

УДК 539.231

**Структурные, механические и адгезионные исследования покрытий на основе
гидроксиапатита с легирующими элементами**В. Анорин, М. Козадаева

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 43, 634050
E-mail: vea7@tpu.ru

Structural, mechanical and adhesion investigation of doped hydroxyapatite-based coatingsV. Anorin, M. Kozadaeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 43, 634050
E-mail: vea7@tpu.ru

Abstract. In this work the influence of magnesium and strontium as doping elements on the structure, mechanical and adhesion properties of hydroxyapatite-based coatings was investigated. X-ray diffraction, nanoindentation and scratch-test were used as research methods. Changes in crystal structure, hardness, Young's modulus and adhesive fracture pattern were studied depending on the type of doping element.

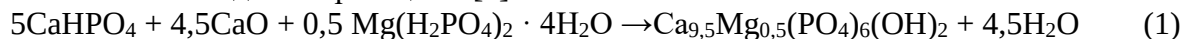
Key words: biomaterials, radio frequency magnetron sputtering, hydroxyapatite coatings.

Введение

Традиционно используемые имплантаты на основе металлов являются биоинертными материалами и обладают ограниченной биологической активностью. Общепринятым подходом для модификации металлических имплантатов является нанесение на их поверхность биосовместимых покрытий. Формирование биоактивных покрытий на основе гидроксиапатита (ГАП), химическая формула $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, широко используется в качестве способа поверхностной модификации металлических имплантатов [1]. Для улучшения биоактивности покрытий на основе ГАП применяется легирование данного материала различными элементами, которые содержатся в химическом составе кости, а также усиливают процессы остеоинтеграции, дифференцировку остеобластов и предотвращают резорбцию костной ткани [2]. В данной работе рассматривается влияние на кристаллическую структуру, механические и адгезионные свойства покрытий на основе ГАП следующих легирующих элементов: магний (Mg-ГАП, уравнение 1), стронций (Sr-ГАП, уравнение 2), а также биеlementное легирование Mg/Sr (MgSr-ГАП, уравнение 3).

Экспериментальная часть

Синтез порошков, использующихся для изготовления мишени, проводился механохимическим методом по реакциям [3]:



Осаждение покрытий осуществлялось методом высокочастотного магнетронного напыления при мощности 420 Вт, давлении аргона $4 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 5 часов. Исследование структуры проводилось при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с источником рентгеновских лучей $\text{CuK}\alpha$. Исследование

механических свойств были проведены на приборе Nanotriboindenter TI-950 (Hysitron Inc., USA) с индентором Берковича., величина приложенной нагрузки варьировалась от 0,4 до 130 мН. Исследование адгезионных свойств проводилось методом склерометрии при помощи прибора Revetest® Scratch Tester с индентором Роквелла радиусом 200 мкм и при прогрессирующей нагрузке от 0,01 Н до 3 Н.

Результаты

Результаты РФА-анализа представлены на рис. 1.

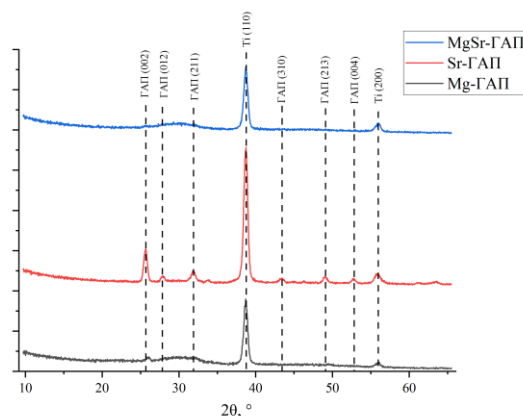


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий

Анализ полученных дифрактограмм показал, что для Mg-ГАП и MgSr-ГАП в области от 26° до 37° наблюдается аморфное гало и характерный пик ГАП (002) при 25,9°. На дифрактограмме Sr-ГАП покрытия наблюдается большое количество пиков фаз фосфата кальция: (002) при 25,9°, (012) при 28,0°, (211) при 31,8° (310) при 43,3°, (213) при 49,0° и (004) при 52,8°. Также наблюдаются характерные пики титана: (110) при 38,8° и (200) при 56,0°. Качественное сравнение дифрактограмм покрытий свидетельствует о том, что Sr-ГАП обладает кристаллической структурой с преимущественной ориентацией кристаллитов (002). При этом покрытия Mg-ГАП и MgSr-ГАП обладают квазиаморфной или нанокристаллической структурой. Это может обуславливаться различными ионными радиусами Mg^{2+} (0,069 нм), Sr^{2+} (0,120 нм) и Ca^{2+} (0,099 нм) [4].

Результаты исследования механических свойств покрытий показаны в таблице 1.

Таблица 1

Механические свойства покрытий

Покрытие	Твердость, H , ГПа	Модуль Юнга, E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа
Mg-ГАП	$4,5 \pm 0,5$	83 ± 10	0,054	0,013
Sr-ГАП	$7,0 \pm 0,4$	100 ± 7	0,070	0,035
MgSr-ГАП	$5,1 \pm 0,3$	95 ± 11	0,054	0,015

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшие значения твердости и модуля Юнга среди исследуемых образцов демонстрирует покрытие Sr-ГАП, что наиболее вероятно связано с его кристаллической структурой. Наименьшими механическими характеристиками обладает покрытие Mg-ГАП.

Результаты склерометрии представлены на рис. 2.

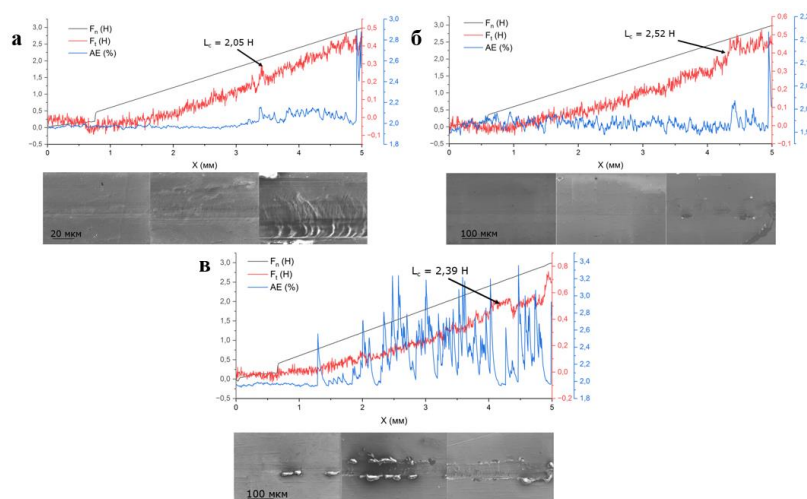


Рис. 2. Результаты склерометрии и фотографии со сканирующего электронного микроскопа царапины для покрытий Mg-ГАП (а), Sr-ГАП (б), и MgSr-ГАП (в)

Критическая нагрузка L_c , определяемая в ходе исследования как скачок значения силы трения, для покрытий Mg-ГАП, Sr-ГАП, MgSr-ГАП составила 2,05 Н, 2,52 Н и 2,39 Н, соответственно. Покрытия Mg-ГАП и MgSr-ГАП не проявляют адгезионного разрушения, наблюдается только когезионное разрушение в виде пластичного растрескивания (рис. 2, а, в). Покрытие Sr-ГАП демонстрирует пластичное растрескивание и отслаивается от подложки посредством скалывания при критической нагрузке (рис. 2, б).

Заключение

В данном исследовании проведён анализ кристаллической структуры, механических характеристик и адгезионных свойств покрытий на основе ГАП с замещением ионов кальция ионами магния, стронция, а также биеlementного замещения Mg/Sr. Установлено, что в покрытиях Mg-ГАП и MgSr-ГАП происходит нарушение упорядоченности кристаллической решётки, сопровождающееся образованием квазиаморфной или нанокристаллической фазы. Предположительно, данный эффект обусловлен меньшим ионным радиусом магния, что приводит к нарушению кристаллической структуры. В противоположность этому, покрытие Sr-ГАП сохраняет характерную кристаллическую организацию ГАП и демонстрирует наибольшие значения твёрдости и модуля Юнга среди всех исследованных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-43-04430).

Список литературы

1. Safavi M.S. et al. RF-magnetron sputter deposited hydroxyapatite-based composite & multilayer coatings: A systematic review from mechanical, corrosion, and biological points of view // *Ceramics International*. Elsevier Ltd. – 2021. – Vol. 47, № 3. – P. 3031–3053.
2. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review // *Ceram Int*. Elsevier. – 2015. – Vol. 41, № 8. – P. 9203–9231.
3. Bulina N.V. et al. Mechanochemical synthesis of strontium- and magnesium-substituted and cosubstituted hydroxyapatite powders for a variety of biomedical applications // *Ceram Int*. Elsevier Ltd. – 2022. – Vol. 48, № 23. – P. 35217–35226.
4. Mróz W. et al. Structural studies of magnesium doped hydroxyapatite coatings after osteoblast culture // *Journal of Molecular Structure*. – 2010. – Vol. 977, № 1–3. – P. 145–152.