

УДК 539.231

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАГНИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО  
ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО  
МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ**

В. Анорин, М. Козадаева

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Р.А. Сурменев, доцент, к.ф.-м.н., М.А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 43, 634050

E-mail: vea7@tpu.ru

**THE STUDY OF COATINGS FROM MAGNESIUM-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITIS  
OBTAINED BY THE METHOD OF HIGH-FREQUENCY MAGNETRON SPUTTER DEPOSITION**

V. Anorin, M. Kozadayeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr., R.A. Surmenev, Assoc. Prof., PhD., M.A. Surmeneva

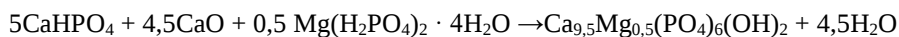
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 43, 634050

E-mail: vea7@tpu.ru

**Abstract.** Hydroxyapatite (HA) is a common coating used for metal bone implants. In this work, small amount of magnesium was used as a doping agent to enhance HA osteoblast activity. The method of high-frequency magnetron sputtering is used to fabricate coatings from magnesium-substituted hydroxyapatite. The analysis of the phase composition was carried out using the XRD method, with further refinement by the Rietveld method. A decrease of the HA lattice parameters was observed, which indicates the incorporation of magnesium into the lattice.

**Введение.** При изготовлении биосовместимых покрытий на имплантатах большое распространение в качестве биоматериала получил гидроксиапатит кальция (НА) из-за своей схожести со структурным и элементным составом человеческой кости. Гидроксиапатит кальция активизирует остеорепаративные процессы в области травмы [1]. Для увеличения биологической активности гидроксиапатита часто используются катионные замещения различными металлами. На сегодняшний день, одним из перспективных материалов для замещения является магний. Известно, что данный материал увеличивает время биологической активности гидроксиапатита, способствует усваиванию кальция и участвует в костном метаболизме [2]. Однако, магний затрудняет процессы кристаллизации и приводит к значительному ингибированию структуры гидроксиапатита, что приводит к ухудшению важных для имплантатов свойств [2]. Для решения данной проблемы необходимо определить метод, позволяющий создавать покрытия из магний-замещенного гидроксиапатита без существенных потерь кристалличности материала и сохранением замещений в кристаллической структуре. Таким методом может являться высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление. К преимуществам данного метода относятся отличная возможность контролирования однородности и толщины пленки, хорошая адгезия пленки и подложки, возможность нанесения пленок на термочувствительные имплантаты [1].

**Экспериментальная часть.** Синтез порошков, использующихся для изготовления мишени, проводился механохимическим методом. Синтез проходил по реакции [3]:



Мишень изготавливалась путем прессования порошка, смешанного с 10 вес. % ПВС, на гидравлическом прессе с максимальным усилием 9,2 МПа. Полученная после прессовки мишень подверглась обжигу при температуре 1100 °С со скоростью нагрева 5 град/мин и выдерживалась при данной температуре 1 час. Диаметр готовой мишени составил 220 мм. Напыление полученной мишени проводилось при мощности 500 Вт в течение пяти часов. В камере магнетронной распылительной системы устанавливалось давление  $4 \cdot 10^{-2}$  Па. В качестве рабочего газа использовался аргон. Исследование образцов при помощи метода рентгеновской дифракции проводилось на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с источником рентгеновских лучей  $\text{CuK}\alpha$ , функционирующем при напряжении 40 кВ и токе 30 мА. Рентгенограмма была получена в диапазоне двойного угла  $\theta$  от 20 до 60° с шагом 0,1° и скоростью сканирования 1 град./мин. Дифрактограммы, полученные в работе, сравнивались со стандартной дифрактограммой для незамещенного гидроксиапатита (ICDD 09-0432), рисунок 1.

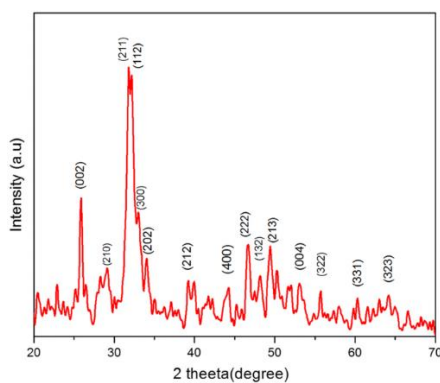


Рис. 1. Шаблон дифрактограммы гидроксиапатита [4]

**Результаты.** На полученной дифрактограмме покрытия (рис. 2) наблюдаются характерные пики гидроксиапатита при значении  $2\theta = 25,9^\circ$  (200);  $31,8^\circ$  (211);  $32,2^\circ$  (112);  $32,9^\circ$  (300). Можно также заметить сдвиг по оси  $2\theta$  характерных пиков фазы гидроксиапатита по сравнению с карточкой чистого НА. Это свидетельствует о наличии микронапряжений в соответствующих кристаллических плоскостях.

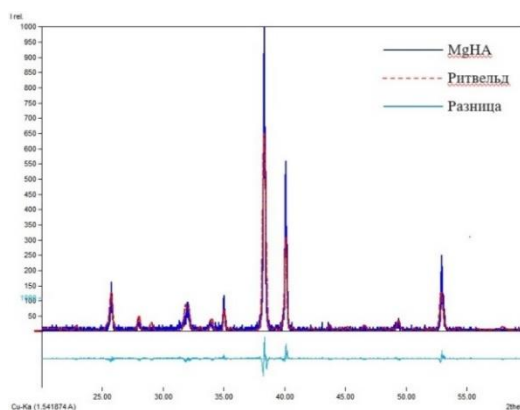


Рис. 2. Дифрактограмма покрытия, полученного при времени напыления 5 часов

Наряду с фазой гидроксиапатита, наблюдается фаза  $\beta$ -ТСР ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) в порошках (30,3%) и в мишени (23,6%). Наличие данной фазы объясняется дестабилизирующим действием магния на структуру гидроксиапатита. Однако в покрытии данной фазы обнаружено не было.

Для полученной дифрактограммы в программе Match! был проведен уточняющий расчет методом Ритвельда с целью точного определения постоянных решетки. Данные значения сравнивались с результатами расчета для дифрактограмм порошков и мишени. Все результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

*Параметры кристаллической решетки для порошка, материала мишени и покрытия*

|      | Стандарт (COD ID 96-900-2217) | Порошок | Мишень  | Покрытие |
|------|-------------------------------|---------|---------|----------|
| a, Å | 9,42320                       | 9,41780 | 9,40868 | 9,38815  |
| c, Å | 6,88330                       | 6,87780 | 6,87745 | 6,91987  |
| V, Å | 529,327                       | 528,298 | 527,249 | 528,188  |

**Закключение.** Исследованы параметры решетки для порошка, мишени и покрытия из магний-содержащего гидроксиапатита. Уменьшение данных параметров относительно незамещенного НА свидетельствует о встраивании ионов магния в кристаллическую решетку. Это связано с тем, что ионный радиус магния  $\text{Mg}^{2+}$  (0,069 нм) меньше, чем у кальция  $\text{Ca}^{2+}$  (0,099 нм) [3]. Также, наблюдаемое смещение пиков по оси  $2\theta$  на дифрактограмме свидетельствует о наличии микронапряжений в кристаллической структуре, что также является признаком замещения ионов кальция на ионы магния. Исследование покрытия показали, что при помощи метода ВЧ магнетронного распыления можно получить покрытия из магний-замещенного гидроксиапатита с сохранением кристаллической структуры.

*Авторы выражают благодарность Журавлеву О. Б. за помощь в подготовке образцов и напылении покрытий.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 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*. – 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 // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 23. – P. 35217–35226.
4. Prasanna A.P.S., Venkatasubbu G.D. Sustained release of amoxicillin from hydroxyapatite nanocomposite for bone infections // *Prog Biomater*. SpringerOpen. – 2018. – Vol. 7, № 4. – P. 289–296.