

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛАНТАНА И КРЕМНИЯ

Е.А. КАЗАНЦЕВА¹, Е.Г. КОМАРОВА²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: kati10_95@mail.ru

Для придания металлическим имплантатам биоактивных свойств на поверхность наносят кальцийфосфатные (КФ) покрытия близкие по составу к костной ткани. Модификация КФ покрытий лантаном – элементом, обладающим комплексным антисептическим и антитромбогенным действием, и кремнием – остеотропным микроэлементом, будет способствовать обеспечению сбалансированности биопокровов и костных структур по концентрации микроэлементов [1]. Метод микродугового оксидирования (МДО) хорошо подходит для модификации и функционализации металлических подложек. Варьируя параметры МДО можно изменять структурно-фазовый состав, элементный состав, морфологию, шероховатость и прочностные характеристики, определяющие поведение КФ покрытий в организме [2]. Целью работы было изучение влияния импульсного напряжения МДО на микроструктуру и фазовый состав лантан-кремний-содержащих КФ покрытий (La-Si-КФ).

Формирование La-Si-КФ покрытий выполняли методом МДО на установке MicroArc-3.0 на образцы из чистого титана ВТ1-0 в электролите на основе водного раствора H_3PO_4 , $CaCO_3$ и лантан-кремний-замещенного гидроксипатита $(Ca_{9,5}La_{0,5}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_2)$ [2]. МДО образцов проводили в анодном потенциостатическом режиме при следующих параметрах [2]: длительность импульсов – 100 мкс, частота импульсов – 50 Гц, время нанесения покрытий – 10 мин, варьировали импульсное напряжение в интервале 150-350 В.

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-7 в $Co\ K\alpha$ излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что La-Si-КФ покрытия, нанесенные при напряжениях процесса 200–250 В, находятся, в основном, в рентгеноаморфном состоянии. На рентгенограммах присутствуют лишь небольшие рефлексы, характерные для кристаллической фазы монетита $CaHPO_4$. Повышение напряжения МДО до 350 В приводит к увеличению интенсивности рефлексов фазы $CaHPO_4$ и формированию кристаллической фазы β -пирофосфата кальция β - $Ca_2P_2O_7$, рефлексы которой имеют слабую интенсивность (рис. 1). Данные РФА согласуются с результатами исследований растровой электронной микроскопии (РЭМ), представленными в предыдущей работе [2] и указывающими на присутствие в покрытиях кристаллов пластинчатой формы, типичной для монетита.

Исследования микроструктуры покрытий проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100 JEOL. Результаты исследований показали, что La-Si-КФ покрытия, нанесенные при напряжениях 200-250 В, имеют преимущественно аморфную микроструктуру с наличием нанокристаллитов фазы β - $Ca_2P_2O_7$ размером менее 10 нм. В то время как La-Si-КФ покрытия, полученные при напряжениях 300-350 В, имеют аморфно-кристаллическую структуру (рис. 2 а,в). Об этом свидетельствуют МД картины данных покрытий, которые характеризуются наличием многочисленных точечных рефлексов (рис. 2 б). Индексирование МД картин показало присутствие в La-Si-КФ покрытиях трех фаз: β - $Ca_2P_2O_7$ с тетрагональной решеткой, $CaHPO_4$ с триклинной решеткой и TiO_2 в модификации анатаз с тетрагональной решеткой. В работе [3] было описано, что диоксид титана, как правило, локализован в граничном слое между металлической подложкой и покрытием, поэтому при расшифровке МД картин покрытий были определены как фазы фосфатов кальция, так и TiO_2 (анатаз). На темнопольном ПЭМ-

изображении в рефлексе (100) фазы CaHPO_4 наблюдаются кристаллиты размером 10–80 нм (показано стрелками на рис. 2 в). Форма всех кристаллитов близка к равноосной.

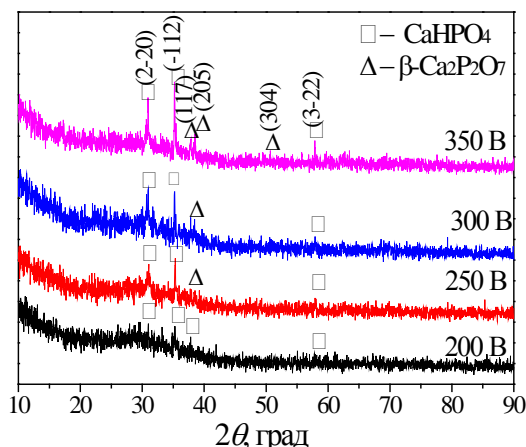


Рисунок 1 - Рентгенограммы La-Si-KФ покрытий, нанесенных при различных импульсных напряжениях

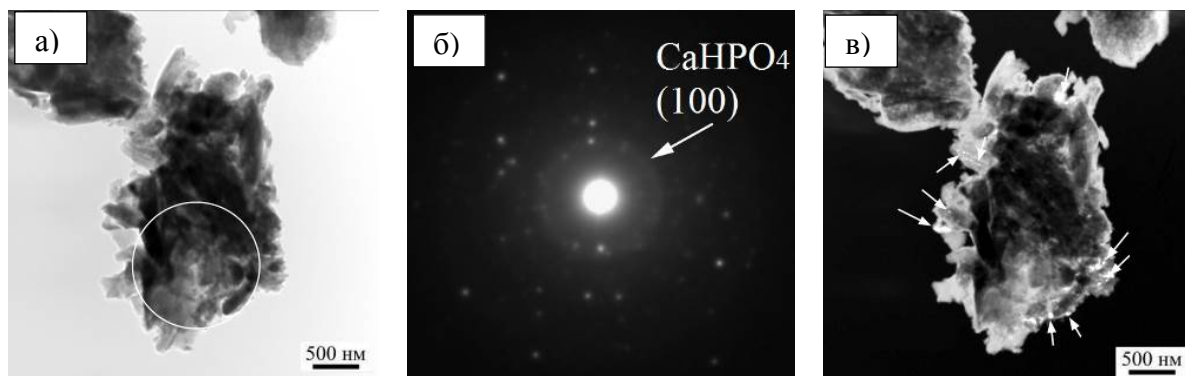


Рисунок 2 - Светлопольное (а) и темнопольное (в) ПЭМ-изображения и МД картина (б) La-Si-KФ покрытия, нанесенного при импульсном напряжении 350 В (С выделенных областей получены МД картины)

Таким образом установлено, что при импульсных напряжениях 200–250 В формируются рентгеноаморфные La-Si-KФ покрытия. Повышение напряжения окисления до 350 В приводит к формированию покрытий с аморфно-кристаллической структурой, содержащие нанокристаллические фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 , TiO_2 (анатаз) с размерами кристаллитов 5–80 нм.

Список литературы

1. Родионов И.В., Бутовский К.Г., Бейдик О.В., Сурменко Е.Л. Оксидные биопокрытия с антисептическими и антитромбогенными свойствами на чрескостных фиксаторах в аппаратах остеосинтеза // Биомедицинская радиоэлектроника. – 2008. – № 8–9. – С. 98–101.
2. Комарова Е.Г., Чайкина М.В., Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П., Казанцева Е.А. Изучение физико-химических свойств лантан- и кремний-содержащих кальцийфосфатных покрытий // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 7/2. – С. 113–117.
3. Комарова Е.Г. Закономерности формирования структуры и свойств микродуговых покрытий на основе замещенных гидроксиапатитов на сплавах титана и ниобия: дис. ... канд. тех. наук/ Е.Г. Комарова. – Томск, 2017. – 190 с.