

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦИНКА И МЕДИ

А.А. КАЗАКБАЕВА¹, Е.Г. КОМАРОВА^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: aigerim_@bk.ru

Актуальной задачей в медицине является создание биологически совместимых с живой тканью имплантатов для травматологии и ортопедии. В настоящее время широко используются металлические имплантаты с биопокрытиями. Формирование на поверхности имплантата биоактивных кальцийфосфатных (КФ) покрытий, обладающих высокой совместимостью с костной тканью, целесообразно для лучшей адаптации организма к имплантату. Известно, что ионы цинка и меди обладают сильной замедляющей активностью и сильным противомикробным действием на различные бактерии [1]. Из всех существующих методов модификации поверхности титана и его сплавов метод микродугового оксидирования (МДО) является одним из наиболее эффективных, благодаря созданию на поверхности металлов покрытий, характеризующихся широким спектром физико-химических свойств. При формировании покрытий данным методом к основным свойствам, определяющим их поведение в живом организме, относятся: топография, морфология, химический состав и т.д. Целью данной работы являлось исследование микроструктуры биопокрытий на основе цинк- и медь-замещенного гидроксиапатита (ГА).

КФ, цинк- и медь-содержащие КФ (Zn-КФ и Cu-КФ) покрытия наносили методом МДО на установке MicroArc-3.0 на образцы из чистого титана ВТ1-0 в электролитах на основе стехиометрического ГА ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), или цинк- и медь-замещенного ГА ($\text{Ca}_{9,9}\text{Zn}_{0,1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_{9,9}\text{Cu}_{0,1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) с добавлением H_3PO_4 и CaCO_3 [2,3]. Параметры нанесения покрытий были следующие: длительность импульсов – 100 мкс, частота импульсов – 50 Гц, время нанесения покрытий – 10 мин, рабочее напряжение МДО варьировалось от 200 до 300 В.

Исследование микроструктуры покрытий проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100 JEOL. Для этого были получены серии реплик, содержащих дисперсный порошок покрытий. На рис. 1 приведены светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения микроструктуры и соответствующие им микродифракционные (МД) картины фрагментов КФ, Zn-КФ и Cu-КФ покрытий. Исследования методом ПЭМ показали, что КФ покрытия без элементов заместителей Zn и Cu, нанесенные при различных импульсных напряжениях, имеют аморфную микроструктуру (рис. 1 а,в). Об этом свидетельствует два размытых гало на МД картине данных покрытий (рис. 1 б). В то время как в Zn-КФ и Cu-КФ покрытиях были найдены фрагменты с кристаллической структурой (рис. 1 г-и), об этом свидетельствуют многочисленные точечные рефлексы на соответствующих электронограммах (рис. 1 д,з). Индексирование МД картин показало, что точечные рефлексы соответствуют трем фазам: β -пирофосфат кальция с тетрагональной решеткой $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, монетит с триклинной решеткой CaHPO_4 и диоксид титана в модификации анатаз с тетрагональной решеткой TiO_2 . На темнопольных ПЭМ-изображениях просматриваются отдельные частицы-кристаллиты (показано стрелками на рис. 1 е, и) найденных фаз. В рефлексе (008) фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и в рефлексе (220) фазы TiO_2 (анатаз) хорошо видны кристаллиты этих фаз размером 5-80 нм, а также их агломераты размером до 200 нм. Форма всех кристаллов близка к равноосной.

Таким образом, выявлено, что КФ покрытия, нанесенные при различных импульсных напряжениях, имеют аморфную микроструктуру. Добавление в состав покрытий ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} приводит к формированию в покрытиях нанокристаллических фаз $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 и TiO_2 (анатаз).

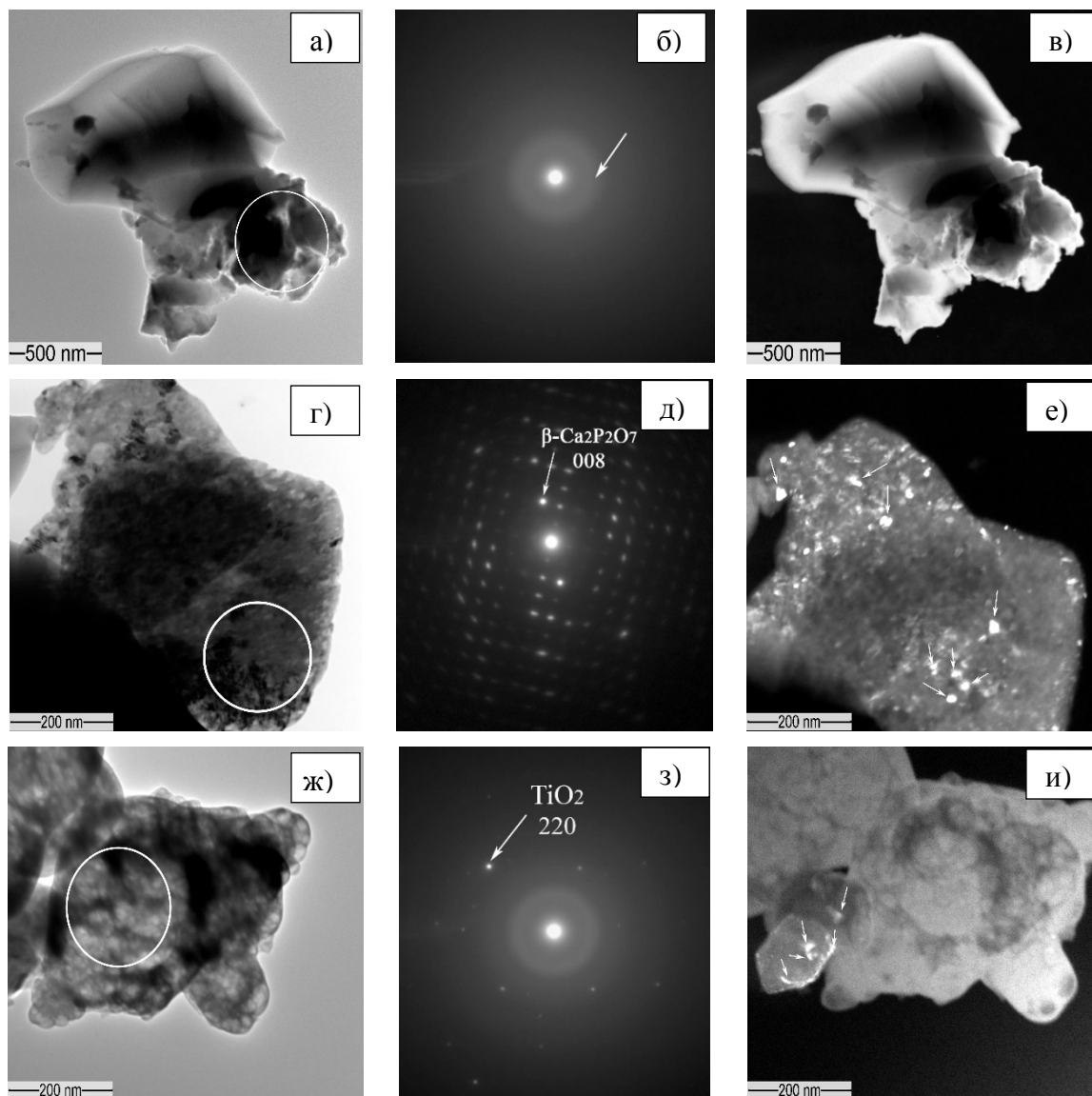


Рисунок 1 – Светлопольные (а, г, ж) и темнопольные (б, д, з) ПЭМ-изображения и микродифракционные картины (в, е, и) фрагментов КФ(а-в), Zn-КФ (г-е) и Cu-КФ (ж-и) покрытий, нанесенных при импульсном напряжении 300 В

Список литературы

1. Tas A.C., Bhaduri S.B., Jalota S. // Preparation of Zn-doped β -tricalcium phosphate (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) bioceramics / A. C. Tas, S. B. Bhaduri, S. Jalota // Materials Science and Engineering C. – No. 27. – 2007. – P. 394–401.
2. Комарова Е.Г., Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П., Чайкина М.В., Чебодаева В.В. Структура и свойства микродуговых кальцийфосфатных покрытий на основе цинк- и медь-замещенного гидроксиапатита // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 9/3. – С. 117–121.
3. Казакбаева А.А., Комарова Е.Г. Исследование морфологии и рельефа поверхности Zn- и Cu-содержащих кальцийфосфатных покрытий // Сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 26-29 апреля 2016 г. – Томск: Изд-во НИ ТПУ, 2016. – С. 181–183.