

# КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ТИТАНА, ПОЛУЧЕННИЙ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Л.А. Крушинская, Я.А. Стельмах

ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведены результаты исследования морфологии поверхности и микроструктуры пористого титана, полученного из паровой фазы с использованием электронно-лучевой технологии испарения и последующей конденсации в вакууме. Исследована эволюция структуры пористого титана в широком интервале температур конденсации (100...900 °С). Получен композитный материал, состоящий из пористого титана, покрытого слоем (12 мкм) кальцийфосфата. Библиогр. 10, рис. 5.

*Ключевые слова:* электронно-лучевое осаждение; пористый титан; морфология поверхности; микроструктура; кальцийфосфатные материалы; биосовместимые материалы

Увеличение продолжительности и улучшение качества жизни человека нуждаются в создании материалов, предназначенных для замещения или замены поврежденных костных тканей. В настоящее время на передний план вышел регенерационный подход лечения и замены кости, в рамках которого акцент делается на замещение биоматериала растущей костной тканью, а материалу отводят роль активного источника необходимых для построения костной ткани элементов, лишь первоначально осуществляющего опорную функцию. Такой подход требует от современных биоматериалов, прежде всего, ускорения процессов срастания, прорастания в имплантат новой костной ткани, а также остеостимулирующего действия материала имплантата.

Синтетический гидроксипатит кальция (ГАП) — широко распространенный материал, применяемый в медицине для лечения поврежденных костных тканей благодаря химическому и фазовому подобию его неорганической составляющей. Однако в отличие от апатита костной ткани ГАП-керамика обладает недостаточной скоростью биорезорбции и слабо способствует росту новой ткани (остеоиндукции), а также обладает низкой трещиностойкостью и малой усталостной прочностью в физиологических условиях.

Один из способов улучшения биологических характеристик остеостимулирующей керамики заключается в переходе к многофазным материалам, содержащим фосфаты кальция, легче растворимым по сравнению с ГАП, например трикальциевому фосфату (ТКФ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), пирофосфату кальция (ПФК,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), аморфному фосфату кальция (АФК) [1].

Титан известен как материал, обладающий достаточной биологической совместимостью с костными структурами человека, и широко применяется для протезирования различных костных

структур, особенно если он имеет пористую структуру. Пористые покрытия наносят на эндопротезы тазобедренных суставов и стоматологические конструкции, в результате формируется прочное соединение имплантата с костью реципиента [2].

Физическое осаждение в вакууме имеет очевидные преимущества по сравнению с порошковыми и плазменными методами, химическим осаждением. Так, предыдущие исследования подтверждают, что конденсаты, полученные в вакууме, не содержат посторонних примесей элементов [1], что особенно важно для медицинского применения. Кроме того, способ электронно-лучевого испарения и последующей конденсации парового потока в вакууме предоставляет большие возможности по контролю структуры пористых материалов при формировании их из паровой фазы [3]. Он позволяет легко получать вакуумные конденсаты различных неорганических материалов в виде толстых пленок и покрытий с микропористой, столбчатой структурой и ориентированной микропористостью [4–6].

Цель данной работы методом EBPVD сформировать композитный материал на основе титана с пористой структурой, покрытый тонким слоем кальцийфосфата, не нарушающим открытой пористости основы.

**Материалы и методика исследований.** Вакуумные конденсаты пористого Ti для исследований получали по двухступенчатой схеме электронно-лучевого испарения в вакууме. При этом одним электронным пучком испаряли штапик NaCl, полученный холодным прессованием из порошка чистотой 99,99 %, другим электронным пучком испаряли слиток Ti чистотой не менее 99,85 %, полученный электронно-лучевым переплавом в вакууме. Концентрацию соли варьировали в интервале 15...60 мас. %. Осаждение смешанных паровых потоков титана и соли выполнялось на подложки с заданным вдоль оси градиентом температуры [7]. Такая методика позволяет в одном эксперименте получить информацию о структуре и

Я.А. Стельмах — <https://orcid.org/0000-0002-5238-2288>

свойствах конденсированных материалов в заданном непрерывном интервале температур осаждения. Градиент температуры 100...900 °С вдоль подложки создавали путем закрепления одного ее края в медном водоохлаждаемом держателе и нагревом электронным лучом противоположного края. Измерение градиента температуры проводили пятью хромель-алюмелевыми термопарами с точностью  $\pm 10$  °С.

Вакуумные конденсаты композиции Ti–Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> для исследований получали трехтигельным электронно-лучевым испарением компонентов в вакууме в два этапа за один эксперимент. На первом этапе для лучшей адгезии осаждали подслоем чистого Ti толщиной 20 мкм. Затем выполняли осаждение смешанных паровых потоков титана и соли на подложки из ВТ-0 и Ст3, подогретые электронным пучком до температуры 600 °С. На следующем этапе на поверхность сформированного пористого конденсата Ti толщиной 75 мкм выполняли осаждение 12 мкм трикальциевого фосфата (ортофосфата кальция) Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> чистотой 99,7 %.

Скорость конденсации в экспериментах составляла в среднем, мкм/мин: 2 для титана, 6 для пористого титана и 0,3 для трикальциевого фосфата (ТКФ). Давление остаточных газов в рабочей камере во время процесса испарения — (1...2)·10<sup>-2</sup> Па, толщина полученных конденсатов — 105...110 мкм.

Структуру поверхности и в сечении покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе CamScan 4D в режимах вторичных и упруго-отраженных электронов.

Приготовлению шлифов сечений образцов в направлении конденсации для дальнейших исследований уделяли особое внимание: легкую термическую допрессовку в пластмассу, механическую шлифовку и полировку проводили на оборудовании Abramin в автоматическом режиме по специальной методике для пористых материалов, рекомендованной фирмой «Struers».

Для определения элементного состава полученных конденсатов применяли рентгеноспектральный микроанализатор (приставка EDX к микроскопу CamScan 4D). Программа обработки результатов — Inca-2000. Погрешность измерений  $\pm 0,2$  %.

Исследование фазового состава полученных конденсатов проведено методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3М в медном K $\alpha$ -излучении.

Для сравнения и анализа полученных результатов пористость конденсатов была измерена (расчитана) с помощью компьютерной программы Image Pro Plus. Анализ микроструктуры проводили на фотографиях с помощью специализированного материаловедческого комплекса анализа изображений структур, представляющего собой систему ввода в компьютер, обработки и анализа изображений.

**Результаты и их обсуждение.** Нано-, микро- и макропоры — типичные для конденсатов фазово-структурные неоднородности, обусловленные спецификой процессов осаждения вещества на подложку и возможностью реализации целого комплекса характерных механизмов конденсационного порообразования. Процессам конденсационного порообразования, а также особенностям эволюции пористой структуры в конденсированных покрытиях посвящено ряд работ, например [8]. Проведенные ранее исследования показали, что на формирование пористой структуры при электронно-лучевом испарении и последующем осаждении паровой фазы на подложку основное влияние оказывает температура осаждения ( $T$ ) [9].

Однако пористость конденсатов, являясь структурно чувствительным свойством, определяется комплексом факторов, включающих температуру конденсации, количество удаляемой добавки, геометрию электронно-лучевой установки, глубину вакуума. В данной работе выполнены количественные исследования основных технологических параметров, регулирующих формирование структуры.

Результаты показали, что по морфологическим признакам полученные конденсаты Ti отличаются в зависимости от температуры конденсации  $T$ . Конденсаты, сформированные при низких температурах ( $T \leq 300$  °С) имеют структуру близкую к глобулярной, представляют собой матрицу NaCl с равномерно распределенными в ней наночастицами Ti [10].

Однако для целей данной работы, предполагающих получение пористого титана, интерес представляют конденсаты, сформированные на подложке, подогретой до температуры  $T$  выше 500 °С. Структура естественной поверхности Ti, образованного при совместной конденсации с NaCl и микроструктуры поперечных сечений в направлении конденсации при температурах подложки 500...900 °С приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, все конденсаты титана имеют выраженный рельеф, поверхность полностью коррелирует с внутренней структурой, конденсаты обладают видимой структурной пористостью. Вместе с тем, в зависимости от  $T$  морфология пористости претерпевает значительные изменения. Так, в интервале  $T$  от 500 до 630 °С формируются конденсаты визуальнo с «губчатой» структурой, обладающие однородной пористостью. Поры имеют округлую форму и узкий разброс по размерам  $0,7 \pm 0,2$  мкм. С повышением температуры конденсации ( $T$ ) в интервале 635...700 °С формируется столбчатая структура конденсатов титана, заметно увеличивается размер кристаллитов от 2 до 20 мкм, появляется пористость двух видов — межкристаллитная и внутркристаллитная. Форма и раз-

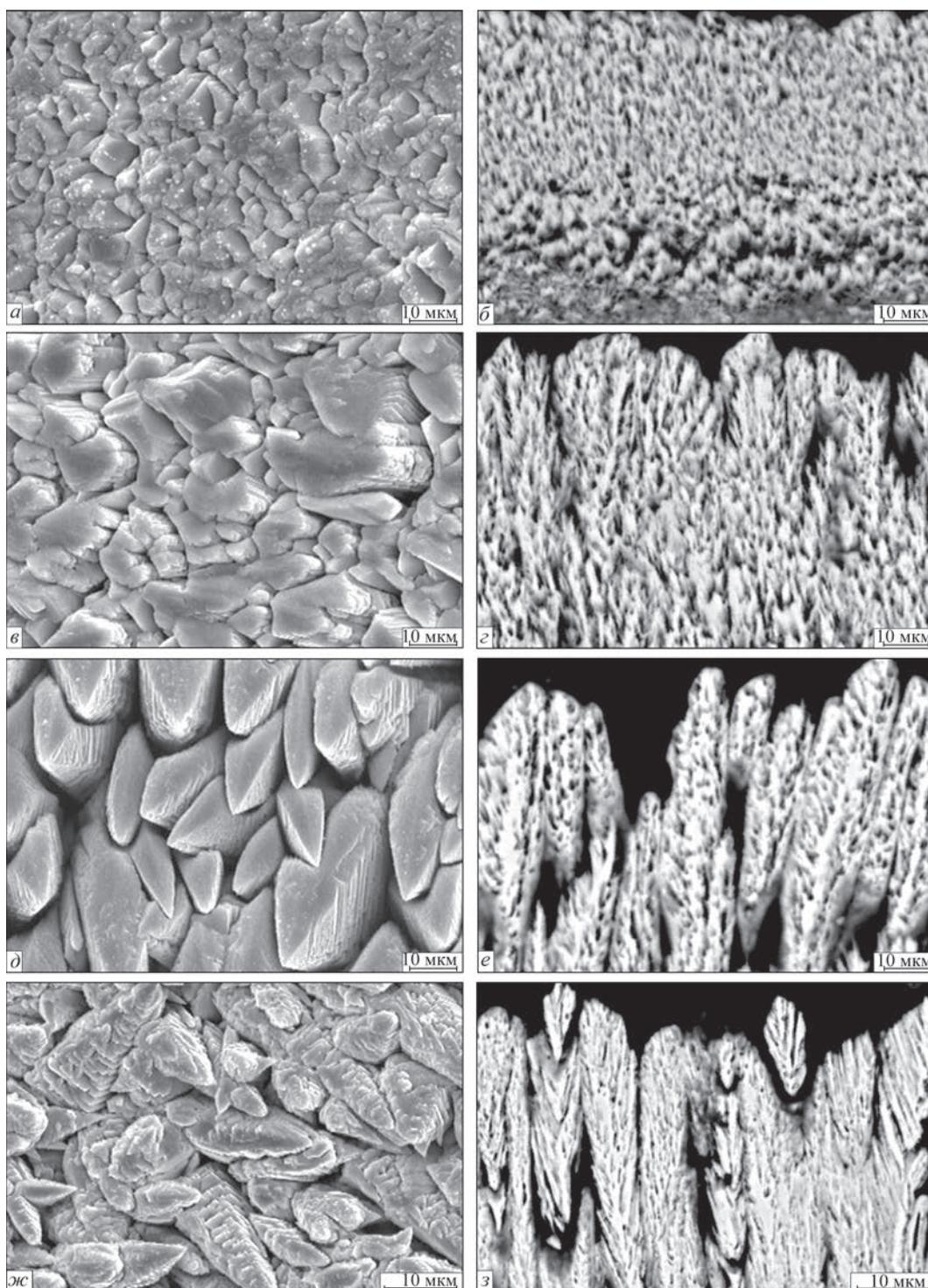


Рис. 1. Морфология поверхности и сечения микрошлифов конденсатов пористого титана, полученных при  $T, ^\circ\text{C}$ : 590 (а, б); 620 (б, з); 680 (жс, з)

меры пор взаимосвязаны со структурой кристаллитов. В зоне столбчатой структуры поры имеют форму капилляров, ориентированы по толщине конденсата и окаймляют его столбчатые агрегаты (межкристаллитная пористость). Ширина участков межкристаллитной пористости увеличивается с ростом  $T$  и находится в пределах  $1,0 \dots 2,5$  мкм. Внутрикристаллитные поры несколько вытянуты и их средний размер ( $0,5 \dots 0,9$  мкм) практически не изменяется до  $800$  °C. При температуре

конденсации выше  $800$  °C этот вид пористости уменьшается за счет спекания кристаллитов и при дальнейшем увеличении температуры до  $900$  °C практически исчезает.

Механизм образования пористости при рассматриваемой технологии получения вакуумных конденсатов титана носит комбинированный характер, возможные варианты описаны в работах [3, 6, 8].

Пористую структуру для Ti выявили в области температур конденсации  $T = 0,40 \dots 0,55 T_{пл}$ . Сфор-

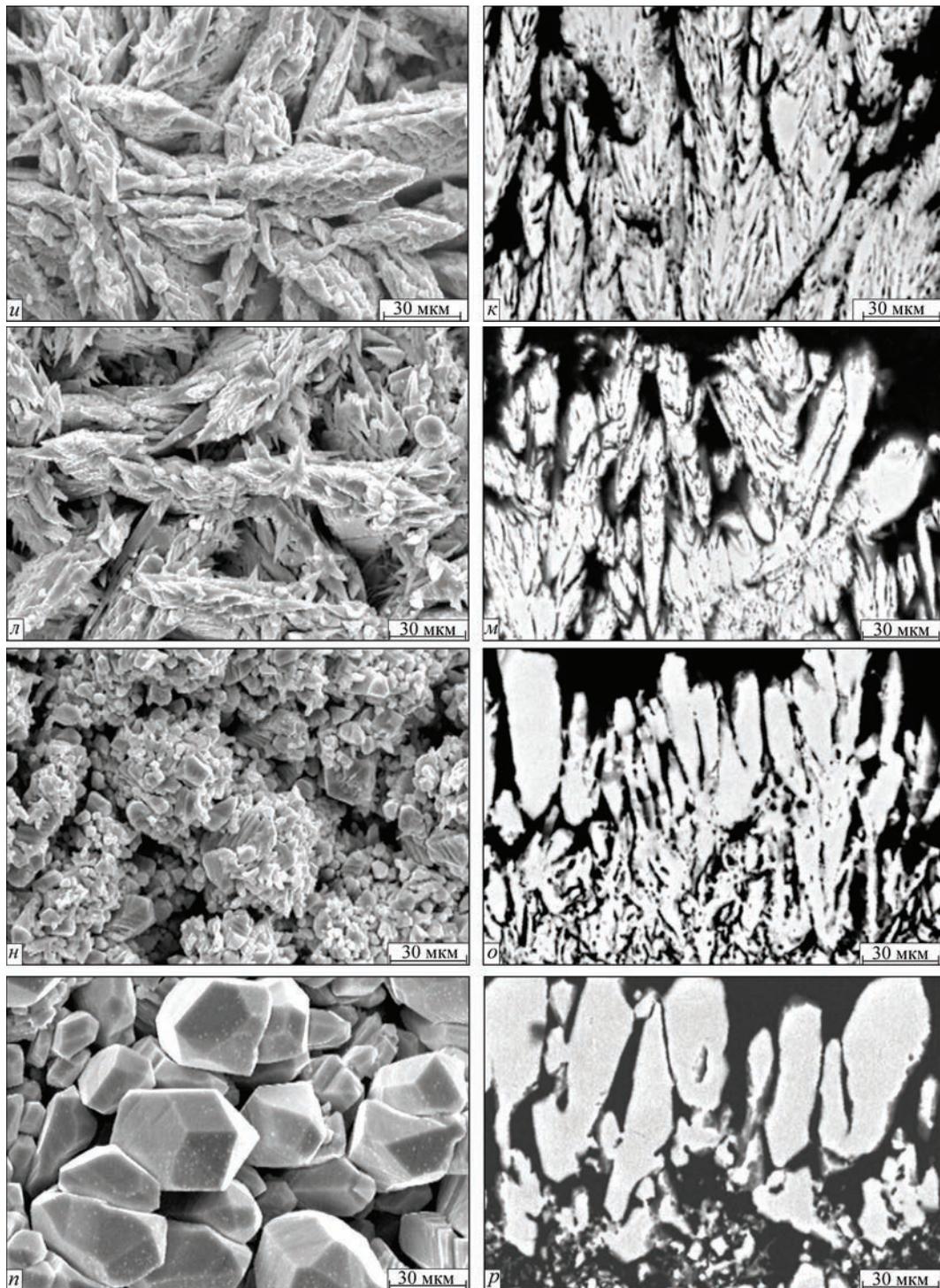


Рис. 1. Морфология поверхности и сечения микрошлифов конденсатов пористого титана, полученных при  $T, ^\circ\text{C}$ : 725 (*u, k*); 790 (*l, m*); 840 (*n, o*); 860 (*p, r*)

мированный титан содержит от 11...16 до 18...26 % ориентированных в направлении роста микропор.

Дополнительный вклад в вариации структуры вносит количество соли NaCl, вводимой в паровой поток титана. Структура поверхностей и поперечных сечений конденсатов при различных количествах добавки соли ( $T = 640...650\text{ }^\circ\text{C}$ ) приведена на рис. 2. Введение добавки 15 % NaCl привело к формированию конденсата с дисперсной системой микропор, при NaCl более 25 % такая система

микропор сохраняется только внутри кристаллитов, а между ними развивается пористость.

Анализ элементного состава и определение общей концентрации примесей в вакуумных конденсатах Ti показали, что практически вся составляющая парового потока хлорида натрия (NaCl), поступающая на поверхность роста металлического конденсата, при  $T$  выше  $500\text{ }^\circ\text{C}$  реиспарялась обратно в паровую фазу.

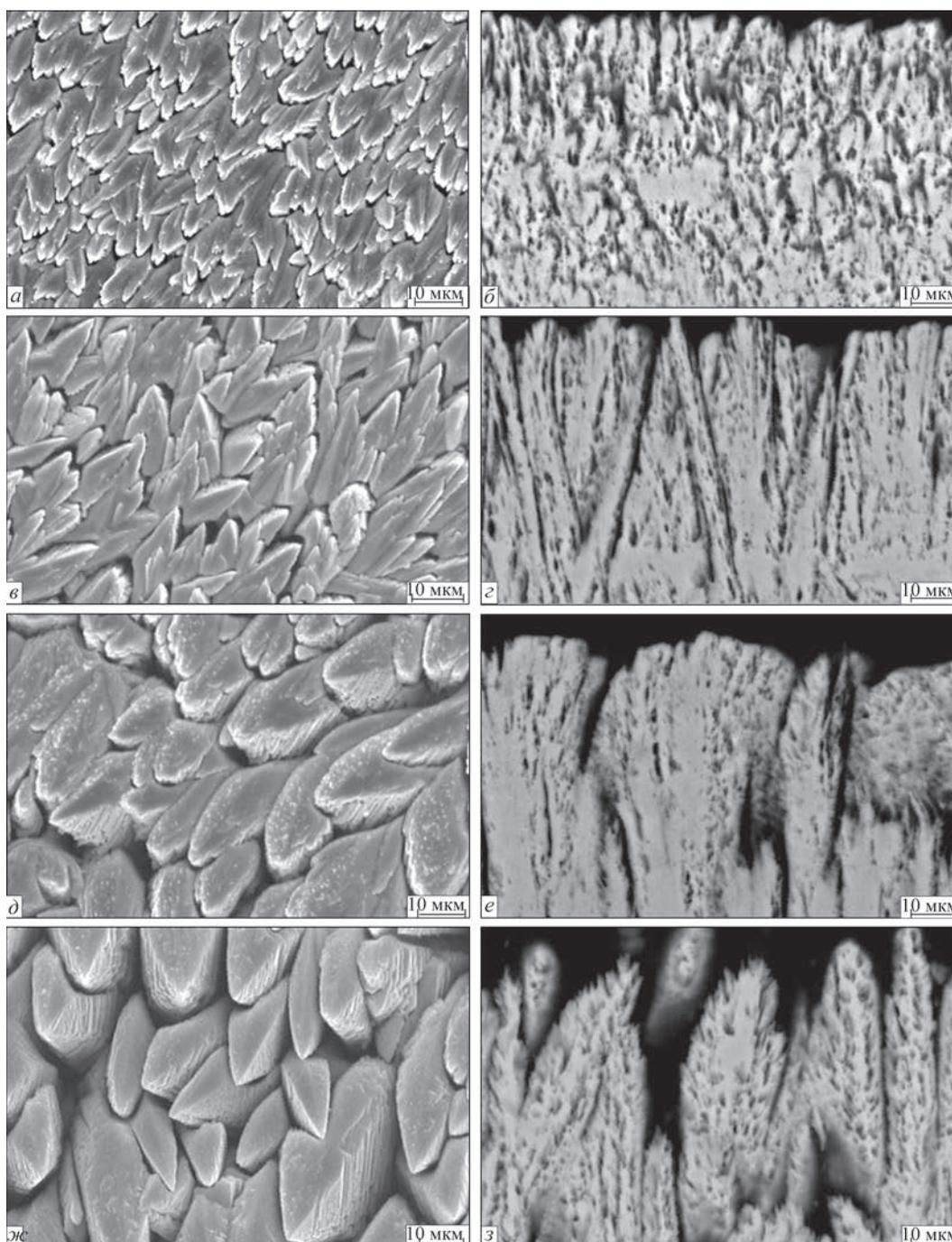


Рис. 2. Морфология поверхности и сечения микрошлифов конденсатов пористого титана, полученных при  $T = 640 \dots 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , сформированных с добавкой NaCl, %: 15 (а, б); 25 (в, в); 40 (д, е); 60 (ж, з)

Рентгеновский дифракционный анализ конденсатов Ti показал (рис. 3), что полученные конденсаты во всем исследуемом интервале  $T$  являются монофазными. На рентгенограммах покрытий для различных  $T$  наблюдали только рефлексы от ГПУ фазы  $\alpha$ -Ti. Следует отметить, что рефлекс (110)  $\alpha$ -фазы титана имеет аномально высокую интенсивность. По-видимому, при данных температурах конденсации термодинамически стабильная  $\alpha$ -фаза образуется при осаждении и растет с некой преимущественной ориентировкой, скорее всего это (110). Т.е. наблюдается сильная текстура роста

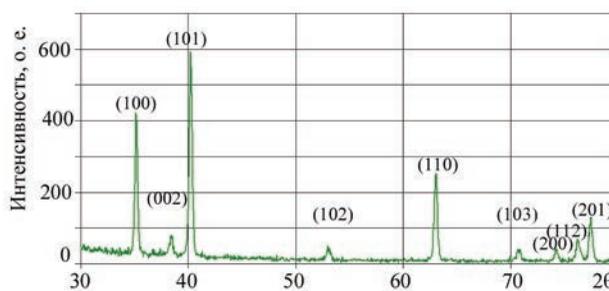


Рис. 3. Дифрактограмма конденсата пористого титана, сформированного при  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$

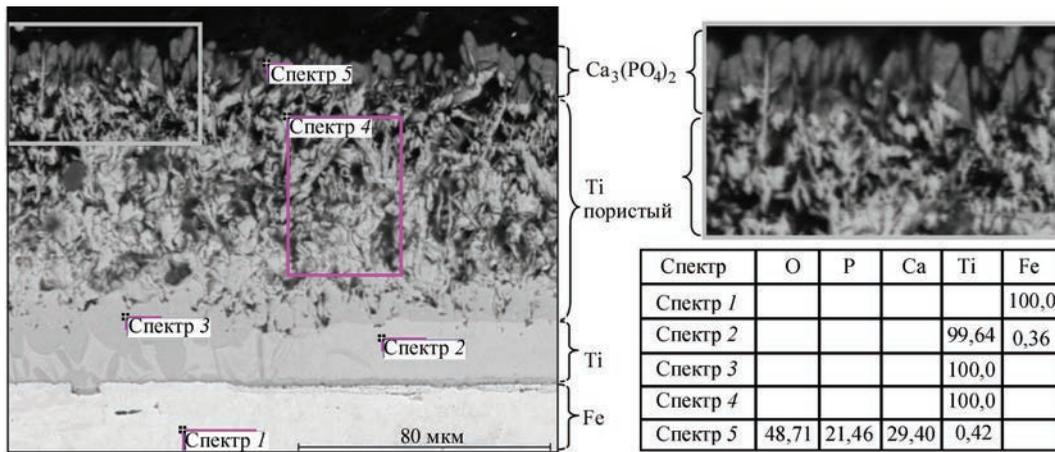


Рис. 4. Структура и элементный состав композитного конденсата  $Ti-Ca_3(PO_4)_2$ , мас. %

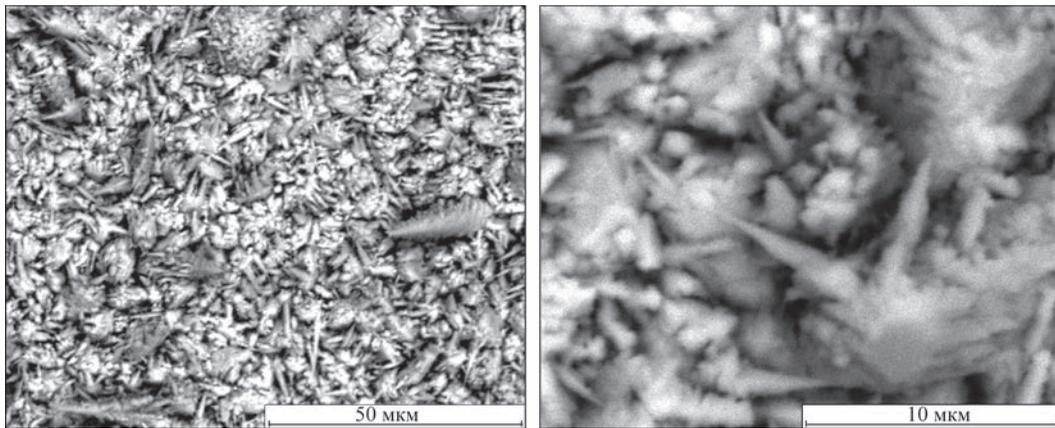


Рис. 5. Поверхность композитного конденсата  $Ti-Ca_3(PO_4)_2$   $\alpha$ -фазы  $Ti$  при температурах конденсации ниже  $\alpha$ - $\beta$ -превращения.

Таким образом, сформированный титан практически представляет собой металлический каркас с развитой системой микропор и может быть использован в качестве основы для дальнейшей конденсации на него слоя ТКФ.

В результате второго этапа получен композитный материал, структура поперечного сечения и элементный состав которого представлены на рис. 4. Температура конденсации в этом случае составила 600 °C. Полученный материал многослойный и состоит из  $Ti$  толщиной 20 мкм; пористого  $Ti$  — 75 мкм; покрытого ТКФ — 12 мкм. Поверхность такого материала имеет выраженный рельеф (рис. 5).

По результатам исследований поверхности и поперечного сечения полученного материала можно сделать заключение, что при указанных режимах и толщине ТКФ сохраняется открытая пористость титановой основы.

Форму и характер распределения пор в титановой основе можно варьировать в зависимости от конкретных потребностей, контролируя температуру конденсации и количество реиспаряемой добавки. Варианты возможных пористых структур приведены на рис. 1, 2.

Полученный материал на основе пористого титана, покрытого трифосфатом кальция, является проницаемым и может быть использован в медицине в качестве имплантатов для замещения тканей организма, которые легко прорастают в свободное пространство пор, постепенно его заполняя.

**Выводы**

1. Исследована микроструктура титана, сформированного при осаждении в парах хлорида натрия. Показано, что полученный в интервале  $T = 0,40 \dots 0,55 T_{пл}$  титан представляет собой металлический каркас с развитой системой микропор (приблизительно 11...26 %), ориентированных в направлении роста.

2. Полученный титан может быть применен как самостоятельный пористый материал, так и в качестве основы для получения биосовместимых композитных материалов, в частности кальцийфосфатных.

3. Методом электронно-лучевого осаждения получен композитный материал на основе пористого  $Ti$  (75 мкм), покрытого ТКФ толщиной 12 мкм.

4. Полученный композитный материал предлагается для использования в медицине в качестве имплантатов (или покрытий на них) для замещения тканей организма.

**Список литературы**

1. León B., Jansen J. (Eds.) (2009) *Thin calcium phosphate coatings for medical implants*. Springer Science Business Media, LLC.
2. Sam Zhang (2011) *Biological and Biomedical coatings handbook. Applications*. Taylor and Francis Group, LLC.
3. Мовчан Б.А. (1998) Неорганические материалы, осажденные из паровой фазы в вакууме. *Современное материаловедение XXI век*. Киев, Наукова думка, сс. 318–332.
4. Мовчан Б.А., Яковчук К.Ю. (2001) Новый подход к получению микропористых материалов и покрытий электронно-лучевым испарением неорганических веществ. *Пробл. спец. электрометаллургии*, **2**, 11–14.
5. Мовчан Б.А., Яковчук К.Ю. (2001) Микропористые материалы и покрытия на основе  $ZrO_2$ , получаемые электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы. *Там же*, **4**, 17–21.
6. Movchan B.A., Lemkey F.D. (2003) Some approaches of producing microporous materials and coatings by EB PVD. *Surface and Coatings Technology*, **165**, 90–100.
7. Яковчук К.Ю., Стельмах Я.А. (2004) Лабораторная электронно-лучевая установка для осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроразмерной структурой. *Мат. конф. НАНСИС-2004, 12–14 октября, Киев*, 387.
8. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. (1982) *Поры в пленках*. Москва, Энергоиздат.
9. Демчишин А.В., Мовчан Б.А. (1967) Структура и некоторые свойства толстых конденсатов титана. *Физика и химия обработки материалов*, **1**, 45–50.
10. Мовчан Б.О., Курапов Ю.А., Литвин С.С. та ін. (2012) Электронно-променевий синтез наночастинок титану та їх термічна стабільність. *Металознавство та обробка металів*, **1**, 40–45.

**References**

1. (2009) *Thin calcium phosphate coatings for medical implants*. Ed. by B., León, J. Jansen. Springer Science Business Media, LLC.
2. Sam Zhang (2011) *Biological and biomedical coatings handbook. Applications*. Taylor and Francis Group, LLC.
3. Movchan, B.A. (1998) Inorganic materials deposited from vapor phase under vacuum. In: *Modern materials science of 21st century*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
4. Movchan, B.A., Yakovchuk, K.Yu. (2001) New approach to producing microporous materials and coatings by electron beam evaporation of inorganic substances. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **2**, 11–14 [in Russian].
5. Movchan, B.A., Yakovchuk, K.Yu. (2001) Microporous materials and coatings based on  $ZrO_2$ , produced by electron beam evaporation and vapor phase deposition. *Ibid.*, **4**, 17–21 [in Russian].
6. Movchan, B.A., Lemkey, F.D. (2003) Some approaches of producing microporous materials and coatings by EB PVD. *Surface and Coatings Technology*, **165**, 90–100.
7. Yakovchuk, K.Yu., Stelmakh, Ya.A. (2004) Laboratory electron beam unit for vapor phase deposition of inorganic materials with amorphous, nano- and micro-sized structure. In: *Proc. of Math. Conf. NANSIS-2004 (12–14 October, Kiev)*, 387.
8. Palatnik, L.S., Cheremskoy, P.G., Fuks, M.Ya. (1982) *Pores in films*. Moscow, Energoizdat [in Russian].
9. Demchishin, A.V., Movchan, B.A. (1967) Structure and some properties of thick titanium condensates. *Fizika i Khimiya Obrab. Materialov*, **1**, 45–50 [in Russian].
10. Movchan, B.O., Kurapov, Yu.A., Lytvyn, S.E. et al. (2012) Electron beam synthesis of titanium nanoparticles and their thermal stability. *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, **1**, 40–45 [in Ukrainian].

**КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ПОРИСТОГО ТИТАНУ,  
ОТРИМАНИЙ ОСАДЖЕННЯМ З ПАРОВОЇ ФАЗИ**

Л.А. Крушинська, Я.А. Стельмах

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Наведено результати дослідження морфології поверхні та мікроструктури пористого титану, отриманого з парової фази з використанням електронно-променевої технології випаровування і наступної конденсації в вакуумі. Досліджено еволюцію структури пористого титану в широкому інтервалі температур конденсації (100...900 °C). Отримано композитний матеріал, що складається з пористого титану, покритого шаром (12 мкм) кальційфосфата. Бібліогр. 10, рис. 5.

*Ключові слова:* електронно-променеве осадження; пористий титан; морфологія поверхні; мікроструктура, кальційфосфатні матеріали; біосумісні матеріали

**COMPOSITE MATERIAL BASED ON POROUS TITANIUM,  
PRODUCED BY VAPOUR-PHASE DEPOSITION**

L.A. Krushinskaya, Ya.A. Stelmakh

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Given are the results of studying the surface morphology and microstructures of porous titanium obtained from the vapour phase, using electron beam technology of evaporation and subsequent condensation in vacuum. Evolution of porous titanium structure in a broad range of condensation temperatures (100...900 °C) was studied. A composite material was produced which consists of porous titanium coated by a layer of calcium phosphate (12 μm). Ref. 10, Fig. 5.

*Key words:* electron beam deposition; porous titanium; surface morphology; microstructure; calcium-phosphate materials; biocompatible materials

Поступила в редакцію 08.08.2017