

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ СТРУКТУР ГА/Тi И ГА/ТiO<sub>2</sub>/Тi

© 2011 А. Ю. Бережная<sup>1</sup>, В. О. Миттова<sup>2</sup>, И. Я. Миттова<sup>1</sup>, А. В. Костюченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко,  
ул. Студенческая 10, 394036 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 09.12.2010 г.

**Аннотация.** В работе представлены данные сравнительного анализа структур ГА/Тi и ГА/ТiO<sub>2</sub>/Тi при высокотемпературном отжиге в аргоне. Показано, что разложение гидроксипатита (ГА) происходит при более низких температурах (от 900 °С для структур ГА/Тi и от 950 °С для структур ГА/ТiO<sub>2</sub>/Тi), чем ранее упоминалось в литературе (1150—1200 °С). При отжиге обнаружено окисление титана до субоксидов, причем на этот процесс расходуется кислород из пленки ГА. Установлено, что высокотемпературная обработка образцов способствует повышению биосовместимости имплантатов на основе ГА и титана.

**Ключевые слова:** гидроксипатит, титан, оксид титана, тонкие пленки, многослойные структуры, биоактивность.

### ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы и металлокерамические композиции на их основе до сих пор остаются самыми эффективными материалами для создания имплантатов и других медицинских изделий. С точки зрения биосовместимости имплантатов, длительно находящихся в живом организме, предпочтительно использовать чистый титан, который в отличие от своих сплавов не содержит вредных для организма легирующих добавок. Как правило, он покрыт пассивирующей пленкой и имеет высокую пластичность, однако более 5% внедренных имплантатов отторгается из-за развития некроза костной ткани, возникающего при поверхностном разрушении и дальнейшем проникновении металлических частиц в окружающие ткани, что ограничивает срок применения современных имплантатов [1]. Для улучшения биологической совместимости на имплантат наносятся биологически активные вещества. Ярким представителем биоактивных материалов является гидроксипатит (ГА), способствующий остеогенезу, благодаря чему спустя несколько лет после имплантации место протеза занимает вновь образовавшаяся костная ткань [2].

Нанесение ГА на титан позволяет получать биосовместимые медицинские имплантаты, однако такие покрытия имеют ряд существенных недостатков, одним из которых является слабая адгезия

между ГА и металлическим субстратом. Решить эту проблему можно различными способами, такими, как термообработка и введение промежуточного слоя [3, 4].

Таким образом, целью настоящей работы был сравнительный анализ морфологии поверхности и состава структур ГА/Тi и ГА/ТiO<sub>2</sub>/Тi, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) с последующей высокотемпературной обработкой в аргоне.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек использовали полированную фольгу Тi (99% Тi и 1% Al). Сначала ее полировали механически алмазной пастой, а затем, с целью удаления нарушенного слоя, образцы обрабатывали ионным источником в атмосфере аргона в течение 30 минут. Для эксперимента были выбраны структуры ГА/Тi и ГА/ТiO<sub>2</sub>/Тi с толщиной слоя ГА 0,5 мкм, т.к. для этих образцов характерно малое слущивание пленки при термообработке.

Для улучшения биологических свойств титана используются различные методы нанесения биоактивных компонентов. Одним из наиболее эффективных технологических способов напыления порошка ГА (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) является высокочастотное магнетронное распыление [5—8]. Предварительно была изготовлена мишень ГА по следующей

методике: в барабан объемом 0,4—0,8 л помещали 30 г CaO, 4,8 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 40 г  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 150 мл дистиллированной воды. Скорость перемешивания составляла от 120 до 400 об/мин. Смешение проводили 30 мин. Для получения больших количеств порошка количество исходных компонентов повышали пропорционально, сохраняя их соотношение. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера; промывали дистиллированной водой; сушили при комнатной температуре в течение 2 суток. Порошок просеивали через сито с размером ячейки 200—500 мкм, затем прокаливали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 30 мин.

Полученный пресс-порошок формовали двусторонним одноосным прессованием под давлением  $P_{\text{уд}} = 50\text{—}100$  МПа.

Распыление мишени проводили на установке «Оратория-40» в среде аргона со скоростью роста пленки до  $0,7 \text{ нм} \times \text{с}^{-1}$ . Промежуточный слой  $\text{TiO}_2$  также напылялся методом ВЧМР, и его толщина для структур  $\text{ГА}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  составила 0,2 мкм. Для измерения толщин пленок использовался метод калибровочных кривых (зависимость роста толщины от времени напыления). Толщину пленок измеряли методами атомно-силовой микроскопии (микроскоп ИНТЕГРА «Прима» фирмы NT MDT) и эллипсометрически (эллипсометр ЛЭФ-754).

Отжиг образцов в атмосфере аргона проводился в печи МТП-2М-50-500 при температурах 900, 950 и 1000 °С в течение 60 мин. В зоне термической обработки температура поддерживалась с точностью  $\pm 2$  °С. Газ поступал в реактор непрерывно как во время нагрева, так и во время остывания печи (скорость потока 30 л/час). Такой выбор режима обусловлен предыдущими исследованиями [9].

Морфология поверхности отожженных пленок была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380LV. Элементный состав определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) на той же установке. Фазы в структурах были определены методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгенограмм проводили на установке ДРОН-3 в непрерывном автоматическом режиме со скоростью  $1^\circ$  в минуту с шагом 0,1 и изменением угла  $2\theta$  от 10 до 70°. Напряжение на трубке составляло 45 кВ, сила тока — 20 мА.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления эволюции поверхности образцов была использована РЭМ. Как видно из рис. 1

и 2, структура поверхности различна и зависит от того, каким образом получен данный образец. Неотожженные пленки  $\text{ГА}/\text{Ti}$  имеют кристаллическую структуру [10]. При отжиге происходит упорядочение структуры, увеличение шероховатости структуры, но при этом морфология образцов  $\text{ГА}/\text{Ti}$  (рис. 1) отличается от таковой с подслоем  $\text{TiO}_2$  (рис. 2). Последние имеют хорошо развитую поверхность с определенным повторяющимся рельефом. Исследования [11] показали, что слои  $\text{ГА}$  в структурах  $\text{ГА}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  наследуют морфологию поверхности матриц  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , отожженных при тех же условиях.

При увеличении температуры отжига склонность к отслаиванию увеличивается во всех образцах.

Методом ЛРСМА подтверждено наличие в образцах всех исследуемых элементов (Ti, O, Ca, P), кроме водорода. Важной характеристикой является соотношение кальция и фосфора (коэффициент  $\text{Ca}/\text{P}$ ), так как оно необходимо для определения биологической совместимости материала. Для биологического гидроксиапатита коэффициент  $\text{Ca}/\text{P} \approx 1,5\text{—}1,7$  [2].

ЛРСМА образцов показал увеличение коэффициента  $\text{Ca}/\text{P}$  по сравнению с неотожженными структурами (табл. 1). Для всех образцов  $\text{ГА}/\text{Ti}$  характерно резкое увеличение соотношения  $\text{Ca}/\text{P}$  с повышением температуры, такая же зависимость ранее установлена и для образцов  $\text{ГА}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , отожженных в атмосфере аргона [11]. Это можно объяснить разницей в парциальных давлениях между системами кальций-кислород и фосфор-кислород. Так, для CaO характерно низкое парциальное давление: при 1600 °С —  $1,67 \cdot 10^{-8}$  Па, тогда, как у оксидов фосфора уже при 750 °С  $p_{\text{парц}} \approx 6 \cdot 10^5$  Па [12]. Система P—O имеет большее значение парциального давления, поэтому при высоких температурах испарение соединений фосфора происходит более интенсивно, чем испарение оксидов кальция. Высокая летучесть оксидов фосфора в нашем случае подтверждена РФА: в образцах была обнаружена фаза CaO, тогда как оксиды фосфора зафиксированы не были.

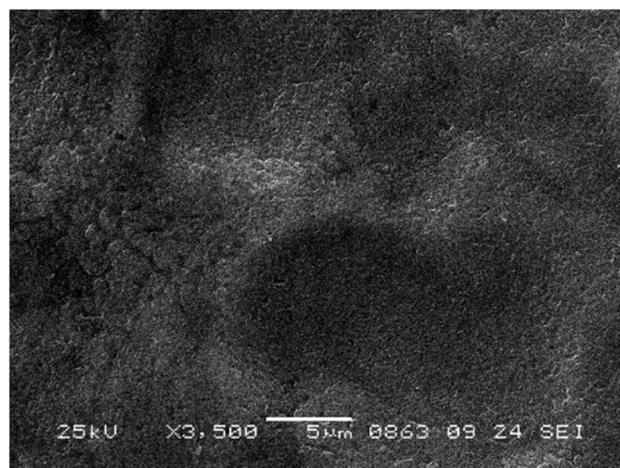
Конечные значения  $\text{Ca}/\text{P}$  у образцов с подслоем  $\text{TiO}_2$  и без него, отожженных при температуре 1000 °С, почти совпадают, тогда как коэффициент у неотожженных образцов заметно отличается (рис. 3). При  $T=900$  °С коэффициент  $\text{Ca}/\text{P}$  в структурах  $\text{ГА}/\text{Ti}$  возрастает сильнее, чем для  $\text{ГА}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , следовательно, при этой температуре промежуточный слой  $\text{TiO}_2$  становится барьером для

**Таблица 1.** Результаты ЛРСМА структур ГА/Тi и ГА/ТiO<sub>2</sub>/Тi с толщиной слоя ГА 0,5 мкм

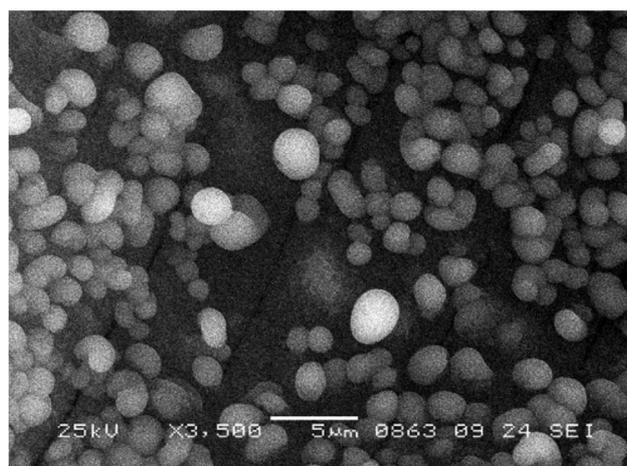
Режим отжига образцов	Ti, %	O, %	Ca, %	P, %	Ca/P
ГА/Тi					
Без отжига	21,89	64,07	7,33	6,72	1,09
900 °С, 60 мин	4,37	63,89	18,57	13,17	1,41
950 °С, 60 мин	16,26	72,95	6,54	4,25	1,54
1000 °С, 60 мин	11,9	71,17	10,61	6,32	1,68
ГА/ТiO <sub>2</sub> /Тi					
Без отжига	36,14	40,16	14,18	9,52	1,49
900 °С, 60 мин	36,44	40,29	14,29	8,98	1,59
950 °С, 60 мин	36,11	44,03	12,42	7,44	1,67
1000 °С, 60 мин	36,38	49,33	9,02	5,27	1,71



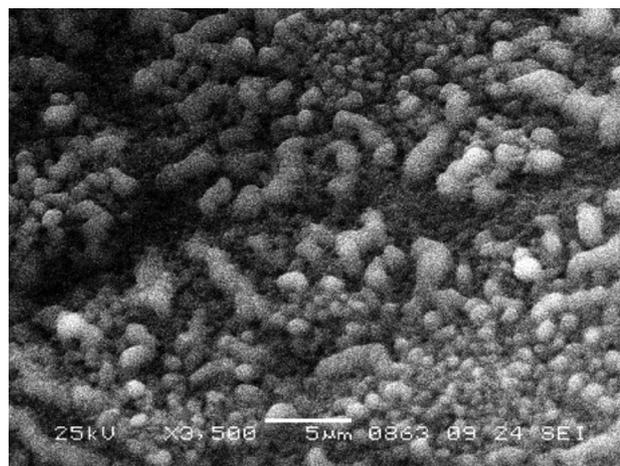
*a*



*б*

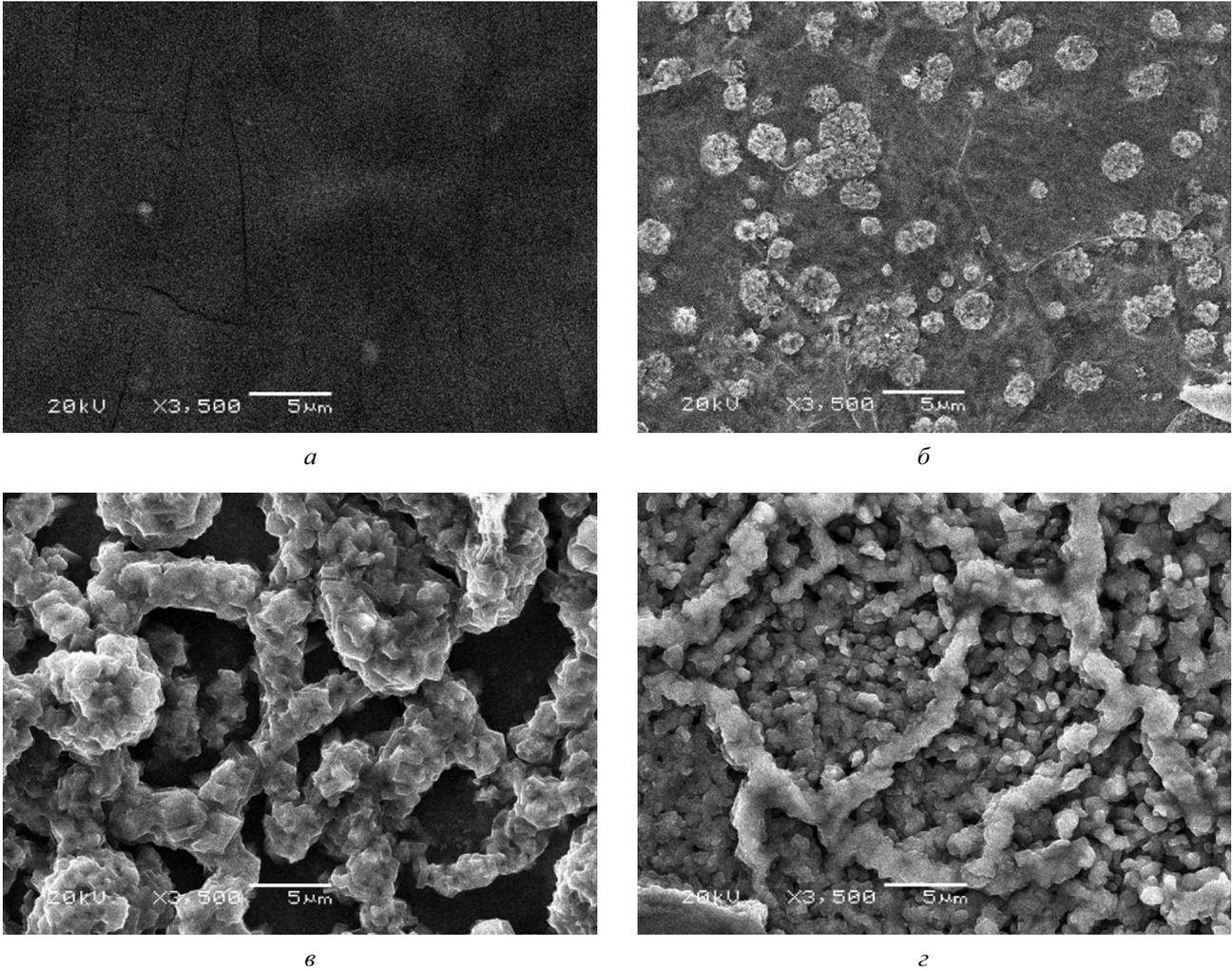


*в*

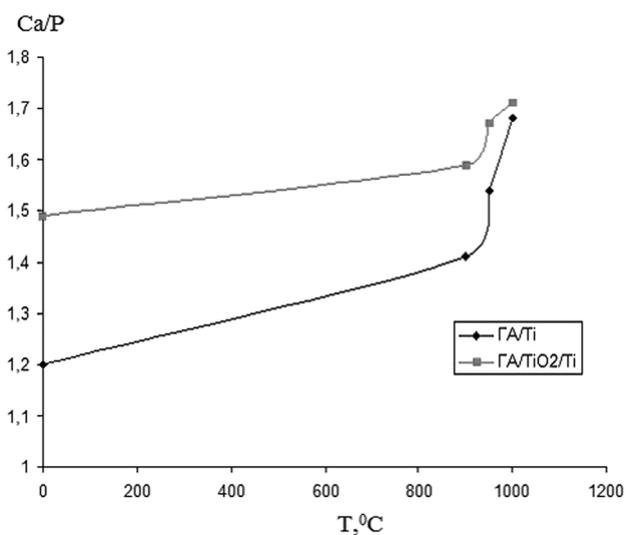


*г*

**Рис. 1.** Микрофотографии (РЭМ) структур ГА/Тi с толщиной слоя ГА 0,5 мкм: *a* — без отжига; *б* — температура 900 °С, время отжига 60 минут; *в* — температура 950 °С, время отжига 60 минут; *г* — температура 1000 °С, время отжига 60 минут



**Рис. 2.** Микрофотографии (РЭМ) структур ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti с толщиной слоя ГА 0,5 мкм: *а* — без отжига; *б* — температура 900 °С, время отжига 60 минут; *в* — температура 950 °С, время отжига 60 минут; *г* — температура 1000 °С, время отжига 60 минут



**Рис. 3.** Зависимость соотношения Ca/P от температуры термообработки. Толщина слоя ГА 0,5 мкм, время обработки 60 мин

межфазного взаимодействия ГА и Ti. С повышением температуры такой подслоя уже не может служить барьером для диффузии кислорода от ГА к титану, т.к. происходит частичное разрушение биоактивного слоя, что и приводит к резкому увеличению коэффициента Ca/P. Оптимального значения он достигает в структурах ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti и ГА/Ti с толщиной слоя ГА 0,5 мкм, отожженных при температурах 1000 °С и 950 °С в течение 60 мин (рис. 3).

Для установления наличия и характера взаимодействий между пленкой гидроксиапатита и подложкой титана и соответственно возможности образования промежуточных фаз в условиях эксперимента, структуры ГА/Ti были исследованы методом РФА. Полученные данные о присутствии в образцах промежуточных фаз приведены на рис. 4, 5 и в табл. 2.

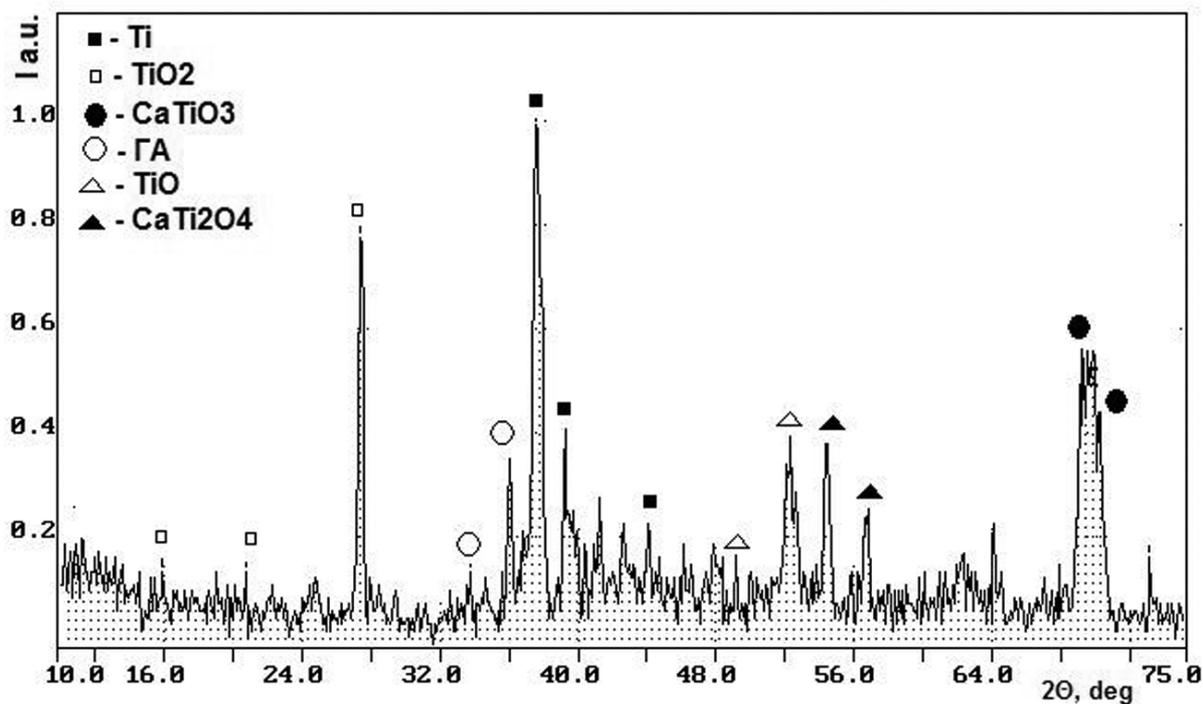


Рис. 4. Рентгенограмма структуры ГА/Тi: температура термообработки 950 °С, время 60 минут

Таблица 2. Фазы, определенные методом рентгенофазового анализа, для систем ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti и ГА/Ti с толщиной слоя ГА 0,5 мкм

Фаза	Режим обработки							
	ГА/TiO <sub>2</sub> /Ti				ГА/Ti			
	без отжига	900 °С, 60 мин	950 °С, 60 мин	1000 °С, 60 мин	без отжига	900 °С, 60 мин	950 °С, 60 мин	1000 °С, 60 мин
Ti	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti <sub>3</sub> O	—	+	+	+	—	+	+	+
Ti <sub>2</sub> O	—	—	+	+	—	+	—	—
TiO	—	+	+	+	—	+	+	+
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	+	+	+	—	—	—	+
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	—	—	+	+	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	+	+	+	+	—	+	+	+
CaTiO <sub>3</sub>	—	+	+	+	—	+	+	+
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+
CaTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	+	—	—	—	+
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	+	+	+	—	—	+	+
CaO	—	—	+	—	—	—	+	+

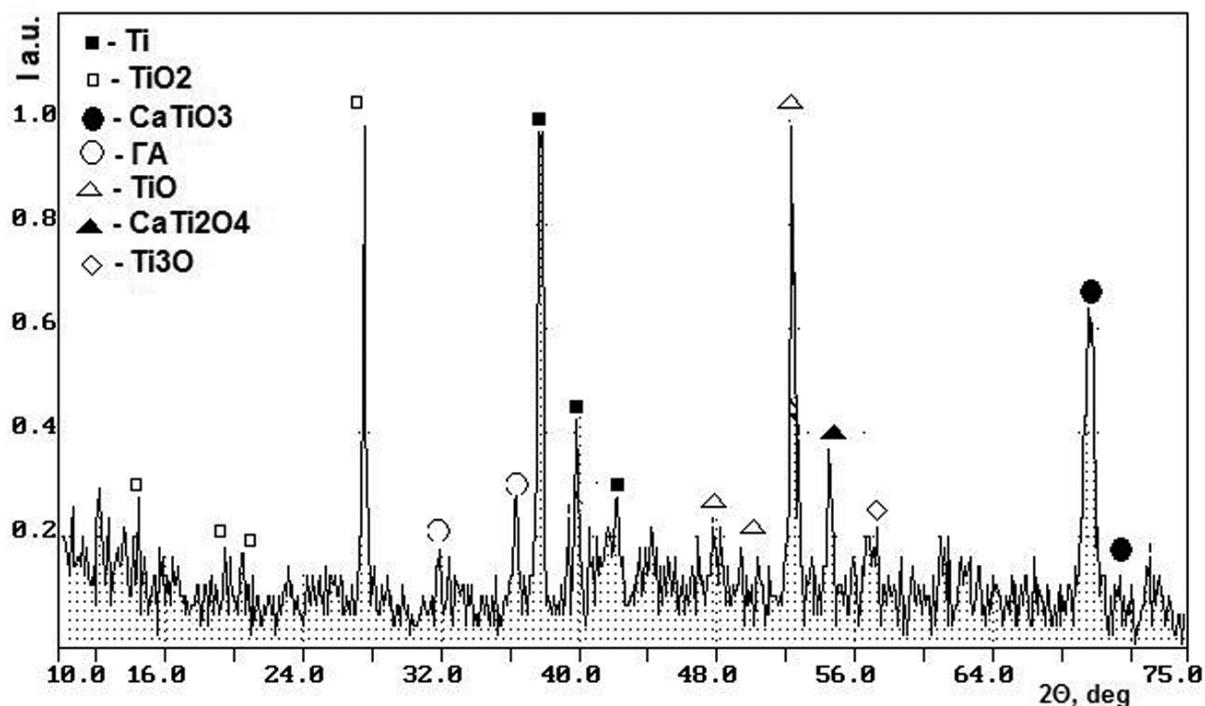


Рис. 5. Рентгенограмма структуры ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti: температура термообработки 950 °С, время 60 минут

Из таблицы следует, что методом РФА в неотожженных структурах ГА/Ti и ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti не обнаружено новых фаз и соединений. В термообработанных образцах ГА/Ti присутствуют фосфаты, титанаты кальция и оксиды титана, и их количество возрастает с увеличением параметров отжига. Таким образом, пленка ГА взаимодействует с металлической подложкой под действием высоких температур с образованием большого количества промежуточных фаз (CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.), и взаимодействие усиливается с возрастанием температуры отжига. Наличие фосфатов, а также оксида кальция свидетельствует о распаде ГА в условиях эксперимента.

Рентгенофазовым анализом установлено небольшое количество кристаллогидратных фаз фосфатов кальция (Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O), образование которых может происходить при остывании образцов после отжига: фосфаты кальция довольно гигроскопичны, поэтому вероятно поглощение ими воды из окружающей среды.

Наличие в отожженных образцах ГА/Ti и ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti большого количества недоокисленных фаз титана говорит об окислении его кислородом из ГА (ОН-группы). Исходя из данных табл. 1, количество кислорода в отожженных образцах незначительно отличается от такового в неотожженных, поэтому можно заключить, что окисление титана происхо-

дит только за счет кислорода, входящего в состав ГА. Поскольку РФА показал, что гидроксипатит присутствует во всех отожженных образцах, можно говорить лишь о частичном разрушении пленки ГА в условиях эксперимента.

В [13] показано, что гидроксипатит взаимодействует с титаном при температуре ≈1200 °С, однако в настоящей работе зарегистрирован частичный распад и взаимодействие ГА с Ti с образованием других фаз при значительно более низких температурах: от 900 °С для структур ГА/Ti и от 950 °С для структур ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti.

На основе полученных данных ЛРСМА и РФА отожженных и неотожженных структур ГА/Ti и ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti, можно предложить схему распада гидроксипатита при отжиге образцов:

$$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{Ti} \xrightarrow{t} \text{Ca}_k\text{P}_l\text{O}_m\text{H}_n + \text{TiO}_2,$$
 где Ca<sub>k</sub>P<sub>l</sub>O<sub>m</sub>H<sub>n</sub> — различные соединения Ca и P (см. табл. 2)



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований высокотемпературного отжига структур ГА/Ti и ГА/TiO<sub>2</sub>/Ti установлено, что пленки ГА, отожженные в аргоне, имеют сильно развитую поверхность, структура которой

различна и зависит от параметров термообработки образца и многослойности структуры.

Соотношение Са/Р в образцах резко возрастает с увеличением температуры отжига и достигает оптимального значения, соответствующего биологическому (1,5—1,7), для пленок с толщиной слоя ГА 0,5 мкм при отжиге в режиме 950 °С, 60 минут (данные ЛРСМА).

Зарегистрирован распад ГА с образованием других структур на границе раздела фаз при значительно более низких температурах по сравнению с литературными данными: от 900 °С для структур ГА/Тi и от 950 °С для структур ГА/ТiO<sub>2</sub>/Тi. Такая разница в температурах связана с межфазными реакциями в этих структурах. Присутствие же фазы титаната кальция (СаТiO<sub>3</sub>) является доказательством взаимодействия гидроксиапатита с титаном в структурах ГА/Тi и ГА/ТiO<sub>2</sub>/Тi (данные РФА).

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-12097-офи-м, гранта Президента РФ Поддержка ведущих научных школ» НШ 4828.2010.3. и гранта Президента РФ «По поддержке молодых ученых — кандидатов наук» МК-3960.2011.3.*

*Авторы выражают благодарность академику РАН Иевлеву В. М. (Воронежский государственный университет), члену-корреспонденту РАН Бариннову С. М. (Институт Металлургии и Материаловедения им. А. А. Байкова) за содействие в проведении данного исследования.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панасюк А. Ф., Ларионов Е. В., Саващук Д. А. // Журнал «Клиническая стоматология». Москва, 2004. С. 10.
2. Путьяев В. И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 1. С. 44—50.
3. Su-Hee Lee, Hae-Won Kim, Eun-Jung Lee Long-Hao Li, et al. // Journal of Biomaterials. 2006. P. 195—208.
4. Avés E. P., Sader M. S., Jerônimo F. A. R., et al. // Matéria (Rio J.). 2007. V. 12. № 1. P. 156—163.
5. Бариннов С. М., Белоногов Е. К., Иевлев В. М. и др. // Доклады Академии Наук. 2007. Т. 412. № 3. С. 347—350.
6. Шнак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. Киев: Академперіодика, 2002. 414 с.
7. Бариннов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов калиция. М.: Наука, 2005. 204 с.
8. Nelea V., Morosanu C., Plescu M., et al. // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 173. № 2. P. 315—322.
9. Бережная А. Ю., Миттова В. О., Костюченко А. В. и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1348—1351.
10. Иевлев В. М., Домашевская Э. П., Терехов В. А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 209—215.
11. Бережная А. Ю., Миттова И. Я., Миттова В. И. др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 9. С. 1—7.
12. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М: Наука, 1976. С. 342.
13. Шевченко Н. А., Итин В. И., Тухфатуллин А. А. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 24.

*Бережная Анастасия Юрьевна — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 232437, e-mail: bau\_xxx@mail.ru*

*Миттова Валентина Олеговна — к.б.н., ассистент кафедры биохимии, Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко; тел.: (4732) 530338, email: vmittova@mail.ru*

*Миттова Ирина Яковлевна — д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208356, email: inorg@chem.vsu.ru*

*Костюченко Александр Викторович — к.ф.-мат.н., ассистент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 2124561, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru*

*Berezhnaya Anastasiya U. — the post-graduate student; chair of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (4732) 232437, e-mail: bau\_xxx@mail.ru*

*Mittova Valentina O. — PhD (biological sciences), chair of Voronezh State Medical academy named after N.N. Burdenko; tel.: (4732) 530338, e-mail: vmittova@mail.ru*

*Mittova Irina Ya. — grand PhD (chemistry sciences), professor, chair of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, email: inorg@chem.vsu.ru*

*Kostyuchenko Alexandr V. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant chair of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (920) 2124561, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru*