На правах рукописи



Чебодаева Валентина Вадимовна

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ и ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ВВЕДЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ AlO(OH) и ZnO для УЛУЧШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Специальность 01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук и в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Шаркеев Юрий Петрович

Официальные оппоненты:
Макаров Сергей Викторович – доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет», декан физико-технического факультета, доцент кафедры общей и экспериментальной физики

Романов Денис Анатольевич – доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет», старший научный сотрудник управления научных исследований

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

Защита диссертации состоится «15» января 2021 г. в 14:30 часов на заседании диссертационного совета Д003.038.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) по адресу:
пр. Академический 2/4, г. Томск, 634055; ovs@ispms.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН и на сайте http://www.ispms.ru.

Автореферат разослан «___» _____2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор О.В. Сизова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современной медицине широко используются имплантаты для лечения и замены поврежденной костной ткани. В зависимости от вида биоматериала и конечной цели его применения, к имплантируемым материалам предъявляется ряд требований. Такие материалы должны быть биосовместимыми и обладать значительной механической прочностью, в силу постоянного действия динамических нагрузок на костную систему человека. На сегодняшний день титан и его сплавы являются наиболее применяемыми материалами для изготовления хирургических имплантатов.

Для усиления биосовместимости имплантата на поверхности титана формируют биоактивные кальцийфосфатные (КФ) покрытия. К представителям биоактивных материалов относится гидроксиапатит (ГА) – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, являющийся основной компонентой минеральной составляющей костной ткани. Для формирования таких биопокрытий широко применяют метод микродугового оксидирования (МДО). Применение метода МДО позволяет получать на поверхности изделий КФ пористые покрытия с аморфной и кристаллической структурой широкого функционального назначения. При этом формирование биопокрытий методом МДО возможно только на поверхностях вентильных металлов и сплавов на их основе.

Известно, что электрический заряд и квазистатическое электрическое поле диэлектрических имплантационных материалов влияют на их биоактивность. Для придания электрических свойств КФ биопокрытию большой интерес представляет использование заряженных наночастиц. Наноразмерный оксигидроксид алюминия (AlO(OH), бемит) обладает положительным зарядом и проявляет высокие сорбционные свойствами по отношению к клеткам и микроорганизмам, которые, в свою очередь, несут противоположный отрицательный заряд. Также наночастицы AlO(OH) обладают слоистой структурой и большой энергией поверхности, что усиливает сорбционные свойства модифицируемого материала. Наночастицы оксида цинка (ZnO) также имеют положительный заряд и обладают сильным антибактериальным эффектом. Кроме того, цинк входит в состав более 400 ферментов в организме, осуществляющих каталитические функции. Цинк принимает участие в важнейших биологических функциях организма, таких как обмен белков, жиров, нуклеиновых кислот, углеводов и синтез гормонов. Введение в пористое покрытие наночастиц оксида цинка позволит придать ему антимикробный эффект и изменить электрическое состояние.

Степень разработанности темы исследования. В последние десятилетия активно ведутся исследования электрических свойств биоматериалов и их модификации для изменения и управления их зарядовым состоянием. Заметный вклад в исследования, связанные с изучением электрического заряда и модификации биоматериалов внесен учеными как В. С. Быстров, Ю. Дехтяр, S. Itoh, S. Nakamura, Р. Сурменев, В. Пичугин, S. A. M. Tofail, A. A. Gand, N. Hamamoto, I.O. Smith. Несмотря на большое количество публикаций многие механизмы и физические закономерности

влияния заряда на биологическую ткань до конца не выявлены и требуют дополнительных исследований.

Целью настоящей работы являлось выявление физических закономерностей модификации структуры, зарядового состояния и свойств микродуговых кальцийфосфатных покрытий при введении наночастиц оксигидроксида алюминия и оксида цинка.

Для достижения цели в работе ставились следующие **задачи**.

1. Разработать методику модификации микро- и наноструктуры пористых микродуговых кальцийфосфатных покрытий за счет введения заряженных наночастиц AlO(OH) и ZnO для изменения их зарядового состояния.
2. Установить закономерности изменения структурных и морфологических свойств, фазового и элементного составов покрытий в зависимости от длительности ультразвукового диспергирования суспензий порошков AlN и ZnO.
3. Определить смачиваемость, выполнить расчет энергии поверхности покрытий, измерить дзета-потенциал поверхности микродуговых кальцийфосфатных покрытий до и после введения в них заряженных наночастиц AlO(OH) и ZnO и проанализировать закономерности изменения зарядового состояния кальцийфосфатных покрытий при введении заряженных наночастиц.
4. Исследовать влияние вводимых заряженных наночастиц AlO(OH) и ZnO на коррозионную стойкость (скорость биорезорбции) покрытий, на пролиферацию фибробластов (L929) и антибактериальную активность *in vitro* на модифицированных КФ покрытиях.

Научная новизна. В работе впервые:

1. Показано, что введение заряженных наночастиц в микродуговое кальцийфосфатное покрытие приводит к изменению его зарядового состояния и увеличению дзета-потенциала покрытий от -63 до -30 мВ и от -63 до -53 мВ, соответственно, для покрытий с наночастицами оксигидроксида алюминия и оксида цинка.

2. Установлено, что основной составляющей энергии поверхности КФ покрытий с наночастицами оксигидроксида алюминия является полярная компонента, отвечающая за полярные химические связи в соединениях с PO_4^- и OH^- группами. В то же время основной вклад в энергию поверхности КФ покрытия с наночастицами оксида цинка вносит дисперсионная компонента, отвечающая за Ван-дер-Ваальсовые взаимодействия. Различие связано с зарядовым состоянием и структурой покрытия, содержащего наночастицы оксигидроксида алюминия или оксида цинка.

3. Установлены корреляционные зависимости краевых углов смачивания покрытий от длительности ультразвукового диспергирования суспензий, шероховатости и пористости покрытий, что позволяет прогнозировать величину смачиваемости поверхности модифицируемых микродуговых кальцийфосфатных покрытий.

4. Установлено на примере фибробластов L929, что введение наночастиц оксигидроксида алюминия в кальцийфосфатное покрытие

повышает пролиферационную активность клеток, а введение наночастиц оксида цинка понижает. В тоже время, покрытия с наночастицами оксида цинка обладают более высокими антибактериальными свойствами в сравнении с немодифицированными покрытиями и с покрытиями, содержащими наночастицы оксигидроксида алюминия.

Теоретическая значимость. Представленные результаты вносят вклад в развитие представлений о методах управления электрическим состоянием биопокрытий за счет введения заряженных наночастиц. Полученные экспериментальные данные расширяют представления о влиянии модифицирования низкоразмерными частицами микродуговых кальцийфосфатных покрытий на их физико-химические характеристики.

Практическая значимость. Установленные закономерности влияния параметров модифицирования кальцийфосфатных покрытий заряженными наночастицами на их структурно-морфологические и физико-химические свойства позволяют получать микродуговые кальцийфосфатные покрытия на поверхности титана с заданным зарядовым состоянием. Полученные методом микродугового оксидирования пористые биопокрытия, модифицированные наночастицами бемита и оксида цинка, могут быть использованы в качестве покрытий на имплантатах из титана и его сплавов, а также других биоинертных сплавов, для остеосинтеза с повышенными биоактивностью и антибактериальными свойствами.

По результатам работы получен патент РФ №2693468 «Способ получения модифицированного биопокрытия на имплантате из титана (варианты)», опубликовано 25.03.2019.

Методология и методы исследования. Для изучения структуры и свойств исследуемых материалов в диссертационной работе применялись следующие методы исследования: растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, контактная профилометрия, измерение краевых углов смачивания, измерение дзета-потенциала и коррозионной стойкости.

Положения, выносимые на защиту:

1. Степень диспергирования агломератов наночастиц и их характер взаимодействия с покрытием и его поровой структурой определяют изменение пористости поверхностного слоя и шероховатости покрытия, что позволяет изменять зарядовое состояние и свойства покрытий.

2. Характер изменения краевого угла смачиваемости и величины энергии поверхности модифицированных кальцийфосфатных покрытий определяются типом и формой наночастиц, их формой, площадью поверхности покрытия, занятого частицами, а также шероховатостью и величиной пористости поверхностного слоя покрытий. При этом энергия поверхности покрытий, модифицированных наночастицами AlO(OH), увеличивается в два раза после повышения длительности ультразвукового диспергирования суспензии от 10 до 60 минут за счет роста ее полярной компоненты, тогда как энергия поверхности покрытий с введенными

наночастицами ZnO уменьшается в 1,4 раза при определяющем вкладе дисперсионной компоненты.

3. Введение в микродуговое кальцийфосфатное покрытие заряженных наночастиц AlO(OH) и ZnO, изменяет зарядовое состояние путем компенсации отрицательного заряда исходных покрытий и повышает дзета-потенциал покрытий от -63 до -30 мВ и от -63 до -53 мВ для покрытий, соответственно, с наночастицами оксигидроксида алюминия и оксида цинка. Максимальный эффект достигается в случае частиц оксигидроксида алюминия с элементами поверхности с малой кривизной.

Достоверность полученных в работе результатов исследований обеспечиваются применением современного поверенного оборудования и методов экспериментальных, статистически значимыми достоверными экспериментальными результатами, согласованностью полученных результатов с данными других авторов.

Апробация работы. Результаты, приведенные в диссертационной работе, представлены на следующих конференциях: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2015 и 2016), Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (г. Томск, 2015-2017), Всероссийская молодежная научная конференция «Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития» (г. Саратов, 2014), Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (г. Томск, 2015, 2018, 2019), Международная конференция «Nanoparticles, Nanostructured Coatings and Microcontainers: Technology, Properties, Applications» (г. Томск, 2016), Международная конференция “Physics of cancer: interdisciplinary problems and clinical applications” (Томск, 2017), Международная научно-практическая конференция «Молекулы и системы для диагностики и адресной терапии» (г. Томск, 2017), Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные технологии и материалы новых поколений» (г. Томск, 2017), Международная конференция "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" (г. Томск, 2019), Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (г. Симферополь, 2019), Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск 2019).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 8 работах, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 4 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 1 патент.

Личный вклад автора состоял в подготовке образцов для исследований, их модификации наноразмерными частицами, проведении экспериментов, обработке полученных результатов и сопоставлении их с литературными данными, формулировании выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей по теме диссертации, совместной с научным

руководителем формулировке и обсуждении цели и задач работы, основных научных положений и выводов.

Работа выполнена в рамках госбюджетных проектов РАН и СО РАН № 5ФНМ-45 (2012–2014 гг.), № III.23.2.5 (2013–2020); проекта ФЦП, соглашение №8036 (2012–2013 гг.); проектов РФФИ № 12-03-00903-а (2012–2014 гг.), № 15-03-07659-а (2015–2017 гг.), УМНИК, договор №11856ГУ/2017 от 03.07.2017, код 0032803, проекта в рамках IV этапа конкурса «Академическая мобильность» фонда Михаила Прохорова, 2017 г., проекта ФЦП, соглашение № 14.604.21.0156, идентификатор проекта RFMEFI60417X0156.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и заключения, списка литературы, включающего 127 источников. В работе 134 страницы, в том числе 61 рисунок и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена и обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, показана научная новизна, разработанность темы исследования, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, перечислены основные результаты работы, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена анализу разработки и модификации биоматериалов. Рассмотрены применяемые в медицине материалы и композиты на основе металлов, углеродных материалов, полимеров, керамики, в частности, КФ биопокрытий и способам придания им электрических свойств. Продемонстрирована перспективность и преимущество метода МДО для формирования КФ покрытий на поверхности имплантатов. Описаны особенности и физические принципы метода МДО для нанесения покрытий. Рассмотрены методы последующей обработки пористых МДО-покрытий для управления их поверхностным электрическим зарядом. Выявлена перспективность применения наноразмерных частиц оксигидроксида алюминия и оксида цинка, а также недостаточная изученность данного вопроса.

Во второй главе подробно изложены и охарактеризованы материалы и объекты исследования, условия и режим метода МДО для нанесения покрытий на титане, способы введения наночастиц оксигидроксида алюминия и оксида цинка в покрытия, а также методы экспериментальных исследований.

КФ покрытия методом МДО формировали на поверхности титана (ВТ1-0) на установке «MicroArc–3.0» в анодном режиме в электролите ($1<pH<2$) с составом: H_3PO_4, 30%-ный раствор, $CaCO_3$ (100 г/л) и ГА ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) (60 г/л). Покрытия модифицировали заряженными наночастицами AlO(OH) и ZnO в суспензиях: H_2O – 25 мл, AlN (нитрид алюминия) – 30 мг и H_2O – 25 мл, ZnO – 30 мг. Суспензии подвергали ультразвуковому (УЗ) диспергированию длительностью от 10 до 60 минут для деагломерации нанопорошков AlN и ZnO и вводили наночастицы путем погружения образца

с покрытием в суспензию и УЗ диспергирования в течение 5 минут. Для получения наночастиц бемита суспензию с образцом нагревали до 60 °С для инициализации гидролиза (1):

$$AlN + 2H_2O \rightarrow AlO(OH) + NH_3\uparrow, \quad (1)$$

В ходе реакции гидролиза наночастицы порошка AlN трансформируются в наночастицы бемита AlO(OH) со складчатыми нанолистами с большой площадью поверхности. Для введения наночастиц ZnO в покрытие гидролиз не проводили.

В третьей главе представлены результаты структурного анализа биопокрытий, модифицированных наночастицами оксигидроксида алюминия.

Установлено, что с увеличением длительности УЗ диспергирования от 10 до 60 минут доля наиболее мелких агломератов наночастиц порошка AlN с размерами в диапазоне 20-50 нм увеличивается от 10 до 40 %, а после повышения длительности УЗ диспергирования до 70 мин доля таких частиц уменьшается до 6 %, что обусловлено повышением температуры суспензии и образованием крупных агломератов. Доля агломератов наночастиц AlN с размерами в диапазоне 100-500 нм уменьшается с ростом длительности УЗ диспергирования суспензий от 10 до 60 минут и увеличивается после повышения длительности диспергирования до 70 минут. Модификация КФ покрытий в суспензии после 60 минут УЗ диспергирования позволит равномернее распределить наночастицы по поверхности и внутри покрытия.

Покрытия характеризуются сложной пористой структурой (рисунок 1 *а, б*). Увеличение длительности УЗ диспергирования суспензии AlN от 10 до 60 мин приводит к уменьшению среднего размера агломератов наночастиц бемита в покрытии от 200 до 10 мкм и их более равномерному распределению по поверхности покрытия (рисунок 1 *а, б*). Установлено, что наночастицы AlO(OH) попадают внутрь через сквозные поры покрытия (рисунок 1 *в*). Агломераты наночастиц AlN (~90 нм) попадают в межпоровые пространства и поры покрытия, а после гидролиза образуются агломераты наночастиц AlO(OH) (~100-250 нм), увеличение площади которых позволяет им «закрепиться» в покрытии.

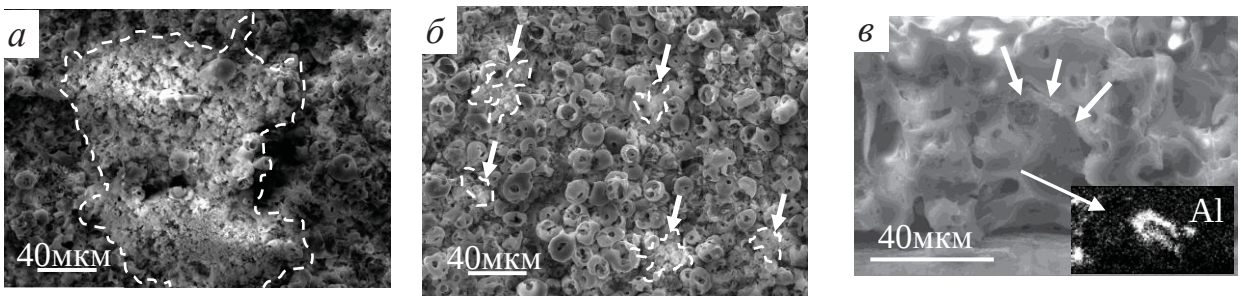


Рисунок 1 – Типичные РЭМ-изображения поверхности (*а, б*) и поперечного излома (*в*) бемитсодержащих покрытий на титане, модифицированных после обработки суспензии AlN ультразвуком в течение 60 мин (агломераты наночастиц указаны пунктирными линиями и стрелками)

Увеличение длительности УЗ диспергирования суспензии AlN от 10 до 60 мин приводит к линейному увеличению шероховатости по R_a от 3,5 до 5 мкм (рисунок 2 *а*), величины пористости от 31 до 40 % (рисунок 2 *б*) и уменьшению площади поверхности покрытия, покрытого агломератами бемита, от 27 до 6 % (рисунок 2 *в*).

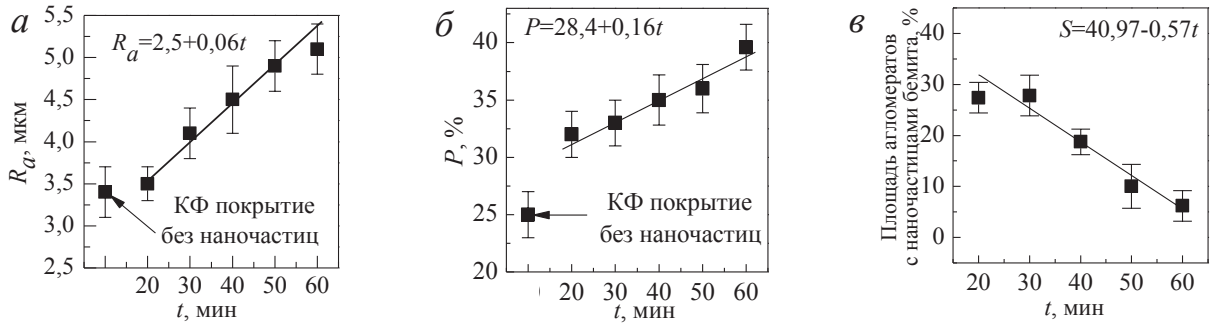


Рисунок 2 – Зависимости шероховатости (*а*), пористости (*б*) и площади агломератов наночастиц AlO(OH) (*в*) покрытий от длительности УЗ диспергирования суспензии AlN.

Все микродуговые бемитсодержащие КФ покрытия находятся в рентгеноаморфном состоянии, о чем свидетельствуют области диффузного рассеяния на дифрактограммах на малых углах $2\theta \leq 40^{\circ}$ (рисунок 3). Также на рентгенограммах покрытий присутствуют рефлексы слабой интенсивности от подложки. Отсутствие рефлексов бемита связано с его малой долей содержания в покрытии. Выявлено, что кальций и фосфор в модифицированных покрытиях распределены однородно. Алюминий (Al) концентрируется в скоплениях наночастиц бемита на поверхности и в объеме покрытия. Повышение длительности УЗ диспергирования суспензии AlN от 20 до 60 мин приводит к более однородному распределению агломератов наночастиц AlO(OH) по поверхности покрытия, что подтверждается равномерным распределением Al, и уменьшению суммарной площади, где локализованы скопления наночастиц бемита.

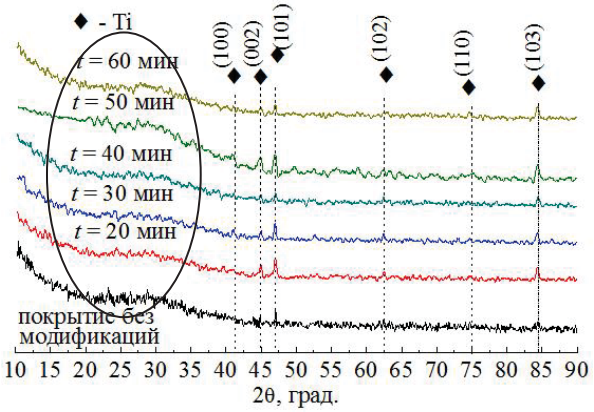


Рисунок 3 – Типичные рентгенограммы модифицированных КФ покрытия и покрытий с наночастицами бемита (эллипсом выделены области диффузного рассеяния)

Исследования покрытий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтвердили результаты рентгенофазового анализа и показали, что немодифицированные покрытия являются рентгеноаморфными, что подтверждается наличием диффузных колец на соответствующей микродифракционной (МД) картине (рисунок 4 *а*). После модификации наночастицами бемита, на МД картинах покрытий помимо диффузных колец, указывающих на аморфную структуру, обнаружены точечные рефлексы от агломератов наночастиц AlO(OH).

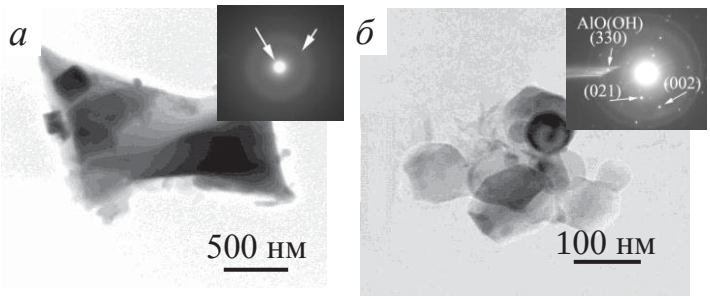


Рисунок 4 – Типичные светлопольные ПЭМ-изображения и МД картины фрагментов немодифицированных КФ покрытий (*а*) (стрелками указаны диффузные кольца) и покрытий с наночастицами AlO(OH)(*б*)

Известно, величина смачиваемости влияет на адсорбцию белков, адгезию тромбоцитов, свертывание крови, а также на адгезию клеток и бактерий. Модификация покрытия после 20-ти минутного УЗ диспергирования суспензии AlN приводит к повышению краевых углов смачивания водой от 20±3°до 50±4° и глицерином от 30±3° до 60±3° (рисунок 5). Это связано с закупоркой пор крупными агломератами наночастиц бемита и формированием в меньшей степени гидрофильной поверхности. Модифицирование при повышении длительности УЗ диспергирования суспензии до 60 мин приводит к линейному уменьшению краевых углов смачивания водой от 50±4° до 10±4° и глицерином от 60±3° до 35±4°, что указывает на повышение их гидрофильных свойств. Такие величины краевых углов смачивания связаны с увеличением пористости и шероховатости поверхности КФ покрытий.

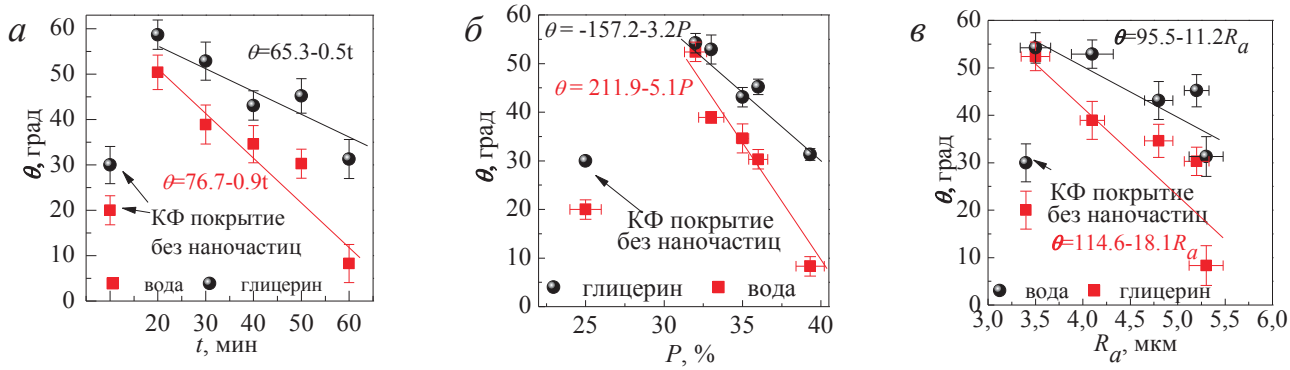


Рисунок 5 – Зависимости краевых углов смачивания, от длительности УЗ диспергирования суспензии AlN (*а*), пористости *P* (*б*) и шероховатости R_a (*в*) покрытий, модифицированных наночастицами AlO(OH)

Из построенных корреляционных зависимостей краевых углов смачивания водой и глицерином покрытий видно, что увеличение длительности УЗ диспергирования суспензии AlN от 20 до 60 мин приводит к росту шероховатости и пористости покрытий, а площадь поверхности покрытия, покрытого агломератами бемита, уменьшается. Это приводит к тому, что жидкости интенсивнее впитываются шероховатыми покрытиями, проникая в углубления, сформированные после УЗ воздействия на покрытия. Наночастицы бемита в покрытии способствуют формированию наномасштабных образований на поверхности, что также повышает смачиваемость и способствует впитыванию жидкости в покрытия.

Энергия поверхности КФ покрытий была рассчитана по уравнению Оуэнса-Вендта. Повышение длительности обработки суспензии AlN

ультразвуком от 20 до 60 минут и образование наночастиц бемита в покрытии приводит к увеличению энергии поверхности модифицированных покрытий от 49 до 102 мДж/м^2 за счет роста полярной компоненты покрытий.

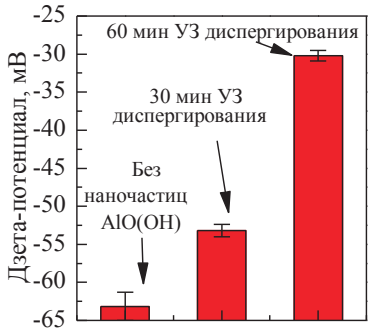


Рисунок 6 – Дзета-потенциал КФ покрытий после модификации наночастицами бемита после 30 и 60 мин УЗ диспергирования суспензий AlN

Показано, что введение положительно заряженных наночастиц бемита в покрытие (рисунок 6) приводит к компенсации их отрицательного заряда, а величина их дзета-потенциала увеличивается до -30 мВ для покрытий, модифицированных после 60 минут УЗ диспергирования суспензии AlN (рисунок 6). Модифицирование покрытий положительно заряженными наночастицами бемита позволяет изменять их дзета-потенциал и избирательно варьировать их адгезивные свойства по отношению к клеткам, протеинам и бактериям.

Выявлено, что введение наночастиц бемита в покрытие приводит к улучшению коррозионных свойств покрытий. При этом удельное электрическое сопротивление (R_p) увеличивается, а плотность тока коррозии (j_C) уменьшается для образцов с бемитсодержащим КФ покрытием (таблица 1).

Таблица 1 – Электрохимические параметры образцов: 1 - с покрытиями с наночастицами бемита; 2 – покрытиями без наночастиц бемита.

Образец	E_C, В	j_C, А·см^2	R_p, Ом·см^2	$\|Z\|_{f\to 0\ Hz}$, Ом·см^2
1	0,24	$1{,}1\cdot10^{-9}$	$1{,}6\cdot10^{7}$	$9{,}3\cdot10^{6}$
2	0,12	$2{,}5\cdot10^{-9}$	$2{,}4\cdot10^{6}$	$3{,}7\cdot10^{6}$

Потенциал коррозии (E_C) после модифицирования КФ биопокрытий увеличился от 0,1 до 0,2 мВ, а величина модуля импеданса ($|Z|$) увеличилась от $3{,}7\cdot10^6$ до $9{,}3\cdot10^6$ Ом·см^2, что указывает на уменьшение электрохимической активности образца с покрытием.

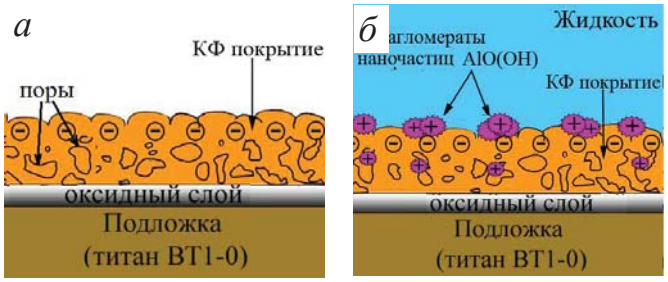


Рисунок 7 – Схемы, иллюстрирующие распределение заряда на немодифицированном покрытии (*а*) и покрытии с наночастицами AlO(OH) (*б*)

Из схем, приведенных на рисунке 7 видно, что модификация покрытий с помощью положительно заряженных наночастиц бемита приводит к частичной компенсации отрицательного заряда КФ покрытия. Наночастицы AlO(OH) присутствуют в покрытии в виде агломератов, так как наночастицы обладают высокой энергией поверхности, и как следствие, высокой склонностью к агломерации. После

модификации наночастицами покрытие обладает отрицательным интегральным дзета-потенциалом с положительно заряженными агломератами наночастиц AlO(OH).

Четвертая глава посвящена исследованию закономерностей формирования структуры, фазового и элементного составов и их взаимосвязи с физико-химическими свойствами КФ микродуговых покрытий, модифицированных наночастицами оксида цинка.

Установлено, что по сравнению с суспензиями нанопорошка AlN, доля агломератов наночастиц ZnO наименьшего размера (20-50 нм) выше. Это свидетельствует о более слабых силах взаимодействия наночастиц ZnO между собой в сравнении с наночастицами AlN, следовательно, энергия поверхности данных наночастиц ниже. Рост длительности УЗ диспергирования суспензии ZnO до 60 мин приводит к увеличению количества агломератов наночастиц с размерами 20-50 нм от 77 до 91 %. После 70 мин УЗ диспергирования суспензии доля таких агломератов уменьшается до 74 %, что обусловлено усилением реакционной способности и усилению агломерации наночастиц. Поэтому, далее в экспериментах с введением наночастиц в покрытие суспензии не подвергали УЗ диспергированию дольше 60 минут.

В покрытии, модифицированном после минимального 10-ти минутного УЗ диспергирования суспензии ZnO, присутствуют агломераты наночастиц ZnO с размерами до 9 мкм, а также более мелкие немногочисленные скопления наночастиц ZnO со средним размером 0,5 мкм на поверхности и в порах структурных элементов покрытия (рисунок 8). Дальнейшее последовательное увеличение длительности УЗ диспергирования суспензии нанопорошка AlN от 10 до 60 мин приводит к уменьшению среднего размера агломератов наночастиц ZnO от 4,3 до 1,3 мкм.

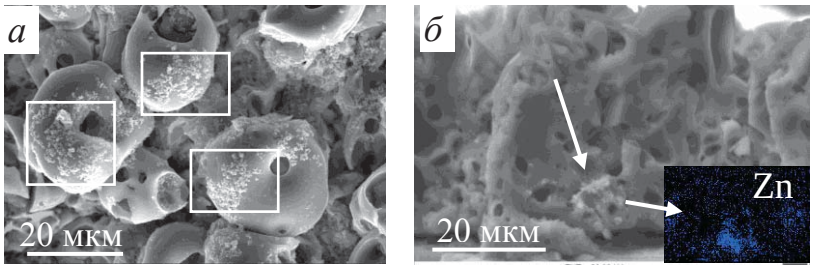


Рисунок 8 – Типичные РЭМ изображения поверхности (*а*) и поперечного излома (*б*) покрытий, модифицированных наночастицами ZnO после 60 мин УЗ диспергирования суспензии с ZnO (стрелками и прямоугольниками выделены агломераты с наночастицами ZnO)

Следует отметить, что наночастицы оксида цинка, в отличие от наночастиц бемита на поверхности КФ покрытий не образуют больших областей размерами до 180-200 мкм, а осаждаются в виде агломератов наночастиц ZnO с размерами до 9 мкм.

Выявлено, что при увеличении длительности УЗ диспергирования суспензии величина пористости и шероховатость по R_a поверхности КФ покрытий увеличивается линейно после модифицирования наночастицами ZnO от 36 до 46 % и от 3,4 до 5,0 мкм, соответственно (рисунок 9).

Это обусловлено разрушением сфероидальных структурных образований и увеличением межпорового пространства на поверхности покрытий. Средний размер агломератов наночастиц ZnO в КФ покрытии линейно уменьшается от 4,5 до 1,3 мкм с повышением длительности УЗ диспергирования суспензии ZnO от 10 до 60 минут (рисунок 9 *в*).

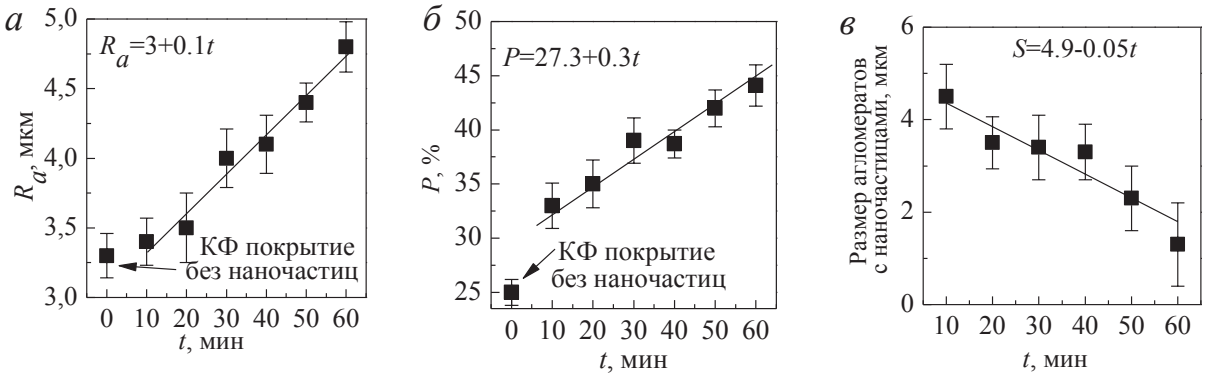


Рисунок 9 – Зависимости шероховатости (*а*), пористости (*б*) и размера агломератов наночастиц оксида цинка (*в*) КФ покрытий, полученных после различной длительности УЗ диспергирования суспензии ZnO

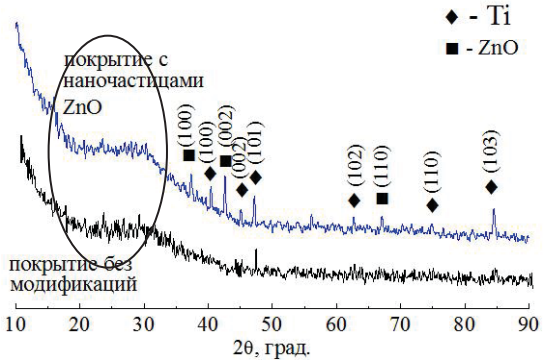


Рисунок 10 – Типичные рентгенограммы немодифицированных покрытий и покрытий, модифицированных наночастицами ZnO после 60 мин диспергирования суспензии ZnO

Исследование фазового состава покрытий, модифицированных наночастицами ZnO, показало, что покрытия являются рентгеноаморфными, о чем свидетельствуют области диффузного рассеяния на дифрактограммах на малых углах 2θ <40° (рисунок 10). При этом на рентгенограмме модифицированного КФ покрытия присутствуют пики от кристаллических фаз Ti и ZnO.

Показано, что модифицированные покрытия содержат следующие элементы: Zn (1-3 ат. %), O (66-69 ат. %), P (14-15 ат. %), Ca (3-4 ат. %), и Ti (11-12 ат. %). Увеличение длительности УЗ диспергирования суспензии ZnO от 10 до 60 мин приводит к уменьшению содержания цинка в покрытии от 3 до 1 ат.%. Кальций и фосфор в покрытии распределены однородно. Цинк при этом локализуется в агломератах ZnO со средним размером менее 1 мкм.

Модифицированное КФ покрытие является рентгеноаморфным, на что указывает наличие диффузных колец на МД картинах (рисунок 11 *б*). Идентификация МД картины фрагмента покрытия со скоплением частиц (рисунок 11 *а*) показала, что межплоскостные расстояния соответствуют гексагональной решетке ZnO (220), (311), (102), (201) и (100).

Покрытия с веденными наночастицами ZnO являются гидрофильными, значения краевых углов смачивания водой не превышают 75±3° градусов (рисунок 12 *а*).

При этом величины краевых углов смачивания глицерином достигают 100 градусов, что связано с изменением химического состава и морфологии таких КФ покрытий. Из построенных корреляционных графиков (рисунок 12 *б, в*) следует, что пористость и шероховатость линейно зависят от величины краевых углов смачивания покрытий водой и глицерином.

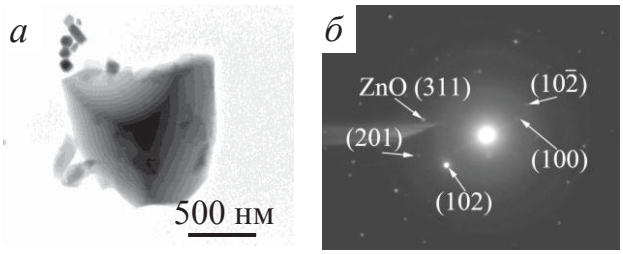


Рисунок 11 – Типичные светлопольное (*а*) ПЭМ-изображение и МД картина (*б*) фрагментов КФ покрытий, модифицированных наночастицами ZnO

Основной компонентой энергии поверхности модифицированных покрытий являлась дисперсионная компонента, которая отвечает за Ван-дер-Ваальсовские силы взаимодействия между молекулами.

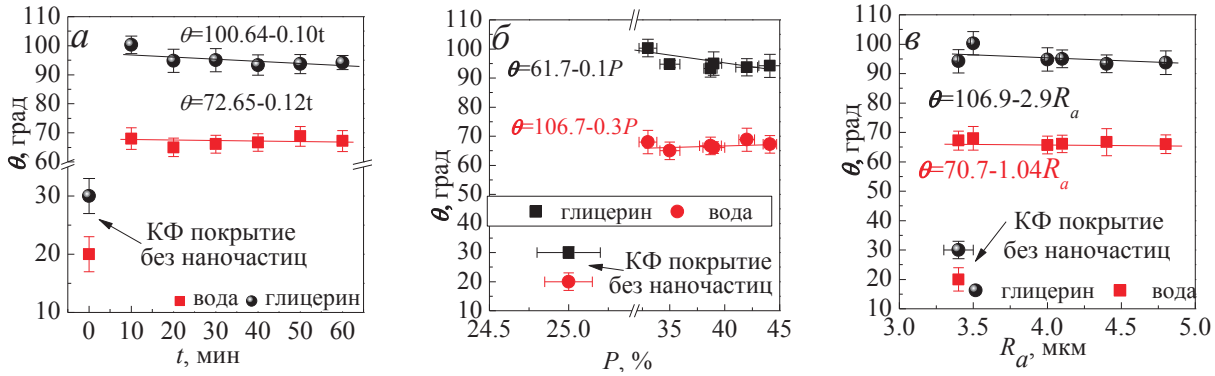


Рисунок 12 – Графики изменения контактного угла смачивания КФ покрытий от длительности предварительного УЗ диспергирования суспензии ZnO (а), пористости *P* (б) и шероховатости R_a (в) покрытий с наночастицами оксида цинка

Исследования коррозионной стойкости КФ покрытий, модифицированных наночастицами ZnO, показали, что добавление в КФ покрытие наночастиц ZnO не приводит к улучшению защитных свойств покрытий. Плотность тока коррозии и электрический потенциал уменьшаются после введения наночастиц оксида цинка в КФ покрытие. Однако удельное электрическое сопротивление при этом увеличивается от $2{,}4 \cdot 10^6$ до $3{,}1 \cdot 10^7$ Ом·см^2, а модуль импеданса модифицированных покрытий увеличивается от $3{,}7 \cdot 10^6$ до $5{,}8 \cdot 10^7$ Ом·см^2.

В процессе формирования покрытия методом микродугового оксидирования на титановой подложке покрытие приобретает отрицательный дзета-потенциал. Это обусловлено подачей на подложку положительного заряда и, как следствие, притяжением ионов противоположного знака, то есть отрицательного заряда.

Увеличение длительности УЗ диспергирования от 30 до 60 мин и осаждение наночастиц ZnO в покрытие приводит к увеличению дзета-потенциала покрытий от -63 до -53 мВ (рисунок 13).

Это обусловлено увеличением количества агломератов ZnO и их более равномерным распределением по поверхности покрытия. Областей с

положительным зарядом в покрытии становится больше, что способствует увеличению дзета-потенциала.

На рисунке 14 представлена схема распределения заряда в немодифицированном покрытии (а) и покрытии с заряженными наночастицами ZnO (б). Из 3-ей и 4-ой глав следует, что покрытие, сформированное методом МДО в анодном режиме, несет отрицательный заряд.

При модификации КФ покрытия наночастицами ZnO в нем будут находиться заряды разного знака. В то же время общий дзета-потенциал покрытия остается по знаку отрицательным (рисунок 14).

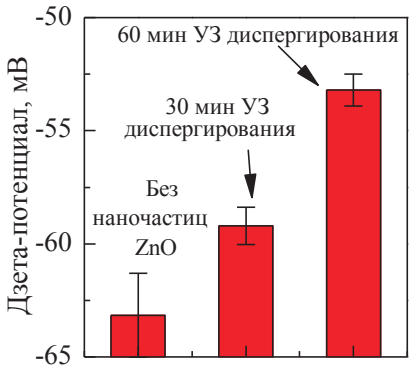
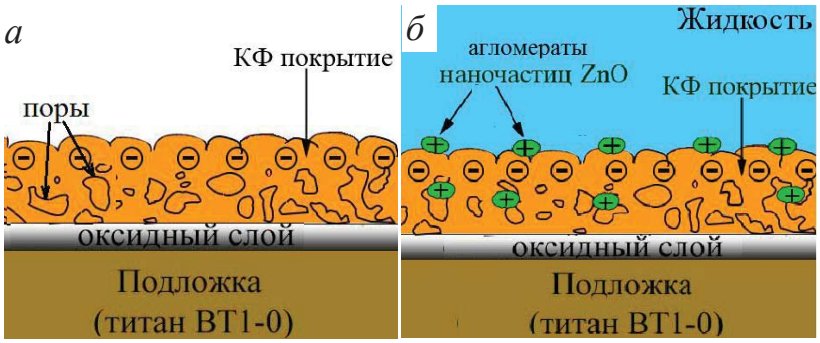


Рисунок 13 - Дзета-потенциал КФ покрытий после модифицирования наночастицами ZnO

Механизм распределения агломератов наночастиц ZnO и AlO(OH) отличается из-за их различных свойств. Наночастицы ZnO агломерируются в меньшей степени, количество агломератов с размерами 20-50 нм в суспензии ZnO больше, чем агломератов в суспензии AlN. Это связано с тем, что наночастицы ZnO характеризуются низкой энергией поверхности по сравнению с наночастицами AlO(OH). После реакции гидролиза наночастицы AlN трансформируются в наночастицы AlO(OH), которые характеризуются нанослоистой структурой с высокой энергией поверхности.



а – на немодифицированном КФ покрытии; *б* – на КФ покрытии с AlO(OH);

Рисунок 14 – Схемы, иллюстрирующие распределение заряда

Различия в величине заряда покрытий, модифицированных разными типами заряженных наночастиц, обусловлены их морфологическими особенностями. На рисунке 15 представлены схематические изображения двух типов наночастиц AlO(OH) и ZnO. Агломераты наночастиц бемита обладают развитой поверхностью (рисунок 15 *а*). Распределение электрического потенциала по поверхности таких частиц имеет неравномерный характер, его максимальная величина локализована вблизи структурных элементов (вершин) «листов» с минимальным радиусом кривизны поверхности.

Наночастицы ZnO могут иметь форму многоугольников или форму, приближенную к сферической (рисунок 15 *б*). По-видимому, электрический потенциал на поверхности наночастиц ZnO равномернее по сравнению с наночастицами бемита, имеющими поверхность с меньшим радиусом кривизны.

Таким образом, агломераты наночастиц ZnO распределяются по поверхности КФ покрытия более равномерно по сравнению с агломератами AlO(OH), что образует более однородный «слой». Несмотря на равномерное распределение наночастиц ZnO по поверхности покрытия, величина дзета-потенциала данных покрытий ниже, чем у покрытий с наночастицами AlO(OH).

В работе показано существенное влияние поверхностного заряда материала на клеточную адгезию и пролиферацию. Исследования, связанные с управлением зарядовым состоянием материала, позволят расширить представления о механизмах влияния величины, плотности и знака электрического заряда биоматериала на процессы заживления и восстановления биологической ткани.

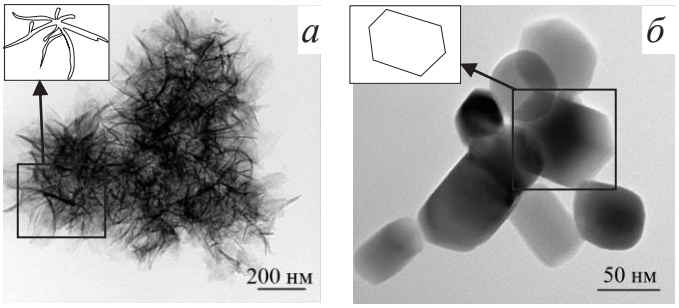


Рисунок 15 – Типичные ПЭМ-изображения и схематические изображения наночастиц AlO(OH) (*а*) и наночастиц ZnO (*б*)

В приложении представлены результаты биологической аттестации *in vitro* КФ биопокрытий, модифицированных заряженными наночастицами, на подложках из Ti. Показано, что пролиферация фибробластов L929 после контакта с КФ покрытиями увеличивается на 8 % после введения наночастиц AlO(OH) и на 30 % выше, чем после контакта с покрытиями с наночастицами ZnO. При этом, покрытия с наночастицами ZnO обладают наиболее заметным антибактериальным действием на микроорганизмы. По результатам испытаний на цитотоксичность, немодифицированные биопокрытия и покрытия с наночастицами оксигидроксида алюминия не являются токсичными и относятся к категории «low toxicity». Покрытия с наночастицами оксида цинка относятся к материалам категории «medium toxicity» и обладают сильным антибактериальным эффектом.

КФ покрытия, модифицированные наночастицами ZnO и AlO(OH) могут быть рекомендованы в качестве покрытий для имплантатов для остеосинтеза, способствующих уменьшению риска инфекции и повышению остеоинтеграции медицинских изделий.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика модификации пористых кальцийфосфатных покрытий заряженными наночастицами AlO(OH) и ZnO для изменения их зарядового состояния.
2. Установлено, что повышение длительности ультразвукового диспергирования суспензий нанопорошков AlN или ZnO от 10 до 60 минут приводит к уменьшению размеров агломератов наночастиц и их более равномерному распределению по поверхности покрытий. Показано, что наиболее равномерным распределением агломератов наночастиц характеризуются покрытия, модифицированные наночастицами AlO(OH) и

ZnO после 60-ти минутного ультразвукового диспергирования суспензии AlN и ZnO.

3. Установлено, что введение наночастиц AlO(OH) в кальцийфосфатное покрытие при варьировании длительности ультразвукового диспергирования суспензии порошка AlN от 10 до 60 минут приводит к увеличению шероховатости от 3,5 до 5,0 мкм, увеличению пористости поверхности покрытий от 31 до 40 % и уменьшению площади покрытия, занимаемой агломератами наночастиц, от 30 до 5 %. Полученные биопокрытия обладают аморфной структурой с толщиной 40-45 мкм и атомным отношением $Ca/P_{ат}$ - не менее 0,3.

4. Выявлено, что введение наночастиц ZnO в покрытие при увеличении длительности ультразвукового диспергирования суспензии с ZnO от 10 до 60 минут приводит к увеличению шероховатости от 3,4 до 5,0 мкм, увеличению пористости покрытий от 36 до 46 % и уменьшению среднего диаметра агломератов наночастиц от 4 до 1 мкм. Покрытия толщиной 40-45 мкм обладают аморфной структурой и отношением $Ca/P_{ат}$ - не менее 0,3.

5. Установлено, что повышение длительности ультразвукового диспергирования суспензии нанопорошка AlN от 10 до 60 минут приводит к снижению краевых углов смачивания водой от 60º до 8º и глицерином от 50º до 30º. Это указывает на их гидрофильность, обусловленную увеличением шероховатости и пористости модифицированных покрытий. Модификация покрытия наночастицами оксида цинка приводит к увеличению краевых углов смачивания водой от 20 до 75º, а глицерином от 30 до 100º.

6. Показано, что энергия поверхности покрытий, модифицированных наночастицами AlO(OH), увеличивается в два раза после повышения длительности ультразвукового диспергирования суспензии от 10 до 60 минут за счет роста ее полярной компоненты. Энергия поверхности покрытий, модифицированных наночастицами ZnO, уменьшается в 1,4 раза после повышения длительности ультразвукового диспергирования суспензии от 10 до 60 минут при определяющем вкладе дисперсионной компоненты.

7. Выявлены физические закономерности модификации структуры и свойств кальцийфосфатных микродуговых покрытий заряженными наночастицами. Введение положительно заряженных наночастиц AlO(OH) сопровождается увеличением дзета-потенциала покрытий на 47%, а наночастиц ZnO - на 15%, что обусловлено частичной компенсацией отрицательного заряда покрытия и позволяет изменять зарядовое состояние покрытий.

8. Установлено, что модифицирование КФ покрытия наночастицами AlO(OH) приводит к увеличению потенциала коррозии и уменьшению тока коррозии в два раза. При этом, электрическое сопротивление покрытий, модифицированных наночастицами AlO(OH) увеличивается на один порядок, а модуль импеданса - на 40%, что указывает на повышение коррозионной стойкости покрытий. Установлено, что модификация наночастицами ZnO не оказывают значительного влияния на коррозионные свойства покрытий.

9. Показано на примере фибробластов L929, что введение наночастиц оксигидроксида алюминия в кальцийфосфатное покрытие повышает пролиферационную активность клеток на 10% по сравнению с немодифицированными покрытиями и на 30% по сравнению с покрытиями с наночастицами ZnO. В тоже время покрытия с наночастицами ZnO обладают сильным антибактериальным эффектом, и относятся к категории “medium toxicity”.

Основные публикации по теме диссертации

Работы в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Комарова Е.Г. Влияние параметров микро-дугового оксидирования на шероховатость и смачиваемость кальций-фосфатных покрытий / Е.Г. Комарова, Ю.П. Шаркеев, **В.В. Чебодаева** // Известия ВУЗов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 10/3. – С. 171–175.
2. **Чебодаева В.В.** Сравнительное исследование физико-химических свойств микродуговых кальцийфосфатных покрытий на нелегированном титане и сплаве Ti-40 масс.%Nb / В.В. Чебодаева, Е.Г. Комарова, Ю.П. Шаркеев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16. – № 4(3). – С. 654–658.
3. Комарова Е.Г. Структура и свойства микродуговых кальцийфосфатных покрытий на основе цинк- и медь-замещённого гидроксиапатита / Е.Г. Комарова, М.Б. Седельникова, Ю.П. Шаркеев, М.В. Чайкина, **В.В. Чебодаева** // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 9/3. – С. 117–121.
4. **Чебодаева. В.В.** Влияние наночастиц бемита на структурные, коррозионные и диффузионные свойства микродуговых биопокрытий / В.В. Чебодаева, Н.Н. Назаренко, М.Б. Седельникова, Гнеденков С.В., В.С. Егоркин, С.Л. Синебрюхов, Ю.П. Шаркеев // Физика и химия обработки материалов – принята к печати, будет опубликована в выпуске №2 в 2020 г.

В зарубежных изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus:

5. **Chebodaeva V.V.** Modification of Calciumphosphate Microarc Coatings by AlOOH nanoparticles / V.V. Chebodaeva, Y.P. Sharkeev, M.B. Sedelnikova // Key Engineering Materials. – 2017. – V. 743. – P. 124-128.
6. **Chebodaeva V.V.** Formation of a Surface Charged Microarc Coatings Modified by Boehmite Nanoparticles / V.V. Chebodaeva, M.B. Sedelnikova, K.S. Golohvast, A.V. Zaharenko, Y.P. Sharkeev // Key Engineering Materials – 2018. – V. 769 – P. 35-41.
7. **Chebodaeva V.V.** Characterization of the Porous Micro-arc Coatings Containing Boehmite Nanoparticles / V.V. Chebodaeva, M. B. Sedelnikova, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Egorkin, Y.P. Sharkeev // AIP conference proceedings – 2018. – V. 2051. – P. 020047-1-020047-4.
8. **Chebodaeva V.V.** Influence of Metal Based Nanoparticles on Properties of Micro-arc Calcium Phosphate Coatings / V.V. Chebodaeva, M.B. Sedelnikova, V.S. Bazhanova, M.I. Lerner, A.V. Pervikov, Yu.P. Sharkeev // AIP Conference proceedings. –2019. – Vol. 2167. – P. 020049-1–020049-4.