ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

INTERNATIONAL WORKSHOP

**«Multiscale Biomechanics and Tribology
of Inorganic and Organic Systems»**

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

DOI: 10.17223/9785946218412/265

ФОРМИРОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ В МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЯХ

¹Комарова Е.Г., ^{1,2}Чебодаева В.В., ^{2,3}Хлусов И.А., ⁴Литвинова Л.С., ^{1,2}Шаркеев Ю.П.

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

²*Томский политехнический университет, Томск*

³*Сибирский государственный медицинский университет, Томск*

⁴*Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград*

Несмотря на успехи современного биомедицинского материаловедения, проблема создания «идеальных» имплантатов (матрикс, скэффолдов, тканеинженерных конструкций и т.п.), оптимально отвечающих требованиям регулируемой биосовместимости (биоактивности) и биомеханики, до сих пор актуальна. Дизайн искусственных матриц, способных биомиметически (воссоздание структуры) или биоинспирировано (воссоздание функции) воспроизводить клеточное и тканевое микроокружение на основе идей и основных элементов, заимствованных из живой природы, рассматривается как многообещающее направление биоинженерии и регенеративной медицины. Подобная задача может быть решена путем создания новых композиционных 3D-матрикс, включающих механически прочную биосовместимую титановую основу и покрытие с развитой морфологией поверхности и объемной поровой структурой на основе биорезорбируемых кальций-фосфатных (КФ) соединений [1,2]. Целью работы был синтез КФ покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) на поверхности титана при различных режимах процесса и исследование закономерностей формирования иерархически-организованной структуры и морфологии поверхности, а также фазового и элементного составов покрытий.

Синтез покрытий методом МДО проводили на установке «Micro-arc 3.0» в импульсном анодном потенциостатическом режиме на образцы из титана марки ВТ1-0. Электролит-суспензия содержал химически чистые соединения: H_3PO_4 (30-% водный раствор), CaCO_3 (90 г/л) и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (наноразмерный гидроксиапатит (ГА), 60 г/л). Нанесение покрытий проводили при следующих параметрах: длительность импульсов – 100 мкс, частота – 50 Гц, длительность синтеза – 10 мин [3]. Величину импульсного напряжения варьировали от 200 до 300 В.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показано, что КФ покрытия характеризуются сложной иерархически-организованной поровой структурой: на границе с подложкой расположен тонкий плотный оксидный подслои (TiO_2 анатаз). Затем формируется основной КФ слой, который содержит многочисленные разветвленные поры округлой и эллипсоидной формы с размерами до 15 мкм. Верхний слой представлен структурными элементами сфероидальной формы (сферами) с внутренними порами и порами в межструктурном пространстве. С повышением приложенного напряжения процесса МДО происходит увеличение размера структурных элементов на поверхности покрытий и их частичное разрушение, при этом в разрушенных полусферах формируются скопления кристаллов пластинчатой формы. В то же время, в объеме покрытий поры также увеличиваются в размерах, а в нижних граничных с подложкой слоях формируются локальные «макро-поры» размером 15-30 мкм. Подобные «макро-поры» формируются в местах пробоя «каскада» интенсивных микродуговых разрядов в ограниченной области под действием высокого напряжения (≥ 300 В). Повышение импульсного напряжения сопровождается увеличением интенсивности микродуговых разрядов, в результате чего линейно увеличиваются толщина (40-90 мкм), шероховатость по параметру R_a (2,5-7,5 мкм) и поверхностная пористость (20-35 %) покрытий.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что покрытия, сформированные при напряжении 200 В, находятся в рентгеноаморфном состоянии, о чём свидетельствует наличие диффузного гало на дифрактограммах в диапазоне углов $2\theta = 20-40^\circ$. С повышением приложенного напряжения до 300 В в покрытиях наблюдается структурно-фазовый переход в

Секция 4. Научные основы разработки материалов с многоуровневой иерархической структурой, в том числе для экстремальных условий эксплуатации

аморфно-кристаллическое состояние: наряду с аморфной фазой присутствуют кристаллические фазы дикальцийфосфата (монетит, CaHPO_4) и β -пирофосфата кальция ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Данные результаты согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), свидетельствующими об аморфной микроструктуре в покрытиях, нанесенных при напряжении 200 В, и аморфно-кристаллической микроструктуре с наличием нанокристаллических фаз $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 и TiO_2 (анатаз) в покрытиях, полученных при более высоких напряжениях.

Элементный состав КФ покрытий представлен следующими элементами: Ca (4,3-11,4 ат.%), P (14,3-21,1 ат.%), O (52,0-73,4 ат.%), Ti (8,1-17,8 ат.%). При повышении импульсного напряжения количество элементов в покрытиях изменяется. Концентрация Ca увеличивается, содержание Ti уменьшается, а содержание O и P практически не меняется. Повышение напряжения МДО приводит к существенному разогреву электролита в зоне микроплазменных разрядов, в результате чего интенсифицируется процесс осаждения ионов Ca^{2+} из электролита. Повышение концентрации кальция в покрытиях приводит к увеличению соотношения Ca/P от 0,3 до 0,5. Относительно невысокое соотношение Ca/P для всех покрытий, менее 1,0 (для костной ткани и стехиометрического ГА – Ca/P = 1,67, для CaHPO_4 – Ca/P = 1,0), объясняются тем, что в покрытиях наряду с монетитом присутствуют КФ соединения в аморфной фазе, содержащие катионы титана [4].

Таким образом, установлено, что варьирование величины приложенного напряжения МДО при синтезе покрытий позволяет создавать и управлять иерархией поровой структуры, морфологией и геометрией поверхности, структурно-фазовыми превращениями (аморфная фаза $\leftrightarrow$ аморфная фаза/кристаллические фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4) и элементным составом. Показано, что иерархические КФ покрытия стимулируют *in vitro* дифференцировку мезенхимных стволовых клеток в остеобласты и, напротив, подавляют активность лейкозных клеток линии Jurkat, что может быть перспективным свойством для их применения при онкологии костной ткани. Для оптимизации режимов синтеза покрытий требуются дополнительные исследования гидрофильных свойств покрытий, коррозионной стойкости и скорости резорбции в биологических средах, а также биологических свойств, определяющих физико-химическое и молекулярное взаимодействие с живыми клетками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 16-15-10031).

1. Khlusov I., Litvinova L., Shupletsova V., Khaziakhmatova O., Melashchenko E., Yurova K., Leitsin V., Khlusova M., Pichugin V., Sharkeev Yu. Rough titanium oxide coating prepared by micro-arc oxidation causes down-regulation of hTERT expression, molecular presentation, and cytokine secretion in tumor Jurkat T cells // *Materials*. 2018. V. 11. P. 360(18).
2. Litvinova L.S., Shupletsova V.V., Yurova K.A., Khaziakhmatova O.G., Khlusova M.Yu., Slepchenko G.B., Cherempey E.G., Sharkeev Yu.P., Komarova E.G., Sedelnikova M.B., Malashchenko V.V., Melashchenko E.S., Khlusov I.A. Cell-IQ visualization of motility, cell mass, and osteogenic differentiation of multipotent mesenchymal stromal cells cultured with relief calcium phosphate coating // *Doklady Biochemistry and Biophysics*. 2017. V. 476. P. 310–315.
3. Sedelnikova M.B., Komarova E.G., Sharkeev Yu.P., Tolkacheva T.V., Khlusov I.A., Sheikin V.V. Bioactive calcium phosphate coatings on metallic implants // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1882. P. 020062(11).
4. Sharkeev Yu., Komarova E., Sedelnikova M., Sun Z., Zhu Q., Zhang J., Tolkacheva T., Uvarin P. Structure and properties of micro-arc calcium phosphate coatings on pure titanium and Ti-40Nb alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017. V. 27. P. 125–133.