

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т 24, № 4. – С. 450–459.
2. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1969. – 192 с.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ И ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ С РАЗЛИЧНОЙ ШЕРОХОВАТОСТЬЮ

Е.Г. Комарова<sup>1</sup>, В.В. Чебодаева<sup>2</sup>,

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634021

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050

E-mail: [vtina5@mail.ru](mailto:vtina5@mail.ru)

### INVESTIGATION OF THE WETTABILITY OF CALCIUM PHOSPHATE AND OXIDE COATINGS ON THE TITANIUM SURFACE WITH DIFFERENT ROUGHNESS

E.G. Komarova<sup>1</sup>, V.V. Chebodaeva<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, 2/4 Academicheskii pr., 634021

<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [vtina5@mail.ru](mailto:vtina5@mail.ru)

*The comparative investigation of the wettability of calcium phosphate and oxide biocoatings obtained by micro-arc oxidation on the titanium surface with different roughness due to various methods of surface pretreatment was carried out. It was shown that calcium phosphate coatings have low contact angle and high surface energy and as a consequence are hydrophilic in contrast oxide coatings which have high contact angle over 90 degrees and low surface energy as a consequence are nearly hydrophobic.*

На сегодняшний момент в медицине широко применяются металлические имплантаты для исправления повреждений или дефектов костной ткани. Однако проблема отторжения медицинских имплантатов является актуальной, т. к. при изготовлении и обработке медицинских изделий часто не достигается требуемое взаимодействие искусственных поверхностей с костной тканью. В связи с этим, важнейшим вопросом медицинского материаловедения является разработка методов модификации поверхности биоинертных металлов и их сплавов с целью улучшения их биологических свойств. Биоинертные оксидные покрытия не вступают во взаимодействие с окружающей средой, в отличие от биоактивных кальцийфосфатных покрытий, приближающих создаваемые имплантаты к классу биомиметических материалов для костной ткани. При формировании данных покрытий методом микродугового оксидирования к основным свойствам, определяющим их поведение в живом организме, относятся: топография (шероховатость), морфология (пористость), смачиваемость

(гидрофильность/гидрофобность) и химический состав. Целью данной работы было исследование шероховатости и поверхностной энергии кальцийфосфатных (CaP) и оксидных (TiO<sub>2</sub>) покрытий на поверхности высокопрочного наноструктурного (НС) титана.

Образцы в НС состоянии были получены из технически чистого титана ВТ1-0 методом аб-прессования с последующей прокаткой в ручевых валках по схеме [1] и затем нарезаны на пластины размером 10×10×1 мм<sup>3</sup>. Половина образцов была подвержена пескоструйной обработки частицами окиси алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, размер частиц 250-300 мкм) и кислотному травлению в растворе соляной и серной кислот. TiO<sub>2</sub> покрытия наносились на поверхность образцов на установке MicroArc-3.0 в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, для получения CaP покрытий в этот электролит добавлялся карбонат кальция и гидроксипатит [2]. Морфологию поверхности CaP и TiO<sub>2</sub> покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе SEM 515 (Phillips). Шероховатость измеряли на профилометре Hommel-etamic T1000 по параметру Ra. Для оценки смачиваемости образцов с CaP и TiO<sub>2</sub> покрытиями проводили измерение краевых углов с водой и глицерином по методу лежащей капли на приборе Easy Drop (KRUSS) и последующий расчет поверхностной энергии с помощью ПО DSA1 согласно уравнению Оуэнса-Вендта:

$$\frac{\sigma_{ж}(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{ж}^d}} = \frac{\sqrt{\sigma_T^d} \sqrt{\sigma_{ж}^d}}{\sqrt{\sigma_{ж}^d}} + \sqrt{\sigma_T^d}, \quad (1)$$

где  $\theta$  – краевой угол,  $\sigma_{ж}^d, \sigma_T^d, \sigma_{ж}^p, \sigma_T^p$  – дисперсионная и полярная составляющие для жидкости и твердого тела,  $\sigma_{ж}$  – полная поверхностная энергия (ПЭ) для тестовой жидкости.

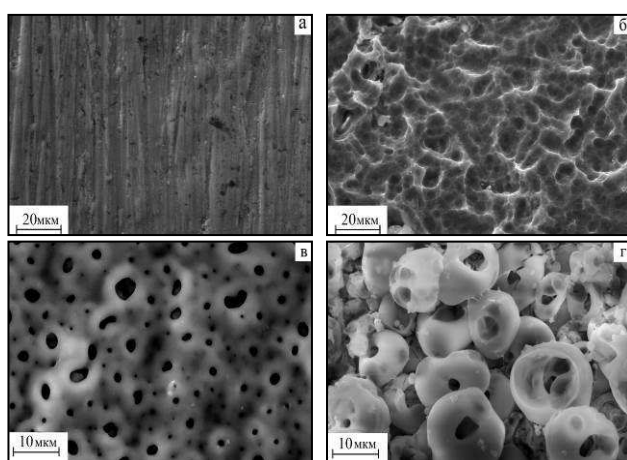


Рис. 1. РЭМ – изображения образцов: а) титана в наноструктурном состоянии, б) титана с предварительной обработкой, в) TiO<sub>2</sub> покрытия, г) CaP покрытия

Исследование морфологии поверхности титана в НС состоянии (рис. 1а) и после предварительной пескоструйной обработки с последующим травлением (рис. 1б), показало, что обработка позволяет сформировать многоуровневую поверхность с ярко выраженным рельефом и высокопористой структурой, при этом шероховатость титана по Ra повышается от 0,3 до 2 мкм (табл.1). На РЭМ-изображении оксидного TiO<sub>2</sub> покрытия видно, что оно имеет однородную пористую структуру с размером пор до 10 мкм (рис. 1в) и шероховатостью Ra ~ 0,3 мкм, а после

предварительной обработки покрытие повторяет рельеф подготовленной поверхности и имеет шероховатость Ra ~ 2 мкм также, как и НС титан (табл. 1). Исследование морфологии CaP покрытия показало, что структура покрытий формируется слоями и состоит из плотного оксидного подслоя и верхнего основного слоя, состоящего из структурных элементов – сферолитов со сквозными порами (рис. 1б), и с шероховатостью 2,5-3 мкм [3]. После предварительной обработки шероховатость CaP покрытий увеличивается до 3,5 мкм (табл. 1).

Исследование смачиваемости показало, что до нанесения покрытий подложка из НС титана имеет краевые углы ~ 85° и ~ 90° с водой и глицерином соответственно, при этом полная ПЭ = 25-30 мН/м. После

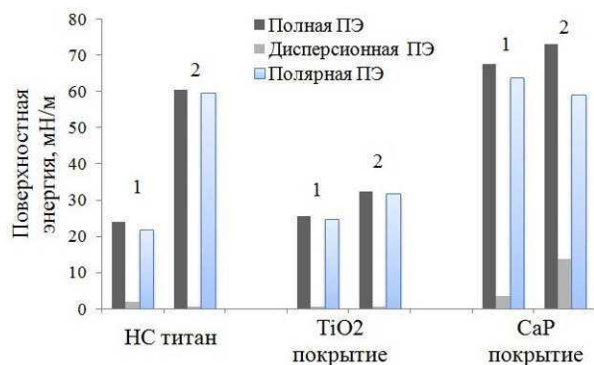


Рис. 2. Поверхностная энергия (полная, дисперсионная и полярная составляющие) НС титана, TiO<sub>2</sub> и CaP покрытий: 1) без предварительной обработки, 2) с обработкой

предварительной обработки краевой угол с водой уменьшается до 65°, а с глицерином остается без изменения. При этом полная ПЭ повышается в два раза до 60 мН/м, что связано с повышением шероховатости поверхности. Нанесение TiO<sub>2</sub> покрытия на НС титан не влияет на ПЭ = 25-30 мН/м, т. к. краевые углы с жидкостями остаются неизменными. При этом предварительная обработка, создающая определенную шероховатость поверхности, также незначительно влияет на ПЭ = 30-35 мН/м, а краевые углы  $\theta = 80^\circ$  и  $85^\circ$  с водой и глицерином соответственно, что связано с образованием оксидного защитного

слоя. Оценка смачиваемости CaP покрытий показала, что химический состав покрытий и развитый рельеф поверхности ( $R_a > 2$  мкм) приводят к значительному уменьшению краевых углов до 10° с водой и до 15° с глицерином и к увеличению ПЭ до 75 мН/м (табл.1, рис.2).

Таблица 1. Шероховатость, краевой угол и поверхностная энергия кальцийфосфатных и оксидных покрытий

Тип поверхности		Ra, мкм	Краевой угол $\theta$ , град		Поверхностная энергия, мН/м		
			Вода	Глицерин	Полная	Дисперсионная	Полярная
НС титан	Без ПО	0,36±0,02	84,00±2,16	87,90±3,35	23,99±1,35	2,10±0,40	21,89±0,95
	ПО	2,17±0,10	64,70±1,40	84,60±4,12	60,58±3,33	0,70±0,47	59,88±2,86
CaP покрытие	Без ПО	2,83±0,09	35,50±1,66	48,40±0,92	67,60±0,97	3,67±0,19	63,93±0,78
	ПО	3,42±0,10	9,40±0,56	16,20±0,65	73,04±0,54	13,80±0,21	59,24±0,34
TiO <sub>2</sub> покрытие	Без ПО	0,40±0,03	84,80±3,58	91,40±0,56	25,71±1,06	0,75±0,14	24,96±0,92
	ПО	1,89±0,05	77,60±2,78	85,70±4,71	32,59±1,89	0,69±0,32	31,90±1,57

Таким образом, увеличение шероховатости поверхности приводит к увеличению смачиваемости, т. е. уменьшается краевой угол, а ПЭ увеличивается. НС титан и оксидное TiO<sub>2</sub> покрытие обладают невысокой гидрофильностью  $\theta = 80-90^\circ$ , в то время как CaP покрытия являются гидрофильными и имеют низкий краевой угол  $\theta = 10-35^\circ$  с водой и  $15-45^\circ$  с глицерином в зависимости от шероховатости поверхности, а также обладают высокой ПЭ = 65-75 мН/м.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2315117 РФ. МПК51 C21D 7/10. Способ деформационной обработки материалов и устройство для его осуществления / А.Д. Братчиков, Ю.П. Шаркеев, Ю.Р. Колобов, А.Ю. Ерошенко, М.П. Калашников. Заявлено 18.08.2005; Опубл. 20.01.2008, Бюл. №2. – 9 с.
2. Легостаева Е. В., Комарова Е. Г., Шаркеев Ю. П., Уваркин П. В. Исследование влияния напряжения микродугового оксидирования на физико-химические свойства кальцийфосфатных покрытий на титане // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С. 456–464.
3. Легостаева Е. В., Шаркеев Ю. П., Гнеденков С. В., Комарова Е. Г. и др. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия по поверхности наноструктурированного титана: морфология, физико-механические и электрохимические свойства // Материаловедение. – 2013. – № 4. – С. 48–56.