

**ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИИ ПОКРЫТИЯ ГИДРОСИПАТИТА НА СПЛАВЕ AZ91,
ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

А.В. Цапков, Т.М. Мухаметкалиев, М.А. Сурменова

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

Томский Политехнический Университет,

Россия, Томск, ул. Ленина 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

**EVALUATION OF ADHESION STRENGTH OF THE HYDROXYAPATITE THIN COATING ON
AZ91 MAGNESIUM ALLOY OBTAINED BY RF-MAGNETRON SPUTTERING**

A.V.Tsapkov, T.M. Mukhametkaliyev, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: associate professor, Dr. R. A. Surmenev

Department of Experimental Physics, Tomsk Polytechnic University, 634050 Tomsk, Russia

E-mail: rsurmenev@mail.ru

***Abstract.** The paper describes the results of adhesion strength of the hydroxyapatite (HA) thin coating deposited on AZ91 magnesium alloy prepared by radio frequency (RF)-magnetron sputtering. It was found that the HA coating has a proper adhesion to the substrate and is destroyed by cohesive mechanism.*

Введение. В настоящий момент в мире активно ведутся исследования по созданию и разработке биосовместимых имплантатов. Благодаря хорошей биосовместимости и механическим свойствам, магний и сплавы на его основе рассматриваются как перспективные биорезорбируемые материалы, применяемые в имплантологии [1]. Высокие показатели механических свойств протеза способны вызывать эффект экранирования напряжения (stress shielding), вызывающий атрофированность костной ткани, что нередко предшествуется болями в поврежденной области. Благодаря обладанию механических свойств близким к человеческой кости, магний позволяет устранять последствия экранирования напряжения, что способствует улучшенной биосовместимости имплантата с костной тканью [2]. Однако, быстрая скорость растворения сплавов магния в физиологической среде человека стала основным ограничением, препятствующим его клиническому применению.

Одной из наиболее важных характеристик биосовместимых покрытий является их прочность сцепления с материалом подложки. Для оценки адгезии покрытий и их физико-механических свойств использовался метод склерометрии, он обеспечивает относительно простое и воспроизводимое количественное, косвенное измерение адгезионной прочности в зависимости от приложенной силы.

Анализ литературы показал, что во многих случаях защитные покрытия на основе гидроксиапатита (ГА) увеличивали коррозионную стойкость металлических биоматериалов. Покрытие из ГА на металлических имплантатах способствует повышению биологической активности имплантатов с живыми тканями [3]. Нанесение защитных керамических покрытий является одним из способов повышения стойкости поверхности магниевых сплавов к коррозии.

Известно, что ВЧ-магнетронное распыление позволяет получать покрытия с высокой адгезией к подложке. Целью данной работы было изучение адгезионных свойств покрытия ГА, полученного с помощью ВЧ-магнетронного распыления на подложках магниевого сплава AZ91.

Материалы и методы. Прямоугольные пластины (10x10 мм²) сплава AZ91, были использованы в качестве подложек для нанесения покрытия ГА методом ВЧ-магнетронного распыления. До нанесения покрытий, образцы подвергались механической полировке ($R_a = 85$ мкм) и обезжиривались ацетоном. Мишень получали с использованием порошка ГА, полученного методом механохимического синтеза. После этого порошок подвергался прессованию и дальнейшему спеканию. Покрытие ГА получено при мощности 500 Вт и на заземленном подложкодержателе. Рабочее давление аргона в вакуумной камере составляло 0,4 Па.

Толщину пленки оценивали с помощью оптической эллипсометрии («Ellipse1891-SAG»). Толщина пленки составляла 500 ± 50 нм. Скретч тест был использован для оценки прочности сцепления ГА покрытия с магниевым сплавом AZ91 («Micro Measure 3D ST-S-AX-0000»). В данном исследовании использовались следующие экспериментальные параметры: линейно возрастающая нагрузка от 0,01 до 2 Н, радиус индентора - 100 мкм, скорость нормального давления 2 Н / мин, длина царапины 7 мм.

Морфология разрушения оценивалась на встроенном оптическом микроскопе. Морфология поверхности и элементный состав покрытий ГА были исследованы на сканирующем электронном микроскопе («Quanta 200 FEG ESEM»), снабженным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDX), работающим в условиях высокого вакуума (10^{-5} Па).

Результаты и обсуждения. Морфология покрытий приведена на рис. 1. Поверхность покрытия гладкая, плотная, не содержит видимых дефектов, трещин и сколов.

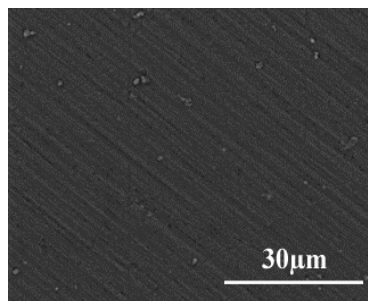


Рис. 1. Изображение покрытия ГА на AZ91 сплаве с помощью сканирующего электронного микроскопа

На начальном этапе пленка не разрушается, однако наблюдается образование нескольких дугообразных трещин, при нагрузке на индентор от 0.01 до 0.58 Н (рис.2, а). Наличие покрытия на подложке подтверждается содержанием кальция и фосфора в полученных EDX спектрах (рис. 2, а). Покрытие начинает существенно разрушаться при нагрузке 1,21 Н (рис.2, б). Процесс разрушения покрытия имеет когезионный характер, что сопровождается образованием дугообразных трещин и небольших сколов при средней нагрузке 1,21 Н. После этого происходит полное отрывание покрытия и деформация подложки при нагрузке 2 Н).

Прочность сцепления покрытия (F) можно рассчитать через значение твердости подложки согласно исследованию [4], поэтому прочность сцепления была определена по формуле:

$$F = \frac{H}{\sqrt{\frac{\pi R^2 H - W_c}{W_c}}}$$

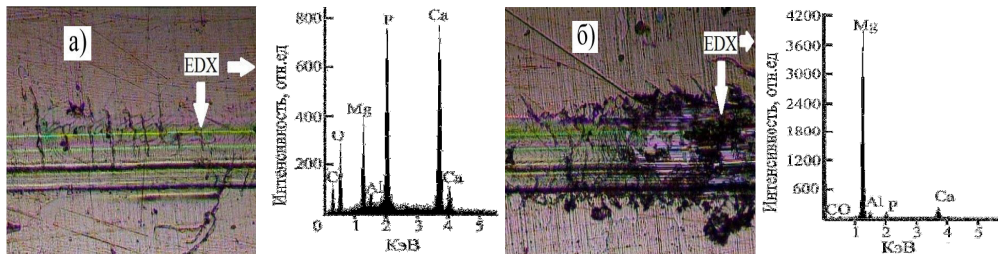


Рис. 2. Изображения царапины, полученные с помощью оптического микроскопа и результаты анализа EDX при нагрузках: 0,58 Н (а), 1,21Н (б)

Здесь H – значение твердости подложки по Бриннелю (кг/мм^2), R – радиус индентора (мкм), W_c – критическая нагрузка при которой происходит разрушение покрытия. Значение твердости по Бриннелю подложки из магниевого сплава AZ91 является 46кг/мм^2 . Радиус индентора составлял 100 мкм . Средняя прочность сцепления между покрытием и подложкой составила $37,6\text{ МПа}$. Согласно требованиям, указанным в ISO 13779-2: 2008, прочность сцепления покрытий для хирургических имплантатов составляет 15 МПа . Установлено, что покрытие ГА показало высокую прочность адгезии к подложке, необходимую для успешного использования покрытия на поверхности хирургического имплантата. В конце царапины (при максимальной нагрузке) наблюдаются навалы, что свидетельствует о пластичности покрытия. **Заключение.** Установлено, что метод ВЧ-магнетронного распыления позволяет получать ГА покрытия с высокой адгезией к подложке на поверхности магниевого сплава AZ91. Полученные данным методом покрытия имеют однородную структуру без сколов и трещин. Адгезионные свойства были исследованы с помощью метода склерометрии. При нагрузках до $0,58\text{ Н}$ покрытие трескается без отслоения. Нагрузки на индентор, превышающие $0,58\text{ Н}$, приводят к усилению деформационных процессов в пленке, пик которых приходится на нагрузку $1,21\text{ Н}$. Расчетная прочность сцепления между подложкой и покрытием ГА составляет $37,6\text{ МПа}$.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (14-13-00274). Также мы благодарны за помощь при формировании ГА покрытий Е.С. Мельникову, проведении адгезионных измерений И.В. Шулепову и О.С. Корневой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеми А. И., Цивирко Э. И., Черный В. Н. Биорезорбтивные свойства сплавов магния //Травма, –2011. – Т. 3. – С. 144–147.
2. Чеми А. И., Цивирко Э. И., Черный В. Н. Биорезорбтивные свойства сплавов магния //Травма, –2011. – Т. 3. – С. 144–147.
3. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л. Хрисанова О.А. и др. Кальций-фосфатные покрытия на резорбируемых магниевых имплантатах // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 5.
4. Berndt C.C. (1989, December). Instrumented tensile adhesion tests on plasma sprayed thermal barrier coating. Materials Engineering, vol11, pp.275-282.