УДК 669.691.5, 532.614, 532.64

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НЕЛЕГИРОВАННОМ ТИТАНЕ И СПЛАВЕ Ti-40МАСС.%Nb

© 2014 В.В. Чебодаева[1], Е.Г. Комарова[2], Ю.П. Шаркеев[1,2]

[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет
[2] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 30.11.2014

В работе выполнено сравнительное исследование физико-химических свойств (морфология, шероховатость, смачиваемость и свободная поверхностная энергия) поверхности кальцийфосфатных покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования на поверхности нелегированного титана и низкомодульного сплава Ti-40масс.%Nb. Показано, что закономерности формирования кальцийфосфатных покрытий на поверхности сплава Ti-40масс.%Nb и нелегированного титана во многом подобны. Это проявляется в одинаковой гидрофильности покрытий на обеих подложках, что обуславливается подобными зависимостями краевых углов, свободной поверхностной энергии, толщины и шероховатости покрытий.

Ключевые слова: *кальцийфосфатное покрытие, микродуговое оксидирование, гидрофильность, смачиваемость, свободная поверхностная энергия*

На сегодняшний день в медицине широко применяются металлические и керамические имплантаты для исправления различного рода повреждений или дефектов костной ткани. Несмотря на постоянное появление новых разработок, существуют материалы, которые давно и успешно используются в медицине. Примером такого металлического материала является титан и его сплавы [1]. В последнее время более перспективными являются низкомодульные сплавы титана третьего поколения, содержащие ниобий, тантал, цирконий, молибден, т.к. они характеризуются хорошей пластичностью и высокой механической прочностью. Главными требованиями, предъявляемыми к металлическим биоматериалам, являются низкий модуль упругости, сравнимый с модулем кости человека (менее 30 ГПа), а также отсутствие токсичности легирующих элементов, входящих в состав сплава. Привлекательными в части повышенной биомеханической совместимости являются сплавы системы титан-ниобий, которые могут обладать также эффектом псевдоупругости, приближая их по свойствам к свойствам костной ткани [2].

Чебодаева Валентина Вадимовна, магистрант
Комарова Екатерина Геннадьевна, аспирантка. E-mail: katerina@ispms.tsc.ru
Шаркеев Юрий Петрович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики, заведующий лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов. E-mail: sharkeev@ispms.tsc.ru

Для предотвращения послеоперационных осложнений, связанных с отторжением активного металла, целесообразно наносить покрытия, обладающие биологически активными и биосовместимыми свойствами для ускорения остеогенеза и остеоинтеграции костной ткани. Для этих целей наиболее перспективно использовать биоактивные кальцийфосфатные (CaP) покрытия, содержащие в своем составе «родные» для костной ткани соединения [2]. В последние годы быстро развивается метод микродугового оксидирования (МДО) [3] для нанесения кальцийфосфатных покрытий благодаря свойствам получаемых покрытий, такие, как коррозионная стойкость, механическая прочность, развитая поверхность и наличие пористости. Кроме того, изменяя состав электролита, можно в свою очередь изменить химический состав покрытий [4].

Цель работы: сравнительное исследование физико-химических свойств поверхности кальцийфосфатных покрытий, таких, как морфология, шероховатость, смачиваемость и свободная поверхностная энергия, сформированных методом МДО на поверхности нелегированного титана и сплава Ti-40масс.%Nb.

Материалы и методы. Кальцийфосфатные покрытия наносились методом МДО на образцы, нарезанные в виде пластин размером 10×10×1 мм^3, из технически чистого титана ВТ1-0 и сплава Ti-40масс.%Nb. Микродуговое

оксидирование проводилось на установке MicroArc-3.0 в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, карбоната кальция и гидроксиапатита [3]. Параметры нанесения покрытий были следующие: длительность импульсов – 100 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, время нанесения покрытия – 10 мин, рабочее напряжение МДО варьировалось от 150 до 400 В. Морфологию поверхности CaP покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе Phillips SEM 515. Измерения шероховатости проводились на оптическом профилометре Hommel-Etamic T1000 по параметру *Ra* (ГОСТ 2789-73). Исследование смачиваемости CaP покрытий проводили на установке Kruss Easy Drop с помощью ПО DSA1. Краевые углы CaP покрытий измеряли по профилю лежащей капли путем проведения касательной в точке трехфазного контакта твердое тело-жидкость-газ. Для дозирования жидкостей применялась игла с внутренним диаметром 0,5 мм, объем дозированной капли составлял 5 мкл [5]. Для определения свободной поверхностной энергии CaP покрытий были измерены краевые углы с водой (преобладает полярная компонента) и глицерином (преобладает дисперсионная компонента) с известными величинами поверхностного натяжения, равными соответственно 72,8 и 63,4 мН/м, и вязкостью соответственно 1,002 и 1067,3 мПа·с. Расчет поверхностной энергии CaP покрытий проводили согласно уравнению Оуэнса-Вендта:

$$\sigma_Ж(\cos\theta+1)\sqrt{\sigma_Ж^Д}=2\sqrt{\sigma_Ж^Д\sigma_Т^Д}\left(\sqrt{\sigma_Ж^Д}+\sqrt{\sigma_Ж^П}\right), \quad (1)$$

где θ – краевой угол, $\sigma_Ж^Д, \sigma_Т^Д, \sigma_Ж^П, \sigma_Т^П$ – дисперсионная и полярная компоненты свободной поверхностной энергии для жидкости и твердого тела, $\sigma_Ж$ – свободная поверхностная энергия для тестовой жидкости.

Исследование морфологии показало, что поверхность микродуговых CaP покрытий на титане и сплаве Ti-40масс.%Nb представлена сфероидальными образованиями со сквозными порами. Типичные РЭМ-изображения поверхности микродуговых CaP покрытий на обеих подложках представлены на рис. 1 и 2. Анализ РЭМ показал, что CaP покрытие начинает формироваться при минимальном напряжении оксидирования 150 В. При таком напряжении на поверхности титана формируется покрытие с пористой структурой, что соответствует начальной стадии образования сферолитов (рис. 1). Средний размер пор составляет 1,5 мкм. На поверхности сплава Ti-40масс.%Nb при начальном напряжении оксидирования образуются «островки» CaP покрытия с пористой структурой и средним размером пор 0,5 мкм (рис. 2). Однако такое покрытие неоднородно и местами не покрывает подложку.

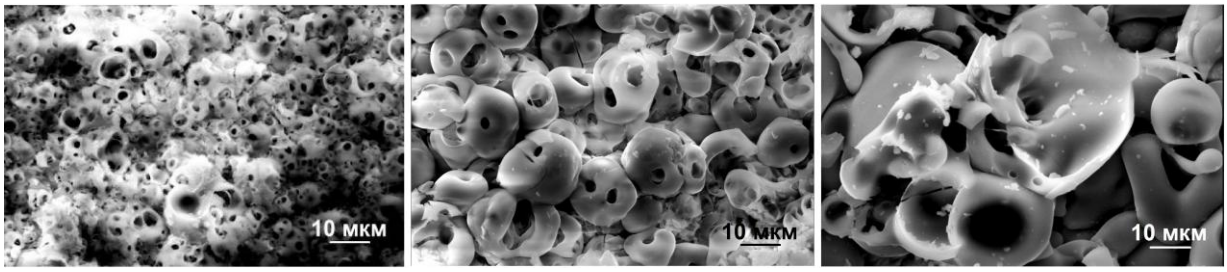

Рис. 1. РЭМ-изображения микродуговых CaP покрытий на титане, нанесенных при напряжениях МДО, В: 150, 250, 400

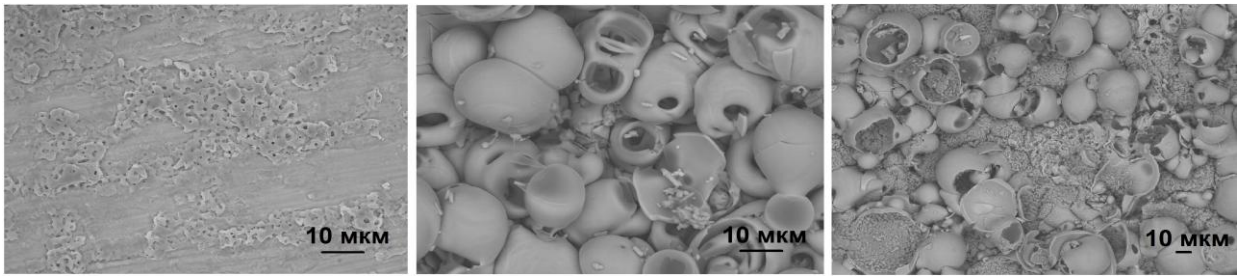

Рис. 2. РЭМ-изображения микродуговых CaP покрытий на сплаве Ti-40масс.%Nb, нанесенных при напряжениях МДО, В: 150, 250, 400

Повышение напряжения процесса в интервале 200-300 В приводит к увеличению плотности тока и формированию элементов структуры – «сферолитов» со сквозными порами, которые

постепенно увеличиваются в размерах («набухают»). В результате чего увеличиваются толщина и шероховатость покрытия (рис. 3). У CaP покрытий на титане средний размер «сферолитов» увеличивается до 30 мкм, а пор – до 8 мкм (рис. 1). В то время как у CaP покрытий на сплаве Ti-40масс.%Nb «сферолиты» и поры увеличиваются в размерах соответственно до 15 и 35 мкм (рис. 2). Последующее увеличение напряжения до 400 В сопровождается переходом микродугового разряда в дуговой, что приводит к разрушению «сферолитов» и появлению осколочных элементов (рис.1, 2).

Исследование шероховатости показало, что поверхность микродуговых CaP покрытий на подложках из титана и сплава Ti-40масс.%Nb имеет развитый рельеф. С повышением напряжения оксидирования в интервале 150-400 В происходит линейное увеличение параметра шероховатости по *Ra* от 2 до 8 мкм, а толщины покрытия – от 20 до 150 мкм на обеих типах подложек (рис. 3).

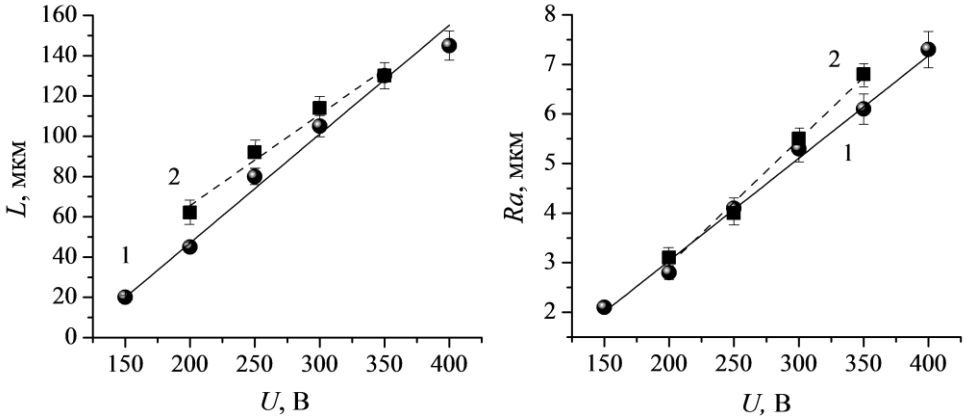

Рис. 3. Зависимости толщины (*L*) и шероховатости (*Ra*) CaP покрытий на титане и сплаве Ti-40масс.%Nb, соответственно, от напряжения оксидирования

Исследование смачиваемости CaP покрытий показало, что увеличение напряжения процесса МДО приводит к линейному уменьшению краевых углов с водой от 25 до 0°, а с глицерином – от 55 до 12°, что указывает на высокую степень гидрофильности покрытий (рис. 4). При напряжении процесса 400 В происходит мгновенное впитывание капли воды в поверхность CaP покрытия на титане, т.е. краевой угол равен нулю, и смачиваемость в этом случае считается идеальной.

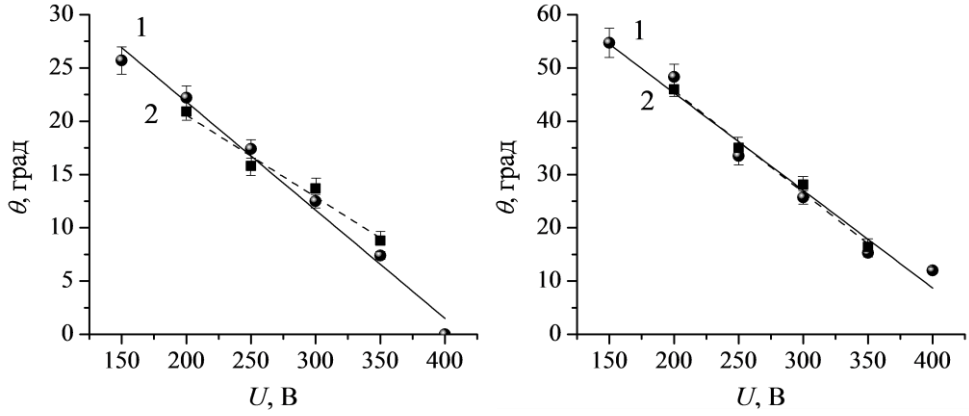

Рис. 4. Зависимости краевых углов CaP покрытий на титане и сплаве Ti-40масс.%Nb с водой и глицерином, соответственно, от напряжения МДО

Свободная поверхностная энергия CaP покрытий состоит из двух компонент: дисперсионной и полярной, с преобладанием последней. Это указывает на наличие в покрытии сильных полярных химических связей таких, как гидроксильные группы, оксиды и фосфаты. Повышение напряжения приводит к уменьшению полярной компоненты от 92 до 60 мН/м (табл. 1). При этом дисперсионная компонента увеличивается от 0,1 до 14 мН/м, т.к. развитый рельеф поверхности CaP покрытий приводит к действию неполярных вандерваальсовых сил. Однако полярные связи продолжают доминировать.

Таблица 1. Свободная поверхностная энергия CaP покрытий на поверхности титана и сплава Ti-40масс.%Nb при различных напряжениях МДО

U, В	Ti			Ti-40масс.%Nb		
	$\sigma_{Ж}^{П}$, мН/м	$\sigma_{Т}^{Д}$, мН/м	σ, мН/м	$\sigma_{Ж}^{П}$, мН/м	$\sigma_{Т}^{Д}$, мН/м	σ, мН/м
150	91,6±1,8	0,1±0,0	91,7±1,8	-	-	-
200	85,5±0,9	0,8±0,1	86,3±1,0	84,1±0,6	0,9±0,1	85,0±0,7
250	68,7±1,1	6,5±0,5	75,2±1,7	73,3±0,7	4,9±0,2	78,2±0,9
300	64,6±1,2	9,7±0,6	74,3±1,8	65,9±0,9	8,7±0,3	74,6±1,2
350	59,6±0,8	13,8±0,4	73,4±1,2	60,7±0,9	13,3±0,6	74,0±1,5
400	59,8±2,6	14,2±1,3	74,0±1,9	-	-	-

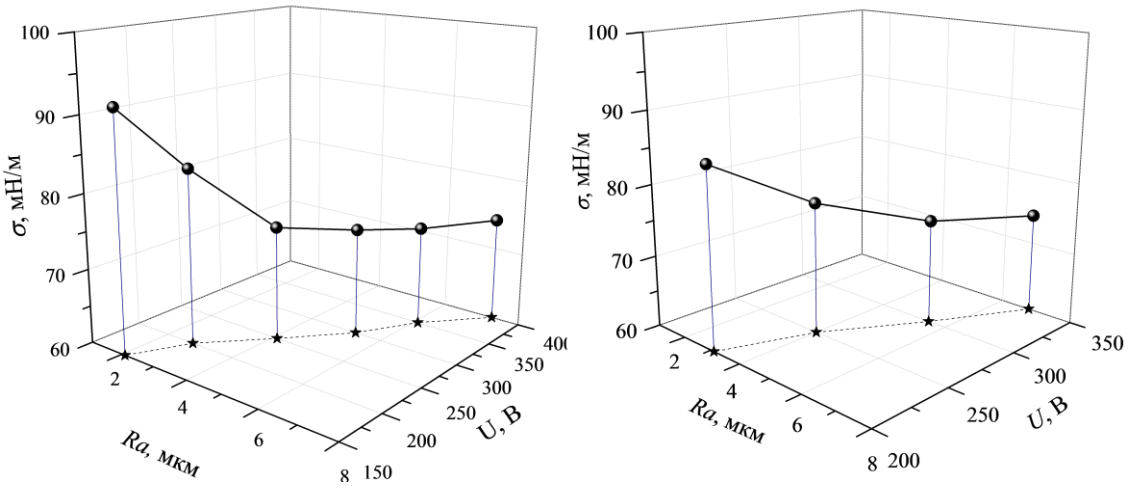

Рис. 5. Зависимости свободной поверхностной энергии CaP покрытий на титане и сплаве Ti-40масс.%Nb, соответственно, от напряжения оксидирования и шероховатости поверхности

С ростом напряжения свободная поверхностная энергия CaP покрытий на обеих подложках убывает по гиперболическому закону от 92 до 73 мН/м. Это связано с увеличением шероховатости поверхности CaP покрытий. В результате развитого рельефа ослабевают силы притяжения молекул твердого тела внутрь материала, которые и создают энергию на поверхности покрытия. Существует определенное значение шероховатости, равное 4 мкм, выше которого смачивание водой является абсолютным. Это соответствует критической поверхностной энергии CaP покрытий на обеих подложках, равной поверхностному натяжению воды 73 мН/м (рис. 5).

Выводы:

1. Получено, что с повышением напряжения МДО в интервале 150-400 В толщина и шероховатость CaP покрытий на титане и сплаве Ti-40масс.%Nb линейно увеличиваются соответственно от 10 до 150 мкм и от 1 до 8 мкм. При этом значения краевых углов CaP покрытий с водой и с глицерином линейно уменьшаются соответственно от 25 до 0° и от 55 до 12°.

2. Выявлено, что зависимости свободной поверхностной энергии CaP покрытий на обеих подложках от напряжения МДО и шероховатости поверхности убывают по гиперболическому закону до определенного критического значения, соответствующего поверхностному натяжению воды. CaP покрытия с шероховатостью поверхности по *Ra* выше 4 мкм имеют критическую поверхностную энергию 73 мН/м.

3. Установлено, что закономерности формирования CaP покрытий на поверхности сплава Ti-40масс.%Nb и нелегированного титана подобны. Это проявляется в одинаковой степени гидрофильности покрытий на обеих подложках, что обуславливается подобными зависимостями краевых углов, свободной поверхностной энергии, толщины и шероховатости покрытий от напряжения оксидирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН на 2013-2016 гг., проекта III 23.2.5, проекта №5ФНМ-45 по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН на 2012-2014 гг., РФФИ 12-03-00903-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Niinomi, M.* Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // Science and Technology of Advanced Materials. 2003. No. 4. P. 445-454.

2. *Легостаева, Е.В.* Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на поверхности наноструктурированного титана: морфология, физико-механические и электрохимические свойства / *Е.В. Легостаева, Ю.П. Шаркеев, С.В. Гнеденков* и др. // Материаловедение. 2013. №4. С. 8-55.
3. Биокомпозиты на основе кальцийфосфтаных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодеградация / отв. ред. *Н.З. Ляхов.* – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. 596 с.
4. *Zhongping, Y.* Electrochemical impedance spectroscopy of ceramic coatings on Ti–6Al–4V by micro-plasma oxidation / *Y. Zhongping, J. Zhaohua, X. Shigang* et al // Electrochimica Acta. 2005. No. 50. P. 3273-3279.
5. *Padial-Molinaa, M.* Role of wettability and nanoroughness on interactions between osteoblast and modified silicon surfaces / *M. Padial-Molinaa, P. Galindo-Moreno, J.E. Fernández-Barbero* // Electrochimica Acta. 2011. No. 7. P. 771-778.

COMPARATIVE RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MICROARC CALCIUM-PHOSPHATE COVERINGS ON NON-ALLOYED TITANIUM AND ON ALLOY OF TI-40MASS%. Nb

© 2014 V.V. Chebodayeva[1], E.G. Komarova[2], Yu.P. Sharkeev[1,2]

[1] National Research Tomsk Polytechnical University
[2] Institute of Durability Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk

In work the comparative research of physical and chemical properties (morphology, roughness, wettability and free surface energy) of calcium and phosphate coverings surface created by method of microarc oxygenating on a surface of non-alloyed titan and low-modular alloy of Ti-40mass% Nb is executed. It is shown that regularities of formation the calcium-phosphate coverings on Ti-40mass%Nb alloy surface and non-alloyed titan in many respects are similar. It is shown in identical hydrophily of coverings on both substrates that is caused by similar dependences of regional corners, free surface energy, thickness and roughness of coverings.

Key words: *calcium-phosphate covering, microarc oxygenating, hydrophily, wettability, free surface energy*

Valentina Chebodaeva, Master
Ekaterina Komarova, Post-graduate Student. E-mail: katerina@ispms.tsc.ru
Yuriy Sharkeev, Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Theoretical and Experimental Physics, Chief of the Nanostructural Biocomposites Physics Laboratory. E-mail: sharkeev@ispms.tsc.ru