

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МИКРОДУГОВЫХ ЛАНТАН-КРЕМНИЙ-  
СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Е.А. Казанцева<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: [kati10\\_96@mail.ru](mailto:kati10_96@mail.ru)

**STUDY OF STRUCTURE AND COMPOSITION OF MICRO ARC LANTANUM-SILICON-  
INCORPORATED CALCIUM PHOSPHATE COATINGS**

E.A. Kazanceva<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: [kati10\\_96@mail.ru](mailto:kati10_96@mail.ru)

**Abstract.** *The lanthanum- silicon-incorporated calcium phosphate coatings on the titanium have porous X-Ray amorphous structure. The increase of the process voltage leads to the growth of thickness and structural elements and to the formation in the coatings of crystalline phases  $CaHPO_4$  and  $\beta-Ca_2P_2O_7$ .*

**Введение.** Для придания металлическим имплантатам биоактивных свойств на поверхность наносят кальцийфосфатные (КФ) покрытия близкие по составу к костной ткани. Метод микродугового оксидирования (МДО) хорошо подходит для модификации и функционализации металлических подложек, обеспечивая эффективный химический барьер против выхода ионов металла и увеличивая коррозионную стойкость поверхности. 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]. **Целью работы** было изучение структуры и фазового состава лантан-кремний-содержащих КФ (La-Si-КФ) покрытий, полученных при различных напряжениях процесса МДО.

**Материалы и методы исследования.** Нанесение КФ покрытий проводили методом МДО на установке MicroArc–3.0 на образцы из технически чистого титана ВТ1-0 размером  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup> [2]. В качестве компонентов электролита использовали  $H_3PO_4$  (30%-ный раствор),  $CaCO_3$  (100 г/л) и лантан-кремний-замещенный ГА с концентрацией заместителей 0,5 моль ( $Ca_{9.5}La_{0.5}(PO_4)_{5.5}(SiO_4)_{0.5}(OH)_2$ , 60 г/л) [2, 3]. Нанесение покрытий проводили в анодном режиме при следующих параметрах: длительность импульсов – 100 мкс, частота – 50 Гц, время нанесения покрытий – 10 мин, напряжение варьировалось в диапазоне 150-350 В. Структуру покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе LEO EVO 50. Для измерения размеров

структурных элементов покрытий применяли стандартный метод «секущей» [2]. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-7 в Co K $\alpha$ -излучении (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН).

**Результаты и обсуждения.** Исследования методом РЭМ поперечных изломов покрытий показали, что La-Si-KФ покрытия имеют пористую структуру (рис. 1). Многочисленные поры распределены однородно по толщине покрытий. Структурные элементы (сферолиты со сквозными порами) формируются на поверхности покрытий (рис. 2). На РЭМ-изображениях видно, что с повышением напряжения процесса толщина покрытий растёт от 45 до 130 мкм, как это было показано в работе [2]. При этом с ростом толщины увеличиваются размеры структурных элементов – сферолитов и пор, как это было показано в работе [2]. Измерение размеров пор в структуре покрытий и последующая статистическая обработка данных с использованием метода наименьших квадратов показали, что для покрытий, нанесенных при напряжении 200 В, гистограмма имеет нормальное уномодальное распределение пор по размерам (рис. 1 б). Видно, что в La-Si-KФ покрытиях формируются поры с размерами в интервале 1–13 мкм, а средний размер пор составляет 4,1 мкм.

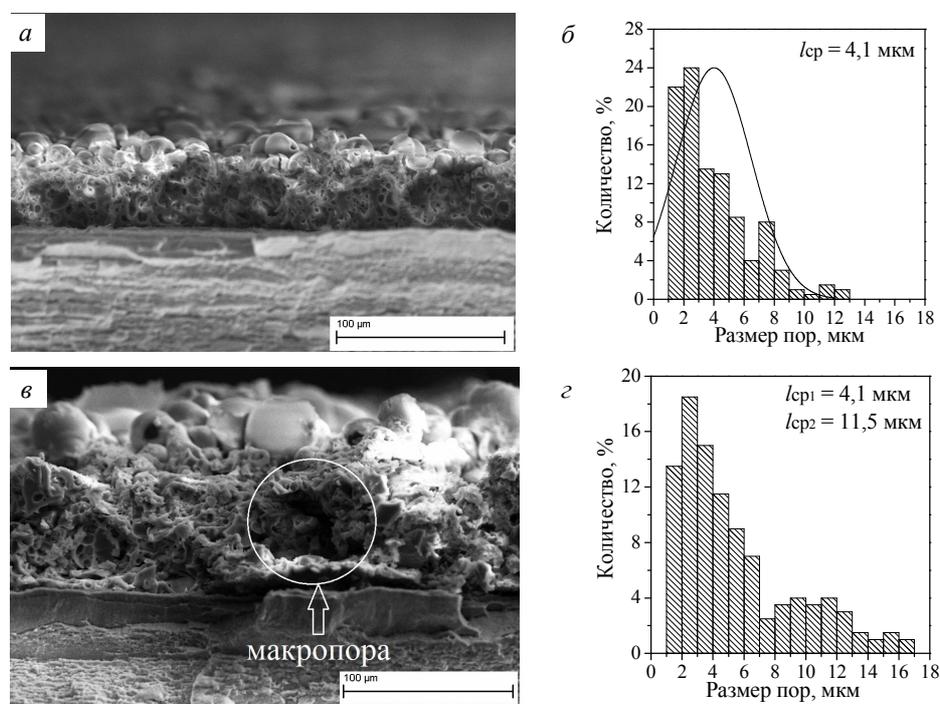


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечных изломов (а, в) и гистограммы распределение пор по размерам (б, г) La-Si-KФ покрытий, нанесенных при напряжениях процесса, В: (а, б) – 200; (в, г) – 300

Повышение напряжения до 300 В приводит к увеличению размеров пор в покрытиях в интервале 1–17 мкм. При этом гистограмма распределения пор по размерам приобретает бимодальный характер (рис. 1 г). Средний размер пор составляет 4,1 и 11,5 мкм. Также в структуре данных покрытий наряду с порами 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. В то время как длительность локальных микроразрядов составляет 100 мкс.

В La-Si-КФ покрытиях, полученных при напряжениях процесса 300–350 В, на поверхности разрушенных полусфер осколков и образуются кристаллы пластинчатой формы (рис. 2 б), что может указывать на формирование новой кристаллической фазы в покрытиях. РФА показал, что La-Si-КФ покрытия, нанесенные при напряжениях процесса 200–250 В, находятся, в основном, в рентгеноаморфном состоянии (рис. 3). При повышении напряжения оксидирования от 300 до 350 В происходит формирование кристаллических фаз монетита  $\text{CaHPO}_4$  и  $\beta$ -пирофосфата кальция  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

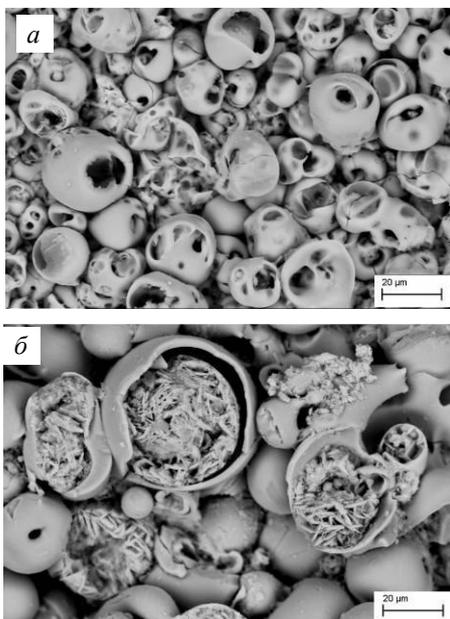


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности La-Si-КФ покрытий, нанесенных при напряжениях процесса (В): 200 (а) и 300 (б)

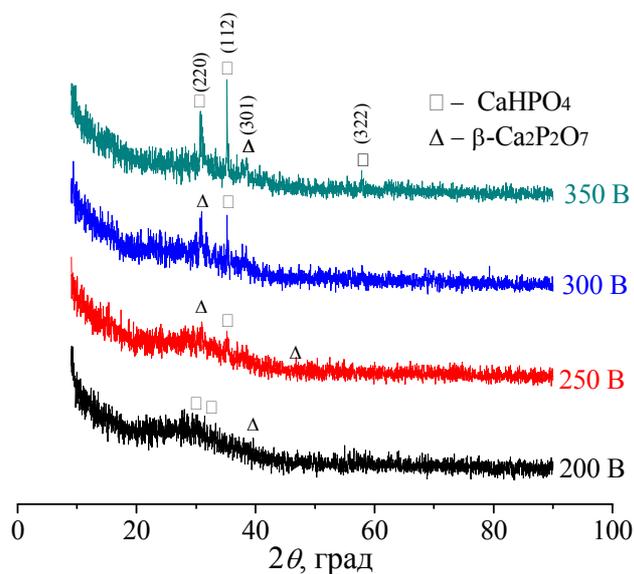


Рис. 3. Рентгенограммы La-Si-КФ покрытий, нанесенных при различных напряжениях процесса

Таким образом, La-Si-КФ покрытия имеют пористую структуру и находятся, в основном, в рентгеноаморфном состоянии. Повышение напряжения процесса приводит к увеличению размеров структурных элементов и формированию в покрытиях кристаллических фаз  $\text{CaHPO}_4$  и  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН на 2013-2016 гг., проект III 23.2.5 и РФФИ, проект №15-03-07659.

#### 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. Казанцева Е.А., Комарова Е.Г., Чайкина М.В., Седельникова М.Б. Получение и исследование свойств лантан- и кремний-содержащих кальцийфосфатных покрытий // Материалы VI Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии». Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2016. – С. 169–173.