

**АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАПАТИТОВЫХ
ПОКРЫТИЙ**

М.С. Ткачев, Е.С. Мельников, А.А. Шаронова

Научный руководитель: снс, к.ф.-м.н. М.А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: mihaill@tpu.ru

ADHESION PROPERTIES OF SILVER-CONTAINING HYDROXYAPOTATE COATINGS

M.S. Tkachev, E.S.Melnikov, A.A. Sharonova

Scientific Supervisor: senior researcher, M.A. Surmeneva

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

E-mail: mihaill@tpu.ru

Abstract. *A three-layer system of hydroxyapatite (HA) coating – Ag nanoparticles – HA coating with an overall thickness of 1,2 μm was formed by combination of methods of radio-frequency (RF) magnetron sputtering and electrophoretic deposition. The RF magnetron sputtering was used to prepare first and third layer of HA coating, second layer of silver nanoparticles was done on the first HA layer by electrophoretic deposition method. The adhesion strength was investigated by the scratch test method. Scanning electron microscopy and optical microscopy allowed to qualitatively estimate the deformation mechanisms of the biocomposites after the scratch test.*

Инфекции, возникающие в местах установки имплантатов, являются следствием адгезии бактерий к имплантату и последующем формировании микробных биопленок, микрофлора которых обладает высокой устойчивостью к внешним воздействиям. Перспективным является создание имплантата с такими свойствами, при которых не будет происходить образование бактериальной биопленки [1]. Для придания имплантату антибактериальных свойств на поверхности с предварительно сформированным покрытием гидроксиапатита (ГА) было сформировано антибактериальное покрытие, состоящее из наночастиц серебра (AgNPs). Однако, излишняя концентрация ионов серебра в организме нежелательна [2]. В качестве решения проблемы попадания избыточных ионов серебра в организм, на поверхности исследуемых образцов был сформирован слой ГА покрытия.

Перспектива практического применения полученного трехслойного покрытия определяется способностью функционировать в активной среде и при больших механических нагрузках. В этих случаях важную роль играет адгезия покрытия к подложке. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование адгезионной прочности трехслойного покрытия гидроксиапатит-наночастицы серебра-гидроксиапатит (ГА-AgNPs-ГА).

В данной работе в качестве подложки использовался титан (Ti) Ti6Al4V (10x10x1 мм), предварительно прошедший химическое травление. ГА мишень была приготовлена механохимическим способом. Затем на Ti подложках методом ВЧ-магнетронного напыления было сформировано ГА покрытие, с использованием ионно-плазменной установки с ВЧ-источником COMDEL (13,56 МГц).

Первый и третий слои формировались в течение 8 и 5 ч, соответственно. Первый слой был подвергнут отжигу при температуре 600°C в течении 3 ч. Отрицательно заряженные AgNPs были синтезированы химическим восстановлением в водных растворах. Стабилизирующей составляющей являлся поливинилпирролидон. Толщина покрытий исследовалась методом оптической эллипсометрии (ELLIPS-1891 SAG). Общее значение толщины покрытия составило 1200 нм. Для определения адгезионной прочности покрытия использовался индентор типа Роквелла. Момент адгезионного разрушения фиксировался с помощью оптического микроскопа (ОМ) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), а также по изменению коэффициента трения. Морфология поверхности, представленная на рис.1, была получена на СЭМ в высоком вакууме ESEM Quanta 400 FEG с предварительно нанесенным Au-Pd покрытием.

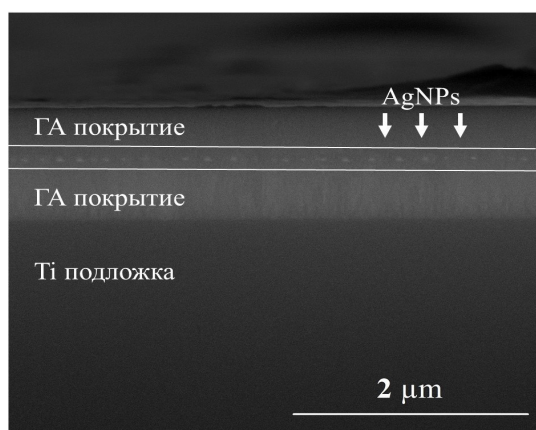


Рис. 1. Изображение поперечного сечения ГА-AgNPs-ГА-покрытия, полученное методом СЭМ

На рис. 2. представлен график зависимости коэффициента трения от нагрузки трехслойной системы покрытий ГА-AgNPs-ГА. При нагрузках до 5,6 Н, наблюдаются осцилляции коэффициента трения, связанные с вдавливанием материала покрытия в подложку и образованием завалов на краях царапины. Однако, при нагрузке 5,6 Н образуется резкий скачок коэффициента трения до 0,6, связанный с проникновением индентора в подложку (рис. 2 (б, д)). Как видно из рис. 2 (а, г), первые трещины начали образовываться при нагрузках 2,76–5,6 Н. Причиной их образования может служить шероховатость покрытия, а отсутствие отслаивания указывает на когезионный механизм разрушения [3].

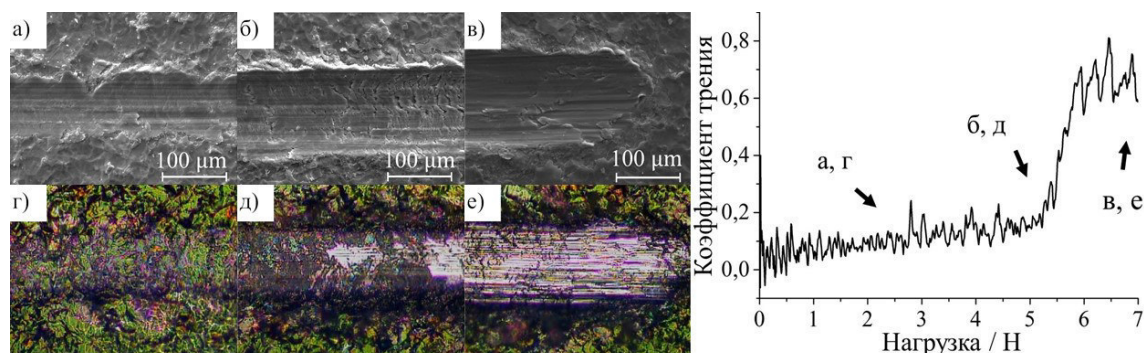


Рис. 2. График зависимости коэффициента трения от нагрузки, полученный в результате скретч теста и изображения царапины при нагрузке 2,76 Н (а, г), 5,6 Н (б, д), 7 Н (в, е)

По данным работы [4], покрытие ГА получено методом импульсного лазерного осаждения на Ti подложку, с предварительно сформированным слоем TiO₂ и общей толщиной покрытий 1 мкм. В процессе скретч тестирования при нагрузке 6,46 Н происходит проникновение индентора в материал подложки, о чем свидетельствует изменение акустического сигнала и увеличение глубины проникновения индентора. В работе [5] описано формирование ГА покрытия методом ВЧ-магнетронного напыления на подложку из титана. Покрытия с толщиной около 700 нм истирается до подложки при нагрузке 5,85 Н, что подтверждает резкое увеличение коэффициента трения. Авторами работы [6] были получены ГА покрытия на Ti подложке, образованные методом ВЧ-магнетронного напыления с различной толщиной (0,09–2,7 мкм). По результатам скретч теста было отмечено, что критической нагрузкой для покрытия толщиной 1,6 мкм было 2 Н.

Анализ результатов скретч теста трехслойного покрытия ГА-AgNPs-ГА на поверхности титана, в сравнении результатами [4–6], свидетельствует о перспективности применения ГА-AgNPs-ГА композита в современной имплантологии.

Следовательно, покрытие, созданное комбинацией методов (ВЧ-магнетронного распыления ГА и электрофоретического осаждения AgNPs) обладает высокой адгезией к подложке, что благоприятно для использования в медицинской практике. Покрытие при царапании истирается, отслоений замечено не было. Также следует отметить наличие завалов по краям и в конце царапины (при максимальной нагрузке), что свидетельствует о разрушении по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (15-13-00043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тапальский Д. В. и др. Биосовместимые композиционные антибактериальные покрытия для защиты имплантатов от микробных биопленок //Проблемы здоровья и экологии. – 2013. – №. 2 (36).
2. Радионов Л. П. и др. Лекарственные препараты серебра на органических и неорганических носителях //Серебро и висмут в медицине: науч.-практич. конф.(25–26 февраля 2005, Новосибирск, Россия) – 2005. – С. 87-104.
3. Иванова Е. С., Иванова А. А., Сурменева М. А. Адгезионная прочность ВЧ-магнетронного кремний-содержащего кальций фосфатного покрытия. //Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов X Международной конференция студентов и молодых ученых (23–26 апреля 2013, Томск, Россия) –2013.–С. 77–79.
4. Rajesh P. et al. Pulsed laser deposition of hydroxyapatite on titanium substrate with titania interlayer //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2011. – Т. 22. – №. 3. – С. 497-505.
5. Surmeneva M. A. et al. Effect of silicate doping on the structure and mechanical properties of thin nanostructured RF magnetron sputter-deposited hydroxyapatite films //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Т. 275. – С.176-184.
6. Aronov A. M. et al. Thin calcium-phosphate coatings produced by RF magnetron sputtering and prospects for their use in biomedical engineering //Biomedical Engineering. – 2008. – Т. 42. – №. 3. – С. 123-127.