

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Формирование развитых оксидных слоев TiO_2 и ультрадисперсных покрытий на основе $\gamma-Al_2O_3$ на титане BT-20

Е.А. Дробаха, Г.С. Дробаха, К.А. Солнцев

ИМЕТ РАН

DrobakhaEA@gmail.com; drgr81@mail.ru

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-547-555

Введение

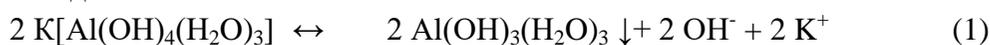
В настоящее время в качестве имплантатов для замены костных дефектов в травматолого-ортопедической практике и стоматологии широко используется биокерамика, нанесенная на титановый носитель необходимой формы. К биокерамике относятся: гидроксипатит (ГА), трикальцийфосфат (ТКФ), ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , биоактивные стёкла и стеклокерамика. В зависимости от типа реакции в организме биокерамику можно классифицировать как биоинертную, биоактивную или растворяющуюся в организме (резорбирующуюся). Биоинертные керамические материалы, такие как Al_2O_3 и ZrO_2 , закрепляют в костном дефекте цементированием или посадкой с натягом (механическая фиксация). ГА, ТКФ, некоторые составы силикатного стекла и стеклокерамики, относятся к биоактивным материалам, близким по составу костной ткани человека. Одним из недостатков кальцийфосфатной керамики является незначительная механическая прочность [1]. С целью повышения прочности импланта биоактивные покрытия наносят на основу, изготовленную из титана или его сплава. А назначение покрытия – повысить надежность эндопротезирования за счет улучшения контакта импланта с окружающими тканями. Покрытия обычно формируют на поверхности окисленного титана, поэтому очень важно, чтобы этот оксидный слой обладал хорошей адгезией к поверхности титана и достаточной поверхностью для обеспечения адгезии вторичного биоинертного или биоактивного покрытия. Наиболее распространенные способы получения покрытий адгезионного слоя из оксида титана на титановом импланте это: окисление на воздухе, плазменное напыление и анодирование титана и его сплавов импульсным током в условиях искрового разряда – электрохимический метод [2 – 4]. Для имплантов из титана и его сплавов без вторичного покрытия актуальным является получение поверхностно-пористых, волокнистых покрытий на их поверхности с целью

придания им остеointegrативных свойств, в том числе «леса» наноструктурного покрытия на металле для осуществления клеточной адгезии [4, 5]. Есть данные об использовании подобных волокнистых покрытий на титановых сплавах и для катализа [6]. Наиболее распространенным является способ оксидирования поверхности титана и титановых сплавов различными способами, в газовой или парогазовой среде [7], электролитическим методом [8], методом микродугового оксидирования [9], плазменным [10], а также гидротермальным способом [5]. Исследователи [11, 12] при изучении биохимических свойств поверхности контактных зон биоматериалов установили, что наиболее активно и плотно кость соединяется с керамиками ГА, ТКФ или окисью алюминия. Основной задачей настоящей работы было получение на титановом носителе из сплава ВТ-20 оксидных слоев игольчато-волокнистой и/или другой развитой структуры для увеличения спекаемости наносимого на них вторичного высокопористого покрытия из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13] и исследование ее методами СЭМ, РФА и БЭТ.

Экспериментальная часть

В работе получали оксидные покрытия на образцах титановых носителей из сплава ВТ-20 (ГОСТ 19807-91) цилиндрической формы размером $d9*L20$ мм после токарной обработки с шероховатостью 10 мкм, обезжиренных в ацетоне и спирте. Для формирования оксидного слоя на образцах носителей использовали травление в щелочной среде КОН и окисление термообработкой (ТО) в воздушной среде при ступенчатом подъеме температуры до $700 - 800^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева и охлаждения не выше $1^\circ/\text{мин}$. Исследовали влияние условий травления и режимов термообработки на морфологию поверхности образцов ВТ-20, химический и фазовый состав развитых оксидных слоев и покрытий из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, получаемых по разработанной ранее методике из алюминатных растворов [13]:

I стадия



$80 - 100^\circ\text{C}$

II стадия



550°C

Стремились достичь минимальной толщины оксидного слоя для снижения влияния внутренних напряжений в нем при последующем спекании с покрытием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поэтому были выбраны мягкие условия травления – при атмосферном давлении и окисление при ТО с режимом вблизи фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ для Ti. Таким образом, были оптимизированы условия травления, режим ТО и нанесения алюминатного покрытия.

Исследовали: фазовый состав методом рентгенофазового анализа (РФА) на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 в монохроматизированном медном $\text{CuK}\alpha$ излучении с длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 = 1.54178 \text{ \AA}$ при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении при идентификации анализируемых веществ по базе данных «2003 JCPDS – ICDD»; удельную поверхность покрытий методом БЭТ на приборе TriStar 3000 с погрешностью +/-5 %; морфологию и химический состав поверхности на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Tescan Vega II и LEO-1420.

Исследования поверхности для сравнения проводили на исходных образцах ВТ-20 после стадий обработки:

Обр. № 1 – Ti после токарной обработки, обезжиривания в ацетоне и спирте и сушки при н. у.;

Обр. № 2 – Ti после травления в 10 %-м растворе КОН при температуре 100°C в течении 1 ч, промывки водой и сушки при н.у.;

Обр. № 3 – TiO_2/Ti , полученный при ТО обр. 1 в диапазоне температур $700 - 800^\circ \text{C}$ в течении 4 ч;

Обр. № 4 – TiO_2/Ti , полученный при ТО обр. 2 в диапазоне температур $700 - 800^\circ \text{C}$ в течении 4ч;

Обр. № 5 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученный нанесением покрытия из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ алюминатным способом [13] на обр. 4.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования методами СЭМ, РФА и БЭТ поверхности полученных образцов 1 – 5 приведены ниже. На рис. 1 представлены микрофотографии цилиндрической поверхности обр. 1 сплава ВТ-20 после токарной обработки и обезжиривания ацетоном и спиртом, а также обр. 2 после травления в 10 %-м растворе КОН при температуре 100°C в течении 1 ч, промывки и сушки при н. у. Борозды на рис. 1а соответствуют токарной обработке. В масштабе 2 мкм поверхности обр. 1 представляет собой

практически гладкую металлическую поверхность (рис. 1б). Развитие поверхности происходит после травления титана в щелочном растворе и проходит через стадию образования губчатой структуры (обр. 2, рис. 1в, г). На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности обр. 3 и 4 TiO_2/Ti , полученных при ТО в диапазоне температур $700 - 800^\circ \text{C}$ в течении 4ч соответственно только обезжиренного обр. 1 и обезжиренного и протравленного в щелочном растворе обр. 2. На снимках обр. 3 (рис. 2а, б) не наблюдается значительного развития поверхности за счет образования оксидного слоя, поверхность визуальнo состоит из срастающихся в хаотичном направлении призматических кристаллов диаметром $100 - 500 \text{ нм}$ и высотой $100 - 1000 \text{ нм}$. Морфология поверхности обр. 4 (рис. 2в, г) принципиально отличается от снимков поверхности обр. 3. – наблюдается значительно более высокое развитие поверхности за счет образования игольчатых частиц, которые визуальнo представляют собой нитевидные монокристаллы правильной формы и имеют направление роста преимущественно нормальное к поверхности основы Ti . Кроме того, на поверхности присутствуют чешуйчатые и призматические частицы, причем игольчатые и чешуйчатые частицы располагаются над призматическими. Размеры частиц: игольчатые – диаметр $20 - 50 \text{ нм}$, длина до 2 мкм ; чешуйчатые – $1 \times 1 \text{ мкм}$; призматические – диаметр $0,3 \text{ мкм}$, длина до 1 мкм .

По данным РФА поверхностный оксидный слой игольчатой структуры на ВТ-20 обр. 4, полученный после щелочного травления и ТО, состоит из TiO_2 преимущественно фазы рутила (рис. 3), что согласуется с литературными данными [6], с небольшим количеством фазы анатаза.

На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ обр. 5, полученной после травления в щелочной среде, ТО и нанесения покрытия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по схеме 1. На рис. 3 при увеличении $100\times$ видно корреляцию поверхности покрытия из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на макро-уровне с токарной обработкой. При дальнейшем увеличении на микрофотографии можно наблюдать окристаллизованный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Визуальнo покрытие из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. 5 равномерное, адгезионно- и когезионнопрочное по всей площади цилиндрической поверхности и на торцах.

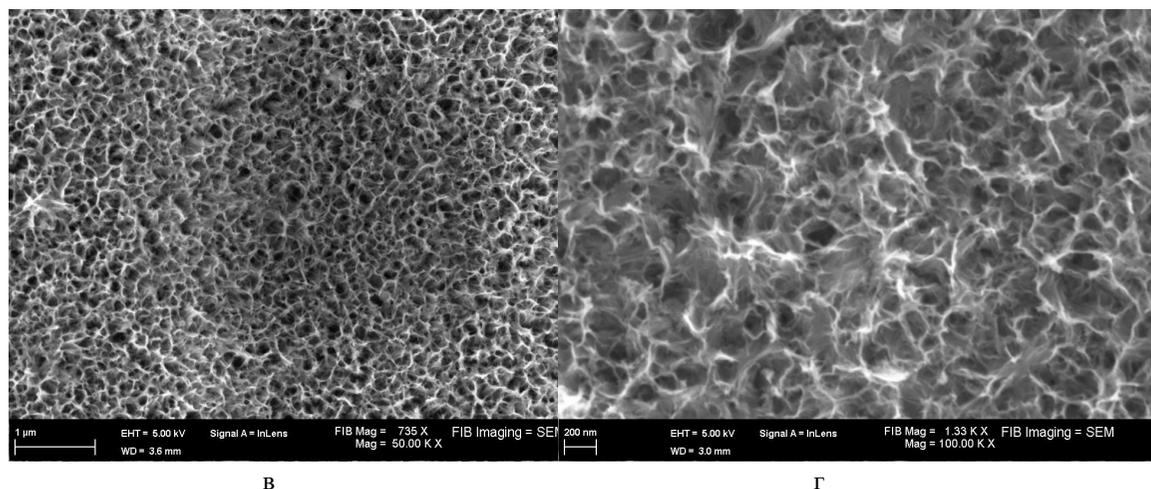
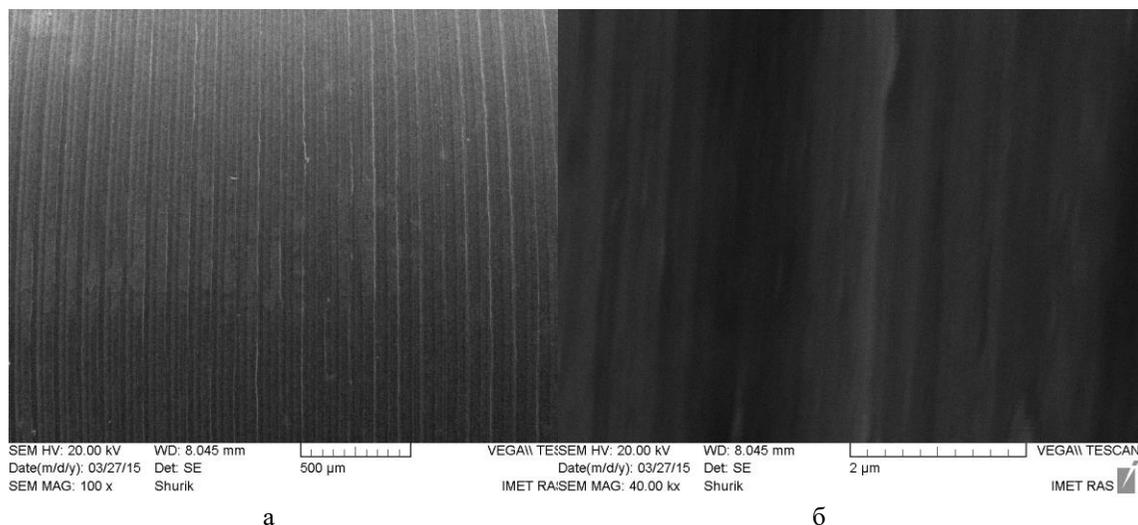


Рис.1. Микрофотографии поверхности обр. 1 после токарной обработки и обезжиривания в ацетоне и спирте (а, б) и обр. 2 после травления в 10 %-м растворе КОН при температуре 100 °С в течении 1 ч (в, г).

Удельная поверхность покрытий γ -Al₂O₃ на поверхности ВТ-20, измеренная методом БЭТ, составила 100 м²/г. Как удалось установить, предварительная обработка поверхности титана непосредственно сказывается на адгезии покрытия γ -Al₂O₃. На обр. 3, обезжиренном только ацетоном, наблюдается неравномерность толщины покрытия γ -Al₂O₃ и низкая его адгезия на торцах заготовки. Тогда как разработанная методика травления в щелочной среде (обр. 2, рис. 1) позволяет получить на поверхности титана ВТ-20 оксидный слой развитой игольчато-волокнуистой структуры (обр. 4, рис. 2), что повышает в свою очередь адгезию и спекаемость наносимых на образцы ВТ-20 высокопористых оксидных покрытий γ -Al₂O₃ (обр. 5, рис. 3).

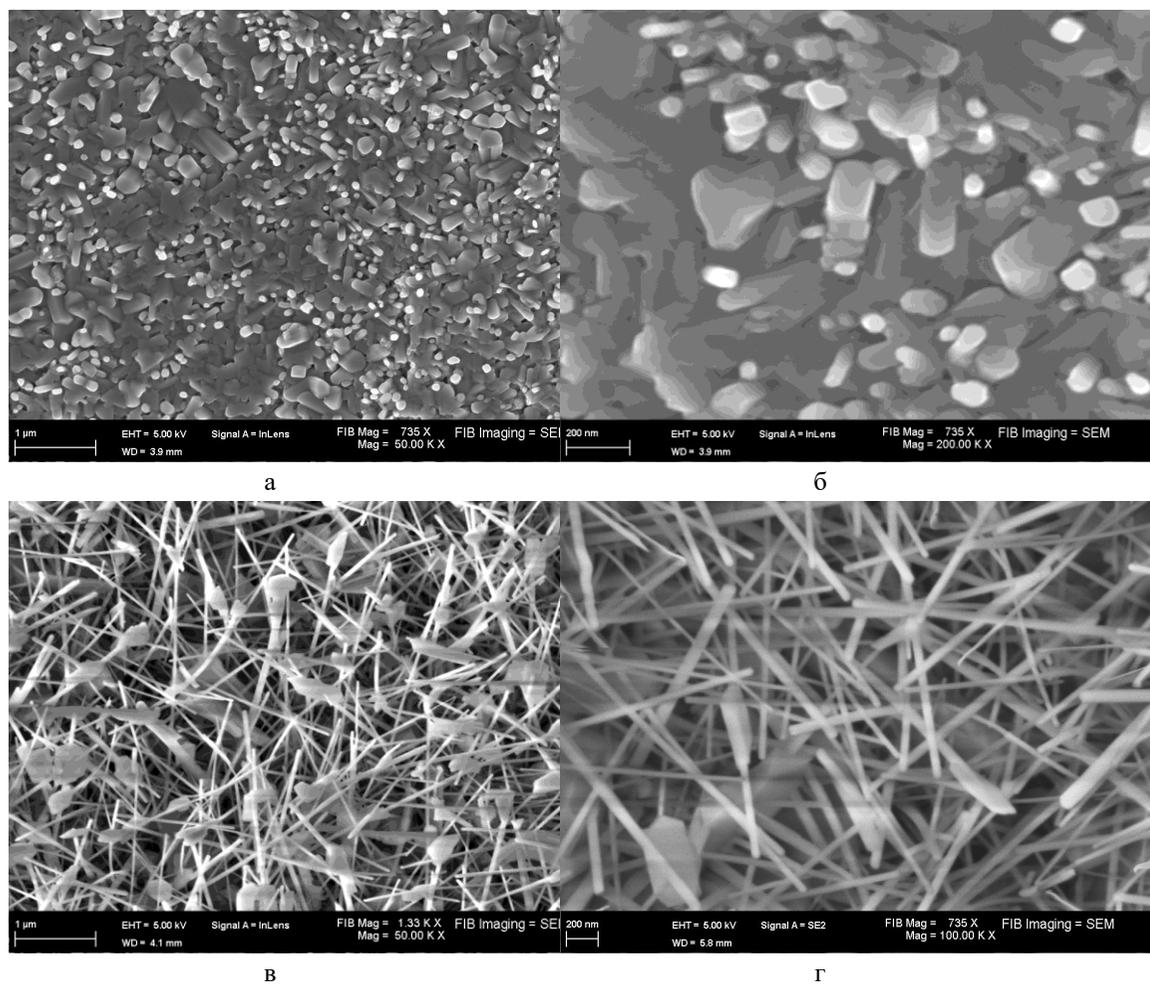


Рис.2. Микрофотографии поверхности TiO_2/Ti полученных соответственно при ТО в диапазоне температур 700 – 800 оС в течении 4 ч из обр. 3 – снимки а, б; и обр. 4 - снимки в, г.

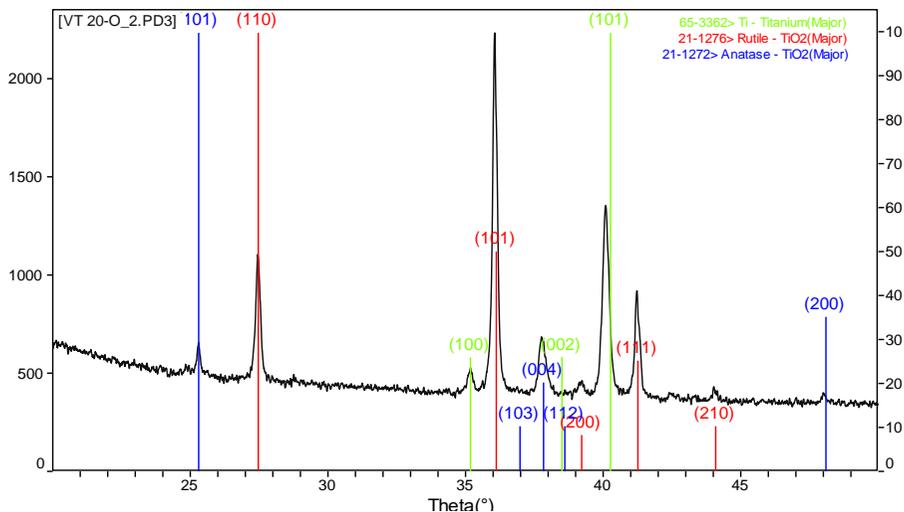
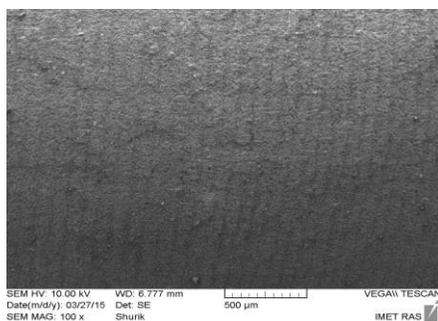
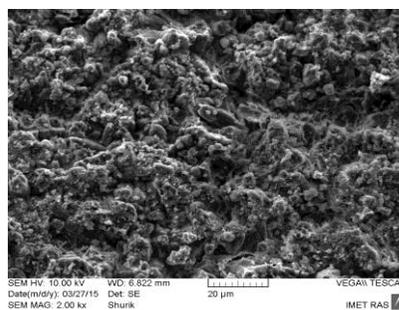


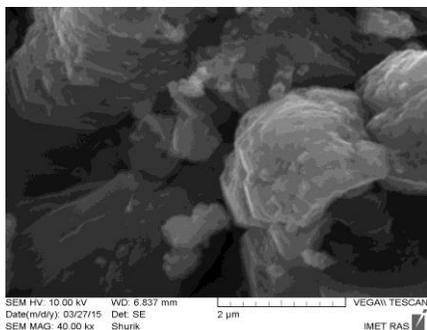
Рис.3. Дифрактограмма поверхности обр. 4 после травления в 10 %-м растворе КОН и ТО при 700 – 800 оС в течении 4 ч.



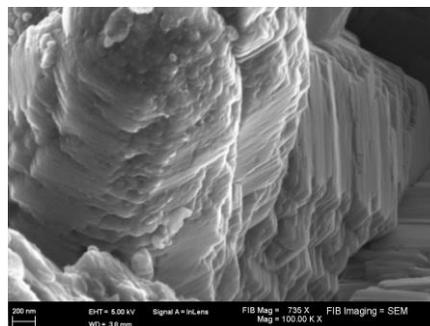
а



б



в



г

Рис.4. Морфология поверхности γ - Al_2O_3 / TiO_2 / Ti обр. 5, полученного после травления в щелочной среде, ТО и нанесения покрытия алуминатным способом.

Заключение

Представленная в настоящей работе методика травления в щелочной среде при атмосферном давлении с последующей термообработкой на воздухе в диапазоне температур 700 – 900° С образцов цилиндрической формы из титанового сплава ВТ-20 позволяет получить на их поверхности оксидный слой волокнисто-игольчатой структуры и прочное равномерное покрытие γ -Al₂O₃ разработанным алюминатным способом.

Разработанная методика может быть использована в области создания имплантов из титана и его сплавов с целью придания им остеоинтегративных свойств, и, благодаря высокой $S_{уд}$, способности адсорбировать разнообразные системы химических соединений, необходимых в медицине при имплантологии. Предположительно, полученная специфическая поверхность волокнисто-игольчатой структуры на ВТ-20 может иметь собственную высокую сорбционную активность и остеоинтегративные свойства, в том числе для осуществления клеточной адгезии.

Работа была выполнена по Госзаданию 007-00129-18-00.

Авторы выражают благодарность: к.х.н. Шевцову С.В. (РЭМ), Антоновой О.Н. (РЭМ), к.х.н. Коновалову А.А. (БЭТ), к.т.н. Ашмарину А.С. (РФА), Рошаль Н.Т. (хим. анализ)

Литература

1. Берченко Г.Н., Кесян Г.А., Уразгильдеев Р.З. и др. Сравнительное экспериментально-морфологическое исследование влияния некоторых используемых в травматолого-ортопедической практике кальций-фосфатных материалов на активизацию репаративного остеогенеза // Бюлл. Восточно-Сибирского науч. цент-ра СО РАМН. – 2006. – N 4. – С. 327–332.
2. Бутовский К.Г., Лясникова А.В., Ленин А.В., Пенкин Р.В., Лясников В.Н. Электроплазменное напыление в производстве внутрикостных имплантатов. - Саратов: Саратов. гос. Техн. ун-т, 2006. – 200 с.
3. Патент 2495678 RU. Лясникова А.В., Лясников В.Н., Дударева О.А. и др. Способ модифицирования титановой поверхности. 2013.
4. Патент 2469744 RU. Абдуллаев Ф.М. Способ создания наноструктурной биоинертной пористой поверхности на титановых имплантатах. 2012.
5. Patent US 2008/0318044 A1. Z. Ryan Tian, Joshua Epstein. Titanate nanowire, titanate nanowire scaffold, and processes of making same. 2008.
6. Yongchao Huang, Haibo Li, Muhammad-Sadeeq Balogun, et al. Three-dimensional TiO₂/CeO₂ nanowire composite for efficient formaldehyde oxidation at low temperature. RSC Adv. 2015, 5, 7729-7733.

7. Z.G. Shang, Z.Q. Liuy, P.J. Shang and J.K. Shang. Synthesis of Single-Crystal TiO₂ Nanowire Using Titanium Monoxide Powder by Thermal Evaporation. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2012, 28(5), 385-390.
8. Патент 2507315 RU. Трифонов Б.В., Колобов Ю.Р., Колобова Е.Г. и др. Способ получения биосовместимого покрытия на стоматологических имплантатах. 2014.
9. Митрошин, А. Н. Сравнительная оценка остеоинтеграции винтовых конических и цилиндрических титановых имплантатов, обработанных методом микродугового оксидирования / *Фундаментальные исследования*. – 2011. – № 9. – С. 447 – 451.
10. В. И. Калита, Д. А. Маланин, В. А. Мамаева, А. И. Мамаев, Д. А. Комлев, И. В. Деревянко, В... Модификация поверхностей внутрикостных имплантатов: современные исследования и нанотехнологии / *Вестник Волгоградского государственного медицинского университета* – 2009. – № 4 (32). – С. 17 – 23.
11. Загорский В.А. Проблема биосовместимости имплантатов и костной ткани // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. – 2016. – № 10-2, – С. 162 – 166.
12. Юмашев А.В., Кристаль Е.А., Кудерова И.Г., Михайлова М.В. Непереносимость ортопедических конструкций, явления гальванизма // *Журнал научных статей Здоровье и образование в XXI веке*. – 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 26.
13. Патент 2502526 RU. Солнцев К.А., Дробаха Е.А., Дробаха Г.С., и др. Покрытие на имплант из титана и его сплавов и способ его приготовления. 2013.