в составе формируемых слоев преобладают фазы TiO₂ и Ta₂O₅. При более высоких напряжениях (150–300 В) состав покрытий стабилизируется, концентрации тантала и титана составляют около 20 и 15 ат%.

Покрытия, сформированные в электролитах как без, так и с ПЭГ, согласно данным рентгенофазового анализа, содержат кристаллические фазы Ta_2O_5 и TiO₂·Ta₂O₅ (рис. 2). В то же время при введении в электролит полиэтиленгликоля изменяются при одинаковой толщине покрытий и условиях съемки рентгенограмм высоты рефлексов, соответствующих этим фазам. Данный факт косвенно свидетельствует об уменьшении количественного содержания этих фаз в покрытиях, сформированных в электролите с ПЭГ.

Наиболее значительно добавки ПЭГ влияют на морфологию поверхности (рис. 3). При введении в электролит ПЭГ формируются покрытия с более развитой поверхностью. Возрастает количество

Рис. 1. Элементный состав покрытий по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа (глубина анализа около 2–5 мкм).

Покрытия сформированы в водных электролитах NH₄[TaF₆] (закрашенные точки) и NH₄[TaF₆]+ПЭГ (незакрашенные точки).

c – содержание элементов (ат%), U_{ϕ} – напряжение формирования (В).

Рис. 2. Сравнение дифрактограмм образцов с покрытиями, сформированных в водных электролитах $NH_4[TaF_6]$ (*a*) и $NH_4[TaF_6]+\Pi \Im \Gamma$ (*б*). 2θ – угол Брэгга (град). Фаза: $1 - Ta_2O_5$, $2 - TiO_2 \cdot Ta_2O_5$, 3 - Ti.

Рис. 3. Сравнение морфологии поверхности покрытий, сформированных в водных электролитах NH₄[TaF₆] (*a*) и NH₄[TaF₆]+ΠЭГ (*б*).

Рис. 4. Сравнение толщины d (мкм) (a) и фактора шероховатости R_a (мкм) (δ) покрытий, сформированных в водных электролитах NH₄[TaF₆] (1) и NH₄[TaF₆]+ПЭГ (2).

устьев пор, выходящих на поверхность, однако их радиусы в несколько раз сокращаются. Это сопровождается увеличением почти в 2 раза фактора шероховатости (рис. 4, δ), в то время как толщина покрытий в пределах ошибки измерений остается постоянной (рис. 4, *a*). Отметим, что увеличение размеров фрагментов рельефа поверхности, рост числа пор при одновременном уменьшении их радиусов, получение как бы оплавленных покрытий отмечали и в других случаях при добавлении в водные электролиты ряда ПАВ [2–4]. Рельеф поверхности в целом становится более шероховатым и грубым.

Механизм уменьшения диаметров устьев пор на поверхности, согласно данным работ [2, 3], определяется уменьшением размеров газовых пузырей, отрывающихся в ходе анодирования от поверхности вследствие изменения величины поверхностного натяжения. Между тем закономерности влияния высокомолекулярных органических соединений, в частности ПАВ, на механизм роста и строе-

Рис. 5. ЭСМ изобр	эаж	сение кри	сталлов в пор	е покрытия,	
сформированного	В	водном	электролите	NH ₄ [TaF ₆]+	
+ПЭГ.					

Элементный состав кристаллитов

	Содержание, ат%			
Электролит	0	Ti	Та	
NH ₄ [TaF ₆]	_	32.2	67.8	
NH ₄ [TaF ₆]+ПЭГ	28	28.5	43.5	

ние ПЭО-покрытий до настоящего времени остаются малоизученными.

В порах покрытий обоих типов присутствуют кристаллообразные образования – кристаллиты (рис. 5). Элементный состав кристаллитов, оцененный с помощью энергодисперсионной приставки сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения, приведен в таблице.

Кристаллиты по существу являются металлическими частицами. Восстановление металлов в порах (каналах пробоев) оксидных покрытий при электрических пробойных явлениях, по-видимому, является следствием наличия в этих объемах восстановительных условий (например, наличие углерода и водорода). Отметим, что восстановление металлов электролита в порах ПЭО-покрытий, наличие в порах металлических кристаллитов отмечено во многих работах [5, 6], и это характерная особенность механизма роста ПЭО-покрытий.

Таким образом, добавление ПЭГ к водному электролиту NH₄[TaF₆] влияет на морфологию, шероховатость и фазовый состав Та-содержащих ПЭО- покрытий на титане, не затрагивая их толщину и элементный состав. Установленные факты дают основание считать, что концентрацией ПЭГ в электролите можно в определенных пределах регулировать морфологию и шероховатость покрытий. Изменение этих параметров может повлиять на особенности взаимодействия живой ткани с покрытиями, на способность покрытий удерживать в своем объеме лекарственные соединения, т.е. иметь практическое значение при применении таких покрытий в медицине.

Выводы

1. Методом плазменно-электролитического оксидирования в водном электролите с гексафтортанталатом аммония на титане сформированы оксидные покрытия толщиной 2–12 мкм, содержащие до 20 ат% тантала и кристаллические фазы Ta_2O_5 и TiO_2 · Ta_2O_5 .

2. Добавление в электролит полиэтиленгликоля практически не влияет на толщину и элементный состав покрытий, но заметно изменяет морфологию поверхности: возрастает количество устьев пор, выходящих на поверхность; почти в 2 раза увеличивается фактор шероховатости.

3. Установленные закономерности, позволяющие регулировать шероховатость и пористость формируемых покрытий, представляют интерес при применении предлагаемых Та-содержащих оксидных слоев в качестве биоинертных, биосовместимых и защитных на титановых имплантатах.

Исследования частично поддержаны проектами Президиума ДВО РАН и грантами РФФИ.

Список литературы

- [1] Стеблевская Н.И., Медков М.А., Руднев В.С. // Материалы 2-й Рос. конф. с междунар. участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции». Ч. 2. СПб, 2013. С. 186–188.
- [2] Guo H.F., An M.Z. // Thin Solid Films. 2006. V. 500. N 1–2. P. 186–189.
- [3] Guo J., Wang L.P., Wang S.C. et al. // J. Mater. Sci. 2009.V. 44. N 8. P. 1998–2006.
- [4] Васильева М.С., Руднев В.С., Коротенко И.А., Недозоров П.М. // Физикохимия пов-ти и защита материалов. 2012. Т. 48. № 1. С. 87–96.
- [5] Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др.
 // Физикохимия пов-ти и защита материалов. 2012.
 Т. 48. № 5. С. 459–469.
- [6] Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. N 7. P. 2761–2765.