

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ИМПЛАНТАТАХ

С.И. Твердохлебов, Е.В. Шестериков, А.И. Мальчихина

Томский политехнический университет

E-mail: tverd@tpu.ru

*Тонкие кальций-фосфатные покрытия сформированы на титановых моделях медицинских изделий методом высокочастотного магнетронного напыления. Микроскопические исследования покрытий показали, что они визуальнo сплошные, без видимых пор и микротрещин. Подтверждено, что нанотвердость и модуль Юнга магнетронных кальций-фосфатных покрытий, нанесенных на поверхность с большой исходной шероховатостью, равны 10 и 113 ГПа, соответственно. Определены особенности формирования покрытий на имплантатах, выработаны рекомендации для разработки технологической оснастки.*

### **Ключевые слова:**

*Высокочастотное магнетронное напыление, гидроксипатит, имплантаты.*

### **Key words:**

*Radio frequency magnetron sputtering, hydroxyapatite, implants.*

### **Введение**

Современные медицинские технологии позволяют восстанавливать и заменять поврежденные органы и части тела с помощью разнообразных имплантатов. Для повышения эффективности имплантатов, применяемых в восстановительной хирургии и стоматологии, необходимо улучшать их биосовместимые свойства. Прогресс в этом направлении возможен при использовании композиционных материалов, к которым можно отнести разрешенные к применению в медицине металлы и керамики с нанесенными на них биосовместимыми покрытиями.

Основными методами, используемыми в настоящее время для формирования биосовместимых покрытий на медицинских материалах, являются: плазменное напыление [1], микродуговое оксидирование [2], методы, основанные на кристаллизации покрытий из различных растворов [3]. Каждый из перечисленных методов имеет свои ограничения: например, плохая адгезия покрытий к подложке, невозможность регулировать их элементный состав, ограниченность в выборе материала подложки для формирования покрытия (так микродуговым оксидированием невозможно получить покрытие на поверхности нержавеющей стали) и т. д.

При выборе материалов для изготовления имплантатов, а также метода формирования покрытия, необходимо учитывать область их клинического применения. Для реконструктивной хирургии представляют интерес кальций-фосфатные покрытия, повышающие прочность сцепления имплантатов с костной тканью, усиливающие их способность к остеоиндукции и остеокондукции. Но с увеличением толщины кальций-фосфатного покрытия (в диапазоне до 100 мкм) возрастает его биоактивность, способность к остеоиндукции и остеокондукции, но падает его механическая прочность. В связи с этим, разработка методов формирования тонких биопокрытий, оптимально соче-

тающих биоактивность и механическую прочность, является актуальной задачей медицинского материаловедения.

В качестве материала для получения биопокрытий на металлических имплантатах для стоматологии и ортопедии традиционно используется гидроксипатит (ГА) –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ;  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , который является основным минеральным компонентом костной ткани. Выбор метода высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления [4–6] для получения покрытий на имплантатах обусловлен тем, что распылять ГА, который является диэлектриком, эффективно можно только на высокой частоте. Как показывают исследования, использование метода магнетронного напыления обеспечивает получение высокой адгезионной прочности между материалом – основой и покрытием, покрытия близки по стехиометрическому составу к составу исходной мишени. Метод магнетронного напыления является гибким, так как позволяет варьировать элементный состав покрытия путём изменения либо состава исходной мишени для распыления, либо параметров напыления (мощность разряда, рабочий газ и др.). В работе [7] была показана перспективность данного метода для нанесения покрытий на микровинты и минипластины для черепно-лицевого остеосинтеза, проволоку для остеосинтеза, стенты и другие малоразмерные имплантаты сложной формы, что позволило сделать выбор моделей медицинских изделий для исследований особенностей формирования на них тонких кальций-фосфатных покрытий.

### **Материалы и методы**

Для выбора материалов, конструкции и типоразмеров моделей имплантатов, на которые будут наноситься кальций-фосфатные (КФ) покрытия, были проведены маркетинговые исследования рынка дентальных имплантатов, мини- и микропластин, имплантатов мелких суставов. За прототип для моделей дентальных имплантатов были

взяты имплантаты PITT-EASY (фирма ORALTRONICS Dental Implant Technology GmbH) ( $\varnothing 4$  мм, длиной  $l=16$  мм), материал – титан ВТ1-0. На резьбе некоторых моделей фрезеровались самонарезающие кромки. Модели минипластин (размерами  $20 \times 4 \times 0,5$  мм с 4-мя отверстиями  $\varnothing 1,8$  мм или типа 505.00 Конмет – прямые длинные 4 отверстия) и минивинтов (M1,5,  $l=8$  мм) изготавливались из титана ВТ1-0. Модели эндопротезов мелких суставов (ножка эндопротезов, на которую и наносится биопокрытие) изготавливались из керамики  $Al_2O_3$ ; M6,  $l=20$  мм, структурированная поверхность (углубления и выступы) изготавливалась в виде резьбы M6 $\times$ 1. Также для нанесения КФ покрытий методом ВЧ напыления использовались спицы из нержавеющей стали ( $\varnothing 2$  мм,  $l=370$  мм) производства ВНИПИМИ (г. Казань).

Перед нанесением покрытий модели имплантатов проходили следующие этапы очистки: отмывка в ультразвуковой ванне, пескоструйная обработка, химическая очистка. Для повышения биосовместимости перед нанесением магнетронных КФ покрытий металлические модели имплантатов из титана оксидировались на установке «Плазма 600» при давлении рабочего газа ( $O_2$ ) 10 Па, удельной мощности ВЧ разряда (13,56 МГц) 4 Вт/см<sup>2</sup>. Спицы из нержавеющей стали оксидировались методом нагрева электрическим током и последующего резкого охлаждения в деионизованной воде.

Для нанесения тонких кальций-фосфатных покрытий на модели медицинских изделий использовалась промышленная установка «Катод 1М», в вакуумной камере которой размещен штатный высокочастотный магнетронный источник, мишень из порошкообразного синтетического гидроксиапатита дисперсность <63 мкм. Ранее было показано, что адгезионная прочность тонких кальций-фосфатных покрытий толщиной до 1,6 мкм выше, чем у покрытий большей толщины [7]. Тонкие покрытия способны выдерживать без разрушения значительные деформации изгиба. Поэтому режимы напыления были выбраны такими, чтобы толщина покрытий, наносимых на модели имплантатов, была меньше 1,6 мкм: предельное давление в камере  $5 \cdot 10^{-4}$  Па (безмасляный вакуум); рабочее давление Ar –  $3 \cdot 10^{-1}$  Па; удельная мощность  $\sim 20$  Вт/см<sup>2</sup>; расстояние от мишени до образцов 50 мм; время напыления 2 и 4 ч.

Механические характеристики покрытий определялись на нанотвердомере «Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X» (CSEM, ЦИСМ ТПУ). Исследование морфологии поверхности покрытий, определение параметров шероховатости проводилось методом трехмерной бесконтактной профилометрии на «MICRO MEASURE 3D Station» (ЦИСМ ТПУ). Изучение морфологии поверхности в наномасштабе проводилось методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «JSM-7500FA» (JEOL, Наноцентр ТПУ), который позволяет разрешить различные фазы материала на глубине до 10 нм и на глубине до 100 нм, провести энерго-

дисперсионный элементный анализ (EDS, ЭДА) с учетом ZAF-приближения. Контроль внешнего вида покрытий, прочности сцепления покрытий методом изгиба для пластин, методом нанесения сетки царапин для пластин, шеек дентальных имплантатов, головок минивинтов, методом нагрева и методом протирания проводился в соответствии с ГОСТ 9.302-88.

Оценка функциональных свойств покрытий была основана на измерении электрического пробивного напряжения в соответствии с ГОСТ 9.302-88, Приложение 9, п. 4. Так как в процессе операции имплантаты подвергаются определенным механическим воздействиям, то проводилось моделирование медицинской технологии. В качестве имитатора кости был выбран самшит (*buxus sempervirens* с твердой как кость, очень тяжелой древесиной, уд. вес  $(0,99...1,33) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>), который в отличие от пластических масс имеет характерную для древесины волокнистую структуру, в большей степени соответствующую структуре костной ткани. После механического воздействия на имплантат в месте воздействия контролировались внешний вид покрытия, морфология поверхности в наномасштабе, функциональные свойства покрытий.

#### Результаты и их обсуждение

Внешний вид покрытий, нанесенных на модели медицинских изделий, проводился в сравнении с контрольными образцами без покрытия. Покрытия на металлических образцах визуально получались равномерные, без трещин, раковин, сколов, отслоений (вздутий), однородные по цвету (тёмно-серо-зеленые с фиолетово-красным отливом). С увеличением времени напыления однородность покрытия возрастает.

При напылении в стационаре на модели минипластин КФ покрытие наносилось и на боковые грани пластин и отверстий, просверленных в них; на модели минивинтов и дентальных имплантатов – на всю поверхность резьбы, торцы и цилиндрические части изделий. На моделях керамических эндопротезов мелких суставов в стационарном режиме не удалось получить однородное КФ покрытие. Это объясняется тем, что в скрепленных электрических и магнитных полях заряженная частица одновременно участвует в различных дрейфовых движениях, скорость которых зависит от массы и заряда частиц, и при больших неровностях на подложке проявляется «теневой эффект». Следовательно, при ВЧ магнетронном напылении КФ покрытий на изделия с размерами  $\geq 5$  мм, имеющими развитую поверхность, необходимо производить вращение и перемещение изделий в плазме ВЧ магнетронного разряда. Внешний вид покрытия после моделирования медицинской технологии на моделях минипластин, минивинтов и дентальных имплантатов не изменялся.

В экспериментах средняя скорость роста КФ пленок, усредненная по всей площади магнетронного разряда для всех изделий, составляла

0,143 мкм/ч. Скорость роста плёнки линейно зависит от мощности разряда, а её постоянство зависит от выбора рабочих режимов [8]. Сильная взаимосвязь параметров работы магнетрона затрудняет достижения требуемой при производстве изделий точности воспроизведения характеристик покрытия, в первую очередь, его толщины. Поэтому при магнетронном напылении управление толщиной покрытия за счёт времени его напыления бывает затруднено. Следовательно, при производстве изделий целесообразно использовать прямые методы измерения толщины наносимых покрытий, например, интерференционный лазерный контроль.

На установке «MICRO MEASURE 3D Station» с учетом её технических возможностей удалось провести исследование морфологии поверхности покрытий, определение параметров шероховатости покрытий на моделях минипластин и минипластинах, моделях дентальных имплантатов (шейка имплантата), а также образцов с покрытиями после растворения в условиях их 7-дневного культивирования в 0,9 % водном растворе стерильного хлорида натрия согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 10993.5-99. Перед нанесением покрытия изделия из титана подвергались пескоструйной обработке и ВЧ оксидированию, после этих операций параметр шероховатости поверхности пластин был бв. Размеры исходных неровностей на подложке значительно превышают толщину напыляемой плёнки, которая повторяет рельеф подложки. Сравнительный анализ параметров шероховатости образцов до и после нанесения покрытия показывает, что шероховатость поверхности становится несколько выше – класс шероховатости бб. Увеличение шероховатости можно объяснить островковым механизмом роста тонких КФ плёнок с развитием поверхностного рельефа покрытия, спровоцированным неровностями подложки.

Авторами [4, 9] наблюдалось увеличение шероховатости кальций-фосфатных покрытий, получаемых ВЧ магнетронным напылением, с ростом их толщины. Это явление объяснялось механизмом магнетронного напыления плёнок, в процессе которого распыляемые атомы из мишени налетают на подложку во всех направлениях, сталкиваются с ней и формируют слой распыляемого материала. Шероховатость поверхности приводит к ранним столкновениям распыляемых атомов с пиками поверхностного рельефа и предотвращает их проникновение во впадины. Этот эффект будет увеличиваться в процессе роста толстых слоев или на шероховатых подложках, имеющих выраженный исходный рельеф, как в случае образцов, полученных по пескоструйной технологии. Последнее предположение подтверждается наличием на поверхности покрытия глубоких впадин. Основными факторами, влияющими на структуру магнетронного КФ покрытия, степень его кристалличности являются: температура подложки, энергия налетающих частиц, рабочее давление в камере, состав рабочих газов или смеси газов [4, 9]. При необходимости сте-

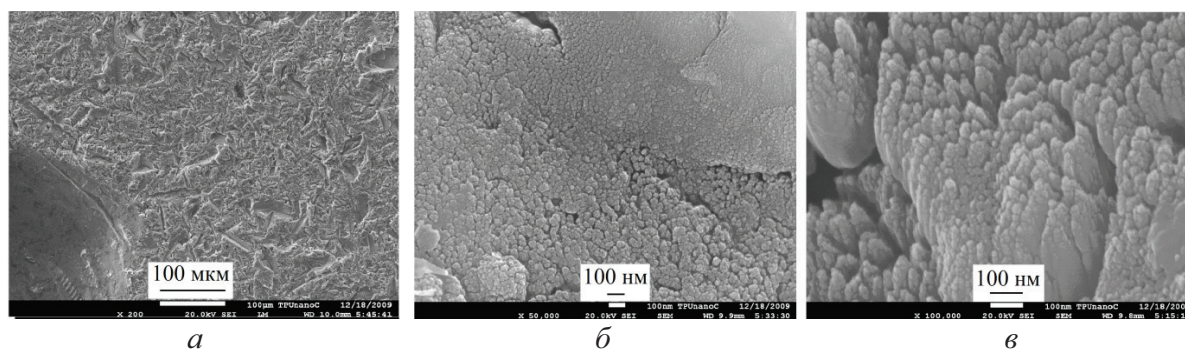
пень кристалличности покрытия можно повысить последующим термическим отжигом образцов.

После растворения в 0,9 % растворе стерильного хлорида натрия класс шероховатости поверхности становился выше – ба ( $R_a$  становится больше), но  $R_z$  становится меньше, т. к. происходит вымывание Са по межзёрненным и межфазным границам ( $R_a$  становится больше), растворение покрытия на выступах (пиках) рельефа и замывание продуктами растворения впадин ( $R_z$  становится меньше).

Так как модели медицинских изделий подвергались пескоструйной обработке, параметр шероховатости по ГОСТ 2789-73 после ВЧ оксидирования образцов соответствовал 7 классу. Это накладывало определённые трудности при использовании метода динамического наноиндентирования, для которого предпочтительно использовать подложки с высоким классом шероховатости. Поэтому для каждой модели медицинских изделий приходилось проводить большее, чем обычно число индентирований на каждом образце, по близким значениям остаточной глубины внедрения (глубина восстановленного – пластического отпечатка) выделять группы кривых нагружение – смещение. Из всех групп по максимальному числу измерений в группе выбирались типичные группы для КФ покрытий, а затем рассчитывались соответствующие средние значения максимальной глубины индентирования (глубины невосстановленного участка), нанотвердость по Виккерсу  $HV$ , модуль Юнга  $E$ , контактная жесткость  $S$ . Наличие групп кривых нагружение – смещение связано, в первую очередь с тем, что при шероховатости подложки, соизмеримой с толщиной покрытия, не получается напылить по всей поверхности плёнку одинаковой толщины, во «впадинах» плёнка получается толще, на «гребнях» – тоньше. Известно, что если толщина покрытия меньше глубины внедрения в него индентора, то твердость подложки влияет на значения  $HV$ ,  $E$ ,  $S$ , поэтому при исследованиях определялось отношение максимальной глубины внедрения индентора к толщине покрытия.

Полученные типичные значения  $HV$ ,  $E$ ,  $S$  магнетронных КФ покрытий на моделях медицинских изделий, подвергнутых пескоструйной обработке и вакуумному оксидированию, в пределах ошибки совпадают со значениями  $HV$ ,  $E$ ,  $S$ , ранее определённых для магнетронных КФ покрытий на плоских подложках с классом шероховатости 10 ( $R_a < 0,1$  мкм) [7]. Таким образом, подтверждено, что нанотвердость магнетронных КФ покрытий выше величины  $HV$ , определённой для титана ВТ1-0, которая составляет 4 ГПа. С учетом того, что исследованные КФ покрытия тонкие ~0,57 мкм, на значения их нанотвердости и модуля Юнга оказывает влияние оксидированная подложка, можно считать, как и было предположено ранее, что значения  $HV$  и  $E$  магнетронных покрытий без влияния подложки равны 10 и 113 ГПа, соответственно.

Исследования прочности сцепления КФ покрытия с моделями имплантатов, проведенные



**Рис. 1.** Морфология поверхности КФ покрытий, сформированных на минипластинах методом ВЧ магнетронного напыления за 4 ч: а) в левом углу край отверстия; б) на плоском участке; в) после растворения в 0,9 % водном растворе NaCl

в соответствии с ГОСТ 9.302-88, показали, что в месте излома, между линиями и в сетке квадратов, после нагревания и протирания отслаивания покрытия, изменения цвета пленки или её удаления не наблюдалось.

Морфология поверхности КФ покрытий, сформированных ВЧ магнетронным напылением на моделях имплантатов, приведена на рис. 1. Так как перед нанесением покрытий модели имплантатов подвергались пескоструйной обработке, то поверхность образцов имела выраженный исходный рельеф поверхности (рис. 1), который и повторяет КФ покрытие, полученное методом ВЧ магнетронного напыления (рис. 1, а).

На поверхности подложки после пескоструйной обработки имеется большое число линейных дефектов, а на различно ориентированных плоских участках — точечных дефектов. Имеющиеся разнообразные дефекты на поверхности подложки служат ориентирующими центрами при росте тонких плёнок и существенно изменяют параметры процесса их конденсации по сравнению с аналогичным процессом на «идеальной» подложке. Поверхность вносит существенное разнообразие в процесс фазового превращения, хотя основные стадии этого процесса: стадия зародышеобразования, сепаратного роста зародышей новой фазы, коалесценция и поздняя стадия остаются прежними [10].

При рассмотрении механизмов роста пленок на подложках с выраженным исходным рельефом поверхности и профилем подложки необходимо также учитывать процессы отражения налетающих атомов от всех неровностей, эффекты теневые и распыления покрытия, которые на различных участках будут разными. Для ВЧ магнетронных покрытий был обнаружен эффект их распыления ионами кислорода, ускоренными катодным падением потенциала. Эффект наблюдался как для ГА покрытий [21], так и покрытий другого сложного состава  $YBa_2Cu_3O_x$ ,  $Ta_2Zn_3O_8$ ,  $YBaCuO$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  [12–15].

В связи с шероховатостью подложки, теневыми эффектами и распределением центров зародышеобразования, можно предположить, что вещество осаждается в основном в направлениях перпендикулярных поверхности подложки, и рост пленки происходит неравномерно. В пределах плоских

участков макрорельефа поверхности подложки микроструктура получаемого покрытия столбчатая (колонная), с коническими наростами и слабыми открытыми границами (рис. 1, б). Эти выводы согласуются с результатами работы [16], в которой показано, что осажденные методом магнетронного напыления многокомпонентные наноструктурные пленки обладают либо четко выраженной, либо скрытой столбчатой структурой.

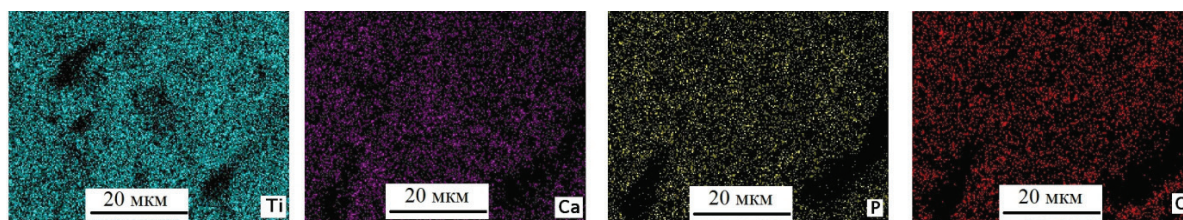
Наличие на поверхности подложки большого числа мест с малым радиусом кривизны (углы, ступеньки, шероховатости) приводит к образованию в этих местах механических напряжений в покрытии. Если сила напряжения больше силы сцепления покрытия с подложкой, то в направлении напряжения покрытие покрывается микротрещинами шириной порядка десятков нм, которые значительно проявляются при изгибающих механических нагрузках. При касательных нагрузках на покрытие, которые возникали при вкручивании моделей минивинтов и дентальных имплантатов в имитатор кости, изменений микроструктуры покрытия не наблюдалось.

Теневой эффект играл существенную роль при напылении покрытий на минивинты, ось которых была расположена перпендикулярно распыляемой мишени. Электронная микроскопия показывает, что покрытие в большей степени напыляется на вершину профиля резьбы и боковую грань, направленную к мишени.

При помещении покрытия в 0,9 % водный раствор NaCl оно растворяется. Происходит растворение материала в первую очередь на вершинах столбчатой микроструктуры покрытия и вымывание материала между её отдельными элементами, в результате чего микроструктура покрытия становится игольчатой (рис. 1, в). Растворение покрытия происходит и по границам структурных элементов его чешуйчатой текстуры, они становятся более выраженными, на их поверхности появляются поры размерами менее 1 мкм.

Результаты энергодисперсионного анализа показывают, что в поверхностном слое присутствуют Ca, P, O, Ti (подложка). Отношение Ca/P при разных площадях анализа получается разное, что может говорить о неоднородности пленки, получа-





**Рис. 2.** Карта распределения элементов в КФ покрытии, сформированном на резьбе минивинта методом ВЧ магнетронного напыления за 4 ч

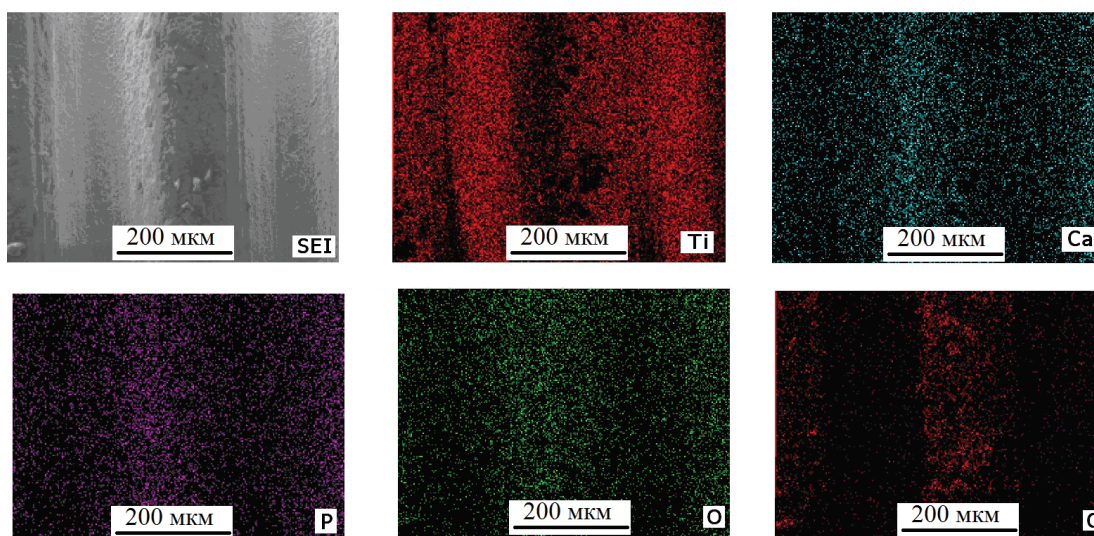
мой на подложках с большой исходной шероховатостью. Молярное соотношение Са/Р в полученных покрытиях меньше стехиометрического отношения Са/Р=10/6 в распыляемой мишени. Структура покрытия, близкая к кальцийдефицитному ГА, может быть обусловлена присутствием в покрытии помимо основной фазы ГА аморфного СаО, который не связан с основной фазой и эффективно распыляется при высокой удельной мощности (~20 Вт/см<sup>2</sup>), которую задавали для получения технологически оправданных скоростей роста покрытия. Уменьшение содержания Са в покрытии связано и с тем, что более тяжелый кальций эффективнее отражается от развитого пескоструйной обработкой рельефа поверхности и профиля моделей имплантатов. В случае напыления покрытия на минивинты, имеющие меньший шаг и глубину резьбы, расположенные перпендикулярно распыляемой мишени, коэффициент отражения Са был больше, поэтому и соотношение Са/Р в покрытиях, полученных на них, меньше, чем в покрытиях на дентальных имплантатах.

При вкручивании моделей минивинтов и дентальных имплантатов в имитатор кости наблюдалось незначительное увеличение значения соотношения Са/Р, что может быть связано с механическим удалением с поверхности покрытия слабосвязанных групп РО<sub>4</sub>. Так как самшит имеет волок-

нистую структуру подобную структуре костной ткани, после вкручивания в него модели имплантата на его резьбовой части оставались волокна древесины. После механического удаления видимых волокон древесины по данным EDS-анализа в приповерхностном слое остается до ~30 мол. % углерода – свидетеля оставшихся частиц древесины. Это позволяет предположить, что при вкручивании в кость резьбовых имплантатов с магнетронным КФ покрытием оно не разрушается. На его поверхности будут оставаться фрагменты костной ткани, способствующие остеоинтеграции имплантата, а наличие развитой поверхности покрытия имплантата должно интенсифицировать капиллярный эффект в месте установки имплантата, способствовать перемещению тромбина в слой покрытия и последовательной инфильтрации остеобластов, что способствует костной регенерации.

Карты распределения элементов, приведенные на рис. 2, 3, показывают, что основные элементы покрытия Са, Р, О имеют одинаковое распределение. Концентрация материала подложки Тi меньше там, где больше концентрация Са, Р, О, т. е. где больше толщина покрытия. Углерод на минивинтах после их вкручивания в самшит в основном остается на режущей кромке – вершине резьбы (рис. 4).

Эксперимент по растворению покрытий в 0,9 % водном растворе NaCl показывает, что соотноше-



**Рис. 3.** Карта распределения элементов в КФ покрытии и изображение во вторичных электронах (SEI – secondary electron image), сформированном на резьбе минивинта методом ВЧ магнетронного напыления за 4 ч, после моделирования медицинской технологии

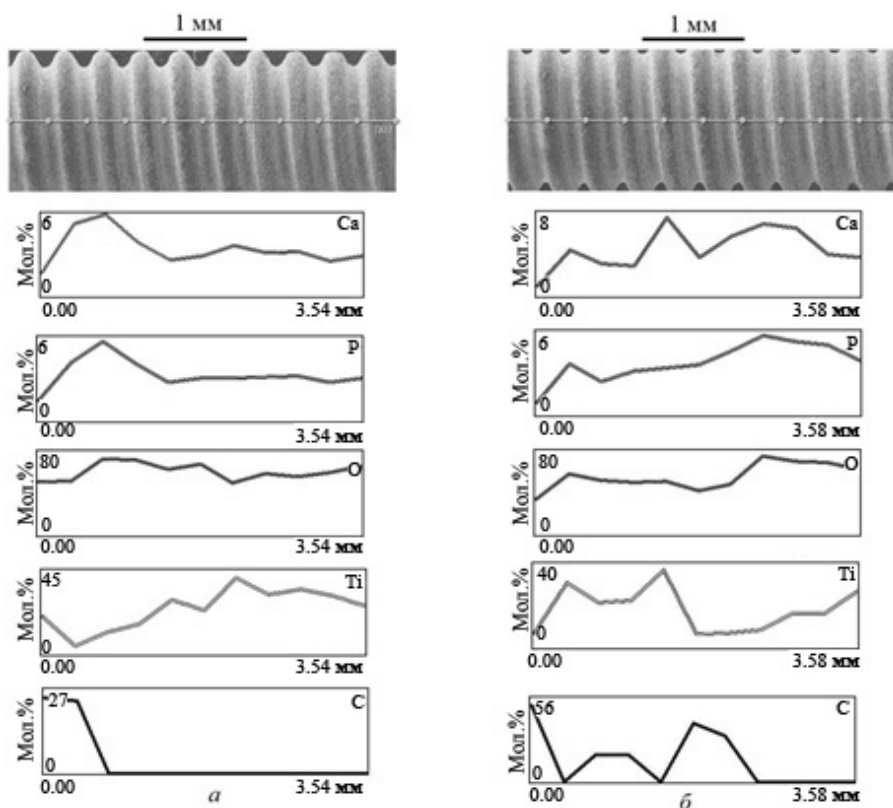
ние Са/Р уменьшается, следовательно, из покрытия в первую очередь вымывается Са. В покрытии обнаруживаются следовые концентрации Na и Cl.

Для устранения электрохимической коррозии имплантаты должны быть защищены диэлектрическими покрытиями. Этому требованию удовлетворяют КФ покрытия, полученные методом ВЧ магнетронного напыления. Их электрическое пробивное напряжение  $U_{пр}$  зависит от толщины покрытия и шероховатости материала имплантата, изменяется после механического воздействия, моделирующего медицинскую технологию и после растворения в условиях их недельного культивирования в 0,9 % растворе стерильного хлорида натрия. Величина напряженности пробивного электрического поля двух слоёв КФ покрытия на моделях мини-пластин при толщине покрытия  $\sim 0,57$  мкм составляет 240 кВ/см, при толщине  $\sim 0,15$  мкм – 40 кВ/см, соответственно. У бездефектных тонких плёнок напряженность пробивного электрического поля  $E_{пр}$  увеличивается с уменьшением толщины. В случае пескоструенной поверхности, на которой имеется большое число выступов, бездефектную плёнку толщиной менее 0,5 мкм получить не удаётся, по этой причине  $E_{пр}$  уменьшается с уменьшением толщины. Влияние качества поверхности подложки на величину  $E_{пр}$  подтверждается и тем фактом, что для полированных спиц величина

$E_{пр}$  одного слоя КФ покрытия такой же толщины равна 450 кВ/см.

В месте изгиба минипластин под углом  $90^\circ$  величина  $U_{пр}$  уменьшалась на 25 %. После вкручивания в материал-имитатор кости величина  $U_{пр}$  у минивинтов уменьшалась на 16 %, для дентальных имплантатов – 3,3 %. После просверливания спицей для остеосинтеза материала-имитатора толщиной более толщины кортикального слоя трубчатой кости величина  $U_{пр}$  покрытия уменьшалась на 8,5 %. Эти результаты показывают, что у магнетронных КФ покрытий при касательных механических нагрузках потеря функциональных свойств происходит меньше, чем при изгибных.

Получено разрешение Этического комитета ГОУ ВПО Сибирского государственного медицинского университета Росздрава, г. Томск, на проведение ограниченных клинических исследований металлических изделий с биосовместимыми покрытиями на основе кальций-фосфатных структур. КФ покрытия методом ВЧ магнетронного напыления нанесены на медицинские изделия: минипластины титановые прямые длинные 4 отверстия (Конмет, арт. 505.00), винты 1,5×10 мм (Конмет, арт. 501.04), 1,5×8 мм (Конмет, арт. 501.03), 1,5×6 мм (Конмет, арт. 501.02) и переданы в медицинское учреждение.



**Рис. 4.** Локальное распределение элементов в КФ покрытии, сформированном на резьбе минивинта методом ВЧ магнетронного напыления за 4 ч: а) в углублениях резьбы; б) на вершинах резьбы; правая половина винта без воздействия, левая – после моделирования медицинской технологии; по оси X – расстояние по оси минивинта, мм, по оси Y – молярные проценты

**Выводы**

1. Метод ВЧ магнетронного напыления позволяет формировать тонкие кальций-фосфатные покрытия на малоразмерных имплантатах сложной формы, изготовленных из металлических и керамических материалов. При определении прочности сцепления покрытий по ГОСТ 9.302-88 отслаивания покрытия на моделях медицинских изделий не наблюдалось. Нанотвердость магнетронных кальций-фосфатных покрытий, нанесенных на поверхность с большой исходной шероховатостью, выше чем для титана VT1-0.
2. Основные элементы покрытия Са, Р, О имеют одинаковые локальные распределения, которые зависят от формы имплантата и шероховатости его поверхности после пескоструйной обработки. Молярное соотношение Са/Р в полученных покрытиях меньше стехиометрического отношения 10/6 в распыляемой мишени, что может быть объяснено присутствием в покрытии помимо основной фазы гидроксиапатита аморфного СаО, который эффективно перераспыляется при высокой удельной мощности (~20 Вт/см<sup>2</sup>).
3. В пределах плоских участков макрорельефа шероховатой поверхности подложек микроструктура получаемого покрытия столбчатая (колонная). Растворение материала происходит в первую очередь на вершинах столбчатой микроструктуры покрытия, сопровождаемое вымыва-

нием материала между её отдельными элементами, в результате чего микроструктура покрытия становится игольчатой.

4. Для уменьшения влияния теневого эффекта с целью получения однородных покрытий на резьбовых поверхностях и пористых материалах необходимо производить вращение и перемещение изделий в плазме ВЧ магнетронного разряда.
5. Тонкие кальций-фосфатные покрытия, нанесенные на образцы после пескоструйной обработки, касательные нагрузки выдерживают лучше, чем изгибные, что связано с образованием в покрытии механических напряжений на неровностях.
6. Для повышения биосовместимости металлических имплантатов можно рекомендовать гибридные покрытия, состоящие, как минимум, из двух слоев: первый – оксидный, второй – кальций-фосфатный, сформированный высокочастотным магнетронным напылением.

*Авторы выражают благодарность проф. В.М. Погребенкову (ТПУ) за изготовление моделей керамических имплантатов.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-08-98032-р-Сибирь а, аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)» (Регистрационный номер 2.1.1/14204), Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК 16.513.11.3075).*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Sun L., Berndt C.C., Gross K.A., Kucuk A. Material Fundamentals and Clinical Performance of plasma sprayed hydroxyapatite coatings // J. Biom. Mater. Res. – 2001. – V. 58. – P. 570–592.
2. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск: STT, 2001. – 480 с.
3. Bharati S., Sinha M.K., Dasu D. Hydroxyapatite coating by biomimetic method on titanium alloy using concentrated SBF // Bull. Mater. Sci. – 2005. – V. 28. – № 6. – P. 617–621.
4. Wolke J.G., Van Dyk K., Schaeken H.G., De Groot K., Jansen J.A. Study of the surface characteristics of magnetron-sputter calcium phosphate coatings // J. Bio. Mater. Res. – 1994. – V. 28. – P. 1477–1484.
5. Штанский Д.В., Глушакова Н.А., Башкова И.А., Харитонов М.А., Мойжес Т.Г., Швейко А.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Петржик М.И., Левашов Е.А., Rossi F. Новые биосовместимые покрытия трибологического назначения для медицины // Известия вузов. Сер. Цветная металлургия. – 2004. – № 6. – С. 66–74.
6. Пичугин В.Ф., Никитенков Н.Н., Шулепов И.А., Киселева Е.С., Сурменев Р.А., Шестериков Е.В., Твердохлебов С.И. Получение кальций-фосфатных биосовместимых покрытий методом магнетронного распыления и их свойства // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 7. – С. 72–77.
7. Аронов А.М., Пичугин В.Ф., Ещенко Е.В., Рябцева М.А., Сурменев Р.А., Твердохлебов С.И. Тонкие кальций-фосфатные покрытия, полученные методом высокочастотного магнетронного распыления и перспективы их применения в медицинской технике // Медицинская техника. – 2008. – № 3. – С. 18–22.

8. Семёнов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. – 207 с.
9. Yonggang Y., Wolke J.G., et. al. Preparation and characterization of rf-magnetron sputtered calcium pyrophosphate coatings // J. Biomed. Mater. Research. – 2006. – V. 76A. – P. 744–752.
10. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – № 10. – С. 1083–1116.
11. Feddes B., Wolke J.G., Jansen J., Vredenburg A.M. Radio frequency magnetron sputtering deposition of calcium phosphate coating: the effect of resputtering on the coating composition // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 93. – № 12. – P. 9503–9508.
12. Selinder T.I., Larsson G., Helmersson U., Rudner S. Resputtering effects on the stoichiometry of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films // J. Appl. Phys. – 1991. – V. 69. – № 1. – P. 390–395.
13. Rack P.D., Potte M.D., Woodard A., Kurinec S. Negative ion resputtering in Ta<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> thin films // J. Vac. Sci. Technol. – 1999. – V. 17. – № 5. – P. 2805–2810.
14. Arora S.M., Desai V.H., Sundaram K.B., Chow L., Chen J. Effect of Varying Sputtering Power Levels on YBaCuO Film Composition // Physica Status Solidi (a). – 1991. – V. 126. – № 2. – P. 377–381.
15. Andersson J.M., Wallin E., Münger E.P., Helmersson U. Energy distributions of positive and negative ions during magnetron sputtering of an Al target in Ar/O<sub>2</sub> mixtures // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. – № 3. – P. 303–305.
16. Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Moore J.J. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 1122–1129.

*Поступила 14.01.2011 г.*