МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПРОЧНОСТИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СО РАН

ФИЗИЧЕСКАЯ МЕЗОМЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ.
ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОУРОВНЕВОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМЫ НЕЛИНЕЙНОГО ПОВЕДЕНИЯ

Международная конференция

5–8 сентября 2022 г.
Томск, Россия

Тезисы докладов

Новосибирск
2022

DOI 10.25205/978-5-4437-1353-3-253

МИКРОСТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВЫ МИКРОДУГОВЫХ ЦИНК-КРЕМНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

[1,2]Казанцева Е.А., [1]Комарова Е.Г., [1]Глухов И.А.,[1,2] Химич М.А.

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

В работе выполнены исследования микроструктуры, фазового и элементного составов цинк-кремний-содержащих кальций-фосфатных (Zn-Si-Ca-P) биопокрытий, сформированных методом микродугового оксидирования (МДО) на поверхности титана. Нанесение покрытий проводили методом МДО в импульсном потенциостатическом режиме при следующих параметрах: длительность импульсов – 100 мкс, частота импульсов – 50 Гц, длительность обработки – 10 мин, величина приложенного анодного напряжения варьировали в диапазоне 150-400 В с шагом 50 В. Был использован электролит следующего состава: H_3PO_4 (27 мас.%), $CaCO_3$ (7 мас.%), $Ca_{9,5}Zn_{0,5}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}(OH)_2$ (5 мас.%), остальное – H_2O.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показано, что при осаждении методом МДО при различном приложенном напряжении во всех Zn-Si-Ca-P покрытиях формируется сложная иерархическая структура. На границе раздела с подложкой формируется тонкий (менее 100 нм) оксидный подслой, затем наносится основной Ca-P слой толщиной 20-130 мкм, содержащий многочисленные разветвленные поры и поровые каналы, неоднородно распределённые по толщине, а в поверхностном слое формируются сфероидальные структурные элементы (сферами) с внутренними порами и поры в пространствах между сферами. С увеличением анодного напряжения происходило увеличение толщины покрытия от 15 до 135 мкм, шероховатости поверхности *Ra* от 2 до 8 мкм и размеров структурных элементов. Кроме того, на поверхности покрытий частично разрушались сферы, в разрешенных полусферах формировались пластинчатые кристаллы длиной до 15 мкм, а в структуре покрытий на границе с подложкой формировались локальные макропоры размером 15-30 мкм. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии выявлен следующий элементный состав покрытий: O (63,9 – 72,5 ат.%), P (12,0 – 16,6 ат.%), Ti (3,2 – 14,9 ат.%), Ca (2,5 – 15,5 ат.%), Si (0,2 – 0,4 ат.%), Zn (0,2 – 0,4 ат.%). При этом поверхность покрытий, нанесенных при напряжениях 250 В и ниже, характеризуется однородным распределением элементов. В то время как на поверхности покрытий, нанесенных при напряжениях 300 В и выше, присутствовали локальные участки разрушенных полусфер, содержащих пластинчатые кристаллы, для которых характерно более высокая концентрация Ca и уменьшенное количество Ti, чем в остальных областях покрытия. В результате этого, на поверхности данных покрытий наблюдалось увеличение концентрации Ca в 4 раза до 9,8 ат.% и снижение концентрации Ti в 3,4 раза до 3,2 ат.%. При этом концентрация O, P, Si и Zn на поверхности покрытий оставалась неизменной. Следует отметить, что при переходе от нижних слоев к верхним слоям покрытий элементы имели схожее распределение по толщине всех сформированных покрытий: снижение концентрации Ti в 1,5 раза, увеличение количества Ca в 1,5-6,2 раз, неизменная концентрация O, P, Zn, и Si.

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что повышение анодного напряжения от 150 до 400 В приводит к структурно-фазовой трансформации Zn-Si-Ca-P покрытий из аморфного состояния в аморфно-кристаллическое с увеличением доли кристаллической фазы $CaHPO_4$ от 10 до 87 об.%. Для покрытий, сформированных при напряжениях МДО 300 В и выше, содержащих более 68 об.% кристаллической фазы $CaHPO_4$ было выполнено уточнение по Ритвельду, которое показало, что фаза $CaHPO_4$ кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 0,688 – 0,692 нм , b = 0,695 – 0,697 нм, c = 0,660 – 0,662 нм, α = 96,38º – 96,46º, β = 91,70º – 92,03º, γ = 76,05º – 76,38º. Однако, увеличение приложенного напряжения и, как следствие, объемной доли фазы $CaHPO_4$ в покрытиях, не повлияло на величину микронапряжений второго рода ($\Delta d \times d^{-1}$) и на размер областей когерентного рассеяния, которые составили соответственно $3,7 \times 10^{-3}$ – $6,0 \times 10^{-3}$ и 12 –

20 нм.

Результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что микроструктура Zn-Si-Ca-P покрытий, сформированных при различных величинах приложенного напряжения, находится в аморфно-кристаллическом состоянии. На микродифракционных картинах покрытий наблюдались как размытые диффузные гало, соответствующие структуре ближнего порядка, так и слабоинтенсивные точечные рефлексы, от кристаллических фаз $CaHPO_4$, β-$Ca_2P_2O_7$, α-$Ca_2P_2O_7$, TiO_2 в модификации анатаз. На светлопольных и темнопольных ПЭМ изображениях наблюдалась преимущественно малоконтрастная однородная микроструктура, включающая отдельные нанокристаллиты (≤ 100 нм) и субмикронные (от 100 до 300 нм) кристаллиты данных фаз.

Таким образом, показано, что увеличение приложенного напряжения при формировании Zn-Si-Ca-P покрытий методом МДО приводит к морфологическим и структурно-фазовым трансформациям на поверхности и в структуре покрытий. Благодаря содержанию в составе покрытий таких элементов как Zn и Si в микроколичестве (0,4 ат.%) данные покрытия могут стимулировать остеоинтеграцию и оказывать местное противовоспалительное действие. Тем не менее, требуются дальнейшие исследования смачиваемости, цитотоксичности и антибактериальной активности Zn-Si-Ca-P покрытий.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2021-0007.