

Показано, что введение LiF в количестве 0,01 и 0,05 мас. % приводит к повышению пропускания в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн. В инфракрасном диапазоне длин волн пропускание сопоставимо с керамикой, изготовленной без LiF.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-73-01241 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Ming W., Jiang Z., Luo G et al. Progress in Transparent Nano-Ceramics and Their Potential Applications // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12. – P. 1491.
2. Zou Y., He D., Wei X. et al. Nanosintering mechanism of MgAl₂O₄ transparent ceramics under high pressure // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – V. 123. – P. 529-533.
3. Le Godec Y., Le Floch S. Recent Developments of High-Pressure Spark Plasma Sintering: An Overview of Current Applications, Challenges and Future Directions // *Materials*. – 2023. – V. 16. – P. 997.
4. Qin T., Zhong C., Shang Y. et al. Effects of LiF on crystal structure, cation distributions and microwave dielectric properties of MgAl₂O₄ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 886. – P. 161278.
5. Reimanis I. E., Kleebe H. J. Reactions in the sintering of MgAl₂O₄ spinel doped with LiF // *International journal of materials research*. – 2007. – V. 98. – №. 12. – P. 1273-1278.

ДВУХСЛОЙНЫЕ ЭЛЕКТРЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И ОКСИНИТРИДА ТИТАНА: ЗАРЯД ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т. Д. ДЖАМБУЛОВА¹, К. А. ПРОСОЛОВ², К. С. ПОПОВА², М. Е. КОНИЩЕВ¹, К. Е. ЕВДОКИМОВ¹, Ю. П. ШАРКЕЕВ^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: tdd2@tpu.ru

Биоматериалы широко используются в современной медицине для различных целей. Покрытия на основе оксинитридов титана (Ti-O-N) обладают антитромбогенными свойствами и высоким уровнем гемосовместимости [1]. Кроме того, данные покрытия обладают хорошей адгезионной прочностью, что делает их ценным материалом для медицины. Для усиления остеоинтеграции с костной тканью применяются покрытия из фосфатов кальция, в частности гидроксиапатита (ГА).

Важную роль во взаимодействии биоматериалов с биологическими системами играет их заряд поверхности. Электрически поляризованный ГА усиливает эффект роста костной ткани на покрытии, что является важным эффектом с точки зрения биомедицины [2]. По литературным данным [2], даже у аморфного фосфата кальция существует определенный потенциал поверхности, который индуцируется в процессе роста пленки в неравновесных условиях при ионной и электронной бомбардировке. Получение слоистых покрытий с заданным потенциалом поверхности очень актуально. В связи с вышеизложенным, целью данной работы стало создание новых композитных покрытий из слоев оксинитрида титана и фосфата кальция, исследование заряда поверхности покрытий и их физико-механических свойств.

В качестве подложек использовались образцы титана марки ВТ1-0 в форме пластин-размером 10×10×1 мм³. Для стандартизации поверхности образцов проводилась следующая подготовка. Шлифование образцов производилось с последовательным уменьшением зернистости шлифовальной бумаги (P240, P600, P1200, P1500 и P2000), далее поверхность полировалась

алмазной пастой на шлифовально-полировальном станке при скорости вращения диска 150 об/мин. Перед нанесением покрытий проводилась очистка поверхности в ацетоне и спирте с использованием ультразвука. Для получения Ti-O-N покрытия использовался метод реактивного магнетронного распыления, для кальций фосфатного (КФ) слоя – метод высокочастотного магнетронного распыления, параметры процессов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры напыления покрытий

Покрытие	Ti-O-N	КФ
Метод нанесения	Реактивное магнетронное распыление	ВЧ магнетронное распыление
Название установки	«УВН – 200МИ» (ТПУ)	«Яхонт – 2М» (ИФПМ СО РАН)
Параметры напыления	$I = 4,5\text{А}$ $U = 550\text{В}$ мишень: Ti рабочий газ: Ar, O ₂ , N ₂	$f = 13,56\text{ МГц}$ $P = 250\text{ Вт}$ мишень: ГА рабочий газ: Ar
Время напыления	1 час	1 час 40 минут
Толщина покрытий	200 ± 8 нм	400 ± 13 нм

Шероховатость поверхности покрытий определялась на Профилометре-130 по параметру R_a. Измерение шероховатости проводилось до и после нанесения покрытий. Осаждение Ti-O-N покрытий привело к снижению шероховатости с 0,15 ± 0,03 мкм до 0,10 ± 0,04 мкм. Осаждение АКФ слоя не привело к изменению шероховатости.

На рисунке 1 представлена морфология поверхности чистого Ti и осажденных покрытий, полученная с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

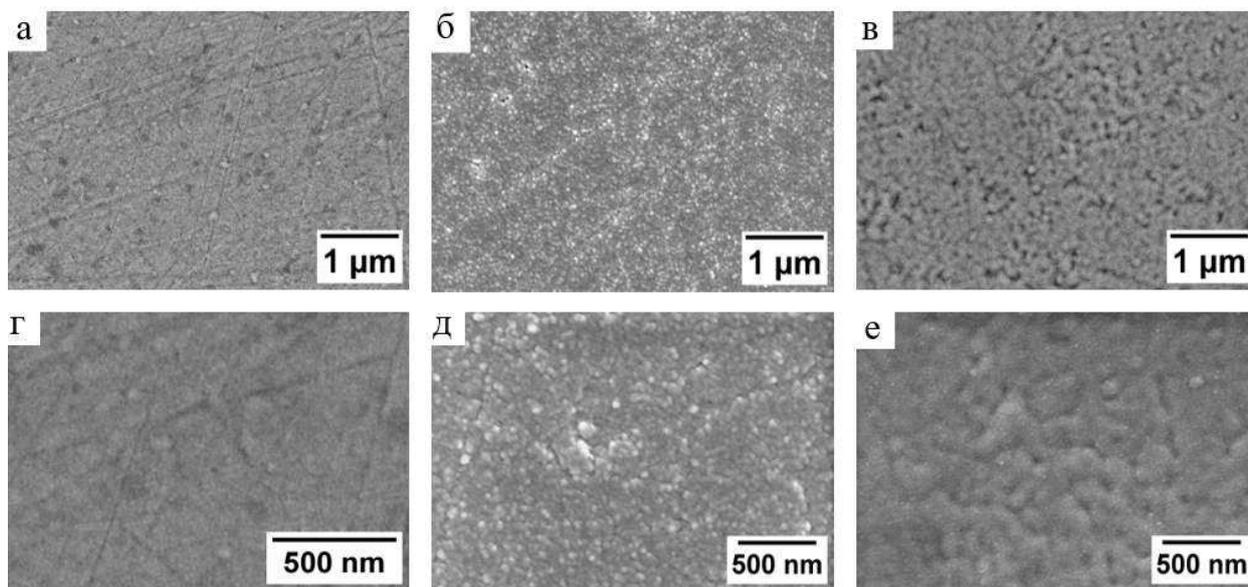


Рисунок 1. РЭМ изображения: Ti (а,г), Ti-O-N (б,д), КФ (в,е)

На рисунке 1 (б) и (д) заметно появление структурных элементов Ti-O-N покрытия. Данные структурные элементы заполнили дефекты, оставшиеся после механической обработки поверхности подложки из Ti. На рисунке 1 (в) и (е) видно, что осажденный кальций-фосфатный слой укрупнил структурные элементы в результате коалесценции.

Одним из важнейших параметров покрытий на основе фосфатов кальция является соотношение кальция к фосфору. Для измерения концентрации кальция и фосфора в составе покрытий была использована энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Соотношение Ca/P в покрытии близко к стехиометрическому ГА и составляет 1,8.

Для изучения фазового состава полученных плёнок использовался рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы были получены в геометрии скользящего пучка 3° с шагом $0,014^\circ$ в диапазоне углов 2θ от 20° до 50° . На дифракционных картинах, представленных на рисунке 2, видно, что нанесение оксинитридного покрытия привело к появлению рефлекса (101) и (200) фазы анатаза. КФ покрытие является рентгеноаморфным, о чем свидетельствует диффузное гало в диапазоне углов 2θ от 26° до 32° .

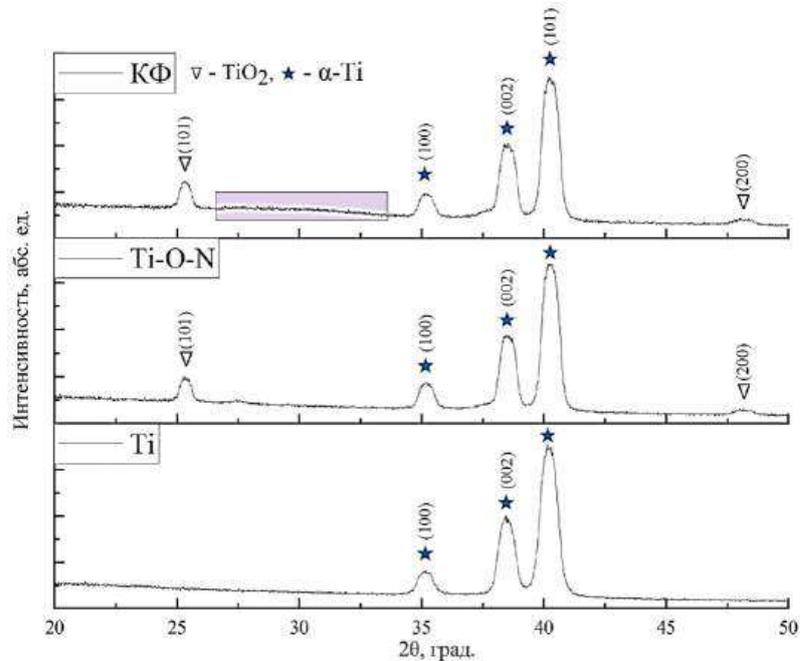


Рисунок 2. Дифрактограммы полученных покрытий

Смачиваемость покрытий определялась путём измерения краевого угла θ методом покоящейся капли для деионизированной воды. На рисунке 3 представлены фотографии капель воды, посаженных на поверхность трёх различных образцов. Все поверхности исследуемых образцов являются гидрофильными, поскольку краевой угол смачивания водой меньше 90° . Нанесение Ti-O-N покрытия привело к увеличению контактного угла смачивания с $71,05^\circ \pm 4,35^\circ$ до $82,7^\circ \pm 2,8^\circ$, при этом КФ покрытие привело к получению наиболее гидрофильной поверхности контактный угол смачивания которой составил $54,5^\circ \pm 3,1^\circ$.



Рисунок 3. Форма капли и контактный угол для Ti (а), Ti-ON (б), КФ (в)

Для измерения интегрального потенциала поверхности сотрудниками ИФПМ СО РАН и ТПУ была разработана принципиальная схема и изготовлен макет устройства. Общий вид и принципиальная схема установки представлены на рисунке 4. В ходе измерения определяется величина и знак потенциала поверхности. Интегральный потенциал образцов измерялся непосредственно после нанесения покрытий и через 4 недели. По результатам измерений напыление покрытий приводит к уменьшению абсолютных значений потенциала поверхности с 250 ± 10 мВ для чистого Ti до 150 ± 24 мВ для Ti-O-N и далее до 82 ± 10 мВ для КФ. При этом после 4 недель выдержки потенциал поверхности меняется незначительно. То есть, происходит компенсация поверхностного заряда и далее он меняется незначительно.

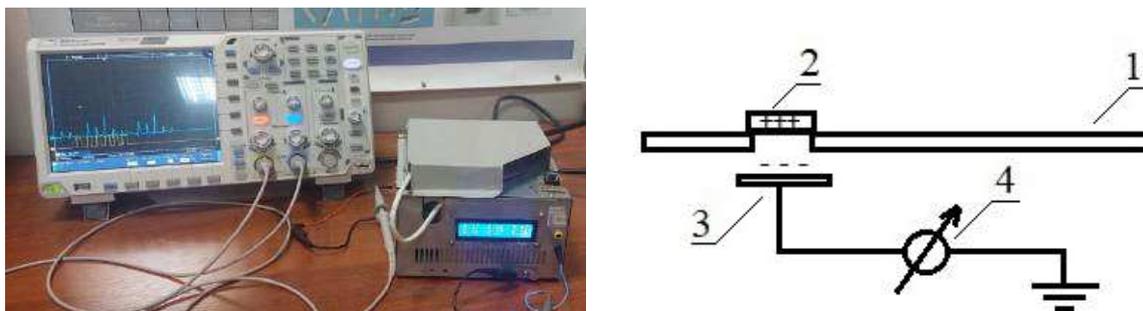


Рисунок 4. Макет установки для измерения интегрального потенциала электретных покрытий и принципиальная схема, где 1 – вращающийся столик, 2 – образец, 3 – противэлектрод, 4 – измерительный блок

В результате проведенных исследований новых композитных покрытий, состоящих из слоев оксинитрида титана и фосфата кальция, установлено, что нанесение покрытий приводит к изменению заряда поверхности. Полученные композитные покрытия имеют заданную толщину и являются гидрофильными. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что нанесение покрытия Ti-O-N приводит к появлению низкотемпературной фазы TiO₂ (анатаз). На ряду с этим установлено, что КФ покрытия являются рентгеноаморфными, что подтверждается диффузным гало в диапазоне углов 2θ 26-32°. Соотношение Ca/P в кальций-фосфатном слое близко к стехиометрическому ГА и составляет 1,8. В дальнейшем планируется изменение состава и кристаллической структуры покрытий для определения их вклада в потенциал поверхности. Также запланированы исследования по контролируемой поляризации поверхности образцов.

Список литературы

1. Конищев М.Е., Кузьмин О.С., Пичугин В.Ф., М. Эппле. Структура и свойства покрытий на основе Ti-O-N, сформированных методом реактивного магнетронного распыления // Известия вузов. Физика. – 2013 – Т. 56. – № 10. – С. 35–40.
2. Шаркеев Ю.П., Попова К.С., Просолов К.А. [и др.] Электрический потенциал и топография поверхности кальций-фосфатного покрытия, полученного в плазме ВЧ-разряда // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования / Российская академия наук, Институт физики твердого тела. – 2020. – № 2. – С. 95–102.