

**ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ГИДРОКСИАПАТИТОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА  
БИОДЕГРАДИРУЕМОМ МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ31**

Е.С. Мельников, М.А. Сурменова, М.С. Ткачев

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [melnikov.evgeniy92@mail.ru](mailto:melnikov.evgeniy92@mail.ru)

**INVESTIGATE OF THE WETTABILITY PARAMETERS OF HYDROXYAPATITE COATING ON  
THE SURFACE OF BIODEGRADABLE AZ31 MAGNESIUM ALLOY**

E.S. Melnikov, M.A. Surmeneva, M.S. Tkachev

Scientific Supervisor: associate professor, R.A. Surmenev

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

E-mail: [melnikov.evgeniy92@mail.ru](mailto:melnikov.evgeniy92@mail.ru)

***Abstract.** Hydroxyapatite (HA) coatings ( $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ ) were prepared using the method of RF-magnetron sputtering on the substrates of magnesium alloy AZ31. The obtained HA coating deposited on the magnesium alloy was investigated to reveal the chemical and phase composition. Surface morphology, contact angle and free surface energy were also investigated. Similar experiments were done for the annealed samples.*

Перспектива создания биodeградируемых имплантатов для лечения сложных переломов обозначила в последние годы одно из приоритетных направлений развития материаловедения для нужд имплантационной хирургии. Конечной целью этого развивающегося направления является разработка резорбируемого с контролируемой скоростью имплантата, не оказывающего вредного воздействия на организм человека и выполняющего свои функции в течение необходимого для восстановления поврежденной кости времени (12–14 нед). Магниевые (Mg) сплавы обладают большим потенциалом, т.к. они полностью биосовместимы, обладают механическими свойствами схожими с механическими свойствами человеческой кости, не вызывают воспалительной реакции и стимулируют рост новой ткани [1]. Одним из наиболее перспективных для использования имплантологии Mg сплавов является AZ31 (Mg 96%, Al 3%, Zn 1%). При нанесении на микрорельеф подложки магниевого сплава наноструктурного покрытия на основе гидроксиапатита (ГА) формируется многомодальная морфология. Возможность контроля толщины пленок в нано-диапазоне позволяет получать ГА покрытия на подложках, которые имеют специфические поверхностные особенности без существенного изменения рельефа на микроуровне.

Целью данной работы являлось исследование морфологии, фазового состава и смачиваемости ГА покрытия, осажденного на поверхность биodeградируемого магниевого сплава AZ31.

Перед напылением образцы магниевого сплава AZ31 были отполированы. Для формирования ГА покрытий использовалась ионно-плазменная установка с ВЧ-магнетронным источником частотой 13,56 МГц. Морфология поверхности и элементный состав ГА покрытий исследовались на сканирующем

электронном микроскопе (СЭМ) со встроенным энергодисперсионным рентгеновским анализатором (ЭРДРА). Для исследования фазового состава и шероховатости образцов был использован дифрактометр и профилометр, соответственно. Измерение краевого угла смачивания получены при помощи метода сидячей капли. Для определения поверхностной энергии использовались три жидкости: вода, дийодометан и этиленгликоль. Для расчета поверхностной энергии использовался метод ОВРК.

Типичная морфология покрытий, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления на магниевой подложке, представлена на рис. 1 (б). Установлено, что поверхность сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления покрытий является однородной, плотной, не содержит видимых дефектов, трещин и сколов; нанесенное покрытие повторяет рельеф поверхности подложки [2]. При нанесении на микрорельеф подложки магниевое сплава наноструктурного покрытия на основе ГА формируется многомодальная морфология. Возможность контроля пленок в нанодиапазоне позволяет получать ГА покрытия, которые имеют специфические особенности без существенного изменения рельефа на микроуровне.

По результатам ЭРДРА было определено отношение  $Ca/P=1,63\pm 0,02$  для сформированных ГА покрытий. Также была рассчитана взаимосвязь отношения  $Ca/P=1,67\pm 0,02$  мишени и ГА покрытия на магниевых подложках для дальнейшего применения в других экспериментах [3].

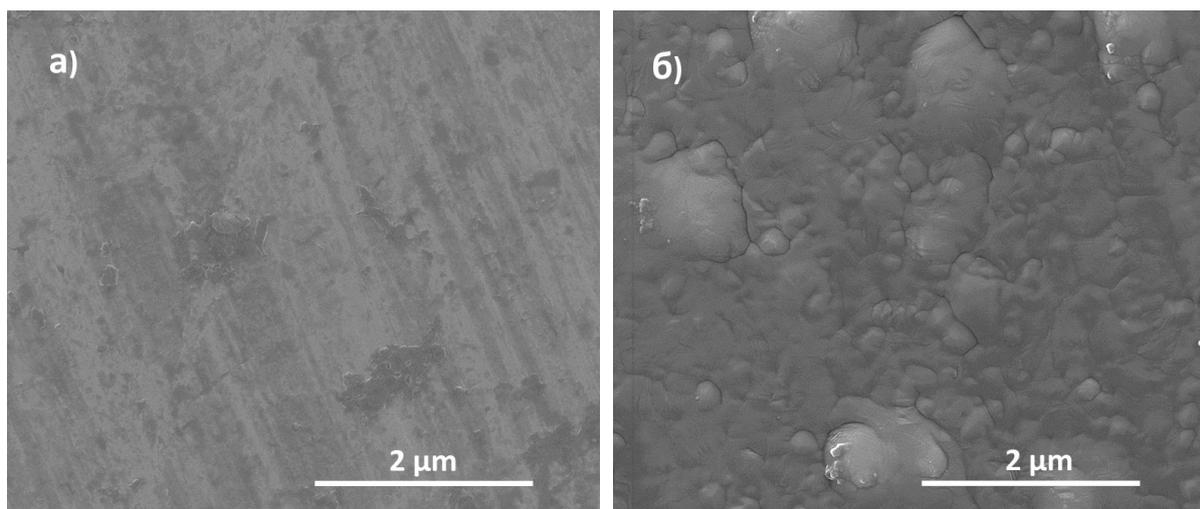


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности подложки магниевое сплава (а) и ГА покрытия (б)

Гидрофильная поверхность биоматериалов является предпочтительной по сравнению с гидрофобной с точки зрения взаимодействия с клетками и тканями в организме [4]. Величина краевого угла для смачивания воды на поверхности сплава перед напылением составляла  $87\pm 7^\circ$ . Для ГА покрытия значение краевого угла составляло  $61\pm 4^\circ$ . Таким образом, ГА покрытие позволяет контролировать краевой угол смачивания образца, что может быть использовано для управления процессами остеоинтеграции.

Свободная поверхностная энергия оказывает существенное влияние на клеточную адгезию. В данном эксперименте поверхностная энергия значительно увеличивается для образцов с ГА покрытием (табл. 1). Таким образом, увеличение свободной энергии, в частности полярной составляющей, а, следовательно, является благоприятной средой для клеточной адгезии [5].

Таблица 1

Параметры смачиваемости магниевого сплава AZ31 до и после нанесения ГА покрытия

Параметры		AZ31 подложка	AZ31 с ГА покрытием
Параметры шероховатости $S_a$ , нм		80±6	90±8
Контактный угол, °	Вода	87±7 	61±4 
	Дийодметан	69±5 	55±6 
	Этиленгликоль	94±9 	79±8 
Свободная поверхностная энергия, мН/м		19±2	30±3
Полярная составляющая, мН/м		12±1	15±2
Дисперсионная компонента, мН/м		7±1	14±2

Исследованы морфология, фазовый и элементный состав ГА покрытий, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления на поверхности магниевого сплава AZ31. Полученные данные экспериментального исследования свидетельствуют о том, что нанесение ГА покрытия на магниевую подложку приводит к значительному уменьшению краевого угла смачивания ( $51\pm 3^\circ$ ) и росту свободной поверхностной энергии ( $45,9\pm 2,3$  мН/м), в частности ее полярной составляющей ( $15\pm 2$  мН/м), что позволяет рассматривать их как перспективные для изготовления биорезорбируемых медицинских имплантатов.

#### Благодарности

Авторы выражают свои благодарности М. Ульбрихту, М. Эппле, О. Примаку, Р.А. Сурменеу за плодотворные дискуссии. *Исследование выполнено при поддержке РФФ (№14-13-00274).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родинов И.В. Физико-химические характеристики пареоксидных биосовместимых покрытий титановых имплантатов // *Материаловедение*. – 2009. – Т. 10. – С. 25-34.
2. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Конишев М.Е., Эппле М. Калицийфосфатные покрытия, созданные методом ВЧ-магнетронного распыления гидроксиапатита: отсеогенный потенциал *in vitro* и *in vivo* // *Известия Томского политехнического университета*. – 2010. – Т. 317. – № 2. – С. 101-106.
3. Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Nikonova Y.A., Selezneva I.I., Ivanova A.A., Putlyaev V.I., Prymak O., Epple M. Fabrication, ultra-structure characterization and *in vitro* studies of RF magnetron sputter deposited nano-hydroxyapatite thin films for biomedical applications, *Applied Surface Science*, 2014, Vol.317, P – 172-180.
4. Zhou J., Zhang X., Chen J., Zeng S., De Groot K. Regulation of Osteoblast Proliferation and Differentiation by Interrod Spacing of Sr-HA Nanorods on Microporous Titania Coatings, *Materials in medicine*, 2009, Vol. 4, P – 5358-5365.
5. Eliaz N., Shmueli S., Shur I., Benayahu D., Aronov D., Rosenman G. The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells, *Acta biomaterialia*, 2009, Vol. 5, P – 3178-3191.