

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА
ТРЕХМЕРНЫХ ТИТАНОВЫХ СКЭФФОЛДАХ**

Е.А. Чудинова, А.В. Коптюг, Р.А. Сурменев

Научный руководитель: с.н.с. М.А. Сурменова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: e_chudinova93@mail.ru

**INVESTIGATION OF BIOCOMPATIBLE CALCIUM PHOSPHATE COATING ON
THREE-DIMENSIONAL TITANIUM SCAFFOLDS**

E.A. Chudinova, A. Koptioug, R.A. Surmenev

Scientific Supervisor: Senior Researcher M.A. Surmeneva

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: e_chudinova93@mail.ru

***Abstract.** Present paper reports on the results of surface modification of the additively manufactured porous Ti6Al4V scaffolds. Radio frequency (RF) magnetron sputtering was used to modify the surface of the alloy via deposition of the biocompatible hydroxyapatite (HA) coating. The surface morphology, chemical and phase composition of the HA-coated alloy were studied. It was revealed that RF magnetron sputtering allows preparing a homogeneous HA coating onto the entire surface of scaffolds.*

Технология трехмерной печати стремительно набирает популярность среди уже существующих методов создания биомедицинских имплантатов. Трехмерные сетчатые матрицы, полученные методом аддитивных технологий, благодаря своей пористой структуре, напоминающей строение кости человека, уверенно зарекомендовали себя в качестве имплантатов для поврежденных частей тела. Главные преимущества изделий, полученных с использованием «трехмерной печати», – это легкость и пористость – характеристики материалов, которые очень ценны для имплантологии.

В ряде случаев, когда материал имплантата является биоинертным, стоит вопрос о нанесении биосовместимых покрытий для улучшения срастания имплантата с тканями организма [1]. Также актуален вопрос о проникновении покрытия во внутреннее пространство трехмерного композита. В связи с этим данная работа посвящена исследованию морфологии и фазового состава покрытия на основе гидроксиапатита (ГА), нанесенного на скэффолд из титанового сплава методом ВЧ-магнетронного осаждения. Известно, что столкновительный режим переноса распыленных атомов применяют для нанесения относительно равномерных слоев на подложки со сложным рельефом, а также запыления их обратной стороны.

Материалом исследования послужил сетчатый композит на основе титанового сплава ВТ6 (Ti6Al4V), приготовленный методом трехмерного прототипирования с использованием плавки электронным пучком на установке ARCAM. Детальная информация условий формирования скэффолдов представлена в работе [1]. В качестве материала покрытия был выбран ГА с химической формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Нанесение

покрытия осуществлялось на установке с магнетронным источником COMDEL (13,56 МГц) при мощности 400 Вт, давлении аргона 0,4 Па в течение 8 часов. ГА характеризуется биосовместимостью, а также способствует быстрому и надежному заполнению костных трещин и зазоров вокруг имплантата, что увеличивает зону контакта с костью.

Фазовый состав и структура покрытия были исследованы методом рентгеновской дифракции (XRD-7000, Shimadzu, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$) в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° со скоростью сканирования $2,0^\circ/\text{мин}$, шагом $0,02^\circ$, временем экспозиции 1,0 сек при 30 кВ и 30 мА. Исследование морфологии покрытия проводилось с помощью сканирующих электронных микроскопов (FESEM, Quanta-200, FEI, США; CamScan MV2300 SEM, Великобритания).

Типичные фотографии поверхности сетчатого композита на основе титанового сплава, приготовленного методом трехмерной печати до и после получения биосовместимого покрытия на основе ГА, приведены на рисунке 1. Исследуемый скэффолд представляет собой непрерывную пространственную сетку, состоящую из систем тонких «проволочек» с диаметром сечения около 350

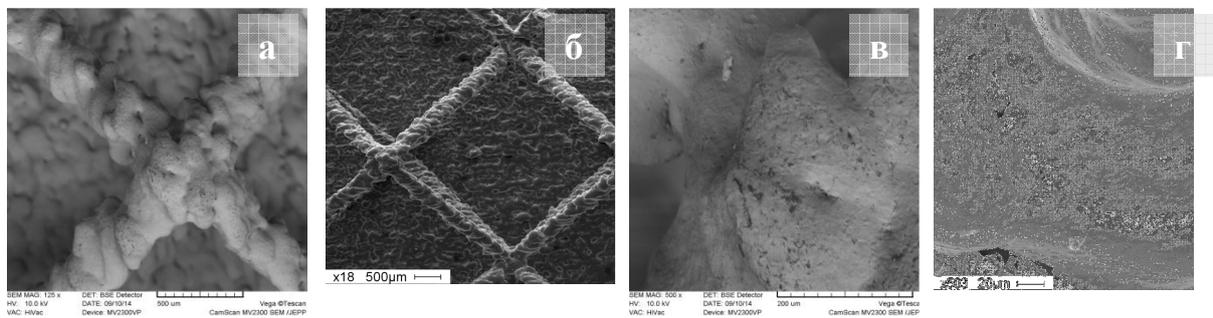


Рис.1. СЭМ изображение сетчатого титанового композита до нанесения покрытия (а,в) и после (б,г) мкм, размер одной ячейки 5×5 мм. ГА покрытие повторяет рельеф поверхности. Однако, при сравнении поверхности до и после осаждения покрытия, наблюдаются некоторое сглаживание микрорельефа в результате запыления углублений кальций-фосфатом.

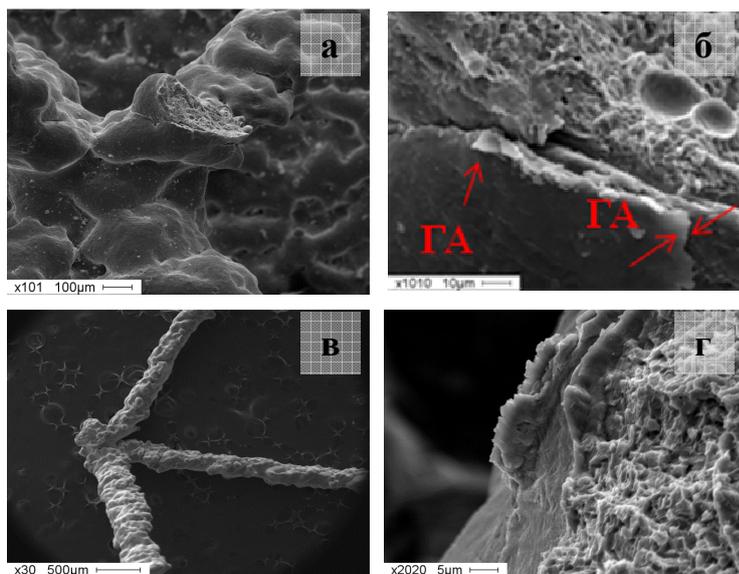


Рис.2. СЭМ изображение сетчатого композита на основе титанового сплава, приготовленного методом трехмерной печати с покрытием ГА (а-г)

Для выявления проникновения ГА во внутреннее пространство скэффолда данный образец с покрытием был подвержен резке (рис.2).

Из результатов микроскопии после отрезания части сетки можно наблюдать явную границу перехода от титанового композита к покрытию (рисунок 2, б,г). Типичный спектр энергорассеивающей рентгеновской (EDX) спектроскопии приведен на рисунке 3а. Исследование элементного состава показало присутствие на поверхности Са, Р, С и О.

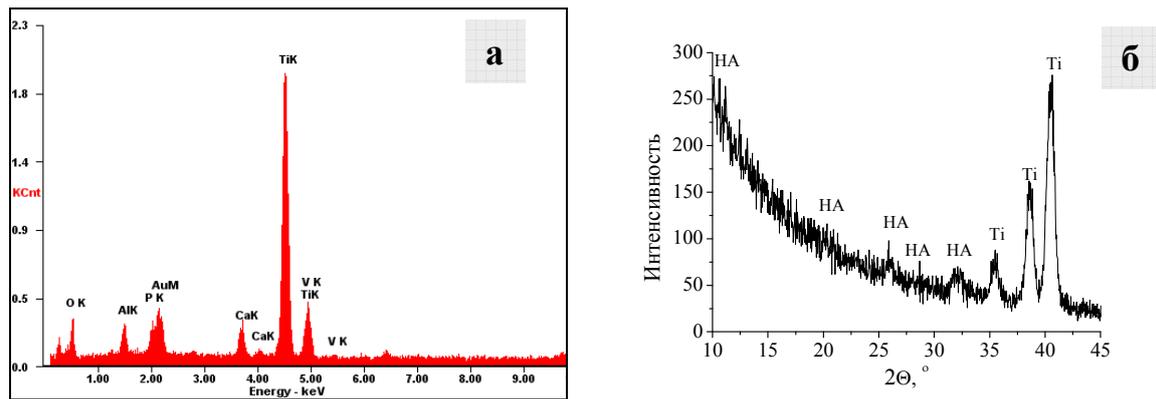


Рис. 3. EDX-спектр (а) и дифрактограмма титанового скэффолда с ГА покрытием (б)

Структура и фазовый состав являются очень важными характеристиками, поскольку оказывают определяющее влияние на функциональные свойства покрытий.

На рисунке 3б приведена типичная дифрактограмма сетчатого образца на основе титанового сплава с кальций-фосфатным покрытием. Рефлексы при $25,9^\circ$ (002), $31,8^\circ$ (211), $32,2^\circ$ (112), $32,9^\circ$ (300) на дифрактограмме соответствуют гексагональной структуре ГА. Максимальное значение интенсивности соответствует рефлексу при $31,8^\circ$ (211), однако рефлекс при $25,9^\circ$ (002) имеет интенсивность выше, чем табличное значение. Необходимо отметить, что данное явление наблюдалось ранее в работе [2].

Определены параметры решетки $a = 9,4042$ и $c = 6,8875$ Å, соответствующие параметрам ГА гексагональной сингонии пространственной группы P63/m. Оценка величины ОКР для ГА пленок, сформированных при этих условиях, дает значение 32 ± 9 нм.

Таким образом, исследование морфологии поверхности скэффолда показало, что в результате запыления углублений фосфатом кальция произошло некоторое сглаживание микрорельефа. В ходе фазового анализа были получены рефлексы, соответствующие гексагональной структуре ГА. При этом отмечено, что интенсивность рефлекса при $25,9^\circ$ (002) выше табличного значения, что наблюдалось ранее [3]. Результаты энергодисперсионного анализа показали, что ВЧ-магнетронное осаждение позволяет нанести требуемое покрытие не только на поверхности трехмерного образца, но и внутри. Полученные результаты будут использованы при дальнейших исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 15-13-00043. Авторы выражают благодарность М.С. Сыртанову за помощь в исследовании фазового состава покрытия и П. Скоглунд – в создании скэффолдов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коптюг А., Рённар Л.Е., Бэкстрем М. Многомасштабное поверхностное структурирование биомедицинских имплантатов, изготовленных по технологии электронно-лучевого плавления: требования, преимущества, проблемы // Международная конференция аддитивных технологий. - Вена, 2014. Австрия, 15-17 октября 2014 г. – 2014.
2. Сурменева М. А. и др. Получение покрытия на основе кремний содержащего гидроксиапатита методом магнетронного распыления: структура и исследование поведения клеток MG63 in vitro// RSC Advances . - 2013. - Т. 3. - № . 28. - С. 11240-11246.