

УДК 621.385.64:621.793:60:65.47

**СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ РЕАКТИВНЫМ ВЧ РАСПЫЛЕНИЕМ
ГИДРОКСИАПАТИТА В СМЕСИ АЗОТА И ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**

В.Р. Букал, А.Ю. Федоткин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: vrb2@tpu.ru

**PROPERTIES OF COATINGS FORMED BY REACTIVE HF SPUTTERING OF
HYDROXYAPATITE IN A MIXTURE OF NITROGEN AND INERT GASES**

V.R. Bukal, A.Y. Fedotkin

Scientific Supervisor: PhD, Assistant Professor, S.I. Tverdokhlebov

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

E-mail: vrb2@tpu.ru

***Abstract.** Increasing the bioactivity of metal implants by the formation of calcium-phosphate coatings on their surface has become widespread. There are many publications on the topic of sputtering of calcium phosphate materials, including hydroxyapatite. However, very few publications describe the use of this method in reactive mode. In this work, we studied calcium phosphate coatings deposited in a mixture of nitrogen gases and various inert gases with equal volumetric concentrations.*

Введение. Формирование кальций-фосфатных (КФ) покрытий на поверхности металлических имплантатов является распространенным способом повышения их биоактивности. Несмотря на наличие множества публикаций, посвященных высокочастотному магнетронному распылению (ВЧМР) КФ материалов и, в частности, гидроксиапатита (ГАП), опубликованы лишь единичные работы по теме использования данного метода в реактивном режиме. В данной работе исследовались КФ покрытия, осаждаемые в смеси азота и различных инертных газов при их одинаковых объемных концентрациях.

Экспериментальная часть. Осаждение КФ покрытий осуществлялось реактивным ВЧ-магнетронным распылением ГАП при помощи универсальной магнетронной распылительной системы «Катод-1М». В процессе реактивного распыления использовались газовые смеси Ar и N₂, Xe и N₂, Ne и N₂. Подложки из титана (ВТ6) шлифовали и полировали на установке Unipol-802 (Zhengzhou TCH Instrument Co., Ltd, Чжэнчжоу, Китай). Все покрытия наносили на подложки при следующих параметрах: рабочее давление – 0,1 Па, мощность – 500 Вт, площадь мишени – 240,5 см², расстояние мишень–подложка – 45 мм, время – 3 ч, объемное соотношение инертный газ/азот – 1:1.

Результаты. На рис. 1 показана морфология исследуемых КФ покрытий. Все поверхности представлены скоплением зерен площадью 0,067 мкм², 0,012 мкм² и 0,01 мкм² для покрытий, сформированных в газовых смесях Ar+N₂, Xe+N₂ и Ne+N₂ соответственно. Зерна покрытия, сформированного в Ne+N₂, неоднородны, а покрытия, сформированные в Ar+N₂, Xe+N₂, характеризуются квазиравноосными зернами. Параметр R_a для покрытий, сформированных в Ar+N₂, Xe+N₂, Ne+N₂,

складає 1,03 нм, 1,47 нм і 1,91 нм відповідно. Згідно отриманим даним, розмір зерна зменшується, а середня шорховатість збільшується з збільшенням атомної маси інертного газу в суміші інертного газу/азоту.

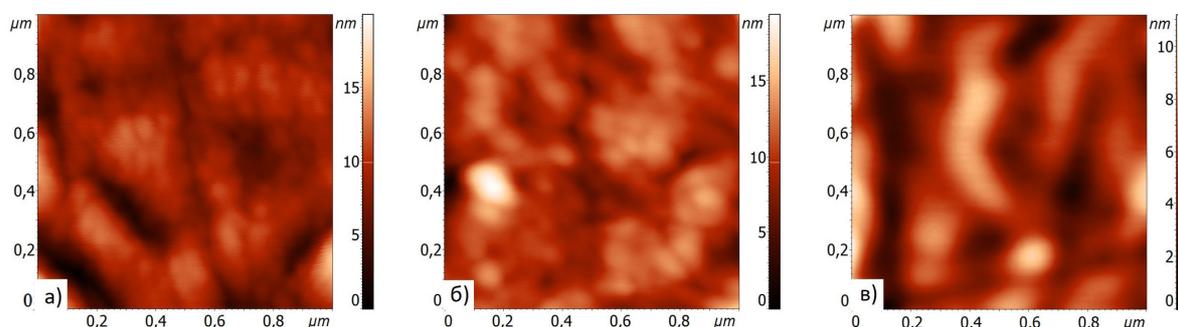


Рис. 1. АСМ-зображення CaP-покрив, сформованих в газових сумішах Ar і N₂ (а), Хе і N₂ (б), Ne і N₂ (в)

В таблиці 1 представлений елементний склад досліджуваних покриттів. Са, Р і О відповідають складу розпиленої мішені ГАП. Близько до складу підкладки виявлені елементи, що відповідають складу підкладки (Ti і Al). Присутність С можна пояснити слідами органічних розчинників. Згідно таблиці, співвідношення Са/Р зменшується з збільшенням атомної маси робочого газу. При збільшенні атомної маси робочого газу спостерігається збільшення вмісту кальцію і зменшення вмісту кисню в досліджуваних покриттях (табл. 1). Наявність відмінностей між групами обумовлено різницею в масі між розпилюваною і розпилюючою частинкою [1]. Також слід відзначити, що покриття, сформовані в суміші Ne+N₂, мають найбільш близьке до стехіометричного ГАП співвідношення Са/Р.

Таблиця 1

Елементний склад покриттів (ат.%)

Образец	Ti	Ca	P	O	C	Al	Ca/P
Ar+N ₂	61,86±0,88	1,09±0,13	0,92±0,25	24,85±1,83	5,08±0,77	6,2±0,28	1,21±0,17
Xe+N ₂	59,96±1,65*	1,28±0,14*	1,47±0,19*	25,09±2,57	5,93±0,8	6,27±0,34	0,89±0,14*
Ne+N ₂	56,87±0,75*	2,01±0,12*	1,33±0,11*	29,36±1,34*	4,93±1,26	5,5±0,25*	1,52±0,15*

* - достовірний розрив з групою Ar+N₂, p<0,05.

Рентгенофазовий аналіз (не представлений) зразків показав, що всі досліджувані покриття мають аморфну структуру. Єдині піки, виявлені в XRD-спектрах, відповідали матеріалу підкладки. Цей результат відповідає дослідженню властивостей покриттів, сформованих в сумішах Ar+N₂ з різним об'ємним співвідношенням. В той же час дослідження покриттів, сформованих в чистих Ne і Ar, виявило кілька піків, що відповідають кристалічному ГАП [2]. Можливо зробити висновок, що наявність азоту в камері зменшує кристалічність покриттів до аморфного стану.

В таблиці 2 представлена смачуваність досліджуваних покриттів. Покриття, сформовані в Ne+N₂ і Хе+N₂, мають кращу смачуваність водою і спиртом, ніж формамідом порівняно з покриттями, сформованими в Ar+N₂. Сумарна вільна енергія поверхні (СЭП) і її

полярная составляющая для этих покрытий также выше, чем эти параметры, рассчитанные для покрытий, сформированных в среде $Ag+N_2$. Можно предположить, что покрытия, сформированные в $Ne+N_2$ и $He+N_2$, обладают лучшей биосовместимостью, чем покрытия, сформированные в $Ag+N_2$, поскольку высокое значение полярной компоненты СЭП стимулирует клеточную адгезию [2].

Таблица 2

Краевой угол смачивания различными жидкостями

Образец	θ_w , град.	θ_c , град.	θ_f , град.	σ , мДж/м ²	σ^d , мДж/м ²	σ^p , мДж/м ²
$Ag+N_2$	71,7±0,95	7,9±0,37	25,3±1,88	34,40±0,24	6,71±0,07	27,66±0,18
$He+N_2$	58,5±1,07*	3,8±2,15*	35,3±2,09*	45,57±0,77*	5,30±0,25*	40,28±0,52*
$Ne+N_2$	59,4±3,14*	10,3±2,63	34,2±2,64*	50,19±1,20*	3,85±0,29*	46,33±0,91*

* - достоверная разница с группой $Ag+N_2$, $p < 0,05$;

θ_w – краевой угол смачивания водой, θ_c – краевой угол смачивания спиртом, θ_f – краевой угол смачивания формамидом и СЭП (σ) КФ покрытия с его компонентами (σ^d – дисперсионная составляющая, σ^p – полярная составляющая).

Заключение. КФ покрытия осаждались на поверхности титановых подложек методом реактивного магнетронного распыления гидроксиапатита в смеси инертных газов и азота: $Ag+N_2$, $He+N_2$ и $Ne+N_2$. Тип инертного рабочего газа в смеси с азотом существенно влияет на свойства КФ покрытий. Увеличение атомной массы инертного рабочего газа уменьшает размер зерна и соотношение Ca/P, но увеличивает среднюю шероховатость покрытий. Рентгенофазовое исследование КФ покрытий выявило только пики, соответствующие материалу подложек. Можно предположить, что присутствие азота в камере снижает кристалличность покрытия вплоть до аморфного состояния. Покрытия, сформированные в $Ne+N_2$ и $He+N_2$, имеют более высокие значения суммарной СЭП и её полярной составляющей по сравнению с покрытиями, сформированными в $Ag+N_2$. Таким образом, свойства КФ покрытий, полученных реактивным ВЧ-магнетронным распылением в газовой смеси, можно изменять, меняя инертный газ.

Работа выполнена при поддержке программы развития ТПУ «Приоритет-2030» (проект № «Приоритет-2030-НИИ/ИЗ-011-0000-2022»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedotkin A Y и др. Calcium phosphate coating deposition by radio frequency magnetron sputtering in the various inert gases: The pilot study // Materials Chemistry and Physics. – 2019. V. – 235. – P. 121735.
2. Chrzanowski W и др. Effect of surface treatment on the bioactivity of nickel–titanium // Acta Biomater. – 2008. V. – 4. – P. 1969–84.