

**ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО НАПРЯЖЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В МИКРОДУГОВЫХ ЛАНТАН-КРЕМНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ БИОПОКРЫТИЯХ**

Е.А. Казанцева¹, Е.Г. Комарова²

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: kati10_96@mail.ru

**EFFECT OF PULSED VOLTAGE ON STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN THE MICRO
ARC LANTANUM-SILICON-INCORPORATED BIOCOATINGS**

Е.А. Kazanceva¹, Е.Г. Komarova²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu. P. Sharkeev²

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

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

E-mail: kati10_96@mail.ru

Abstract. *The investigation of the effect of micro arc oxidation pulsed voltage on microstructure and structural phase transitions in the lanthanum-silicon-incorporated calcium phosphate biocoatings was performed. The biocoatings deposited under 200-250 V have X-ray amorphous structure. The increase of the pulsed voltage from 300 to 350 V leads to the formation of amorphous-nanocrystalline structure in the coatings with volume fraction of crystalline phase to 57 % and incorporation of nanocrystallites of CaHPO₄, β-Ca₂P₂O₇ and TiO₂ (anatase) phases.*

Введение. Современные тенденции в области нанесения биоактивных покрытий заключаются в поиске оптимальных параметров покрытий, обеспечивающих наибольшую их биоактивность и успешную остеоинтеграцию с костной тканью. Метод микродугового оксидирования (МДО) хорошо подходит для модификации и функционализации металлических подложек покрытиями на основе фосфатов кальция. Варьируя параметры МДО можно изменять структурно-фазовый и элементный составы, морфологию, шероховатость и прочностные характеристики кальцийфосфатных (КФ) покрытий, определяющие их поведение в организме человека [1]. Модификация КФ покрытий лантаном – элементом, способным замещать ионы Ca²⁺ в биосистемах, и используемом при лечении гиперфосфатемии, и кремнием – ионы которого участвуют в процессе кальцификации молодых костей и оказывают существенное влияние на процесс остеогенеза, может повысить биоактивность покрытий, и улучшить сцепление имплантата с костной тканью [1,2]. **Целью работы** было изучение влияния величины импульсного напряжения МДО на микроструктуру и структурно-фазовый состав лантан-кремний-содержащих КФ (La-Si-КФ) покрытий.

Материалы и методы. Нанесение La-Si-КФ покрытий проводили методом МДО на установке MicroArc-3.0 на образцы из технически чистого титана ВТ1-0 размером 10×10×1 мм³ [1]. В качестве компонентов электролита использовали H₃PO₄ (30%-ный раствор), CaCO₃ (100 г/л) и La-Si-замещенный гидроксипатит с концентрацией заместителей 0,2 и 0,5 моль (Ca_{10-x}La_x(PO₄)_{6-x}(SiO₄)_x(OH)₂, x = 0,2 и 0,5, 60

г/л) [1]. Нанесение покрытий проводили в импульсном анодном режиме при следующих параметрах: длительность импульсов – 100 мкс, частота – 50 Гц, время нанесения покрытий – 10 мин, напряжение варьировалось в диапазоне 200-350 В [1]. Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий был выполнен на дифрактометре D8 Advance (BRUKER, ИХТМ СО РАН) в геометрии Брэгга-Брентано в Cu-K α излучении в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ и шагом сканирования $0,01^\circ$. При расшифровке рентгенограмм и идентификации фаз использовали базу данных JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Размеры кристаллитов или области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера, параметры элементарной ячейки определяли по квадратичной форме для соответствующего типа решетки [3]. Микроструктуру покрытий исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 JEOL (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН, г. Томск). Для измерения размеров кристаллитов покрытий применяли стандартный метод «секущей».

Результаты и обсуждение. Исследования методом РФА показали, что La-Si-КФ покрытия с различной концентрацией заместителей, нанесенные при напряжениях процесса 200-250 В, находятся преимущественно в рентгеноаморфном состоянии, о чем свидетельствует диффузное гало на рентгенограммах (рис. 1 а). Также наблюдаются слабые рефлексы от кристаллической фазы α -Ti с гексагональной решеткой (JCPDS стандарт №44-1294), соответствующие материалу подложки.

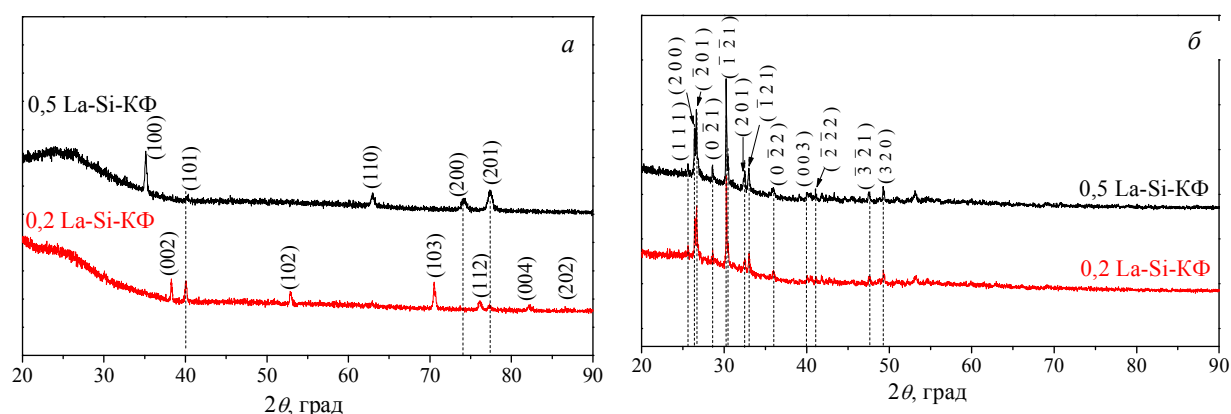


Рис. 1. Рентгенограммы La-Si-КФ покрытий, нанесенных при напряжениях МДО 200 В (а) и 300 В (б)

Повышение напряжения МДО от 300 до 350 В приводит к уменьшению объемной доли аморфной фазы в покрытиях и увеличению кристаллической фазы монетита CaHPO_4 до 57 об.% (рис. 1 б). Формирование подобной аморфно-кристаллической структуры в покрытиях при высоких напряжениях МДО может быть связано с высокими температурами в области микродуговых разрядов, приводящих к рекристаллизации аморфного КФ вещества. Структурные исследования методом РФА [3] показали, что во всех типах покрытий фаза CaHPO_4 имеет триклинную кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки: $a = 6,918\text{--}6,930 \text{ \AA}$, $b = 6,706\text{--}6,742 \text{ \AA}$, $c = 6,984\text{--}6,995 \text{ \AA}$, $V = 313,1\text{--}315,0 \text{ \AA}^3$, $\alpha = 95,930\text{--}96,175^\circ$, $\beta = 103,846\text{--}103,909^\circ$, $\gamma = 89,350\text{--}89,643^\circ$. В то время как эталонная фаза CaHPO_4 (JCPDS стандарт № 010-89-5969) кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 6,900 \text{ \AA}$, $b = 6,650 \text{ \AA}$, $c = 7,000 \text{ \AA}$. Расчет ОКР [3] показал, что в покрытиях с концентрацией La и Si, равной 0,2 моль, размеры кристаллитов фазы CaHPO_4 в рефлексах, индцированных на рентгенограммах (см. рис. 1 б), варьируются от 24 до 54 нм, и средний размер кристаллитов составляет 41,1 нм, а в покрытиях с концентрацией La и Si, равной 0,5 моль, размеры кристаллитов варьируются от 17 до 75 нм,

и средний размер – составляет 42,4 нм. Таким образом, показано, что покрытия, нанесенные при высоких напряжениях, находятся в аморфно-нанокристаллическом состоянии.

Микроструктурные исследования методом ПЭМ показали, что La-Si-КФ покрытия, нанесенные при напряжениях 200-250 В, имеют аморфную микроструктуру с наличием кристаллитов фазы β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ размером менее 10 нм в рефлексе (226) (рис 2 а). Биопокрытия, полученные при высоких импульсных напряжениях 300-350 В, имеют аморфно-кристаллическую микроструктуру. Об этом свидетельствуют микродифракционная (МД) картина с наличием многочисленных точечных рефлексов и диффузного гало (рис. 2 б). Индексирование МД картины показало присутствие в La-Si-КФ покрытиях трех фаз: β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с тетрагональной решеткой (JCPDS стандарт № 09-0346), CaHPO_4 с триклинной решеткой (JCPDS стандарт № 09-0080) и TiO_2 в модификации анатаз с тетрагональной решеткой (JCPDS стандарт № 21-1272). На темнопольном ПЭМ-изображении (рис. 2 б) в рефлексе (100) фазы CaHPO_4 наблюдаются кристаллиты размером 10–80 нм. Форма всех кристаллитов близка к равноосной.

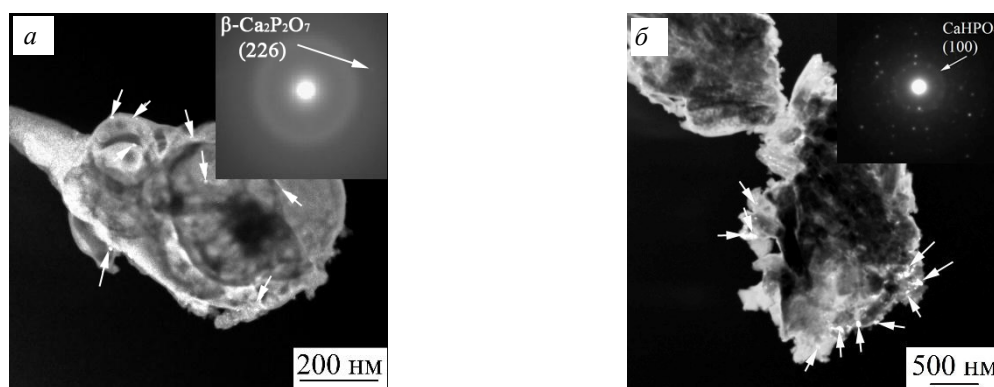


Рис. 2. Темнопольные ПЭМ изображения и МД картины La-Si-КФ покрытий, нанесенных при напряжениях МДО 200 В (а) и 300 В (б)

Таким образом установлено что при импульсных напряжениях 200-250 В формируются рентгеноаморфные La-Si-КФ покрытия. Повышение напряжения МДО от 300 до 350 В приводит к формированию аморфно-нанокристаллической структуры в покрытиях с долей кристаллической фазы до 57 об.% и содержанием нанокристаллических фаз CaHPO_4 , β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и TiO_2 (анатаз) размером 5–80 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований СО РАН на 2017-2020 гг., проект III 23.2.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарова Е.Г. Закономерности формирования структуры и свойств микродуговых покрытий на основе замещенных гидроксипатитов на сплавах титана и ниобия: дис. ... канд. тех. наук/ Е.Г. Комарова. – Томск, 2017. – 190 с.
2. Guo D.G., Wang A.H., Han Y., Xu K.W. Characterization, physicochemical properties and biocompatibility of La-incorporated apatites // Acta Biomaterialia. – 2009. – V. 5. – P. 3512–3523.
3. Современные методы анализа в материаловедении: [учеб. пособие для вузов по специальности «Материаловедение и технология новых материалов»] / С. Н. Кульков, С. П. Бужкова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 84 с.