

**БИОАКТИВНЫЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ
МЕТОДОМ ВЧМР В СМЕСИ РАБОЧИХ ГАЗОВ**

А.В. СОСНИНА¹, С.И. ТВЕРДОХЛЕБОВ¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: avs210@tpu.ru

Для повышения биоактивных свойств металлических костных имплантатов на их поверхность, как правило, наносят кальций-фосфатные (КФ) покрытия [1]. Посредством введения различных добавок можно улучшить свойства таких покрытий. Одним из способов повышения биоактивности покрытий является введение в их состав азотсодержащих соединений [2]. Ранее в работе [3] мы показали возможность формирования методом магнетронного напыления N, O-содержащих кальций-фосфатных покрытий. Целью данной работы является исследование физико-химических свойств N, O-содержащих кальций-фосфатных покрытий.

Формирование кальций-фосфатных покрытий осуществлялось на установке магнетронного напыления «Катод 1М» с рабочей частотой 13,56 МГц посредством распыления твердотельной мишени из гидроксиапатита (ГА). В качестве рабочего газа при осаждении покрытий использовали смесь газов аргона и азота (N₂100%; N₂75%/Ar25%; N₂50%/Ar50%; N₂25%/Ar75%; а также Ar100% как контрольную группу).

Толщину КФ покрытий исследовали с помощью спектрального эллипсометра «Эллипс-1891-САГ» (Новосибирск, Россия). Смачиваемость поверхности образцов с КФ покрытиями изучали методом «сидячей капли» на установке Easy Drop DSA 20 (Krüss; Германия) с последующим расчетом свободной энергии поверхности. Элементный состав покрытий определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Фазовый состав покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Shimadzu, Япония) с использованием излучения CuK α . Scratch-тест исследуемых образцов проводили с помощью наноиндентора (Micro Materials Ltd., Великобритания). Перед нанесением царапин, поверхность образцов сканировали с целью определения их шероховатости. Исследования целостности покрытий проводили с помощью анализа РЭМ-изображений, полученных с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D (FEI Company, США).

Установлено, что группа образцов Ar100% характеризуется наиболее толстыми покрытиями, наиболее тонкие покрытия характерны для группы N₂100% (рисунок 1, а). Остальные исследованные группы образцов обладают промежуточными значениями толщины, величина которой варьируется в пределах (310–330) нм. На основании измерений средней (R_a) и среднеквадратичной (R_q) шероховатости поверхности образцов выявлено, что группы N₂100 % и N₂75%/Ar25% обладают приблизительно одинаковыми значениями шероховатости как по параметру R_a , так и по параметру R_q , которые превышают соответствующие значения у остальных групп образцов (рисунок 1, б). Оставшиеся исследованные группы образцов характеризуются примерно одинаковыми значениями шероховатости как по параметру R_a так и по параметру R_q .

Анализ контактного угла смачивания поверхности исследованных образцов показал, что гидрофильной поверхностью обладают покрытия, сформированные в среде чистого аргона (рисунок 1, в). Наиболее гидрофобными являются покрытия групп N₂75%/Ar25%, N₂50%/Ar50%. Из рисунка 1, г следует, что покрытия групп Ar100%, N₂25%/Ar75% и N₂100% обладают наибольшей свободной энергией поверхности (СЭП). Наименьшими показателями данной величины характеризуются группы N₂75%/Ar25% и N₂50%/Ar50%. При этом стоит отметить, что у всех исследованных покрытий в СЭП преобладает полярная компонента.

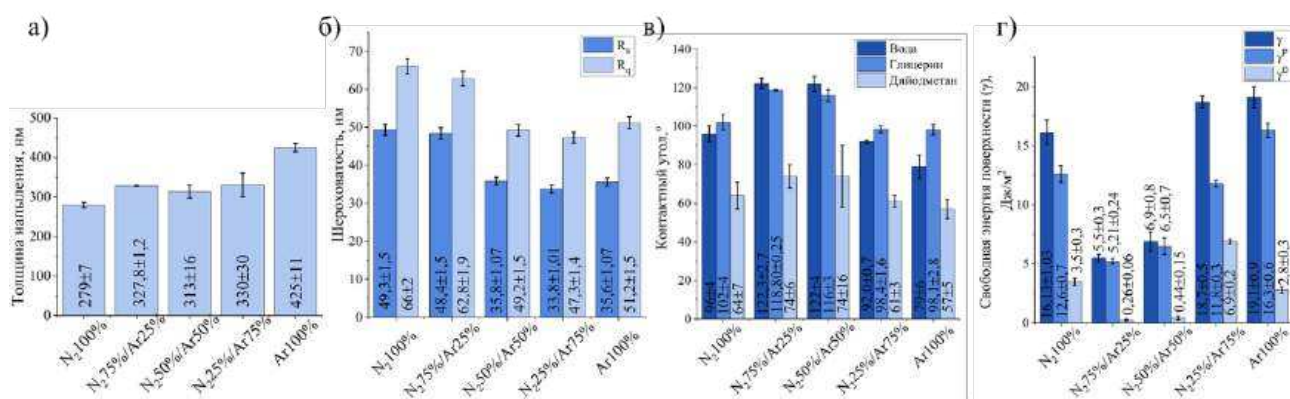


Рисунок 1. Толщина, шероховатость и смачиваемость КФ покрытий:
а – толщина исследованных покрытий, б – средняя (R_a) и среднеквадратичная (R_q) шероховатости поверхности образцов, в – контактный угол смачивания поверхности образцов водой, глицерином и дийодметаном, г – величина свободной энергии поверхности образцов

Исследование образцов методом РФЭС выявили, что покрытия состоят из следующих элементов: кислород (O), фосфор (P), кальций (Ca), азот (N) и углерод (C) (таблица 1). Присутствие углерода обусловлено его адсорбцией из окружающей среды после извлечения образцов из вакуумной камеры. Соотношение Ca/P для всех исследованных групп варьируется в пределах (1,12–1,65) ат. %.

Таблица 1 – Элементный состав покрытий, определенный с помощью РФЭС (в ат. %)

Образцы	O	C	Ca	P	N	Ca/P
N ₂ 100%	30,28	42,16	11,13	9,98	6,44	1,12
N ₂ 75%/Ar25%	41,39	28,92	14,41	11,49	3,80	1,25
N ₂ 50%/Ar50%	34,01	42,29	11,52	9,85	2,33	1,17
N ₂ 25%/Ar75%	35,12	44,30	1,81	7,17	1,61	1,65
Ar100%	46,50	24,86	14,37	12,86	1,40	1,12

На дифрактограммах всех исследованных покрытий наблюдаются рефлексы Ti подложки и несколько слабовыраженных рефлексов от кристаллической фазы ГА (рисунок 2, а).

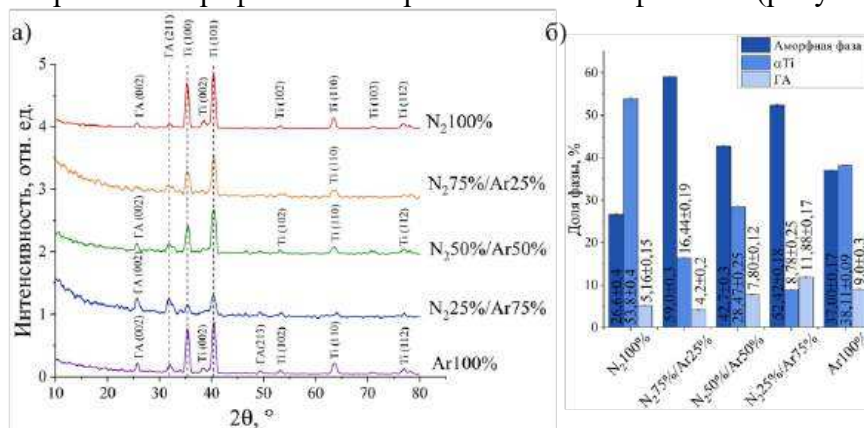


Рисунок 2. Фазовый состав КФ покрытий:
а – дифрактограммы исследованных покрытий, б – относительные доли фаз в покрытиях

Анализ относительной доли присутствующих фаз выявил, что наибольшее количество аморфной фазы присутствует у групп покрытий N₂75%/Ar25% (59,0±0,3) % и N₂25%/Ar75% (52,42±0,18) % (рисунок 2, б). При этом фаза гидроксиапатита преобладает у групп покрытий,

сформированных в средах с процентным содержанием газов $N_2 25\%/Ar 75\%$ и $Ar 100\%$ – $(11,88 \pm 0,17) \%$ и $(9,0 \pm 0,3) \%$, соответственно.

Анализ РЭМ-изображений, представленных на рисунке 3, свидетельствует о когезионном (межслойном) разрушении покрытий, сформированных в среде $N_2 100\%$, посредством образования полукруглых трещин, формирующихся за индентором в направлении царапания. Подобные полукруглые трещины наблюдались также на покрытиях $N_2 25\%/Ar 75\%$ и $N_2 50\%/Ar 50\%$. Никакого видимого разрушения покрытий, сформированных в $N_2 75\%/Ar 25\%$, в виде сколов и трещин не было отмечено. Стоит отметить, что скалывание покрытия группы $Ar 100\%$ происходит посредством как адгезионного (от границы подложки), так и когезионного разрушения. Отслоившийся в процессе царапания материал «размазывается» внутри царапины индентором при его дальнейшем движении.

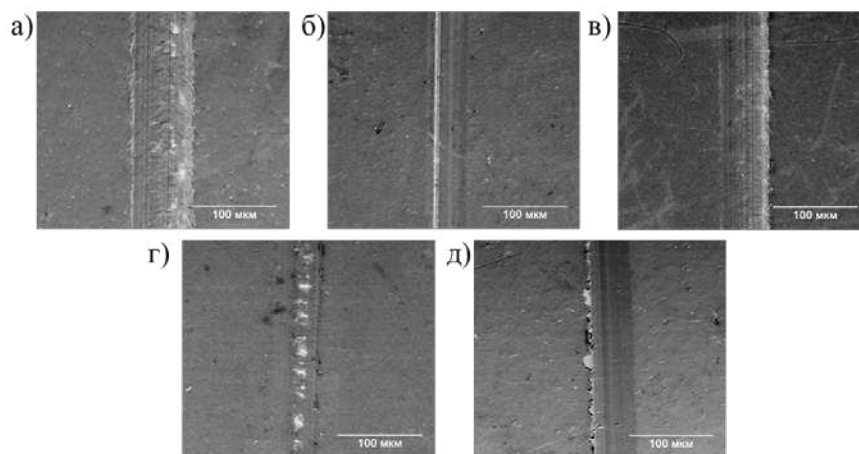


Рисунок 3 – РЭМ-изображения царапин на поверхности КФ покрытий:
а – группа $N_2 100\%$; б – группа $N_2 75\%/Ar 25\%$; в – группа $N_2 50\%/Ar 50\%$;
г – группа $N_2 25\%/Ar 75\%$; д – группа $Ar 100\%$

Выводы

В работе показано, что состав рабочего газа оказывает влияние на физико-химические свойства кальций-фосфатных N, O-содержащих покрытий, сформированных методом реактивного магнетронного распыления ГА мишени. Для выбора наиболее оптимальных КФ покрытий с целью их дальнейшего использования в медицинской практике планируется провести исследования их биологических свойств *in vitro* и *in vivo*.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект «Наука» FSWW-2023-0007.

Список литературы

1. Beig B., Liaqat U., Niazi M.F.K., Douna I., Zahoor M., Niazi M.B.K. Current Challenges and Innovative Developments in Hydroxyapatite-Based Coatings on Metallic Materials for Bone Implantation: A Review. Text: electronic // Coatings. – 2020. – № 10. – P. 1249. – DOI: 10.3390/COATINGS10121249;
2. Dziedzic A., Bochnowski W., Adamiak S. Structure and antibacterial properties of Ag and N doped titanium dioxide coatings containing $Ti_{2.85}O_4N$ phase, prepared by magnetron sputtering and annealing. Text: electronic // Surface and Coatings Technology. – 2020. – № 393. – P. 1–10. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125844>;
3. Fedotkin A.Y., Maryin P.V., Miklashevich L.A., Tverdokhlebov S.I. Fabrication of NO-containing calcium phosphate coatings via direct introduction of argon-nitrogen-mixtures applied in reactive RF-magnetron sputtering. Text: electronic // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – № 1954. – P. 1–4. – DOI: 10.1088/1742-6596/1954/1/012007.