

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА МИКРОДУГОВЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ БИОПОКРЫТИЙ

А.В. УГОДЧИКОВА¹, М.Б. СЕДЕЛЬНИКОВА²

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: Ugodch99@gmail.com

Разработка новых биокompозитных материалов на основе металлов, сплавов и биокерамических покрытий, способных обеспечить высокие физико-механические и биологические свойства, является перспективным направлением медицинского материаловедения [1].

Комбинация β -трикальцийфосфата (ТКФ) и гидроксиапатита (ГА) предпочтительна для создания биопокрытий благодаря схожему с костью отношению Ca/P, равному 1,5, и 1,67, соответственно, и оптимальной скорости биорезорбции в организме человека [2].

В качестве металлической основы для имплантатов широкое распространение получил титан и его сплавы, характеризующиеся удовлетворительными физико-механическим свойствам [3]. Недостатком данной группы материалов является высокий модуль упругости (110 ГПа), что накладывает определенные ограничения на их использование в регенеративной медицине. Однако, установлено, что легирующие элементы Ta, Zr, Nb, способствуют снижению модуля упругости титанового сплава [4]. Например, для сплава Ti – 40 мас.% Nb характерно сочетание низкого модуля упругости (60-62 ГПа) и высокой прочности.

Метод микродугового оксидирования (МДО) является наиболее перспективным для получения кальцийфосфатных (КФ) биопокрытий [5] на металлах вентильной группы (Ti, Nb, Zr, Ta, Mg), так как позволяет формировать пористые покрытия с толщиной до сотен микрометров [6].

В травматологии и ортопедической хирургии существует проблема возникновения послеоперационных бактериальных инфекций. Бактерии, такие как стафилококк, становятся устойчивыми к антибиотикам. Использование покрытия с добавлением антибактериальных микроэлементов может стать эффективным способом предотвращения заражений. Ионы серебра показывают особенно высокую антимикробную активность, что позволяет применять их в составе биопокрытий [7].

Целью настоящей работы является получение КФ Ag-содержащих биопокрытий методом МДО, исследование влияния состава электролита и параметров процесса на формирование морфологии поверхности покрытий и их фазового состава.

Для проведения экспериментов были подготовлены образцы – металлические пластины (10×10×1 мм) из титана (BT1-0) и сплава Ti–40 мас.% Nb (Ti–40Nb). Были разработаны два состава электролита. В состав электролита № 1 входили следующие компоненты: Na₂HPO₄, β -Ca₃(PO₄)₂, NaOH, для получения Ag-содержащих КФ покрытий в электролит №2 кроме перечисленных компонентов, добавляли AgNO₃. Покрытия наносили на установке «MicroArc 3.0» (ИФПМ СО РАН).

Основные параметры процесса МДО варьировали в следующих пределах: напряжение 350 – 450 В, время нанесения покрытия 5 – 10 мин. Фазовый состав исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-7 (ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех» г. Томск). Исследования морфологии поверхности и элементного состава покрытий проводили методом РЭМ (Zeiss LEO EVO 50, ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех» г. Томск), микроструктуру биопокрытий исследовали методом ПЭМ (JEM-2100 в ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН).

В результате исследования РЭМ-изображений установлено, что КФ покрытия имеют развитую морфологию поверхности. На поверхности покрытий присутствуют равномерно распределенные частицы изометричной формы. Сравнительный анализ РЭМ-

изображений и элементного состава выявил, что данные частицы соответствуют β -ТКФ, перенесенному из электролита в покрытие в процессе МДО.

Кроме того, на поверхности покрытий наблюдаются поры. Для описания поровой структуры был проведен анализ распределения пор по размерам. Установлено, что повышение напряжения процесса от 350 В до 450 В и добавление нитрата серебра в электролит способствует увеличению размеров пор от 1,7 мкм до 5,4 мкм. КФ биопокрытия на сплаве Ti-40Nb характеризуются наибольшими размерами пор, что объясняется более высокой интенсивностью микродуговых разрядов, идущих на поверхности сплава в процессе МДО.

В покрытиях на титане методом рентгеновского анализа идентифицированы кристаллические соединения α -, β -ТКФ и оксиды титана (анатаз и рутил). В покрытиях на сплаве Ti-40Nb присутствуют фазы α -, β -ТКФ и ГА. Биопокрытия, полученные на титане обладают более кристаллической структурой по сравнению с покрытиями на сплаве Ti-40Nb, о чем свидетельствует большее число дифракционных рефлексов, соответствующих кристаллическим фазам, а также высота и форма пиков. В покрытиях на Ti-40Nb сплаве с ростом напряжения процесса МДО наблюдается частичная аморфизация структуры.

Анализ, проведенный методом ПЭМ, подтвердил наличие в покрытиях кристаллических фаз α -, β -ТКФ и ГА. Причем на титане, кристаллиты α -ТКФ и ГА имеют изометричную форму, на сплаве Ti-40Nb – плоскую вытянутую форму. Также было обнаружено, что формирование ГА идет преимущественно на границах частиц ТКФ.

Результаты элементного анализа показали, что при напряжении процесса МДО 350 В наибольшая концентрация Ag наблюдается в покрытиях на сплаве Ti-40Nb, а при напряжении 450 В – в покрытиях на титановой подложке.

Таким образом установлено, что процессы МДО протекают интенсивнее на поверхности сплава Ti-40Nb при напряжении процесса 450 В, что подтверждается формированием в покрытиях соединений α -ТКФ и ГА, а также увеличением размеров пор до 5,4 мкм. Соединения серебра способствуют росту интенсивности процесса МДО, поскольку являются дополнительным источником катионов, участвующих в плазмохимических реакциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН, 2013–2020 гг., проект № III.23.2.5.

Список литературы

1. Mahapatro A. Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials // Materials Science and Engineering. – 2015. - № C55. P. 227 – 251.
2. Bouler J.M., Pilet P., Gauthier O., Verron Biphase E. Calcium phosphate ceramics for bone reconstruction: A review of biological response // Acta Biomaterialia. – 2017. – № 53. P. 1 – 12.
3. Лясникова А.В. Материалы и покрытия в медицинской практике / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова, Т.Г. Дмитриенко. - Саратов: Научная книга, 2011. – 300 с.
4. Zhuravleva K., Müller R., Schultz L. Determination of the Young's modulus of porous β -type Ti-40Nb by finite element analysis // Materials and Design. – 2014. – № 64. P. 1 – 8.
5. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications // Materials Science and Engineering. – 2015. – № C 55. P. 272 – 326.
6. Wang Y., Yu H., Chen C., Zhao Z. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys // Materials and Design. – 2015. – № 85. P. 640 – 652.
7. Stanic´ V., Janackovi´ D., Dimitrijevi´ S. Synthesis of antimicrobial monophase silver-doped hydroxyapatite nanopowders for bone tissue engineering // Applied Surface Science. – 2011. – № 257. P. 4510 – 4518.