

МИКРОСТРУКТУРА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ МИКРОДУГОВОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНИЯ*

К.С. КУЛЯШОВА, канд. техн. наук
Ю.П. ШАРКЕЕВ, доктор ф.-м. наук, профессор
(ИФПМ СО РАН, г. Томск)
В.А. БАТАЕВ, доктор техн. наук, профессор
В.С. ЛОЖКИН, аспирант
(НГТУ, г. Новосибирск)
С.В. ФОРТУНА, канд. техн. наук
(ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск)

Статья поступила 3 сентября 2012 года

Куляшова К.С. – 634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4,
Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ СО РАН), e-mail: kseniya@ispms.tsc.ru

Рассматривается микроструктура микродуговых кальций-фосфатных покрытий, полученных при обработке циркония в двух типах электролитов: на основе синтезированного жидкофазным методом гидроксиапатита и его биологического аналога.

Ключевые слова: микроструктура, микродуговое оксидирование, кальций-фосфатное покрытие, гидроксиапатит.

Введение

Изучение структуры и свойств новых создаваемых биокomпозиционных материалов является одной из приоритетных задач медицинского материаловедения. В настоящее время в качестве основы для имплантатов используют материалы: нержавеющей сталь, титан, титановые сплавы и др. Находит применение в медицине и цирконий, легированный ниобием, высокие механические свойства которого обусловлены, прежде всего, твердорастворным и дисперсным упрочнением [1]. Циркониевые сплавы, например Э110, Э125, обладают необходимым комплексом свойств (биосовместимостью, малой теплопроводностью, высокой усталостной прочностью и циклической долговечностью), что и определяет возможность их применения в медицине.

Однако для успешного использования циркония в медицине необходимо проводить модификацию поверхности, в том числе можно использовать различные методы формирования биопокровов. Одним из наиболее перспективных методов является метод микродугового оксидирования, позволяющий формировать кальций-фосфатные покрытия толщиной до 100 мкм с регулируемой структурой, морфологией, элементным и фазовым составом.

В качестве компонента электролитов для получения кальций-фосфатных покрытий зачастую используют гидроксиапатит – фосфат кальция, являющийся основной составляющей минерального компонента костной ткани [2]. До настоящего времени наиболее распространенным было применение биологического гидроксиапатита. Однако из-за некоторых его недостатков существует необходимость заменить его на химически чистый синтезированный гидроксиапатит, который не только не уступает по своим свойствам биологическому, но имеет ряд преимуществ, в том числе в этических и медицинском аспектах.

Задача исследования влияния технологических режимов микродугового процесса, а также природы используемого гидроксиапатита на микроструктуру формируемого на поверхности циркония покрытия является актуальной и имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

Материалы и методы их исследования

Образцы циркония (сплав Э110) представляли собой пластинки размером $10 \times 10 \times 1$ мм³. Микродуговая обработка поверхности циркония проводилась на установке MicroArc-3.0 при следующих режимах:

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0253.

длительность импульса – 100 мкс, частота – 50 Гц, время – 5 мин, напряжение – 200...300 В. Покрытия формировали в электролитах на основе 30 %-го раствора ортофосфорной кислоты, гидроксиапатита (синтезированного или биологического) и карбоната кальция [3].

Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа Теснаі G2 FEI с ускоряющим напряжением 200 кВ. В качестве объектов для микроскопии использовали угольные реплики с кальций-фосфатным покрытием. Для исследования фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения.

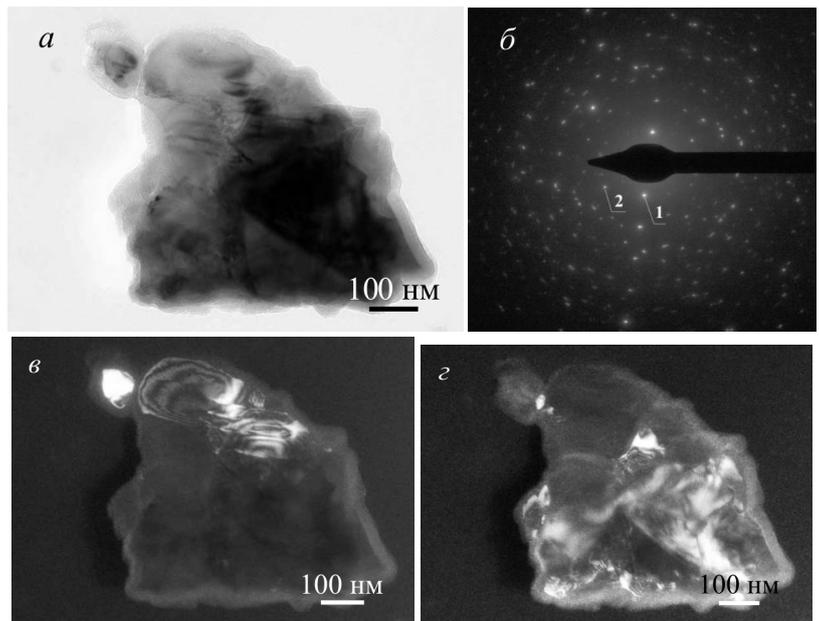


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение элемента кальций-фосфатного покрытия:

a – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина; *в*, *г* – темнопольные электронно-микроскопические изображения

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены электронно-микроскопические изображения микро-структуры и соответствующие им микро-дифракционные картины фрагментов кальций-фосфатного покрытия. На светлопольном изображении (рис. 1, *a*) просматриваются отдельные частицы (кристаллиты) покрытия. Однако по светлопольным изображениям сложно судить о форме и размере кристаллитов. На темнопольных изображениях границы кристаллитов просматриваются более отчетливо. Форма кристаллитов близка к равноосной. На рисунке 1, *в* и *г* видны как кристаллиты размером менее 100 нм, так и более крупные – до 200...300 нм.

Микродифракционная картина (рис. 1, *б*) представляет собой совокупность точечных рефлексов, принадлежащим нескольким фазам. Результаты расшифровки микродифракции приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, фрагмент кальций-фосфатного покрытия представлен как минимум тремя фазами: стехиометричным и нестехиометричным пирофосфатами кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_6$, а также двойным фосфатом кальция циркония $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$.

На темнопольном изображении, представленном на рис. 1, *в*, снятом в близко расположенных рефлек-

Таблица 1

Индексирование микродифракционной картины, приведенной на рис. 1, б

Экспериментальные данные		Табличные данные								
d_{hkl} , нм	Интенсивность	Кальций-фосфат $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ тетрагональная			Кальций-фосфат $\beta\text{-CaP}_2\text{O}_6$ моноклинная			Кальций-цирконий-фосфат $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ромбоэдрическая		
		d_{hkl} , нм	hkl	Интенсивность, %	d_{hkl} , нм	hkl	Интенсивность, %	d_{hkl} , нм	hkl	Интенсивность, %
0,6252	О.Сл.	–	–	–	–	–	–	0,6316	012	22
0,4747	С.	0,4720	110	12	–	–	–	–	–	–
0,4578	О. С.	–	–	–	0,4560	310	55	–	–	–
0,3165	Сл.	–	–	–	0,3190	320	20	0,3159	024	63
0,3016	С.	0,3020	008	100	–	–	–	–	–	–
0,2330	О. С.	0,2335	119	20	0,2318	512	15	–	–	–
0,2119	Ср.	0,2115	310	4	0,2123	800	17	–	–	–
0,1885	Ср.	0,1880	210	6	–	–	–	0,1898	226	32
0,1858	Ср.	0,1855	320	14	–	–	–	0,1876	042	5
0,1698	Сл.	0,1687	326	10	–	–	–	0,1692	318	12

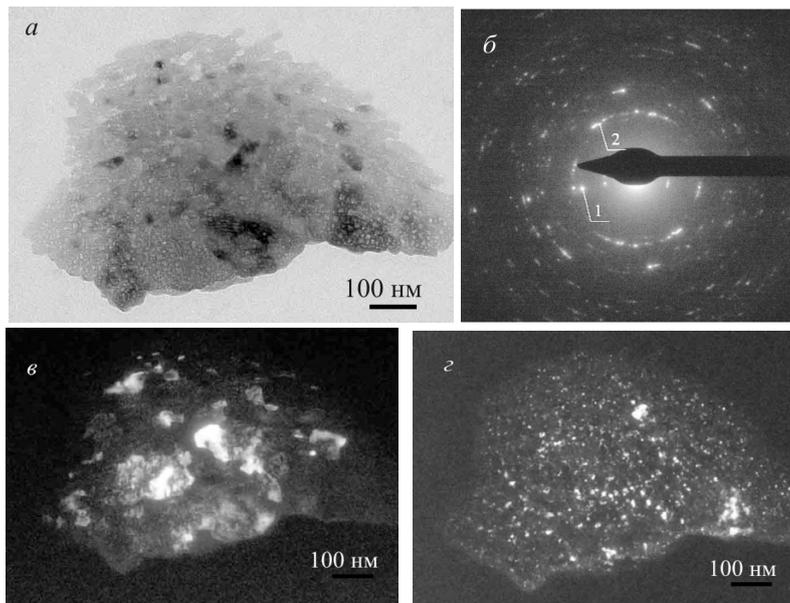


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение элемента кальций-фосфатного покрытия:

a – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина; *в, г* – темнопольные электронно-микроскопические изображения

сах (310) фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (нестехиометричный пирофосфат кальция с моноклинной кристаллической решеткой) и (110) фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (стехиометричный пирофосфат кальция с тетрагональной решеткой), хорошо видны кристаллиты фаз.

На темнопольном изображении, снятом в рефлексе (008), в отражающем положении находятся несколько кристаллитов, принадлежащих фазе $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (рис. 1, *г*). Размеры кристаллитов этой фазы не превышают 100 нм.

По электронно-микроскопическим изображениям микроструктуры и соответствующей им микродифракционной картине кальций-фосфатного покрытия, приведенным на рис. 2, были определены составляю-

щие его фазы, а также размеры кристаллитов этих фаз. Как видно из результатов расшифровки микродифракционной картины (табл. 2), фрагмент покрытия имеет двухфазное строение, представленное пирофосфатом кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с тетрагональной кристаллической решеткой и нестехиометричным оксидом циркония $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$.

Как видно из сравнений темнопольных изображений, полученных соответственно в рефлексе (008) фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (рис. 2, *в*) и в рефлексе фазы $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$ (рис. 2, *г*) соответственно кристаллиты фазы пирофосфата кальция имеют большие размеры, чем кристаллиты фазы оксида циркония. Размеры кристаллитов пирофосфата кальция составляют 50...100 нм, тогда как размеры зерен оксида циркония не превышают 10 нм.

Следует отметить, что специфика использования угольных реплик кальций-фосфатного покрытия при проведении микроскопических исследований определяет, что на реплике могут оказаться частицы как из верхних слоев покрытия, так и слоев, более близких к металлической подложке. Это можно наблюдать при анализе фазового состава – определены фазы фосфата кальция (с верхних слоев покрытия) и оксида циркония (слои, близкие к металлической подложке).

По результатам рентгеноструктурного анализа кальций-фосфатные покрытия, сформированные на поверхности циркония, при всех исследованных режимах имеют кристаллическую структуру в отличие от аналогичных покрытий на титане [4]. Фазовый состав покрытий, полученных в электролитах на основе

Таблица 2

Индексирование микродифракционной картины, приведенной на рис. 2, б

Экспериментальные данные		Табличные данные					
d_{hkl} , нм	Интенсивность, %	Кальций-фосфат $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, тетрагональная			Циркония оксид $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$, ромбоэдрическая		
		d_{hkl} , нм	hkl	Интенсивность, %	d_{hkl} , нм	hkl	Интенсивность, %
0,6046	Ср.	0,6030	004	8	–	–	–
0,3023	Оч. С.	0,3020	008	100	0,3040	104	10
0,2920	Ср.	0,2903	212	30			
0,2825	Ср.	–	–	–	0,2815	110	80
0,2344	Сл.	0,2335	119	20	–	–	–
0,2140	Оч. С.	0,2149	303	10	–	–	–
0,1909	С.	0,1894	102	17	0,1902	116	80
0,1853	С.	0,1855	320	14	–	–	–
0,1698	Ср.	0,1716	309	4	–	–	–

Относительные объемные доли фаз кальций-фосфатных покрытий

Напряжение, В	Zr _(hexag.) , об. %		ZrO _{2(tetrag.)} , об. %		ZrP ₂ O _{7(cubic)} , об. %		CaZr ₄ (PO ₄) _{6(rhomb)} , об. %	
	БГА	СГА	БГА	СГА	БГА	СГА	БГА	СГА
200	41,4	16,1	15,2	11,3	17,3	28,4	26,2	44,3
250	15,2	14,1	15,7	13,2	25,6	16,8	43,5	55,9
300	14,6	12,0	15,5	11,9	25,9	17,7	44,0	58,4

синтезированного и биологического гидроксиапатитов идентичен. При напряжении оксидирования 200 В в электролитах на основе биологического гидроксиапатита формируются тонкие покрытия, поэтому при фазовом анализе обнаружены довольно интенсивные пики Zr и ZrO₂, относящиеся, главным образом, к оксидированной металлической подложке. В покрытия также содержатся фазы ZrP₂O₇ и CaZr₄(PO₄)₆. С увеличением напряжения микродугового процесса до 250...300 В и ростом кальций-фосфатного слоя растет объемная доля фазы CaZr₄(PO₄)₆. Также с ростом толщины покрытия происходит увеличение эффективной толщины рассеивания рентгеновских лучей, поэтому интенсивность фаз ZrP₂O₇, ZrO₂, а также Zr, принадлежащие в большей степени цирконию с металлической подложки, значительно уменьшается.

Что касается покрытий, полученных из электролитов на основе синтезированного гидроксиапатита, уже при напряжении 200 В формируется кальций-фосфатный слой, состоящий в основном из

CaZr₄(PO₄)₆, тогда как рефлексы фаз ZrP₂O₇, ZrO₂ и Zr становятся менее интенсивными. Увеличение напряжения до 250...300 В практически не влияет на фазовый состав покрытий.

В табл. 3 приведены относительные объемные доли фаз кальций-фосфатных покрытий, полученных в двух типах электролитов. С ростом напряжения микродугового процесса происходит увеличение объемной доли фазы CaZr₄(PO₄)₆ и уменьшение объемной доли фазы Zr, причем в случае электролита на основе синтезированного гидроксиапатита содержание фазы Zr намного меньше даже в случае тонких покрытий, полученных при напряжении микродугового процесса 200 В.

На основе рентгенограмм по уширению малоугловых рентгеновских линий [5] был рассчитан средний размер кристаллитов кальций-фосфатных покрытий. На рис. 3 приведены средние размеры кристаллитов (*D*) основных фаз, составляющих кальций-фосфатное покрытие. Размеры кристаллитов (или ОКР) для всех фаз, формирующихся в процессе микродугового оксидирования на поверхности циркониевой подложки, составляют 100 нм. Отметим, что по темнопольным изображениям, приведенным на рис. 1 и 2, в, г определено, что размеры кристаллитов варьируют в пределах 10...300 нм. Так как с помощью формулы Селякова – Шеррера можно с удовлетворительной точностью определить размеры кристаллитов (ОКР) не более 100 нм, то данные, полученные методом электронной микроскопии не только коррелируют с результатами рентгеноструктурного анализа, но и дополняют их.

Вывод

Проведенные исследования микроструктуры кальций-фосфатных покрытий позволили установить, что вне зависимости от технологического режима микродуговой обработки и природы используемого гидроксиапатита на поверхности циркония формируется многофазное нанокристаллическое покрытие. Установлено, что увеличение напряжения микродугового оксидирования приводит к росту разме-

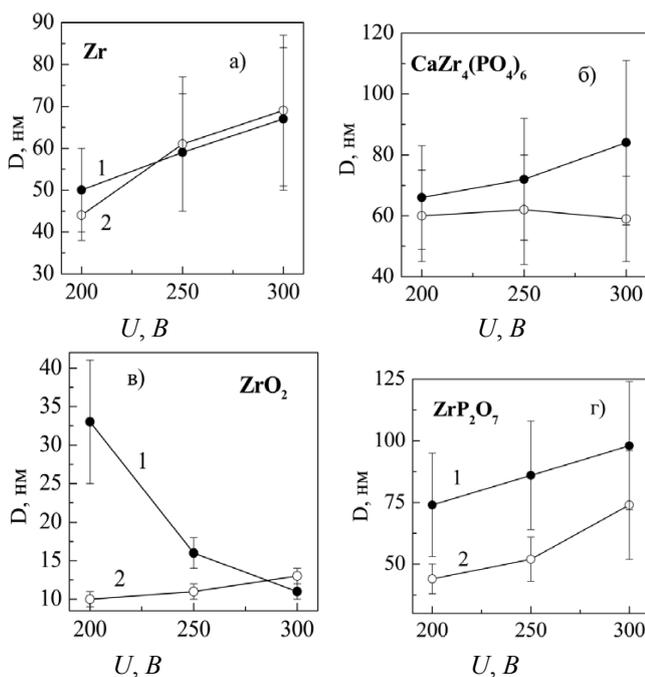


Рис. 3. Зависимости среднего размера кристаллитов фаз от величины импульсного напряжения микродугового процесса

ра кристаллитов фаз кальций-фосфатного покрытия. Использование совокупности методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа позволило детально исследовать структурные особенности кальций-фосфатного покрытия.

Авторы признательны с.н.с. лаб. ФНБ ИФПМ СО РАН Легостаевой Е.В. за участие в выполнении части эксперимента.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы проекта «Разработка научно-методических основ создания биокomпозитов «наноструктурный металл – наноструктурное покрытие» на основе титана, циркония, ниобия и их сплавов, фосфатов кальция или оксинитридов титана для медицинских имплантатов нового поколения в приложении к регенеративной и сердечно-сосудистой хирургии», соглашение №8036; РФФИ, грант №12-03-00903-а.

Список литературы

1. Добромислов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 228 с.
2. Энгле М. Биоматериалы и биоминерализация / пер. с нем. под ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. – Томск: Изд-во «Ветер», 2007. – 137 с.
3. Шапкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В. Кальций-фосфатное покрытие на титане и титановых сплавах и способ его нанесения. Патент РФ № 2291918. Оpubл. 20.01.2007, бюл. № 2.
4. Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В. и др. Структура, механические характеристики и остеогенные свойства биокomпозиционного материала на основе субмикрoкристаллического титана и микродугового кальций-фосфатного покрытия // Физическая мезомеханика – 2005. – Т. 8. – Спец. выпуск. – С. 83–86.
5. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов В.Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия. – 1982. – 632 с.

Microstructure of the calcium-phosphate coating formed on the zirconium surface by micro-arc technology

K.S. Kulyashova, Yu.P. Sharkeev, V.A. Bataev, V.S. Lozhkin, S.V. Fortuna

The microstructure of the microarc calcium-phosphate coating formed on the zirconium surface in the two types of electrolytes is represented. The first type of electrolytes based on the synthetic hydroxyapatite, second one based on its biological analog.

Key words: microstructure, micro-arc oxidation, calcium-phosphate coating, hydroxyapatite.