

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Иванова Е.С., Иванова А.А.

Научный руководитель: Сурменев Р.А., к.ф. - м.н., старший научный сотрудник
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: iks131992@yandex.ru

Разработка различных биоматериалов расширила применение их в медицине. В настоящее время активно используется гидроксипатит, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Гидроксипатит (ГА) является одним из наиболее важных биоматериалов из-за своего сходства с естественной костной тканью [1]. Он обеспечивает быстрое и надежное заполнение костных трещин зазоров вокруг имплантата, что приводит к увеличению зоны контакта с костью.

Формирование биопокрытия на поверхности титанового имплантата проявляет высокую степень врастания в кость и оказывает позитивное влияние на фиксацию имплантатов, как в стабильных, так и нестабильных условиях, с нагрузкой или без нее [2].

Кроме улучшенной биосовместимости, к покрытиям также предъявляют следующие требования: шероховатость, способствующая прочной связи между имплантатом и костью, достаточно высокая твердость и низкий модуль упругости, максимально приближенный к значению костной ткани.

Покрытия с заданными свойствами можно сформировать на имплантатах методом ВЧ-магнетронного распыления [4].

Морфология и структура пленок, возникающих в процессе их формирования, в значительной мере определяет многие эксплуатационные характеристики имплантатов. Учитывая характерный размер покрытия с толщиной в несколько 100 нм, эксплуатационные физико-механические характеристики будут являться характерными на наноуровне. Целью данной работы является исследование влияния шероховатости на физико-механические свойства покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления на металлических материалах применяемых в хирургии.

Материалы и методы

В качестве материала подложки для напыления покрытий использовался технически чистый титан марки ВТ 1-0, предварительно обработанный: химическим травлением во фторсодержащем растворе (1 мл HF :2 мл HNO_3 :2,5 мл H_2O) ($\text{Ti}_{\text{хим.тр}}$); импульсным электронным пучком ($\text{Ti}_{\text{эл.п}}$). В настоящей работе электронно-пучковое облучение титана осуществляли на вакуумной импульсной электронно-пучковой установке «СОЛО» (Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск) длительностью импульсов воздействия $\tau =$

50 мкс (число импульсов облучения $N = 3$, частота следования $f = 0,3$ Гц) с плотностью энергии $E_S = 15$ к Дж/см². Покрытие напыляли на промышленной установке с магнетронным источником (COMDEL, 13,56 МГц) при мощности 500 Вт, давлении аргона 0,1 Па в течение 5 часов. Материалом мишени для распыления служил механохимическим способом синтезированный порошок ГА с химической формулой: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Исследование топографии и физико-механических свойств экспериментальных образцов проводили в учебно – инновационном центре «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина». Морфология обработанного титана и ГА покрытий была исследована на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Merlin с возможностью проведения энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА). Измерение шероховатости проводили на оптическом профилометре Veeco (Wyco) NT9080. Наноиндентирование осуществляли на нанотрибоиндентометре Ti 950. Индентором Берковича проводили 10 уколов при нагрузке 2,5 мН, глубина проникновения индентора составляла 1/10 от толщины покрытия. Модуль Юнга и твердость определялись по методике Оливера и Фарра [5].

Результаты и обсуждение

Изображения поверхности титана, прошедшего подготовку перед напылением ГА покрытия представлены на рис. 1 (а,б).

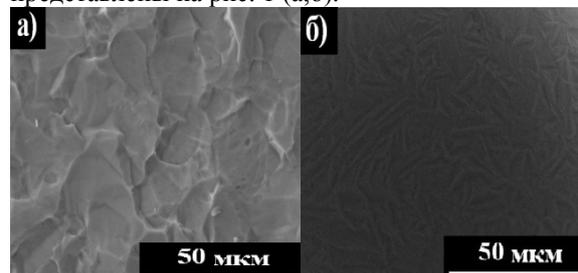


Рис.1. СЭМ-изображения поверхности титана
а) $\text{Ti}_{\text{хим.тр}}$; б) $\text{Ti}_{\text{эл.п}}$

Согласно ЭДРА, состав сформированных методом ВЧ-магнетронного напыления покрытия аналогичен составу материала распыляемой мишени: Ca, O, P. Отношение Ca/P ГА покрытий составило 1,69-1,75.

Результаты СЭМ показали, что ВЧ-

магнетронное ГА покрытие плотное, без пор, покрывает поверхность подложки. Полученные на профилометре Veeco (Wyco) NT90 цветные карты высот исследованных образцов представлены на рис.2 (а,б).

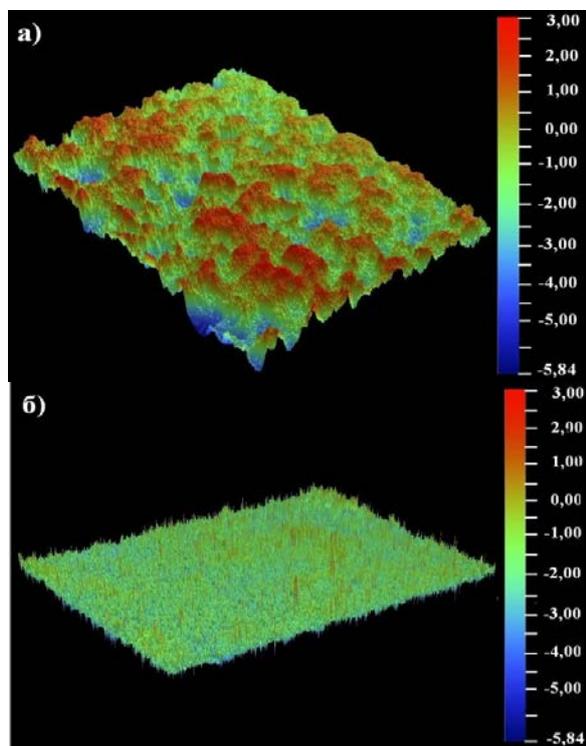


Рис.2. Цветовые карты высот образцов с ГА покрытием : а) $Ti_{хим.тр.}$; б) $Ti_{эл.п.}$

В таблице 1 приведены численные данные параметров шероховатости исследованных образцов. Результаты указывают на то, что напыление ГА покрытия толщиной 750-800 нм приводит к увеличению параметра R_a на 100 нм в сравнении с значениями исходных подложек.

Таблица 1. Шероховатость исследуемых образцов

Образец	Параметры шероховатости	
	R_a , мкм	R_z , мкм
$Ti_{эл.п.}$	$0,41 \pm 0,07$	$5,95 \pm 0,08$
$Ti_{эл.п.} + ГА$	$0,53 \pm 0,01$	$6,89 \pm 0,34$
$Ti_{хим.тр.}$	$1,14 \pm 0,01$	$11,26 \pm 0,52$
$Ti_{хим.тр.} + ГА$	$1,25 \pm 0,16$	$11,32 \pm 1,12$

Результаты исследований покрытий методом наноиндентирования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Твердость и модуль упругости исследуемых образцов

Образец	E, ГПа	H, ГПа
$Ti_{эл.п.}$	119 ± 10	$2,78 \pm 0,25$
$Ti_{эл.п.} + ГА$	$121,12 \pm 5,78$	$7,76 \pm 0,53$
$Ti_{хим.тр.}$	125 ± 6	$2,24 \pm 0,3$
$Ti_{хим.тр.} + ГА$	$125,5 \pm 1,8$	$8,83 \pm 0,2$

Установлено:

1. Обработка титана не приводит к изменению значений модуля Юнга и нанотвердости. Это объясняется тем, что исследования характеристик проводились с учетом топографии поверхности.

2. Покрытие ГА, сформированное методом ВЧ-магнетронного распыления характеризуется близкими к исходному титану значениями модуля Юнга и в 2 раза большими значениями нанотвердости.

Одним из требований, предъявляемых к поверхности костных имплантатов, является, близкие значения модуля упругости и нанотвердости искусственного материала и кости. В данной работе проведены исследования физико-механических свойств титана и ВЧ-магнетронного кальций фосфатного покрытия. Костная ткань обладает следующими характеристиками $H=2-4$ ГПа, $E=7-26$ ГПа [1]. Полученные данные твердости и модуля Юнга исследованных образцов превышают эти значения. Следующим этапом работы будет поиск решений и технологических приемов, позволяющих снизить значения модуля Юнга и нанотвердости биокompозита «титан-ГА покрытие».

Литература

1. Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация. Томск: Изд-во Ветер.– 2007.– С.165.
2. Калита В.И., Маланин Д.А. // Вестник ВолГИУ. – 2009. – Т.32. – № 4. – С. 17-22.
3. Surmenev R. A. //Suftr. Coat. Technol. –2012. –V. 206. – P. 2035-2056.
4. Engelko V., Yatsenko B., Mueller G., Bluhm H. Pulsed electron beam facility (GESA) for surface treatment of materials // Vacuum. – 2001. – V.62. – P. 211 – 216.
5. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7, № 6. – P. 1564–1583.