

А. С. Крыжановская, член-корреспондент НАН Украины  
В. М. Пузиков, Ю. Н. Саввин, А. В. Толмачев, С. В. Дукаров

## Электронно-микроскопическое исследование нуклеации и начальных этапов роста кальций-фосфатных покрытий на титане

*The nucleation and growth of calcium-phosphate coatings grown by the biomimetic method are studied by the TEM method. It is shown that the small induction period and the high growth velocity of polycrystalline coatings are observed for Ti/TiO<sub>2</sub> substrates modified by surface nucleating centers including phosphoserine calcium and calcium hydroxide complexes. The kinetics of evolution of the phase composition and morphology at the initial stages of growth is discussed.*

Процессы гетерогенной нуклеации и роста кальций-фосфатных покрытий из пересыщенных водных растворов прекурсоров могут быть описаны в аррениусовском приближении [1–3]. В соответствии с этим, тангенс угла наклона зависимости  $\lg \tau = f(\lg S)$  к оси  $1/\lg S^2$  ( $\tau$  — индукционное время нуклеации,  $S$  — пересыщение) определяет функцию межфазной поверхностной энергии  $\beta\sigma_{cs}$  зародыш-подложка, а точка пересечения  $f(\lg S)$  с осью  $\lg \tau$  — частоту образования критических зародышей  $N/\Omega$ : в приближении куполообразной модели зародыша. В работе [3] для Ti подложек, модифицированных фосфорорганическим соединением, получены значения параметров  $\sigma_{cs}$  и  $\Omega/N$ .  $\sigma_{cs} \approx 12 \div 25$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\Omega/N \approx 0,05$  с<sup>–1</sup>. В то же время для немодифицированных подложек величина  $\sigma_{cs}$  оказалась минимум на порядок больше, а частота образования критических зародышей  $\Omega/N$  кальций-фосфатных фаз была предельно мала. Подобная тенденция наблюдается в случае, если Ti подложка модифицируется ленгмюровскими монослоями жирных кислот [4, 5].

Одной из основных причин, как предполагается, является относительно низкая концентрация центров нуклеации на поверхности немодифицированных подложек, поскольку  $\Omega$  пропорциональна концентрации центров зародышеобразования [6]. Кроме того, в значительной степени тип и концентрация таких центров определяют механизмы фазообразования и кинетику роста покрытий, особенно на начальных этапах ростового процесса [7]. До настоящего времени эти вопросы остаются еще малоизученными. В настоящей работе проведены электронно-микроскопические исследования кинетики нуклеации и роста кальций-фосфатных покрытий на титановых подложках на ранних стадиях ростового процесса, а также изучено влияние дополнительных кальций-содержащих центров зародышеобразования на процессы фазообразования на поверхности титана.

В исследованиях использовались титановые подложки (марка BT1–0) размерами  $1,5 \times 1,5 \times 0,2$  см. Предварительно очищенную поверхность подложек функционализировали путем обработки в водных растворах перекиси водорода 30% и фосфосерина 5% (методика 1). Затем часть подложек обрабатывали в 1 М растворе CaCl<sub>2</sub> при pH = 7,0, что приводило к адсорбции ионов кальция и образованию фосфосериновых комплексов кальция и гидроксида кальция на поверхности оксидированных титановых подложек (Ti/TiO<sub>2</sub>) (методика 2), создавая, таким образом, кальций-содержащие центры нуклеации. Наличие

кальциевых комплексов на функционализированной поверхности подложек подтверждается данными элементного анализа (табл. 1), который проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS-800 "Kratos").

Выращивание кальций-фосфатных покрытий на подложках, обработанных по методикам 1 и 2, проводилось из водных растворов хлорида кальция (2,0 ммоль/л) и дигидрофосфата калия (1,2 ммоль/л) (Aldrich) в кварцевом реакторе при температуре  $37 \pm 0,5$  °C, pH = 7,4 (т.е. в условиях, близких к физиологическим). Временные зависимости фазового состава, кристаллической структуры и морфологии покрытий исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции (электронные микроскопы ЭМВ-100БР и ЭМ-125, ускоряющее напряжение 75 и 100 кВ, соответственно).

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения покрытий, выращенных на подложках без кальций-содержащих центров нуклеации. На начальной стадии формирования (время роста 5 мин) образуется плотно упакованный аморфный слой сфероподобных кальций-фосфатных частиц со средним размером  $\sim 100$  нм. С увеличением длительности выращивания до 15 мин размер таких частиц увеличивается до 200–250 нм при сохранении сферической формы (см. рис 1, а). Заметные изменения морфологии покрытия наблюдаются после 30 мин ростового процесса. На рис. 1, б видно, что отдельные частицы агрегируются во фрактальные структуры с размерами от 0,2 до 1 мкм. На этой стадии роста покрытие формируется из фазы аморфного фосфата кальция. Как видно из рис. 1, в, по прошествии 80 мин происходит кардинальное изменение морфологии покрытия. На поверхности слоя агрегированных частиц происходит образование отдельных компактных областей кальций-фосфатной фазы, состоящих из хаотично ориентированных иглоподобных структур с размерами порядка 100 нм. Количество и размер таких областей увеличивается со временем выращивания и после 180 мин процесса образуется сплошной слой (см. рис. 1). Начиная с этого момента времени, электронная дифракция покрытий содержит малоинтенсивные рефлексы от плоскостей (211) и (310), соответствующих фазе гидроксиапатита на фоне интенсивного гало, свидетельствующие о начале процесса кристаллизации. Средний размер областей когерентного рассеяния (размер нанокристаллитов), оцененный по ширине дифракционных максимумов, составляет приблизительно 15 нм. Таким образом, наблюдаемые частицы иглоподобной формы состоят как минимум из 10 плотно упакованных нанокристаллитов.

Наличие кальций-содержащих нуклеирующих центров на поверхности титановой подложки значительно ускоряет процессы зародышеобразования и формирования сплошного кальций-фосфатного покрытия. Как видно из рис. 2, а, уже в течение первых 15 мин формируется неоднородное покрытие, состоящее из хаотично ориентированных иглоподобных структур (морфологически сходное с покрытием, полученным в отсутствие кальций-содер-

Таблица 1. Элементный состав поверхности функционализированных титановых подложек. (Образцы 1а, 1б, 1в обработаны по методике 1, 2а, 2б, 2в — по методике 2.)

Образец	C, % (ат.)	O, % (ат.)	Ti, % (ат.)	Ca, % (ат.)	P, % (ат.)
1а	31,9	48,4	18,8	< 0,1	0,2
1б	30,9	49,7	18,5	< 0,1	0,2
1в	32,7	48,1	18,9	< 0,1	0,3
2а	39,7	45,6	10,7	2,1	1,8
2б	41,2	43,8	11,1	2,0	1,8
2в	43,3	40,8	12,1	2,3	1,6

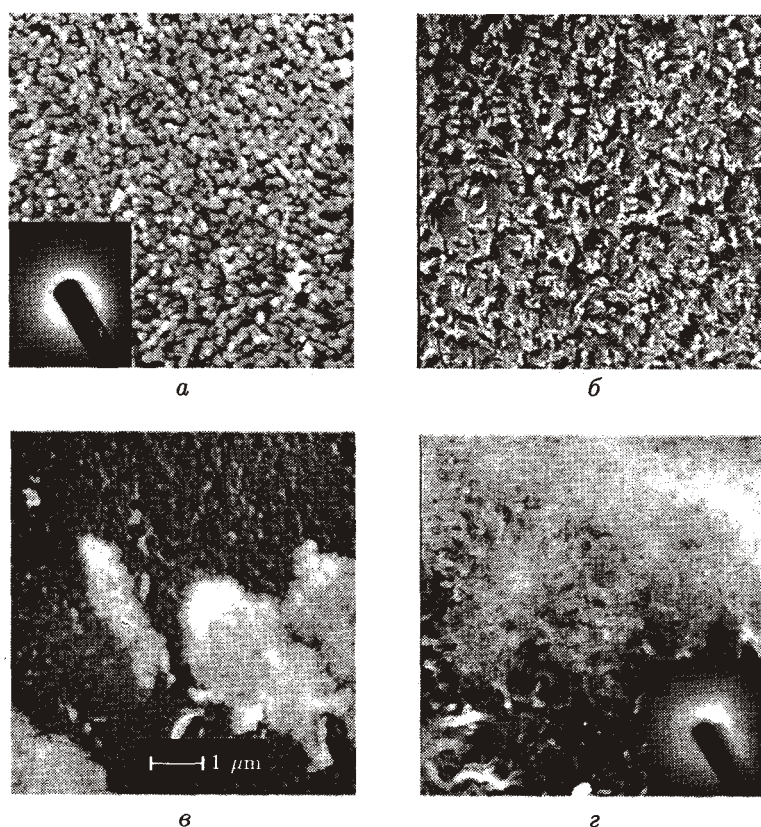


Рис. 1. Электронные микрофотографии кальций-фосфатных покрытий на поверхности Ti/TiO<sub>2</sub>, полученных на начальных этапах ростового процесса: а 15 мин; б 30 мин; в 80 мин; г 180 мин

жащих центров, выращенного в течение 80 мин). Покрытие также состоит из фазы аморфного фосфата кальция. После 30 мин роста (см. рис. 2, б) на сплошном фоне из иглоподобных структур возникают островки с большой дисперсией по размерам 150–600 нм. Электронная дифракция содержит как интенсивное гало, обусловленное аморфным слоем кальций-фосфатной фазы, так и несколько слабо интенсивных кольцевых рефлексов, соответствующих плоскостям (004), (межплоскостное расстояние  $d = 1,721$  нм), (320), ( $d = 1,871$  нм), кристаллической решетки гидроксиапатита (ГАП) и ( $\bar{1}33$ ) ( $d = 1,860$  нм) кристаллической решетки октакальций фосфата (ОКФ), свидетельствующих о начале процесса кристаллизации. Средний размер нанокристаллических блоков по оценке ширины дифракционных рефлексов составил 15 нм.

Таким образом, при наличии кальций-содержащих центров зародышеобразования в интервале 15–30 мин после начала ростового процесса происходит формирование двухфазного поликристаллического слоя фаз ГАП и ОКФ. Приблизительно такую же длительность (~15 мин) имеет индукционный период нуклеации кристаллических зародышей, определенных в [3]. Можно предположить, что в интервале до 30 мин в пересыщенном водном растворе в структуре покрытия происходит фазовый переход из аморфного фосфата кальция в кристаллические ГАП и ОКФ фазы. С увеличением времени концентрация фазы ГАП увеличивается, а размеры нанокристаллитов практически не изменяются. На рис. 2, в в режиме микродифракции наблюдаются точечные рефлексы, которые можно соотнести



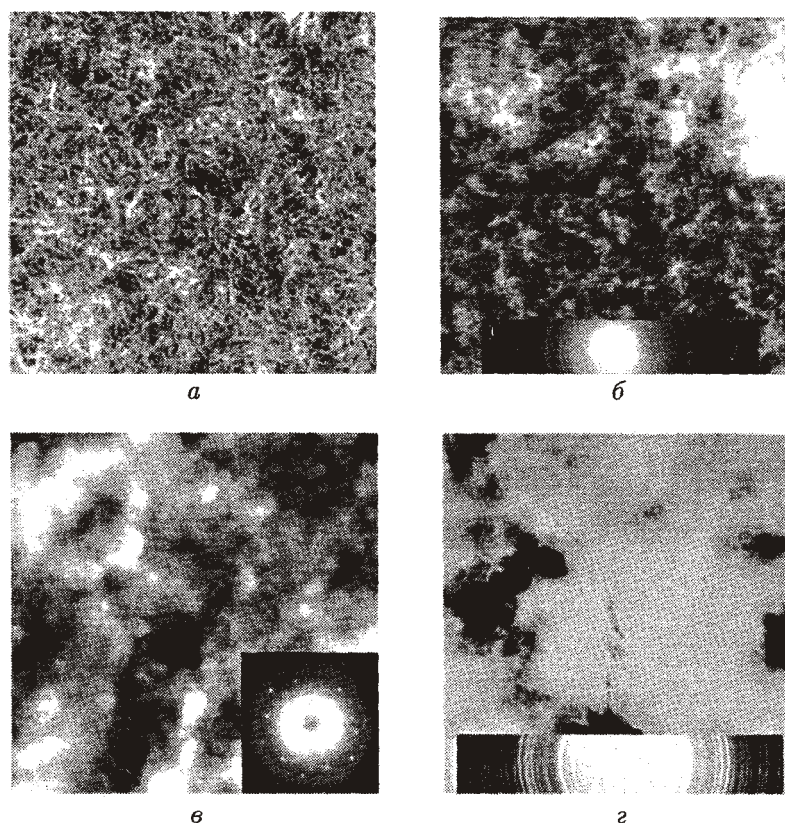


Рис. 2. Электронные микрофотографии кальций-фосфатных покрытий на поверхности Ti/TiO<sub>2</sub>, модифицированной Са-содержащим нуклеирующим слоем, на начальных этапах роста: а 15 мин; б 30 мин; в 80 мин; г 180 мин

с фазой ГАП. После 120 мин ростового процесса поверхность подложки практически полностью покрыта плотным поликристаллическим слоем (рис. 2, г). Наблюдаемая кольцевая дифрактограмма с большим количеством рефлексов соответствует поликристаллической двухфазной системе. Наиболее сильные рефлексы от плоскостей (004) (320) и (211) ( $d = 2,817$  нм) фазы ГАП и ( $\bar{1}33$ ), ( $8\bar{2}2$ ), ( $d = 1,950$  нм) фазы ОКФ обладают приблизительно равной интенсивностью, следовательно, в растущем покрытии отсутствует какое-либо единственное преимущественное направление роста. Сравнение соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов для периода роста 120 мин с рефлексами, соответствующими 30 мин, показывает, что в течение всего начального этапа рост нанокристаллов ГАП и ОКФ в покрытиях происходит преимущественно вдоль одних и тех же направлений относительно поверхности подложки.

Способность поверхности стимулировать кальций-фосфатную минерализацию связана с эффектами межфазного молекулярного распознавания [8], которые включают соответствие параметров кристаллических решеток, электростатических потенциалов, пространственной симметрии, стереохимических параметров растущей фазы и подложки. Поэтому создание на поверхности слоя Ti/TiO<sub>2</sub> гидроксо- и фосфосериновых комплексов кальция в качестве центров нуклеации, благодаря их структурному и стереохимическому соответствию ГАП и ОКФ фазам, должно обеспечить относительно быстрый рост и соответствующую ориентацию кальций-фосфатных покрытий.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Наличие кальций-содержащих центров нуклеации на поверхности Ti/TiO<sub>2</sub> уменьшает длительность предкристаллизационного периода при формировании кальций-фосфатных покрытий. Независимо от присутствия на поверхности Ti/TiO<sub>2</sub> кальций-содержащих центров нуклеации начальным этапом роста покрытий является образование аморфного слоя фосфата кальция. С увеличением длительности ростового процесса на Ti/TiO<sub>2</sub> подложках образуются двухфазные текстурированные ГАП/ОКФ покрытия. В исследованном интервале длительности процесса роста размеры нанокристаллических зерен, а также текстура ГАП/ОКФ покрытий не изменяется, независимо от содержания центров нуклеации.

Авторы выражают благодарность М. В. Добротворской за помощь в проведении элементного анализа подложек и покрытий методом XPS.

1. Koutsopoulos S., Dalas E. Hydroxyapatite crystallization on sodium cholate J Cryst. Growth. – 2001. – **222**. – P 279–286.
2. Koutsoukos P. G., Nancollas G. H. Crystal growth of calcium phosphates-epitaxial considerations Ibid. – 1981. – **53**. – P 10–19.
3. Крыжановская А. С., Саввин Ю. Н., Толмачев А. В. Низкотемпературный биомиметический рост поликристаллических покрытий гидроксиапатита кальция на Ti подложках // Доп. НАН України. – 2003. – № 12. – С. 84–89.
4. Крыжановская А. С., Коровникова Н. И., Саввин Ю. Н., Толмачев А. В. Выращивание и характеристика биосовместимых покрытий гидроксиапатита кальция на подложках, модифицированных пленками Ленгмюра-Блоджетт жирных кислот / Поверхность. – 2003. – № 10. – С. 110–113.
5. Крижановська О. С., Саввін Ю. М., Толмачов О. В. Патент України UA 63556 А (2003). – Бюл. № 1. – 2004.
6. Rieke P. C., Marsh B. D., Wood L. L. et al. Aqueous Solution Deposition Kinetics of Iron Oxyhydroxide on Sulphonic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers / Langmuir – 1995. – **11**. – P 318–326.
7. Bunker B. C., Rieke P. C., Tarasevich B. J., Campbell A. A. Ceramic thin-film formation on functionalized interfaces through biomimetic processing / Science. – 1994. – **264**. – P. 48–55.
8. Heuer A. H., Fink D. I., Laraia V. J. et al. Innovative materials processing strategies: a biomimetic approach Ibid. – 1992. – **255**. – P 1098–1105.

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков  
Харьковский национальный университет  
им. В. Н. Каразина

Поступило в редакцию 14.10.2004