

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:621.793:546.883

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ Ta-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ, ИХ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ

© 2013 г. В. С. Руднев^{1,2}, М. А. Медков¹, К. Н. Килин¹, А. Ю. Устинов^{1,2}, М. В. Белобелецкая¹,
Н. И. Стеблевская¹, И. Н. Мутылина², Т. О. Жеребцов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук, пр-т 100 лет Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул., Суханова, 8, ДВФУ

e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 29.05.2012 г.

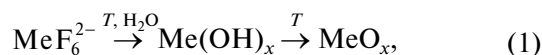
В водном электролите с $\text{NH}_4[\text{TaF}_6]$ в течение 2 мин сформированы покрытия толщиной от 2 до 18 мкм, содержащие до 20 ат. % тантала и кристаллическую фазу Ta_2O_5 . Покрытия пронизаны порами размерами от 0.5 до 2 мкм. Количество пор в покрытиях может быть уменьшено путем дополнительного нанесения на поверхность Ta-содержащей пасты. Краевой угол смачивания покрытий дистиллированной водой составляет величину 68–85 градусов. Подход перспективен для нанесения на титановые имплантаты и стенты Ta-содержащих покрытий с целью повышения коррозионной стойкости, химической инертности и биосовместимости.

DOI: 10.7868/S0044185613060132

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы широко применяют для изготовления имплантатов в хирургии и стоматологии, это один из металлов, применяемых в конструкциях стентов и внутрисосудистых катетеров в кардиохирургии [1–3]. Медицинские показатели применения титановых имплантатов, стентов, катетеров могут быть заметно повышены при нанесении на их поверхность функциональных покрытий. Например, покрытия, содержащие гидроксиапатит, существенно повышают биосовместимость титановых имплантатов с костной тканью [1, 3–5]. Покрытия Ta_2O_5 на металлических имплантатах, стентах и катетерах из нержавеющей стали, нитинола, титана повышают их коррозионную стойкость и химическую инертность, биосовместимость, позволяют, после соответствующей обработки, придать поверхности медленно релаксирующий электрический заряд (электретные свойства оксида тантала), положительно влияющий на взаимодействие клеток ткани с имплантатом, снижающий степень риска образования тромбов и стеноза (повторного зарастания) в месте введения стентов [6–9]. Имплантаты из титана и его сплавов с покрытием из Ta_2O_5 используют также в травматологии и ортопедии для получения устройств, оптимизирующих процессы остеорепарации при лечении повреждений и заболеваний опорно-двигательной системы.

Одним из методов формирования на титане и его сплавах покрытий с оксидами переходных металлов является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) [10, 11]. Суть метода — электрохимическое анодное или переменноточное анодно-катодное формирование оксидных слоев на металлах в условиях действия на границе раздела металл/электролит искровых или микродуговых электрических разрядов [10, 12]. Условия, реализуемые в области электрических пробоев, позволяют синтезировать в составе формируемых оксидных слоев соединения на основе компонентов электролита, и, соответственно, подбирая состав электролита, направленно влиять на состав покрытий [11]. В частности, показано, что для формирования на вентильных металлах слоев с оксидами циркония, титана, гафния, ниобия могут быть использованы водные электролиты с фторкомплексами этих металлов, например, с солями $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$, $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$, $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{Na}_2[\text{ZrF}_6]$, $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$ [11, 13, 14]. Наличие в покрытиях оксидов переходных Me можно представить как следствие двух процессов: гидролиза солей с образованием комплексных анионов и последующего отжига в зонах пробоя [13]:



где Me — Ti, Zr, Hf.

По аналогичной схеме, по-видимому, могут быть получены на титане и покрытия с оксидами тантала. Отметим, что к достоинством ПЭО относятся отсутствие сложного оборудования, возможность получать покрытия на изделиях сложных форм, короткое время обработки (от нескольких до десятков минут). Вместе с тем, нам неизвестны публикации по применению данного подхода для формирования на титане покрытий с оксидами тантала. Между тем, исследования в этом направлении могут представлять интерес не только с точки зрения изготовления устройств медицинского назначения, но и, учитывая физико-химические свойства Ta_2O_5 , для получения защитных покрытий, материалов для электротехники и микроэлектроники [15, 16].

Цель настоящей работы — исследовать закономерности формирования методом ПЭО на титане оксидных слоев в водном электролите с $NH_4[TaF_6]$, их состав, строение и некоторые характеристики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы для нанесения покрытий изготавливали из сплава титана ВТ1-0 размером 2 см × 0.5 см и толщиной 0.5 мм. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот $HNO_3 : HF = 3 : 1$ (по объему) при 70°C. Полированные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при 70°C на воздухе.

Для формирования покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования 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/л и добавляли стехиометрическое количество фторида аммония.

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

В качестве источника тока применяли управляемый компьютером реверсивный тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н-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.

С целью модификации состава сформированного ПЭО-покрытия на его поверхность наносили Ta-содержащую пасту органического состава. Для приготовления пасты пятиокись тантала предварительно сплавляли с пиросульфатом калия при температуре 700°C. Полученный сплав выщелачивали водным (0.35 М) раствором оксалата аммония. В результате получали 0.0027 М водный раствор тантала, из которого экстрагировали тантал. В качестве экстрагента применяли бензольный 0.04 М раствор сульфата триалкилбензиламмония. Соотношение фаз при экстракции 1 : 1. После экстракции и разделения тантал практически полностью переходит в органическую фазу (коэффициент распределения $D = 70$). Органическую фазу упаривали и полученную пасту наносили на образцы с покрытиями. После подсушивания образец с пастой отжигали в муфельной печи при температуре 600°C на воздухе в течение 1 ч.

Элементный состав покрытий определяли на рентгеноспектральном анализаторе JXA-8100 фирмы JEOL (Япония) с энергодисперсионной приставкой Oxford Instrument INCA-sight (Великобритания), фазовый состав — на рентгеновском дифрактометре ДРОН 2.0 (Россия) в $CuK\alpha$ излучении. Для анализа рентгеновских дифрактограмм использовалась поисковая программа EVA с банком данных PDF-2.

Рентгеноэлектронные спектры измерены на сверхвысоковакуумной установке фирмы "Specs" (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Для ионизации применялось $MgK\alpha$ -излучение. Спектры калибровали по C1s-линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ. Для травления поверхностных слоев использовалась бомбардировка ионами аргона с энергией 5000 эВ.

Толщину и шероховатость покрытий измеряли с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LEXT 3100 (разрешение 0.01 мкм, увеличение от ×120 до ×14400) (Япония). Толщину рассчитывали как среднее 30 измерений на сколах покрытий, рис. 1. Среднеквадратическое отклонение результатов измерений составило 30% от среднего значения толщины. Величину шероховатости измеряли в 6 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 при-

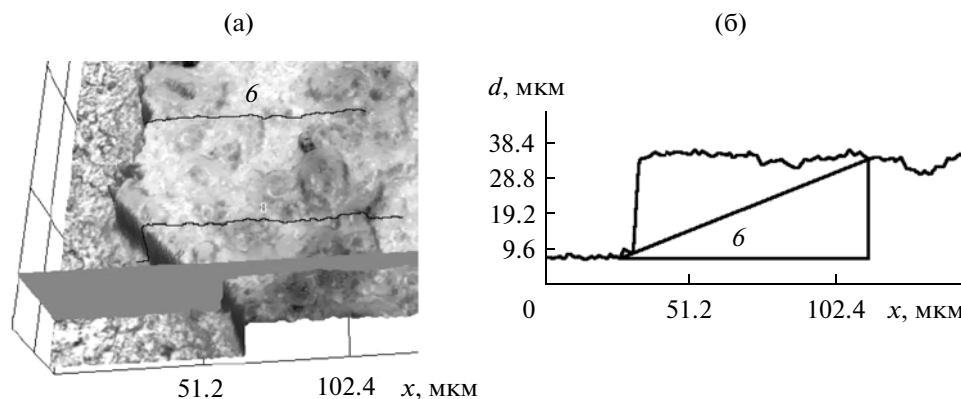


Рис. 1. Измерение толщины покрытия, сформированного при $U_{\phi} = 250$ В: а) скол покрытия; б) профиль покрытия/скол по направлению б.

ставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific.

Смачиваемость поверхности покрытия водой оценивали методом “сидящей” капли [17]. Для измерения краевого угла контакта дистиллированная вода/покрытие образец размещали на оптическом столике с возможностью юстировки положения образца. С помощью пипетки на поверхность образца наносили каплю дистиллированной воды. Фотосъемку капли на поверхности покрытия производили цифровым фотоаппаратом Canon PowerShot G6 в режиме макросъемки. Фотоизображение переносили на персональный компьютер и с помощью графического редактора измеряли угол смачивания. Углы смачивания определяли с обеих сторон капли, результаты измерений усредняли. Ошибка измерений составляет $\pm 8^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В потенциостатическом режиме ток, протекающий через ячейку в первые мгновения обработки, когда электрическое сопротивление системы определяется электролитом, вырастает до нескольких ампер, рис. 2а). В процессе анодирования с течением времени увеличивается вклад сопротивления растущего покрытия, и, соответственно, при неизменном значении напряжения формирования U_{ϕ} уменьшается величина конечного тока $i_{\text{кон}}$. Зависимость $i_{\text{кон}} = f(U_{\phi})$ в первом приближении прямо пропорциональная, рис. 2б). Между тем толщина формируемых покрытий, как и шероховатость их поверхности, быстро увеличиваются при $U_{\phi} > 200$ В, рис. 2в, г). Последнее, по-видимому, связано с увеличением мощности отдельных разрядов при этих условиях, разогревом электролита и, соответственно, увеличением токов растворения, образованием более рыхлых утолщенных покрытий. При $U_{\phi} = 300$ В электролит в ячейке в условиях

эксперимента закипает. Поэтому процессы формирования покрытий исследовали до $U_{\phi} \leq 250$ В.

По данным микрозондового рентгеноспектрального анализа все изученные покрытия содержат тантал, рис. 3. Увеличение напряжения формирования в интервале от 50 до 250 В, приводит к росту содержания тантала от 10 до 20 ат. %. При этом содержание титана, напротив, снижается с 24 до 10 ат. %. В диапазоне напряжений формирования от 50 до 250 В содержание кислорода возрастает с 62 до 70 ат. %. В покрытиях обнаружено незначительное количество фтора. Стехиометрические расчеты показывают, что количество тантала, титана и кислорода в покрытиях примерно соответствует наличию в покрытиях фаз Ta_2O_5 и TiO_2 , и изменение их соотношения в пользу оксида тантала с ростом U_{ϕ} . При значении напряжения около 150–200 В содержание Ti и Ta стабилизируется и с дальнейшим ростом напряжения уже не меняется существенно.

По аналогии с покрытиями $ZrO_2 + TiO_2$ на титане [18] можно ожидать, что поверхностный слой покрытий обогащен танталом. Это предположение подтверждают результаты рентгеноэлектронной спектроскопии, рис. 4. Содержание титана в верхнем слое незначительно, также как фтора и азота. Наблюдаемое значение энергии связи $Ta4f_{7/2}$ близко к таковому в Ta_2O_5 . После травления аргоном (5 минут, 5000 эВ, удален слой примерно 20 ангстрем) для тантала наблюдается несколько состояний, вероятно, три – близкое к атомарному Ta^0 , “промежуточное” TaO_x и Ta_2O_5 . На поверхности покрытий определяются заметные количества углерода, возможно, попавшего на поверхность как загрязнение при манипуляциях с образцами.

С данными рентгеноэлектронной спектроскопии, микрозондового анализа в целом согласуются результаты определения фазового состава покрытий, рис. 5. Покрытия, сформированные при

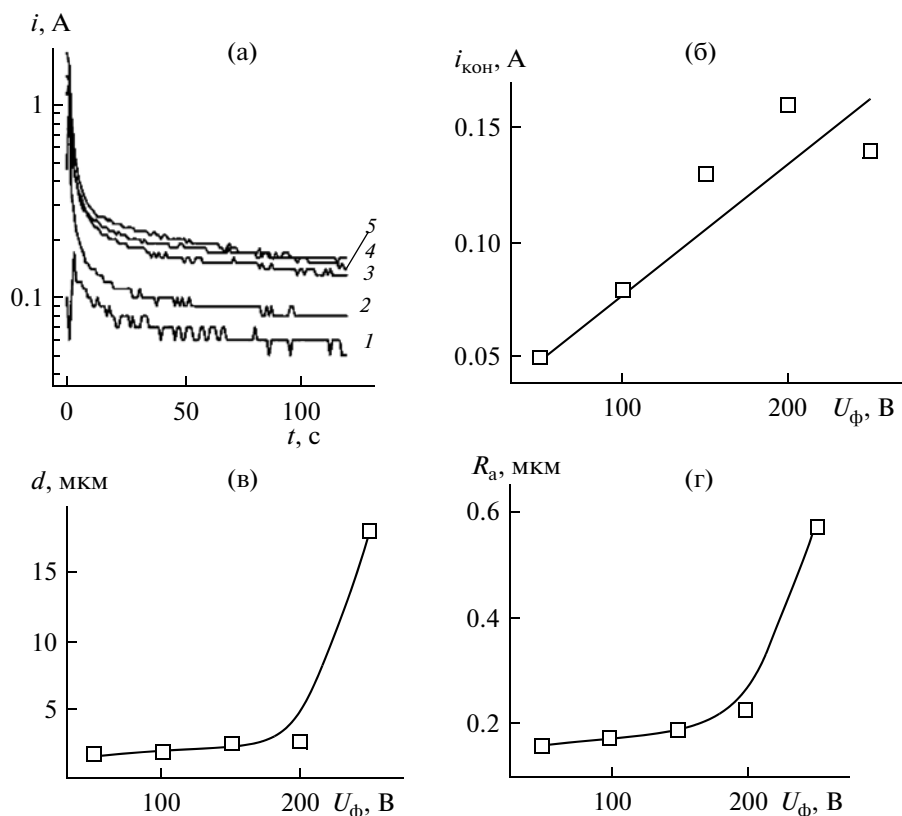


Рис. 2. Зависимости тока, протекающего через ячейку (а, б), толщины (в) и шероховатости (г) покрытий от величины напряжения формирования $U_{\text{ф}}$. На рис. а) $U_{\text{ф}}$ равно, В: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250. На рис. а) данные приведены в полулогарифмическом масштабе.

$U_{\text{ф}}$ равных 50 и 100 В, содержат фазы TiO_2 и Ta_2O_5 . С ростом напряжения формирования и, соответственно, содержания в покрытиях тантала и уменьшения концентрации титана возрастает интенсивность пиков, соответствующих оксиду тантала, появляются пики, отнесенные к двойному оксиду $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$. Эти данные также указывают на рост содержания кристаллических фаз в покрытиях при увеличении напряжения формирования, т.е. с увеличением мощности отдельных электрических искровых разрядов.

Исследования морфологии поверхности покрытий на электронном сканирующем микроскопе показали, что для покрытий, сформированных при напряжениях до 100 В, характерны поры небольших размеров, до 0.5 мкм. С увеличением $U_{\text{ф}}$ размеры пор или, другими словами, каналов пробоев, возрастают, достигая 2 мкм при $U_{\text{ф}}$ равном 200–250 В, рис. 6.

Значения краевого угла контакта вода/покрытие Θ изменяется в зависимости от величины $U_{\text{ф}}$ в пределах 68–85°:

$U_{\text{ф}}$, В	50	100	150	200	250;
Θ , градусы	71	74	85	68	78.

Не наблюдается закономерностей, связывающих значения Θ с изменением элементного и фазового составов, шероховатости покрытий, полученных при разных $U_{\text{ф}}$, рис. 2, 3 и 5.

Наличие пор, характерные величины Θ в общем случае благоприятны для пропитки покрытий, нанесенных на имплантаты или стенты, ле-

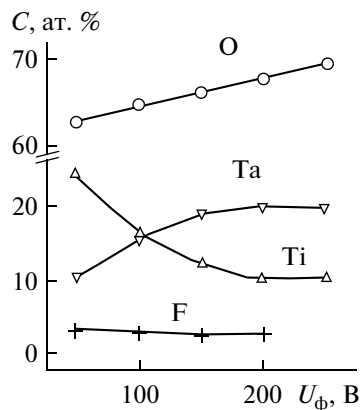


Рис. 3. Влияние напряжения формирования на элементный состав покрытий.

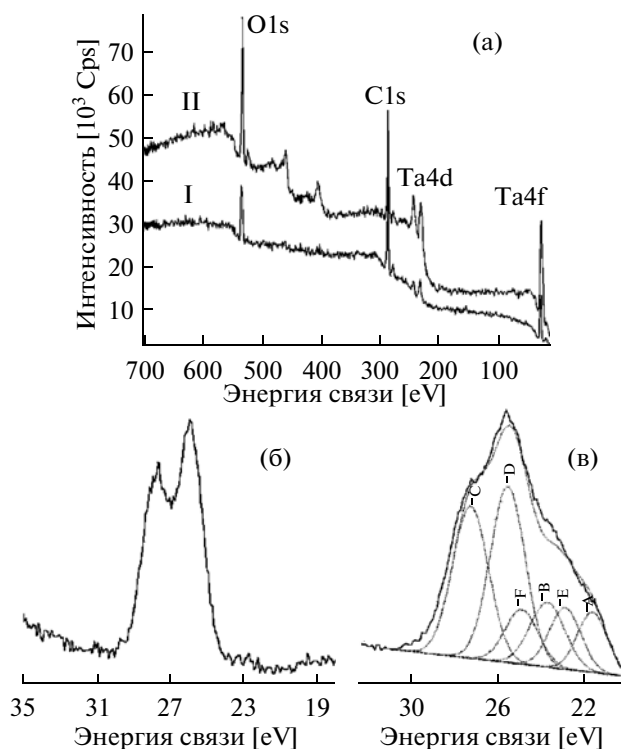


Рис. 4. Рентгеноэлектронный спектр поверхности покрытия, сформированного при $U_{\text{ф}} = 100$ В. Образцы: а) исходное покрытие (I), после травления аргоном на глубину ~ 2 нм (II); б) спектр Ta 4f до и в) после травления.

карствами. С учетом вышесказанного нами изучены строение и элементный состав отдельных пор. На рис. 7 показаны снимки пор покрытий, сформированных при разных величинах $U_{\text{ф}}$, полученные на электронном сканирующем микроскопе. Одновременно с помощью энергодисперсионной приставки микроскопа исследовали эле-

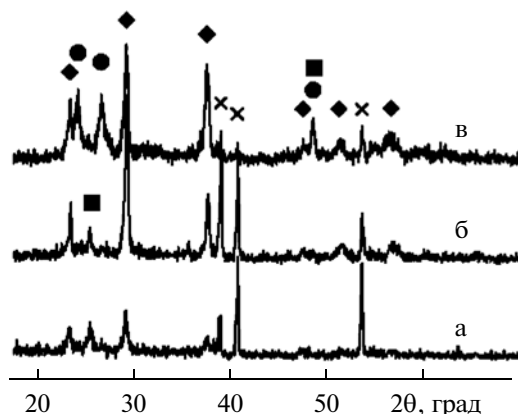


Рис. 5. Влияние величины $U_{\text{ф}}$ на фазовый состав сформированных покрытий. $U_{\text{ф}}$, В: а – 50, б – 150, в – 250. Обозначения: ♦ – Ta_2O_5 , ● – TiO_2 , ■ – Ta_2O_5 , × – Ti.

ментный состав отдельных участков и склонов пор. На снимках анализируемые участки ограничены либо окружностями, либо прямоугольниками. Строение пор – воронкообразное. Они имеют широкое устье и постепенно сужающийся в глубину канал, рис. 7д, е). На дне пор покрытий, сформированных при $U_{\text{ф}} = 250$ В, видны более мелкие поры размерами в десятки нанометров и каплеобразные структуры, состоящие, в свою очередь, из шарообразных наноразмерных образований, рис. 7е). В порах покрытий, сформированных при $U_{\text{ф}} = 150$ В, присутствуют ограниченные кристаллы. Результаты определения элементного состава дна, склонов пор и характерных образований в порах следующие (ат. %):

	Ta	Ti	O
рис. 7г),			
дно поры, (а)	30.7	63.4	5.9
склон, (б)	18.1	45.7	36.1
склон, (в)	22.5	48.5	28.9
рис. 7д)			
кристаллит, (а)	90.5	9.5	—
склон, (б)	66.6	18.1	20.2
склон, (в)	61.3	10.7	27.0
рис. 7е)			
кристаллит, (а)	45.1	54.9	—

Согласно полученным данным, кристаллиты в порах состоят из тантала и титана, как, преимущественно, и дно пор. Причиной восстановления металлов являются условия, создаваемые в каналах пробоев (порах), в том числе, наличие водорода вследствие термолитиза воды. Наличие в порах восстановленных металлов согласуется с данными рентгеноэлектронной спектроскопии. Склоны пор обогащены металлами по отношению к среднему элементному составу покрытий, определенному с помощью микрозондового анализа, рис. 3, т.е. по составу являются переходными от дна пор к поверхности.

Таким образом, по составу и характерным образованиям поры отличаются от поверхности покрытий, состоящей преимущественно из оксидов тантала с примесью оксидов титана. Однако, учитывая небольшие размеры пор, наличие в них биосовместимых металлов и их способность к образованию пассивирующих оксидных пленок, этот факт не должен заметно сказаться на биосовместимых свойствах полученных систем $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$.

Количество пор на поверхности может быть уменьшено путем дополнительного нанесения на поверхность Ta-содержащей пасты с последующим отжигом на воздухе при 600°C . Состав пасты и особенности ее нанесения описаны в разделе

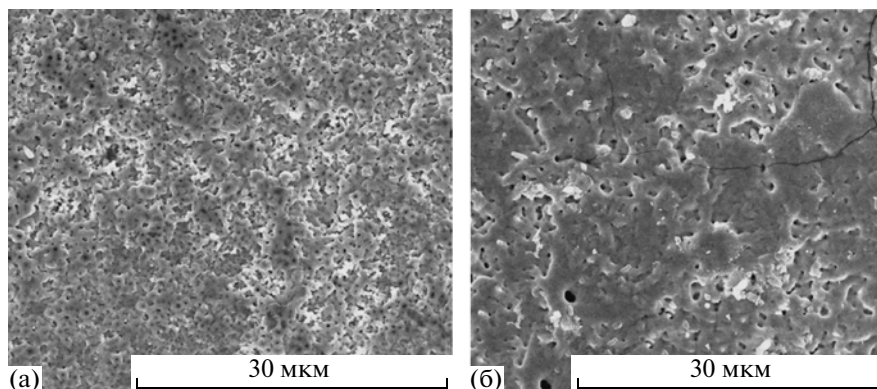


Рис. 6. Морфология поверхности покрытий, сформированных при U_{ϕ} , В: а) 50; б) 200.

“материалы и методы”. Пасту наносили на покрытия, сформированные при напряжениях 75 и 100 В. После дополнительной обработки количество пор на поверхности уменьшилось, рис. 8. Согласно данным микрозондового анализа, элементный состав покрытия до и после нанесения пасты и отжига, следующий (ат. %):

	Ta	Ti	O
$U_{\phi} = 75$ В, до	13.1	21.7	65.2
после	16.3	15.1	68.5
$U_{\phi} = 100$ В, до	22.8	20.5	56.7
после	23.9	14.4	61.8

Дополнительное нанесение Ta-содержащей пасты уменьшает количество открытых пор и несколько увеличивает общее содержание тантала. Согласно данным рентгенофазового анализа, модифицированные покрытия содержат Ta_2O_5 (преимущественно) и TiO_2 .

Таким образом, в электролите с $NH_4[TaF_6]$ плазменно-электролитическим оксидированием в потенциостатическом режиме на титане в течение 2 мин сформированы покрытия толщиной от 2 до 18 мкм, содержащие до 20 ат. % тантала и кристаллическую фазу Ta_2O_5 . Покрытия пронизаны порами размерами от 0.5 до 2 мкм. В порах покрытий повышено содержание титана и тантала, понижена концентрация кислорода по отношению к средним данным для поверхности. В порах установлено наличие нанокристаллитов, состоящих из тантала и титана. Количество пор в покрытиях может быть уменьшено путем дополнительного нанесения на поверхность Ta-содержащей пасты. Краевой угол смачивания покрытий дистиллированной водой составляет величину 68–85 градусов. Имеющиеся в литературе данные и характеристики сформированных покрытий позволяют рекомендовать метод плазменно-электролитического оксидирования для нанесе-

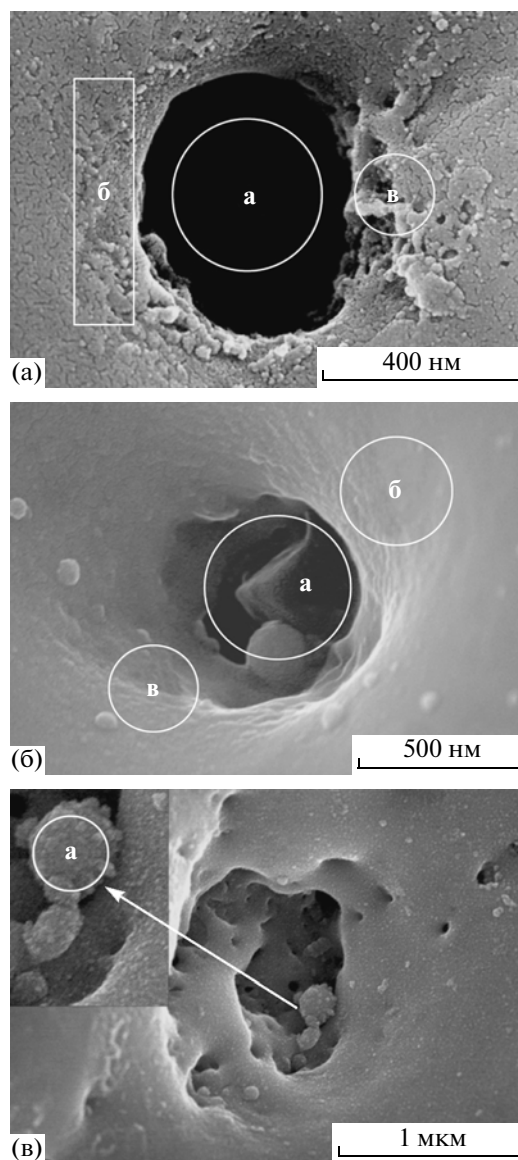


Рис. 7. Поры в покрытиях, сформированных при U_{ϕ} , В: а) 50; б) 150 и в) 250. Описание в тексте.

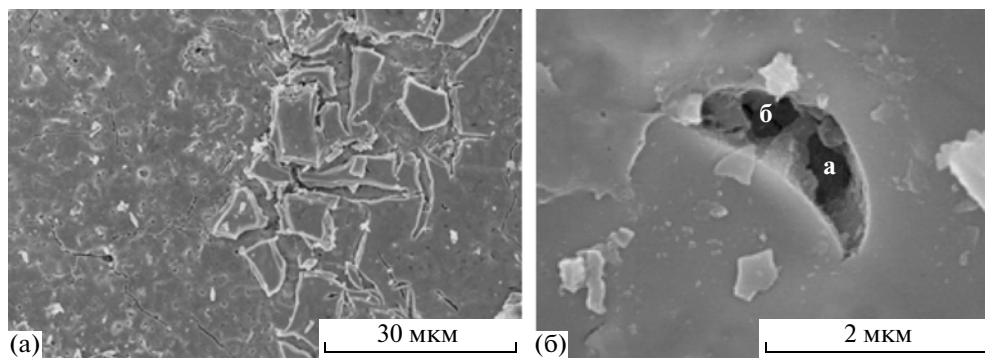


Рис. 8. Общий вид поверхности (а) и пор (б) покрытий после нанесения Та-содержащей пасты и отжига.

ния на титановые имплантаты и стенты Та-содержащих покрытий с целью повышения коррозионной стойкости, химической инертности и биосовместимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калита В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28.
2. Matsuno H., Yokoyama A., Watari F. et al. // *Biomater.* 2001. V. 22. № 11. P. 1253.
3. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Response and Medical Applications.* Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2001. 1002 p.
4. Ishizawa H., Ogino M. // *J. Biomed. Mater. Res.* 1995. V. 29. № 1. P. 65.
5. Wei D.Q., Zhou Y., Jia D.C., Wang J.M. // *Surf. Coat. Technol.* 2007. V. 201. № 21. P. 8723.
6. Алексеевский С.А., Василевич С.В., Комлев А.Е. // *Военно-медицинский журнал.* 2009. Т. 330. Вып. 4. С. 70.
7. Mangal Roy, Vamsi Krishna Balla, Amit Bendyopadhyay, Susmita Bose // *ACS Applied Materials and Interfaces.* 2012. V. 4. № 2. P. 577.
8. Dankov N., Zykova A., Safonov V., Mateev E. // *Problems of Atomic Science and Technology.* 2009. № 1. P. 153.
9. Li Y., Zhao T., Wei S. et al. // *Materials Science and Engineering C.* 2010. V. 30. № 8. P. 1227.
10. Гордиенко П.С. Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996. 216 с.
11. Руднев В.С. // *Защита металлов.* 2008. Т. 44. № 3. С. 283. [Rudnev V.S. // *Protect. Met.* 2008. V. 44. № 3. P. 263.]
12. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. *Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов.* Новосибирск: Наука, 1991. 168 с.
13. Яровая Т.П., Гордиенко П.С., Руднев В.С. и др. // *Электрохимия.* 1994. Т. 30. № 11. С. 1395. [Yarova T.P., Gordienko P.S., Rudnev V.S. et al. // *Rus. J. Electrochemistry.* 1994. V. 30. № 11. P. 1276.]
14. Руднев В.С., Яровая Т.П., Майстренко Ю.А. и др. // *Журн. прикл. химии.* 1995. Т. 68. № 10. С. 1643. [Rudnev V.S.; Yarova T.P.; Maistrenko Y.A. et al. // *Rus. J. Appl. Chem.* 1995. V. 68. № 10. P. 1434.]
15. Жабров В.А., Быстров Ю.А., Ефименко Л.П. и др. // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. № 10. С. 1.
16. Ezhilvalavan S., Tseng T.Y. // *J. Mater. Sci. Mater. in Electronics.* 1999. V. 10. P. 9.
17. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей.* М.: Мир, 1979. 275 с.
18. Руднев В.С., Килин К.Н., Малышев И.В. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46. № 6. С. 634. [Rudnev V.S., Kilin K.N., Malyshev I.V. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010. V. 46. № 6. P. 704].