

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОФИЛЬНЫХ
МИКРОДУГОВЫХ БИОПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА**

Чебодаева В.В.¹, Комарова Е.Г.²

Научный руководитель: Шаркеев Ю.П.^{1,2}, профессор, д.ф.-м.н.;

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634021

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vtina5@mail.ru

**PHYSICAL AND CHEMICAL FEATURES OF HYDROPHILIC MICROARC
BIOCOATINGS BASED ON SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE**

Chebodaeva V.V.¹, Komarova E.G.²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Sharkeev Yu.P.^{1,2}

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, 2/4 Academicheskii pr., 634021

E-mail: vtina5@mail.ru

The physical and chemical properties as topography, morphology, chemical composition and wettability of microarc calcium phosphate coatings based on Zn- and Cu- substituted hydroxyapatite on the Ti-40mas.%Nb alloy surface has been investigated. It have been found that calcium phosphate coatings on Ti-40mas.%Nb alloy produced under 200 V have X-ray amorphous state and as consequence high rate of dissolution. The phase composition of the coatings produced under 300 V is presented the following phases: $CaHPO_4$, β - $Ca_2P_2O_7$, $Ca_2Nb_2O_7$, NbO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 . It has been shown that the biocoatings are very hydrophilic.

В медицине широко применяются биокерамические покрытия на основе идентичных составу человеческой кости ортофосфатов кальция, нанесенные на поверхность имплантируемых металлических конструкций. Металлическая подложка обеспечивает механическую прочность всей конструкции, а кальцийфосфатное покрытие (КФ) – хорошую совместимость с живыми тканями. Для достижения антибактериального эффекта в гидроксиапатит (ГА) внедряют атомы Zn, Cu, Mg. В качестве подложки наиболее перспективными являются псевдоупругие сплавы, в частности Ti-Nb и Ti-Nb-Zr, т.к. они характеризуются схожим с живой костью гистерезисным деформационным поведением, что существенно улучшает их биомеханическую совместимость. Для нанесения КФ покрытий перспективно использовать метод микродугового оксидирования (МДО) из-за свойств получаемых покрытий [1]. Цель данной работы – исследование физико-химических свойств микродуговых биопокрытий на основе Zn- и Cu-замещенного ГА на поверхности сплава Ti-40%мас.Nb (Ti-40Nb).

В эксперименте образцы из сплава Ti-40Nb нарезались в виде пластин размером 10×10×1 мм³. КФ покрытия наносились методом МДО на установке MicroArc-3.0 [1] в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, карбоната кальция и замещенного ГА. Zn- и Cu- замещенный ГА ($Ca_{9,9}Zn_{0,1}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{9,9}Cu_{0,1}(PO_4)_6(OH)_2$) был получен механохимическим синтезом по методике [2].

Параметры нанесения покрытий были следующие: длительность импульсов – 100 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, время нанесения покрытия – 10 мин, рабочее напряжение МДО варьировалось от 200 до 300 В. Шероховатость измеряли на профилометре по параметру Ra . Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Brucker D8 Advance в $Cu\ K\alpha$ -излучении. Исследование методом инфракрасной (ИК) спектроскопии проводили на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием FTIR Spectrometer BIO RAD FTS 175 в интервале $4000-400\text{ см}^{-1}$. Исследования смачиваемости покрытий проводили на установке Kruss Easy Drop DSA1. Измеряли краевые углы с тестовыми жидкостями (водой и глицерином) по профилю лежащей капли [3].

Результаты исследований методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), представленные на рис. 1, показывают, что морфология поверхности КФ покрытий на основе Zn- и Cu-замещенного ГА идентична и представлена сфероидальными образованиями со сквозными порами. Покрытие начинает формироваться при напряжении процесса 200 В, при этом шероховатость КФ покрытий составляет 3 мкм (рис. 1 а, в). При повышении электрического напряжения до 300 В сфероидальные образования увеличиваются в размере от 20 до 40 мкм и частично разрушаются. При данном напряжении процесса внутри частично разрушенных «сферолитов» образуются кристаллы пластинчатой формы (рис.1 б, г). Шероховатость покрытий на основе Zn- и Cu-замещенного ГА при таком напряжении составляет соответственно 5 и 6 мкм. Увеличение размеров структурных элементов и изменение морфологии поверхности КФ покрытий при повышении электрического напряжения связано с увеличением микроплазменных разрядов и, как следствие, плотности тока процесса МДО.

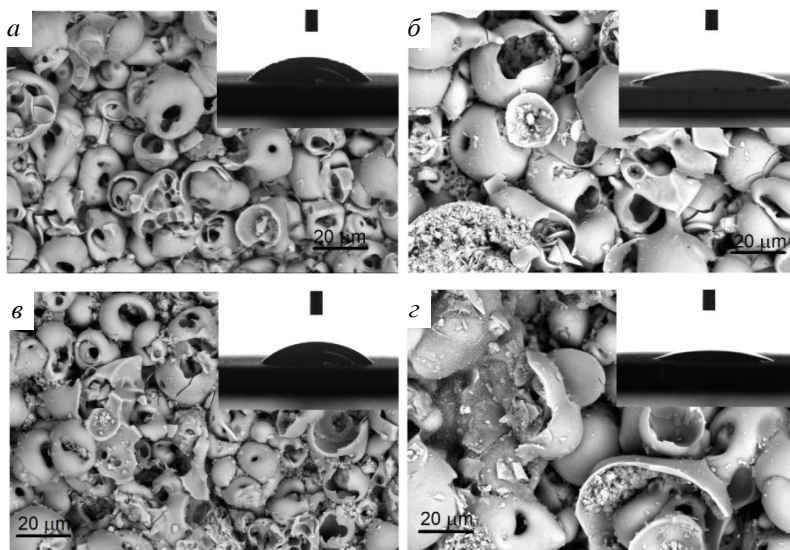


Рис. 1. РЭМ изображения КФ покрытий на основе Zn- (а, б) и Cu-замещенного (в, г) ГА и изображения капель воды на поверхности покрытий, полученных при напряжениях МДО: 200 В (а, в) и 300 В (б, г)

Рентгенофазовый анализ показал, что КФ покрытия на основе Zn- и Cu-замещенного ГА, полученные при напряжении процесса 200 В на поверхности сплава Ti-40Nb, находятся в рентгеноаморфном состоянии (рис. 2 а). Повышение напряжения оксидирования до 300 В приводит к кристаллизации КФ покрытия. При этом в покрытии формируются следующие кристаллические фазы: $CaHPO_4$, $\beta-Ca_2P_2O_7$, $Ca_2Nb_2O_7$, NbO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 (рис. 2 б).

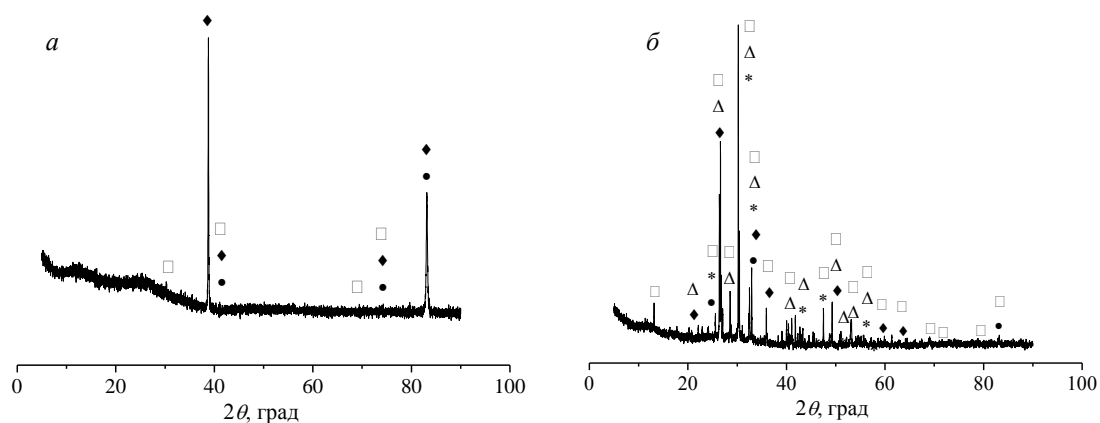


Рис. 2. Дифрактограммы КФ покрытий на основе замещенного ГА, нанесенных при напряжениях процесса 200 В (а) и 300 В (б): □ – CaHPO_4 , Δ – $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, * – $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, ◆ – NbO_2 , Nb_2O_5 , ● – TiO_2

Исследование смачиваемости КФ покрытий на основе Zn- и Cu -замещенного ГА с двумя тестовыми жидкостями показало, что значения краевых углов уменьшаются с повышением напряжения процесса от 20 до 12° с водой и от 40 до 25° с глицерином (табл. 1, рис. 1), что указывает на высокую гидрофильность покрытий. При этом свободная поверхностная энергия КФ покрытий имеет высокие значения 74-80 мН/м (табл. 1), что связано с развитым рельефом поверхности и наличием пористости.

ИК-спектры КФ покрытий на основе Zn- и Cu-замещенного ГА, представленные на рис. 3, характеризуются наличием полос поглощения ОН-групп при $3550\text{-}3200\text{ см}^{-1}$, $1650\text{-}1620\text{ см}^{-1}$ и $660\text{-}630\text{ см}^{-1}$, интенсивных полос, принадлежащих антисимметричным и симметричным колебаниям фосфатной связи Р–О, соответственно при $1130\text{-}1030$ и $960\text{-}930\text{ см}^{-1}$, а также полосы, соответствующей трехкратно вырожденным деформационным колебаниям связей О–Р–О в фосфатной группе, при $600\text{-}520\text{ см}^{-1}$. Появление полос поглощения при $2400\text{-}2300\text{ см}^{-1}$ может быть связано с поглощением образцом атмосферного углекислого газа CO_2 во время снятия ИК-спектров. Наличие в покрытии сильных полярных химических связей (ОН-группы и фосфаты) обуславливает высокую гидрофильность.

Таблица 1

Краевые углы (θ) и поверхностная энергия (σ) КФ покрытий на основе Zn- и Cu-замещенного ГА

U, В	Zn-замещенный ГА			Cu-замещенный ГА		
	$\theta_{\text{вода}}$, град	$\theta_{\text{глиц.}}$, град	σ , мН/м	$\theta_{\text{вода}}$, град	$\theta_{\text{глиц.}}$, град	σ , мН/м
200	3,4	75,1	78,5	2,5	78,6	81,0
250	5,4	71,5	76,9	4,0	74,7	78,6
300	10,0	64,1	74,1	10,0	64,2	74,2

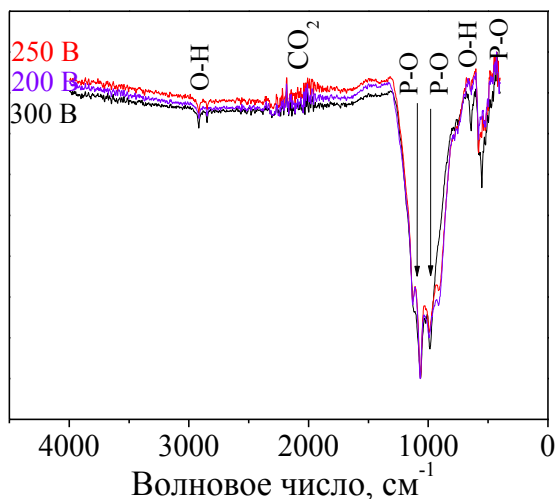


Рис. 3. Типичные ИК спектры КФ покрытий на основе Zn- и Si-замещенного ГА

Таким образом, микродуговые КФ покрытия на основе Zn- и Si-замещенного ГА, полученные при напряжении процесса 200 В на поверхности сплава Ti-40Nb, имеют рентеноаморфную структуру, и как следствие высокую скорость биорезорбции. С повышением напряжения окисления происходит кристаллизация покрытий и формирование фаз: CaHPO_4 , $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, NbO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 . Кроме того, благодаря развитому рельефу и наличию в составе OH-групп, фосфатов и оксидов КФ покрытия обладают высокой гидрофильностью.

Авторы признательны профессору М. Эппле и его коллегам из университета Дуйсбург-Эссен, Германия, за помощь при выполнении экспериментов, а также д.х.н., в.н.с. ЛИМП ИХТТМ СО РАН, г.Новосибирск, М.В. Чайкиной за получение замещенного гидроксиапатита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ю.П. Шаркеев, С.Г. Псахье, Е.В. Легостаева, А.Г. Князева, А.Ю. Смолин, А.Ю. Ерошенко и др. Биокomпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биodeградация / отв. ред. Н.З. Ляхов. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 596 с.
2. Chaikina M.V., Bulina N.V., A.V. Ishchenko, I.Yu. Prosanov. Mechanochemical Synthesis of SiO_4^{4-} -Substituted Hydroxyapatite, Part I – Kinetics of Interaction between the Components // European Journal of Inorganic Chemistry. 2014, vol. 2014, Issue 28, p. 4803-4809.
3. Комарова Е.Г. , Шаркеев Ю.П. , Чебодаева В.В. Влияние параметров микродугового окисления на шероховатость и смачиваемость кальцийфосфатных покрытий // Известия вузов. Физика. – 2014 – Т. 57 – № 10/3. – С. 171-175.