

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:620.197:669.056.9

ПОКРЫТИЯ С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ И ОКСИДОМ
ТАНТАЛА НА ТИТАНЕ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

© 2015 г. В. С. Руднев*, **, Т. П. Яровая*, М. А. Медков*, П. М. Недозоров*,
К. Н. Килин*, И. В. Лукиянчук*, А. Ю. Устинов* **

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

**Дальневосточный федеральный университет, 690950 Владивосток, ул. Суханова, 8, ДВФУ

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 15.08.2014 г.

Путем последовательного плазменно-электролитического оксидирования в электролите с фторидными комплексами тантала (стадия I), а затем в электролите с триполифосфатными комплексами Ca(II) и Sr(II) (стадия II) на титане получены слоистые покрытия состава “Ca- и Sr-фосфаты/Ta₂O₅/TiO₂” Фосфаты кальция и стронция содержатся в поверхностной части покрытий, а оксиды тантала располагаются в глубине покрытия. Полученные композиции “покрытие/титан” представляют интерес для испытаний в качестве биосовместимых и биоинертных имплантатов в медицинской практике.

DOI: 10.7868/S0044185615060194

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы применяют для изготовления имплантатов в хирургии и стоматологии [1, 2]. Медицинские показатели применения титановых имплантатов повышают, нанося на их поверхность функциональные покрытия, например, содержащие фосфаты кальция [1–4] или оксид тантала Ta₂O₅ [5–8].

Покрытия с фосфатами кальция повышают биосовместимость титановых имплантатов с костной тканью. В случае биологических фосфатов важную роль играют содержащиеся в них неорганические компоненты, в частности, катионы натрия, стронция, меди, цинка. Эти элементы влияют на такие характеристики костного материала, как кристалличность, механические свойства, на процессы, связанные с его образованием в организме, что важно при применении имплантатов [9, 10].

Покрытия с оксидами тантала, являясь биоинертными по отношению к живой ткани, увеличивают химическую стойкость имплантатов, позволяют придать их поверхности, после соответствующей обработки, медленно релаксирующий электрический заряд (электретные свойства Ta₂O₅), положительно влияющий на взаимодействие клеток живой ткани с имплантатом.

Нами ранее показано, что на вентильных металлах покрытия с фосфатами двух, трех и четырех валентных металлов можно получать методом плазменно-электролитического оксидирования

(ПЭО) в электролитах с полифосфатными комплексами M²⁺, M³⁺, M⁴⁺ [11–13]. Покрытия с оксидами переходных металлов – в электролитах с фторкомплексами этих металлов [13–15]. Эти подходы были применены для формирования на титане покрытий с фосфатами Ca(II) [16], фосфатами Ca(II) и Sr(II) [17], оксидом тантала [18, 19]. Сочетанием методов ПЭО и экстракционно-пиролитического на титане получены слоистые покрытия, содержащие в поверхностной части слой оксида тантала, размещенный на слое с фосфатами кальция и оксидами титана, т.е. композиции “Ta₂O₅/Ca-фосфаты/TiO₂/Ti” [20]. Полученные покрытия с фосфатами кальция, с фосфатами кальция и стронция, оксидом тантала, слоистые с оксидом тантала и фосфатами кальция могут быть перспективными для нанесения на титановые имплантаты с целью повышения их биосовместимых и биоинертных свойств.

С точки зрения повышения биосовместимости с костной тканью, стимулирования нарастания костной ткани, по сравнению с композициями “Ta₂O₅/Ca-фосфаты/TiO₂/Ti”, больший интерес представляют композиции с обратным расположением слоев, например “Ca- и Sr-фосфаты/Ta₂O₅/TiO₂/Ti”. Насколько нам известно, до настоящего времени фосфатно-оксидные слои такого строения и состава на титане не получали.

Цель работы – основываясь на выше описанных подходах, сформировать методом ПЭО композиции “Ca- и Sr-фосфаты/Ta₂O₅/TiO₂/Ti”, ис-

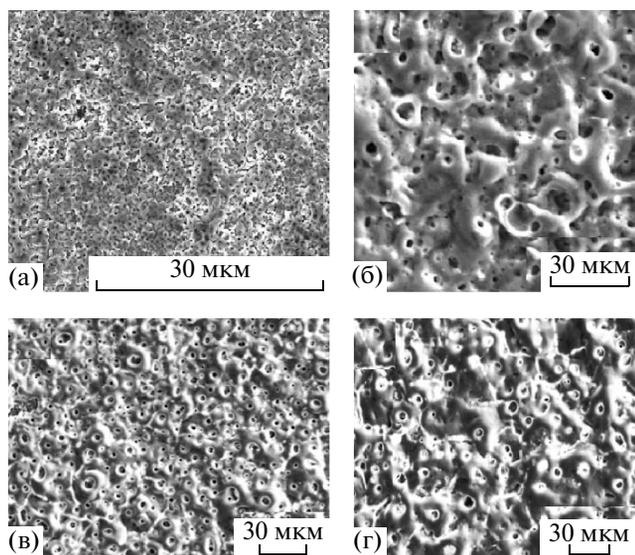


Рис. 1. Морфология поверхности покрытий, сформированных в одну стадию: в электролите $\text{NH}_4[\text{TaF}_6]$ (а), в электролите с полифосфатными комплексами $\text{Ca}(\text{II})$ и $\text{Sr}(\text{II})$ (б); в две стадии при последовательной обработке в обоих электролитах, на стадии II в гальваностатическом (в) и потенциостатическом режимах (г).

следовать их элементный и фазовый состав, морфологию поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия формировали на плоских образцах технического титана ВТ1-0 размером 10×5 мм и толщиной 0.5 мм. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3 : 1$ (по объему) при 70°C . Полированные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при 70°C на воздухе.

Комбинированные покрытия формировали методом плазменно-электролитического оксидирования в две стадии. Первоначально, как и в работах [18, 19], покрытия получали в водном растворе $\text{NH}_4[\text{TaF}_6]$. Особенности приготовления электролита подробно описаны в [18, 19]. В этом случае оксидирование проводили в электролите, помещенном в стакан из полиэтилена объемом 100 мл. С целью охлаждения раствора стакан помещали в холодную воду со льдом. К началу процесса анодирования температура электролита составляла $\sim 10^\circ\text{C}$. В качестве катода использовали титановую пластину 3×13.5 см толщиной 0.5 мм, изогнутую по форме цилиндрического стакана. Электролит перемешивали, используя магнитную мешалку. Покрытия формировали в потенциостатических условиях при постоянном напряжении 70 В, поданном на электроды. Длительность процесса ПЭО составляла 2 мин.

На второй стадии, образцы с покрытиями, сформированными в электролите с фторидными комплексами тантала, повторно оксидировали в растворе с полифосфатными комплексами Ca^{2+} и Sr^{2+} . Применяли водный электролит, содержащий, г/л: 36 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 8.6 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0.1 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, аналогично [17]. Использовали коммерческие реактивы марки “х. ч.”. Повторное оксидирование проводили либо в потенциостатическом режиме при напряжении на электродах 80 В, либо в гальваностатическом при плотности тока 0.05 А/см^2 в течение 5 мин. В этом случае ПЭО обработку выполняли в стеклянном стакане объемом 1 л. Противоелектрод – спираль из полый трубки сплава никеля, по которой пропускали проточную холодную воду для охлаждения раствора. В обоих случаях в качестве источника тока использовали управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460-2, работающий в однополярном режиме.

Элементный состав и снимки поверхности покрытий, карты распределения элементов определяли и получали 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_α -излучении. Рентгеноэлектронные спектры измерены на сверхвысоковакуумной установке фирмы Specs (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Для ионизации применялось MgK_α -излучение. Глубина анализируемого поверхностного слоя составляла 2–3 нм. Перед измерениями поверхность очищали высокоэнергетичным пучком аргона (травление аргоном на глубину ~ 3 нм). Калибровка спектров проводилась по C1s -линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ.

Изменение толщины образцов после оксидирования измеряли с помощью микрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ снимки поверхности покрытий, сформированных при одностадийной (рис. 1а, б) и двухстадийной обработке (рис. 1в, г). Полученные в течение двух минут в электролите $\text{NH}_4[\text{TaF}_6]$ в потенциостатическом режиме покрытия имеют достаточно плотную, покрытую множеством мелких пор поверхность (рис. 1а). Сформированные в электролите с полифосфатными комплексами $\text{Ca}(\text{II})$ и $\text{Sr}(\text{II})$ – с чередующимися возвышениями и углублениями, порами микронных размеров (рис. 1б). После двухстадийной обработки, т.е. сначала в электролите с фторидными комплексами тантала, а затем в электролите с триполифосфатными комплексами

Таблица 1. Элементный состав покрытий, сформированных в электролите $\text{NH}_4[\text{TaF}_6]$ (IA), в электролите $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (IB) и последовательно в электролите $\text{NH}_4[\text{TaF}_6]$, а затем в электролите с полифосфатными комплексами Ca(II) и Sr(II) (IA + II)

Стадии формирования	Условия формирования на стадии II	Элементный состав, ат. %							
		Ca	Sr	P	Ta	Ti	O	F	Na
IA	ПС, $U_{\phi} = 60 \text{ В}$, $t = 2 \text{ мин}$	—	—	—	12,1	21.7	64.2	2.0	—
IB	ГС, $i = 0.05 \text{ А/см}^2$, $t = 5 \text{ мин}$	7.0	0.4	14.8	—	9.8	66.0	—	2.0
IA + II	ГС, $i = 0.05 \text{ А/см}^2$, $t = 5 \text{ мин}$	5.2	0.5	12.4	1.0	11.1	67.7	—	2.1
IA + II	ПС, $U_{\phi} = 80 \text{ В}$, $t = 5 \text{ мин}$	5.6	0.5	12.9	0.6	11.4	67.1	—	1.9

Примечание: ГС – гальваностатический режим, i – плотность тока; ПС – потенциостатический режим, U_{ϕ} – напряжение формирования; t – длительность обработки.

ми кальция и стронция – морфологию поверхности, аналогичную полученной при одностадийной обработке в электролите с полифосфатными комплексами (рис. 1в, г). Последнее указывает на нанесение внешнего слоя, характерного при обработке в электролитах с полифосфатными комплексами металлов.

Сформированные в электролите с фторидными комплексами тантала покрытия имеют толщину ~7 мкм. После вторичной обработки в электролите с полифосфатными комплексами Ca(II) и Sr(II), как при гальваностатическом, так и потенциостатическом формировании толщина комбинированных покрытий, согласно измерениям с помощью микрометра, составляет ~32 мкм. Т.е. вторичная обработка в электролите с полифосфатными комплексами приводит к заметному нарастанию толщины покрытий.

В табл. 1 представлены результаты определения элементного состава поверхностной части изучаемых покрытий методом рентгеноспектрального микрозондового анализа. В этом случае глубина анализа, в зависимости от состава и строения исследуемого материала, составляет от 2 до 5 мкм. Для предотвращения заряжения на поверхность предварительно напыляли слой углерода. Вследствие этого содержание углерода данным методом не определяли.

Из данных табл. 1 следует, что полученные в электролите с $\text{NH}_4[\text{TaF}_6]$ покрытия включают в состав тантал, титан и кислород (стадия IA). Соотношение металлов и кислорода примерно соответствует наличию в покрытиях оксидов TiO_2 и Ta_2O_5 . Отметим, что покрытия, сформированные на титане в данном электролите при потенциостатических условиях, по данным рентгенофазового анализа содержат кристаллические фазы TiO_2 и Ta_2O_5 [18]. С ростом напряжения формирования содержание тантала в покрытиях возрастает и, соответственно, на рентгенограммах увеличивается интенсивность пиков, соответствующих кристал-

лическому оксиду тантала, появляются пики, отнесенные к двойному оксиду $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ [18].

Полученные в электролите с полифосфатными комплексами Ca(II) и Sr(II) оксидные слои содержат кальций, стронций, фосфор, титан и кислород (стадия IB). Согласно данным работы [17], такие покрытия содержат аморфные высокотемпературные фосфаты кальция с примесью фосфатов стронция и оксид титана. В этом случае на рентгенограммах присутствует аморфное гало и пики металла основы. После 3-х часового отжига на воздухе при 600°C на фоне аморфного гало регистрируются пики кристаллических фосфатов.

После последовательной обработки сначала в электролите с фторидными комплексами тантала, а затем в электролите с полифосфатными комплексами кальция и стронция (стадия IA + II), сформированные слои по элементному составу поверхностной анализируемой части аналогичны покрытиям, полученным при одностадийной обработке в электролите с полифосфатными комплексами. Отличие – в наличии в поверхностной части около 1 ат. % тантала. Вид рентгенограмм комбинированных покрытий, рис. 2, аналогичен полученным для покрытий, формируемых в электролите с полифосфатными комплексами Ca(II) и Sr(II) [17].

На рис. 3 представлен общий вид поверхности в фазовом представлении и карты распределения элементов для покрытий, сформированных в две стадии. На второй стадии покрытия формировали в потенциостатическом режиме (табл. 1). Содержание и распределение элементов характеризуют светлые точки. Видно, что анализируемый поверхностный слой толщиной 2–5 мкм содержит преимущественно кальций, фосфор и кислород, причем распределение их концентраций совпадают. Так, устья пор (черные участки на снимках) содержат заметно меньшие количества этих элементов, чем остальная поверхность. В поверхностном слое в следовых количествах присутствуют стронций и тантал. Аналогичное распределение и концентрирование элементов в поверхностном

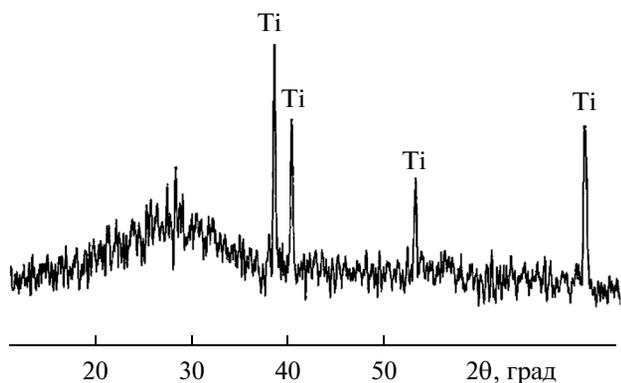


Рис. 2. Рентгенограмма комбинированного покрытия, обработанного на стадии II в потенциостатических условиях (табл. 1).

слое характерно и для комбинированных покрытий, на второй стадии обработанных в электролите с полифосфатными комплексами в гальваностатических условиях (табл. 1).

По данным рентгеноэлектронной спектроскопии, табл. 2, на поверхности покрытий присутствуют кислород, титан, кальций, стронций, углерод, натрий и фосфор. Поскольку тантал на поверхности не определен, то из сравнения данных табл. 1 (микронд, глубина анализа 2–5 мкм) и табл. 2 (рентгеноэлектронная спектроскопия, анализ слоя толщиной ~3 нм) следует, что тантал и его соединения расположены в глубине покрытия, т.е. покрытия имеют слоистое строение. Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии на поверхности находится углерод в концентрации, сравнимой с кислородом. Наличие углерода может быть связано как с загрязнением поверхности этим элементом при манипуляциях с образцами, так и его встраиванием в состав покрытия из электролита при плазменно-электролитическом оксидировании. Возможные причины встраивания углерода и формы его нахождения в ПЭО покрытиях обсуждаются в работах [21, 22].

Таким образом, полученные в работе данные по морфологии, элементному составу поверхностного слоя и поверхности, картам распределения элементов в поверхностном слое, фазовому составу подтверждают, что при последовательном оксидировании в электролите с фторидными

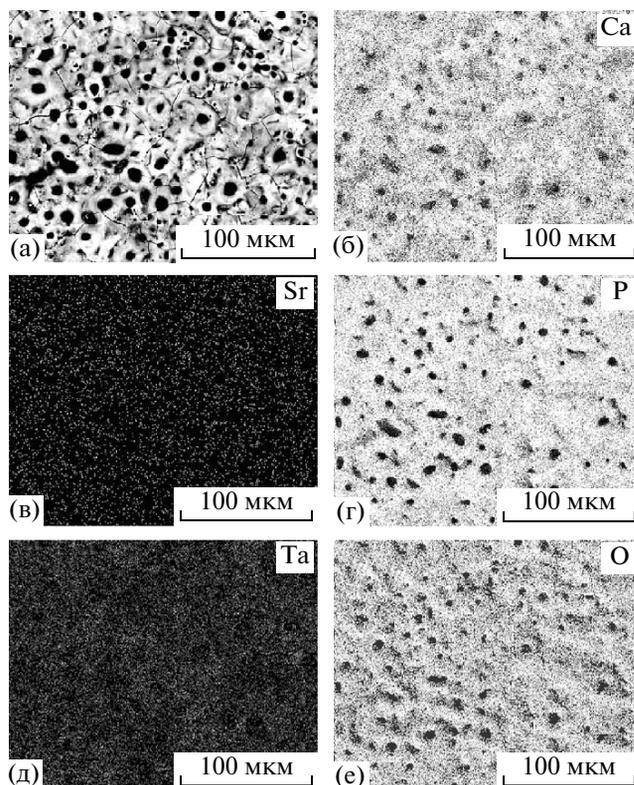


Рис. 3. Карты распределения элементов в поверхностной части покрытия, сформированного в две стадии в потенциостатическом режиме: Ca (б); Sr (в); P (г); Ta (д) и O (е). Общий вид анализируемой поверхности, фазовое представление (а).

комплексами тантала (стадия I), а затем в электролите с триполифосфатными комплексами Ca(II) и Sr(II) (стадия II) на титане получены комбинированные слоистые покрытия состава “Ca- и Sr-фосфаты/Ta₂O₅/TiO₂.” Причем фосфаты кальция и стронция содержатся в поверхностной части покрытий, а оксиды тантала, располагаются в глубине покрытия. Отметим, что согласно [16] повышение pH электролита с триполифосфатными комплексами Ca(II) позволяет получать в составе покрытий на титане гидроксиапатит кальция. По-видимому, аналогичные изменения в составе будут наблюдаться и при повышении pH электролита, одновременно содержащего триполифосфатные комплексы Ca(II) и Sr(II).

Таблица 2. Элементный состав поверхности комбинированных покрытий по данным рентгеноэлектронной спектроскопии

Стадии формирования	Условия формирования на стадии II	Элементный состав, ат. %							
		Ca	Sr	P	Ta	Ti	O	C	Na
IA + II	ГС, $i = 0.05 \text{ А/см}^2$, $t = 5 \text{ мин}$	10.8	0.1	15.6	—	4.0	43.9	23.9	1.7
IA + II	ПС, $U_{\text{ф}} = 80 \text{ В}$, $t = 5 \text{ мин}$	9.8	0.1	14.7	—	3.2	39.2	30.9	2.1

Установленные в работе закономерности могут быть положены в основу исследований по формированию слоистых покрытий с фосфатами металлов, в том числе гидроксиапатитом, во внешней части и оксидами тантала во внутренней. Полученные композиты “Са- и Sr-фосфаты/ $Ta_2O_5/TiO_2/Ti$ ” представляют интерес для испытаний в качестве биосовместимых и биоинертных имплантатов в медицинской практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Калина В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28.
3. Daculsi G., Laboux O., Malard O., Weiss P. // J. Mater. Sci. Mater.-Med. 2003. V. 14. № 3. P. 195.
4. Wei D.Q., Zhou Y., Jia D.C., Wang J.M. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. № 21. P. 8723.
5. Алексеевский С.А., Василевич С.В., Комлев А.Е. // Военно-медицинский журн. 2009. Т. 330. № 4. С. 70.
6. Mangal Roy, Vamsi Krishna Balla, Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose // ACS Applied Materials and Interfaces. 2012. V. 4. № 2. P. 577.
7. Донков Е., Матеев Е., Зыкова А., Сафонов В. // Вопр. атомной науки и техники (ВАНТ). 2009. № 1(59). Серия: Физика плазмы. С. 153.
8. Li Y., Zhao T.T., Wei S.B. et al. // Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl. 2010. V. 30. № 8. P. 1227.
9. Yang L., Perez-Amodio S., Barrere-de Groot F.Y.F. et al. // Biomaterials. 2010. V. 32. № 11. P. 2976.
10. Hanifi A., Fathi M.H., Sadeghi M.M. // J. Mater. Sci. Mater.-Med. 2010. V. 21. № 9. P. 2601.
11. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L. et al. // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 497. № 1–2. P. 150.
12. Руднев В.С., Килин К.Н., Недозоров П.М. и др. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 6. С. 542.
13. Руднев В.С. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283.
14. Яровая Т.П., Гордиенко П.С., Руднев В.С. и др. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 1. С. 1395.
15. Руднев В.С., Яровая Т.П., Майстренко Ю.А. и др. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 10. С. 1643.
16. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 4. С. 618.
17. Руднев В.С., Медков М.А., Яровая Т.П., Недозоров П.М. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 12. С. 1969.
18. Руднев В.С., Медков М.А., Килин К.Н. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 654.
19. Руднев В.С., Килин К.Н., Медков М.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 9. С. 1369.
20. Руднев В.С., Медков М.А., Недозоров П.М. и др. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 1. С. 130.
21. Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С. и др. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 10. С. 1208.
22. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Устинов А.Ю., Недозоров П.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 277.