

**ФОРМИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА,
ТЕКСТУРИРОВАННЫХ В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМ НАПРАВЛЕНИИ (002)**Т.С. Прямушко, И.Ю. Грубова, М.А. Сурменева

Научный руководитель: с.н.с., к.ф.-м.н. Р.А. Сурменев

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

**FORMATION AND CHARACTERISATION OF HYDROXYAPATITE COATING WITH THE
(002) TEXTURE**T.S. Priamushko, I.Yu. Grubova, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: PhD. R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

This study reports about the effect of the substrate nano/microstructure design on the mechanical properties and surface wettability of the nanostructured RF magnetron sputter deposited hydroxyapatite coating. The results of mechanical (hardness, Young's modulus and adhesion) and physic-chemical (wettability, morphology, composition) properties are presented.

Как известно, имплантаты, используемые для замещения костной ткани, должны обладать не только биосовместимыми свойствами, но и иметь высокие прочностные характеристики (твердость, упругость, износостойкость). Использование титана (Ti) в качестве имплантата в костной хирургии обуславливается его высокой износостойкостью и устойчивостью к агрессивным средам организма. Одним из широко используемых материалов для создания биоактивных покрытий на поверхности костных имплантатов является гидроксиапатит (ГА). Состав и структура ГА идентична кости человека, из чего следует высокая скорость остеоинтеграции и низкий риск отторжения данного материала организмом. Одним из распространенных методов напыления ГА является ВЧ-магнетронное распыление, позволяющее распылять многокомпонентную мишень, что дает возможность получать сложные по составу покрытия с заданной стехиометрией. [1]. Однако существует ряд осложнений, возникающих в послеоперационный период, связанных с плохой адгезией покрытия к подложке или плохой адгезией клеток к имплантату. В связи с этим возникает необходимость в модификации поверхности Ti перед напылением ГА-покрытия для создания стабильной поверхности с развитым микрорельефом.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния модификации поверхности титановой подложки на основные химические, и физико-механические свойства сформированного магнетронного ГА-покрытия.

Для эксперимента была проведена пескоструйная обработка (ПО) корундом образцов сплава Ti VT1-0 ($Al_2O_3=50$ мкм, $P=1$ МПа) с последующим химическим травлением (ХТ) во фторсодержащем растворе. ВЧ-магнетронное напыление ГА-покрытия на обработанные Ti подложки проводилось режиме: ВЧ-мощность 500 Вт, давление 0,4 Па, заземленный подложкодержатель, время напыления 480 мин, 10% H_2O паров в вакуумной камере. Технология изготовления ГА мишени подробно описана в работе [1].

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Эллипсометрические измерения толщины проведены на спектральном эллипсометре «Эллипс 1891-САГ». Фазовый состав исследовался на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Элементный состав и морфология поверхности изучалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 400. Рельеф поверхности исследовался на трехмерном бесконтактном профилометре (Micro Measure 3D Station). Механические свойства образцов исследовались на нанотвердомере NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X при нагрузке 2,5 мН. Адгезия покрытий исследовалась методом scratch-test на приборе Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000. Гистерезис краевых углов смачивания определяли на приборе EasyDrop фирмы KRUSS.

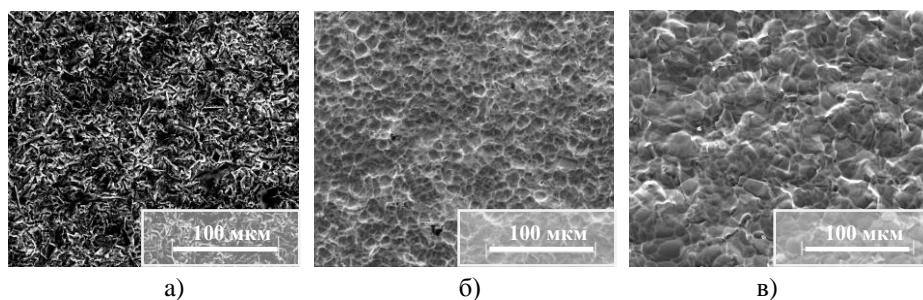


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности титана после: ПО (а), ПО+ХТ (б), ПО+ХТ+ГА (в)

В результате исследования морфологии, топографии и элементного состава выявлено, что после ПО материал имеет типичный развитый рваный микрорельеф (рис. 1а). Последующее травление привело к сглаживанию рельефа (рис. 1б), (таблица 1). Нанесение тонкого ГА-покрытия (494,9-793,0 нм) (рис. 1в) незначительно снижает значения шероховатости (до $R_a=0,8\pm 0,1$ мкм), что говорит о повторении покрытием рельефа исходной поверхности. СЭМ анализ сформированного покрытия показал, что оно однородное, видимые механические трещины отсутствуют, наблюдаются только нечеткие границы зерен. Исследование элементного состава показало, что на поверхности образцов присутствуют элементы, входящие в состав ГА (Са, О, Н, Р; Са/Р=1,79; О/Р=3,36) и Ti.

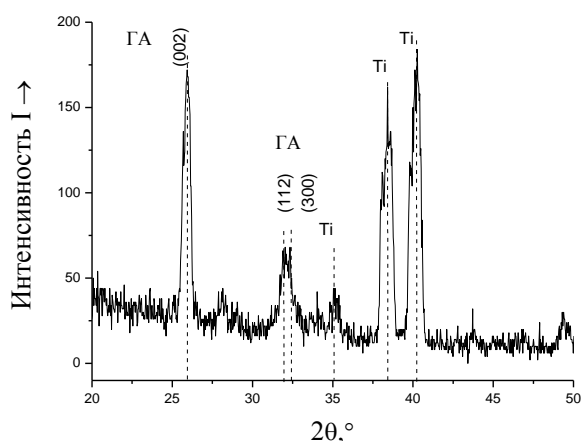


Рис. 2. Рентгенограмма образца с ГА-покрытием

Расчет текстурных коэффициентов, проведенный по результатам РФА (рис.2), показал, что рост покрытия происходит преимущественно в кристаллографическом направлении (002) ($TC_{002}=1,40\pm 0,01$, $TC_{112}=0,80\pm 0,05$, $TC_{300}=0,75\pm 0,05$). Как известно, рост покрытия в направлении (002) наблюдается при напылении ВЧ-магнетронным методом, что коррелирует с полученными данными. Опираясь на проведенные ранее исследования [1], такую тенденцию можно объяснить ростом кристаллитов покрытия преимущественно в направлении перпендикулярном подложке, что в свою очередь объясняется меньшей величиной параметра решетки ГА вдоль с-оси, чем а-оси [1].

Травление образцов приводит к уменьшению твердости материала (таблица 1), при этом изменение модуля упругости лежит в пределах погрешности. Глубина проникновения h возросла незначительно,

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

что согласуется с малым изменением твердости и упругости материала. Изменение упругих свойств поверхности материала хорошо просматривается в изменении индексов H/E и H^3/E^2 – коэффициенте упругой деформации и коэффициенте сопротивления пластической деформации соответственно. Напыление ГА-покрытия привело к возрастанию твердости в 5 раз и модуля упругости в среднем в 2 раза (таблица 1). При этом глубина проникновения снизилась также в 2 раза, а индексы H/E и H^3/E^2 возросли. При исследовании адгезионных свойств покрытия было установлено, что покрытие начинает разрушаться при нагрузке 3,14 мН, однако отслаивание покрытия при увеличении нагрузки до 5 мН не обнаружено.

Таблица 1. Характеристики поверхности титана после различных стадий обработки

	R_a (мкм)	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2	h , нм	$\theta_{нат}$, °	N
ПО	1,3±0,4	3,9±0,3	87±14	0,044	0,008	126,51±9,62	63,7±0,4	28,18
ПО+ХТ	1,0±0,1	3,1±0,2	81±12	0,038	0,005	130,10±4,47	69,4±2,7	31,03
ПО+ХТ+ГА	0,8±0,1	15,2±0,7	147±16	0,101	0,164	71,11±2,87	87,1±0,2	36,55

Как известно, гистерезис – это разность между средним углом натекания капли и средним углом ее оттекания при движении на границе раздела трех фаз (твердое тело – жидкость – газ) [1]. Анализ результатов, полученных для образцов после ПО и после ПО+ХТ, показал возрастание гистерезиса углов при травлении (таблица 1). Напыление ГА-покрытия также приводит к росту значения гистерезиса (до $N=36,55$) (угол натекания $\theta_{нат3}=87,1\pm0,2^\circ$), что можно объяснить гидрофобностью покрытия при натекании капли на поверхность, но хорошим последующим растеканием и, следовательно, малым углом оттекания. Исходя из этого, можно предположить, что данное покрытие имеет высокую способность к смачиванию в динамике.

Таким образом, пробоподготовка подложки приводит к формированию покрытия, которое обладает хорошей адгезией, высокими механическими характеристиками (таблица 1), высокой упругостью, за счет чего снижена его хрупкость и оно мало подвержено пластической деформации и отслоению. Данные выводы подтверждаются коэффициентами упругой деформации и сопротивления пластической деформации. Способность покрытия к смачиванию высокая, благодаря чему покрытие будет интенсивно взаимодействовать с биологическими жидкостями и с основными клетками костной ткани, что в свою очередь обеспечит раннее сращивание и хорошую первичную стабильность.

Авторы выражают благодарность сотруднику ЦИСМ (ТПУ) Корневой О.С. за помощь в проведении исследовании механических свойств материала, сотруднику каф. Общей физики Сыртанову М. за проведение РСА, а также профессорам М. Эппле и О. Примаку (университет Дуйсбург-Эссен, Германия). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-08-08652 и 14-08-31027 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surmeneva M.A., Kovtun A., Peetsch A., Goroja S.N., Sharonova A.A., Pichugin V.F., Teresov A.D., Koval N.N., Buck V., Wittmar A., Ulbricht M., Prymak O., Epple M., Surmenev R.A. Preparation of a silicate-containing hydroxyapatite-based coating by magnetron sputtering: structure and osteoblast-like MG63 cells in vitro study// RSC Adv. – 2013. – №3. – P. 11240-11246.