

**«ВОЛЛАСТОНИТ-КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ» ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ
МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Шинжина А.А.^б, Седельникова М.Б.^{а,б}, Комарова Е.Г.^а

Научный руководитель: Седельникова М.Б., д.т.н., с.н.с. ЛФНБ ИФПМ СО РАН

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

^бНациональный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: sh-aiym@mail.ru

С целью повышения биосовместимости имплантата и его остеоинтеграции с костной тканью, на поверхность имплантатов различными методами наносят кальцийфосфатные покрытия [1, 2]. К настоящему времени разработано множество методов для формирования биосовместимых покрытий [3-5]. В качестве основного компонента биопокровов, как правило, используют гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), который является неорганической составляющей костного матрикса [3]. Высокую биоактивность проявляют также биокерамика и биоактивные стекла, к которым относятся и соединения типа CaO-SiO_2 [6]. Исследователями ТПУ (г. Томск) получена прочная биокерамика на основе гидроксиапатита и природного минерала волластонита CaO-SiO_2 [7].

В данной работе биопокровы на основе системы волластонит-фосфаты кальция наносили методом микродугового оксидирования (МДО) на поверхность образцов из технически чистого титана ВТ1-0. В состав электролита на основе водного раствора ортофосфорной кислоты вводили гидроксиапатит (ГА), являющийся минеральной основной костной ткани и обладающий высокой биосовместимостью. Для повышения биологической активности покрытия в состав электролита добавляли волластонит. На изделия подавали импульсное напряжение, под действием которого на поверхности образцов возникали локальные микроплазменные разряды и происходил синтез покрытия. Процесс нанесения покрытий методом МДО проводили при следующих параметрах: длительность импульса – 100-500 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, величина импульсного напряжения – 150-300 В, длительность процесса – 5-10 мин. После нанесения покрытия образцы промывали и сушили при температуре 120-150 °С в течение 30 минут.

Морфологию поверхности покрытий исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) (LEO EVO 50 с приставкой для энергодисперсионного анализа, ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех», г. Томск). Толщину покрытий измеряли с помощью микрометра МК-25. Фазовый состав покрытия определяли методом рентгенофазового анализа с использованием CuK_α -излучения (дифрактометр ДРОН-07, ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех», г. Томск). Рентгеновская съемка осуществлялась с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Для идентификации кристаллических фаз использовали стандартную картотеку ASTM.

При исследовании покрытий установлено, что основными параметрами процесса МДО, влияющими на свойства покрытий (морфологию поверхности, толщину, шероховатость), являются напряжение оксидирования, длительность процесса и длительность импульсов.

При малых напряжениях оксидирования 130-150 В формируются покрытия с тонким кальций-фосфатным слоем (10-15 мкм).

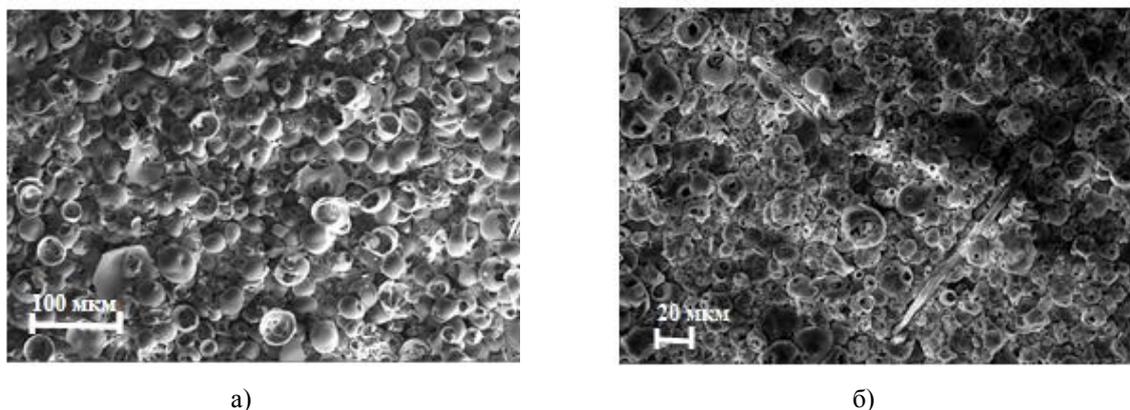


Рис. 1. РЭМ - изображения покрытий на поверхности титана, полученных методом МДО при следующих величинах напряжения МДО и длительности процесса: (а) – 300 В, 5 мин, (б) – 150 В, 10 мин

Присутствует большое количество крупных кристаллов волластонита с размерами в интервале 70-150 мкм. При повышении напряжения процесса МДО до 300 В на поверхности покрытия образуются сферы, полусферы и осколки размерами 20-40 мкм (рис. 1 а). Увеличение длительности процесса до 10 мин, при малых напряжениях процесса 150 В, приводит к формированию пластинчато-осколочной пористой структуры с вросшими в покрытие кристаллами волластонита с размерами 40-90 мкм (рис. 1 б). Подобная картина наблюдается и при повышении длительности импульсов от 100 до 500 мкс при постоянных значениях напряжения и длительности процесса оксидирования, равных соответственно 150 В и 5 мин. Анализ рентгеновских дифрактограмм показывает, что вещество в покрытии находится в рентгено-аморфном состоянии. Рефлексы, относящиеся к титану и к волластониту, наблюдаются лишь в тонких слоях покрытия (рис. 2).

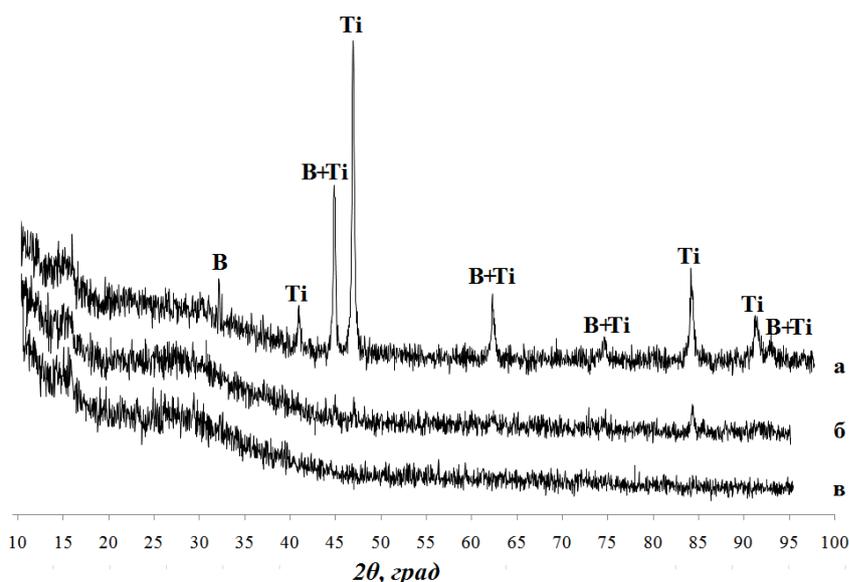


Рис. 2. Рентгенограммы волластонит-кальцийфосфатных покрытий, полученных при длительности процесса оксидирования равной 5 мин и напряжениях: (а) – 150 В, (б) – 200 В, (в) – 300 В; В – волластонит, Ti – титан

Результаты исследований позволили установить, что осаждение кристаллов волластонита при нанесении биопокрытия на поверхность титана методом МДО из раствора ортофосфорной кислоты с гидроксипатитом и волластонитом происходит наиболее интенсивно в первый период формирования покрытия, одновременно с образованием рентгеноаморфного кальцийфосфатного слоя. В последующий период формируются покрытия, имеющие сфероидальную, либо пластинчатую морфологию в зависимости от параметров процесса оксидирования. Покрытия с пластинчатой микроструктурой имеют толщину 25-30 мкм, шероховатость 2,5...5,0 мкм, и характеризуются лучшими прочностными свойствами, в отличие от покрытий, имеющих сфероидальные структурные элементы.

Таким образом, введение волластонита в электролит на основе водного раствора ортофосфорной кислоты с гидроксипатитом и варьирование параметров процесса позволяет формировать на поверхности титана методом МДО кальцийфосфатные покрытия с пластинчатой структурой, что может обеспечивать улучшенные прочностные свойства биопокрытий и их повышенную способность к остеоинтеграции.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН на 2013-2016 гг., проекта III 23.2.5, РФФИ №15-03-07659.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Danilov A.I., Eroshenko A. Yu., Sharkeev Yu. P., Orlova D.V., Zuyev L.B. Features of deformation and fracture of ultrafine titanium and zirconium alloys // Physical mesomechanics. – 2014. – V. 17. – P. 77-85.
2. Legostaeva E. V., Sharkeev Yu. P., Eppe M., Prymak O. Structure and properties of microarc calcium phosphate coatings on the surface of titanium and zirconium alloys // Russian Physics Journal. – 2014. – V. 56. – № 10. – P. 1130-1136.
3. Kim H.J., Jeong Y.H., Choe H.C., Brantley W.A. Hydroxyapatite formation on biomedical Ti-Ta-Zr alloys by magnetron sputtering and electrochemical deposition // Thin Solid Films. – 2014. – V. 572. – P. 119-125.
4. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis // A review. Acta Biomaterialia. – 2014. – V. 10. – P. 557-579.
5. Pan Y.K., Chen C.Z., Wang D.G., Lin Z.Q. Preparation and bioactivity of micro-arc oxidized calcium phosphate coatings // J. Materials Chemistry and Physics. – 2013. – V. 141. – P. 842-849.
6. Lee K-Y., Park M., Kim H-M., Lim Y-J., Chun H-J., Kim H., Moon S-H. Ceramic bioactivity: progresses, challenges and perspectives // Biomedical Materials. – 2006. – V. 1. – № 2. – P. 31-37.
7. Shumkova V.V., Pogrebenkov V.M., Karlov A.V., Kozik V.V., Vereshagin V.V. Hydroxyapatite-wollastonite ceramics // Glass and ceramics. – 2000. – V.10. – P. 18-21.