

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦИНК- И МЕДЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

А.А. Казакбаева<sup>1</sup>, Е.Г. Комарова<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

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

## INVESTIGATION OF ZINC- AND COPPER-INCORPORATED CALCIUM PHOSPHATE COATING STRUCTURE

A.A. Kazakbaeva<sup>1</sup>, E.G. Komarova<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, 2/4 Academicheskii pr., 634055

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

**Abstract.** *The investigation of the structure of zinc- or – copper-incorporated calcium phosphate coatings on the titanium deposited by the micro arc oxidation method under different process voltages has been performed. The increase of the process voltage leads to the growth of thickness and pores and formation of macro pores.*

**Введение.** Для решения проблемы адаптации металлических имплантатов в организме человека применяются различные методы нанесения кальцийфосфатных (КФ) покрытий. В последние годы наиболее активно развивается методом микродугового оксидирования (МДО) для нанесения покрытий. Данный метод представляет интерес благодаря свойствам получаемых покрытий, таких как коррозионная стойкость, механическая прочность, развитая поверхность, пористость и др. Изменяя состав и концентрацию электролита можно вводить в состав покрытий, не только фосфаты кальция, но и другие соединения. В частности, ионы цинка ( $Zn^{2+}$ ) и меди ( $Cu^{2+}$ ), обладающие сильным противомикробным действием на различные бактерии [1], могут придавать покрытиям антибактериальные свойства. Чтобы понять механизмы поведения и растворения покрытий в биологической среде необходимо знание их структурных свойств. **Целью работы** было изучение структуры Zn- и Cu-содержащих КФ покрытий методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

**Материалы и методы.** В эксперименте использовались образцы – пластины из технически чистого титана ВТ1-0 размером  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>. МДО образцов проводилось на установке MicroArc-3.0 с импульсным источником питания в анодном режиме [2]. Электролит содержал ортофосфорную кислоту (30% раствор), карбонат кальция (100 г/л) и механохимически синтезированный Zn- или Cu-замещенный ГА (60 г/л) с количеством заместителя 0,1 моль ( $Ca_{9,9}Zn_{0,1}(PO_4)_6(OH)_2$  и  $Ca_{9,9}Cu_{0,1}(PO_4)_6(OH)_2$ ) [3]. Нанесение покрытий проводили при следующих параметрах: длительность импульсов – 100 мкс, частота импульсов – 50 Гц, длительность процесса – 10 мин, напряжение процесса варьировали в интервале 200-300 В. Структуру покрытий исследовали методом РЭМ на электронном микроскопе Zeiss LEO EVO 50. Для измерения размеров структурных элементов покрытий применяли метод «секущей» [2].

**Результаты и обсуждения.** Исследования методом РЭМ поперечных изломов покрытий показали, что Zn-содержащие (Zn-КФ) и Cu-содержащие (Cu-КФ) покрытия имеют пористую структуру (рис. 1 и 2). Многочисленные поры распределены однородно по толщине покрытий. Структурные элементы (сферолиты со сквозными порами) формируются только на поверхности покрытий. На РЭМ-изображениях видно, что Zn-КФ и Cu-КФ покрытия имеют одинаковую толщину, которая с повышением напряжения процесса растет от 45 до 110 мкм, как это было показано в работе [4]. При этом с ростом толщины увеличиваются размеры пор в структуре покрытий так же, как и размеры структурных элементов на поверхности, как это было показано в работе [4]. Увеличение толщины покрытий и размера пор обычно сопровождается ростом внутренних механических напряжений [2]. В результате чего, изменяется механизм излома покрытия, и образование трещин происходит по порам, межслойным границам и контактными поверхностям частиц, как это видно на РЭМ-изображениях покрытий (рис. 1 а, в и 2 а, в). Измерение размеров пор методом «секущей» [2] и последующая статистическая обработка данных с использованием метода наименьших квадратов показали, что для покрытий, нанесенных при напряжении 200 В, гистограммы имеют нормальное уномодальное распределение пор по размерам (рис. 1 б и 2 б). Видно, что в Zn-КФ и Cu-КФ покрытиях формируются поры с размерами в интервале 1–13 мкм. При этом средний размер пор составляет ~ 4 мкм (рис. 1 б и 2 б).

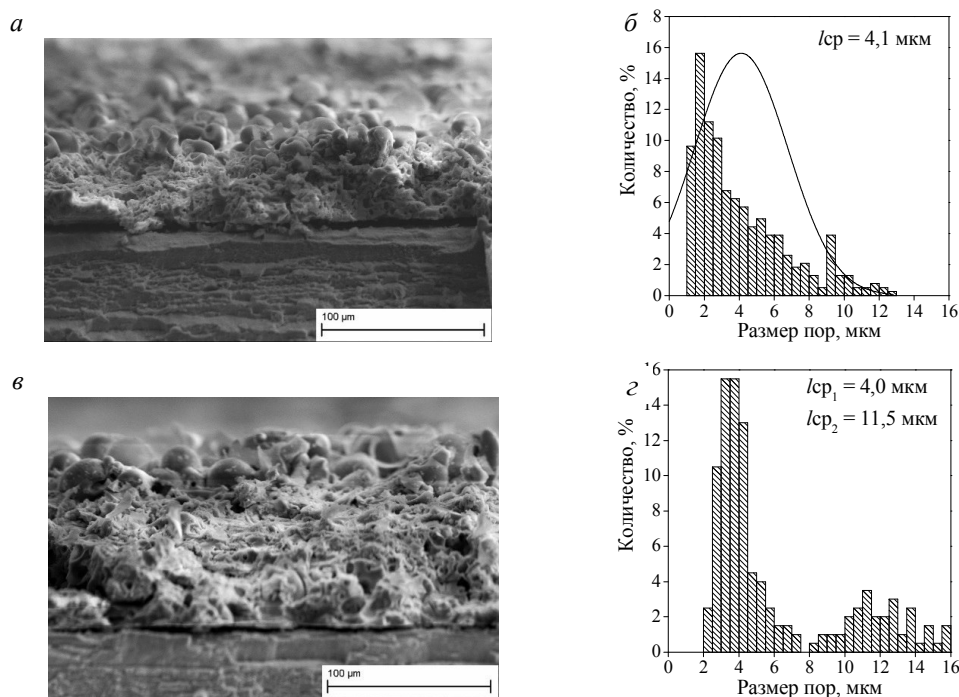


Рис. 1. РЭМ- изображения поперечного излома (а, в) и гистограммы распределения микропор (б, г) Zn-КФ покрытиях, нанесенных при напряжениях процесса (В): 200 (а, б) и 300 (в, г)

Повышение напряжения до 300 В приводит к увеличению размеров пор в Zn-КФ и Cu-КФ покрытиях в интервале 2–16 мкм. При этом гистограммы распределения пор по размерам приобретают бимодальный характер (рис. 1 г и 2 г). Средний размер пор составляет 4,0 и 11,5 мкм в Zn-КФ покрытиях, и 4,5 и 11,8 мкм в Cu-КФ покрытиях. В структуре данных покрытий наряду с порами размером 1–16 мкм наблюдаются и макропоры размером 15–30 мкм. Это обусловлено тем, что с повышением напряжения процесса происходит увеличение интенсивности микродуговых разрядов и, следовательно,

увеличиваются размеры каналов, образующих поры. *Макропоры* образуются в результате интенсивного воздействия «каскада» микродуговых разрядов в одном и том же месте протяженностью в несколько миллисекунд [2]. В то время как длительность локальных микроударов составляет 100 мкс.

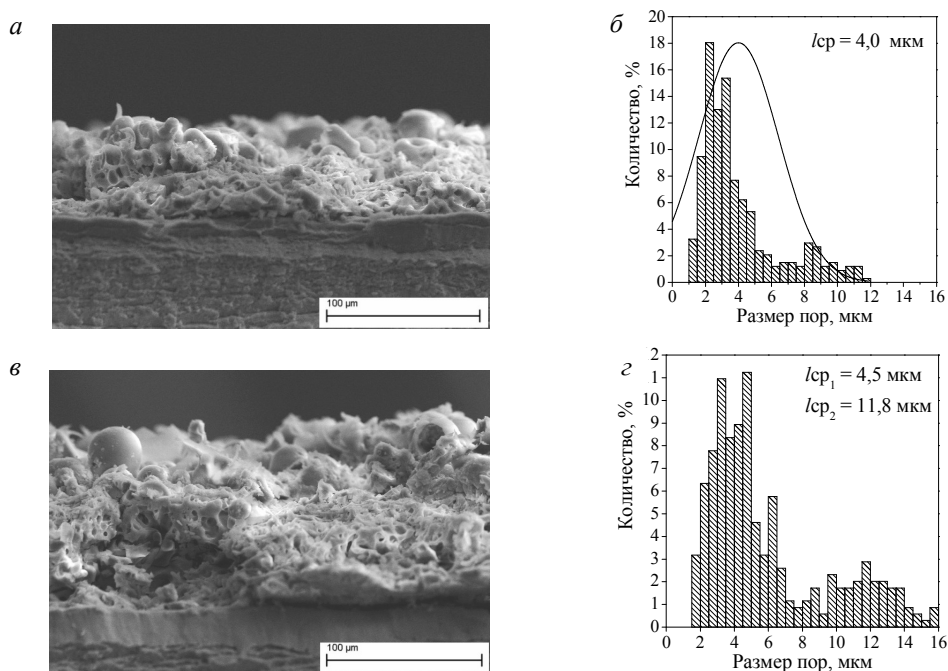


Рис. 2. РЭМ-изображения поперечного излома (а, в) и гистограммы распределения пор (б, з) в *Си-КФ* покрытиях, нанесенных при напряжениях процесса (В): 200 (а,в) и 300 (б,з)

Таким образом, показано, что микродуговые *Zn-КФ* и *Си-КФ* покрытия характеризуются однородной пористой структурой с размерами пор 1–16 мкм и наличием на поверхности структурных элементов – сферолитов. С повышением напряжения процесса от 200 до 300 В происходит рост толщины покрытий и увеличение размеров структурных элементов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lowe N.M., Fraser W.D., Jackson M.J. Is there a potential therapeutic value of copper and zinc for osteoporosis? // Proceedings of the Nutrition Society. – 2002. – No. 61. – P. 181–485.
2. Шаркеев Ю.П., Псахье С.Г., Легостаева Е.В., Князева А.Г., Смолин А.Ю. и др. Биоконпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодegradация. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета. – 2014. – 596 с.
3. Chaikina M.V., Bulina N.V., Ishchenko A.V., Prosanov I.Yu. Mechanochemical synthesis of  $\text{SiO}_4^{4-}$ -substituted hydroxyapatite, part I – kinetics of interaction between the components // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – V. 2014. – P. 4803–4809.
4. Казакбаева А.А., Комарова Е.Г., Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П. Исследование морфологии и рельефа поверхности *Zn-* или *Си-*содержащих кальцийфосфатных покрытий // Материалы VI Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии». Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2016. – С. 51–55.