

**ОПТИМИЗАЦИЯ ТРЕБОВАНИЙ К ПОРОШКАМ ЦИНКЗАМЕЩЕННОГО
ГИДРОКСИАПАТИТА С ЦЕЛЬЮ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА МИШЕНЕЙ
ДЛЯ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

А.А. Болат-оол^{1,2}, К.А. Просолов^{1,2}, М.А. Химич^{1,3}

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: anna_bolat-ool@mail.ru

**OPTIMIZATION OF REQUIREMENTS FOR ZINC-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE
POWDERS TO ENSURE PHASE COMPOSITION OF TARGETS FOR RF MAGNETRON
SPUTTERING**

A.A. Bolat-ool^{1,2}, K.A. Prosolov^{1,2}, M.A. Khimich^{1,3}

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Skarkeev^{1,2}

¹Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

³Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: anna_bolat-ool@mail.ru

Abstract. *In the present study, target sintering using the powders of Zn-substituted hydroxyapatites was described in detail. It was shown that the powders' specific surface influencing the parameters of sintering that involves uniaxial pressing and annealing. The level of crystallinity of initial Zn-substituted hydroxyapatite powder and targets for RF-magnetron sputtering sintered at various temperature were analyzed using X-ray diffraction. It was found that the sintering leads to removing of zinc oxide phase. The one stage target sintering in the air with desired phase composition is possible by using powders characterized by a specific surface of 40-60 m²/g.*

Введение. Биопокртия на основе гидроксиапатита (ГА) представляют значительный интерес в связи с высоким химическим сходством с минеральной составляющей костной системы. Для придания антибактериальной активности ГА используются катинозамещенные ГА [1]. Одним из методов нанесения таких покрытий на поверхность металлических имплантатов является метод высокочастотного магнетронного (ВЧ) распыления мишеней заданного состава. Для реализации метода ВЧ распыления необходимо создать мишень из материала интересующего химического состава, которая закрепляется на катоде магнетрона.

Процесс формирования мишени из ГА и катинозамещенных ГА представляет собой сложную техническую задачу получения плоского тонкого (толщина 3,0 – 4,5 мм) прочного диска с большим диаметром (110 мм) из хрупкого материала. В процессе решения этой задачи нами исследовалось влияние

удельной поверхности исходных порошков Zn-замещенного ГА (Zn-ГА) на режимы спекания спрессованных из них мишеней, обеспечивающие их целостность, плоскостность и сохранение фазового состава.

Материалы и методы исследования. Порошки Zn-ГА состава $\text{Ca}_{9,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ получали методом механохимической активации [2].

Определение удельной поверхности порошков выполнялось на анализаторе текстурных характеристик материалов «Сорбтометр М». Для прессования мишеней по схеме одноосного прессования использовали гидравлический пресс МИС-6000.4К (г. Армавир, Россия) и стальные прессформы. Мишени спекались в воздушной среде в электропечи ИТМ 12.1200 (ООО «ИТМ», г. Томск), а для спекания мишеней, спрессованных из порошков с малой удельной поверхностью (менее $1,5 \pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$), использовалась вакуумная электропечь типа СГВ–2,4–2/15ИЗ (МЭВЗ, Москва), поскольку спекание таких мишеней в воздушной среде в пределах допустимых технических характеристик на печь ИТМ 12.1200 (до 1200°C) не обеспечивалось. Фазовый состав спеченных мишеней исследовался на дифрактометре ДРОН-7 в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН» в CoK_α -излучении.

Результаты. Результаты измерения удельной поверхности порошков Zn-ГА, характеристика полученных мишеней с указанием температурных режимов спекания представлены в таблице 1.

Таблица 1

Удельная поверхность порошков Zn-ГА и описание спеченных мишеней

Номер мишени	Удельная поверхность порошка Zn-ГА, $\text{м}^2/\text{г}$	Описание мишени
1	$56,1 \pm 1,2$	Обжиг спрессованной мишени в печи на воздухе с $T_{\text{max}} = 1000^\circ \text{C}$. Мишень целая, спеченная, плотная.
2	$1,5 \pm 0,1$	Обжиг спрессованной мишени в печи на воздухе с $T_{\text{max}} = 1050^\circ \text{C}$. Мишень неплотная, неспеченная.
3	$1,5 \pm 0,1$	Обжиг спрессованной мишени в две стадии: в печи на воздухе ($T_{\text{max}} = 1100^\circ \text{C}$), затем в вакуумной печи ($T_{\text{max}} = 1150^\circ \text{C}$). Мишень после обжига целая, плоская, плотная, спеченная.

На рисунке 1 приведены рентгеновские профили, полученные при съемке порошка Zn-ГА, использованного для мишеней 2, 3, и мишеней, спеченных при разных режимах. Из приведенных данных видно, что рентгеновские профили целых, спеченных мишеней 1 и 3 имеют более четкое разделение пиков, что говорит о высокой степени кристалличности структуры. Спекание образцов приводит к исчезновению фазы ZnO, присутствующей в исходном порошке Zn-ГА, имеющем маленькую удельную поверхность ($1,5 \pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$). Можно предположить, что в процессе спекания мишени при высокой температуре, остаточная фаза ZnO после механохимического синтеза вступает в реакцию с ГА и происходит окончательная стадия встраивания катионов Zn^{2+} в решетку ГА.

Были рассчитаны соотношения параметров кристаллических решеток c/a и объем элементарных ячеек в исследуемых мишенях и исходном порошке (таблица 2). Замечено, что по сравнению с кристаллической решеткой порошка в исходном состоянии, кристаллические решетки мишеней после спекания вытянуты вдоль оси c . По результатам расчетов видно, что соотношения параметров решеток c/a мишеней 1 и 3 имеют более высокие значения по сравнению с исходным порошком Zn-ГА и мишени 2, что скорее всего, является характеристикой спеченности мишеней. Таким образом, обеспечение

однофазного состава мишеней при выполнении операции спекания в одну стадию возможно при использовании порошка Zn-ГА с удельной поверхностью порядка 40-60 м²/г.

Таблица 2

Рассчитанные значение параметров решетки (*a*, *c*), соотношение *a/c*
и объем элементарной ячейки *V*

Материал	Рассчитанные значения параметров решетки, их соотношение и объем элементарной ячейки
Мишень 1	<i>a</i> = 0,9430 нм, <i>c</i> = 0,6913 нм, <i>c/a</i> = 0,7331, <i>V</i> = 0,5325 нм ³
Мишень 2	<i>a</i> = 0,9435 нм, <i>c</i> = 0,6903 нм, <i>c/a</i> = 0,7317, <i>V</i> = 0,5322 нм ³
Мишень 3	<i>a</i> = 0,9399 нм, <i>c</i> = 0,6928 нм, <i>c/a</i> = 0,7371, <i>V</i> = 0,5300 нм ³
Исходный порошок Zn-ГА	<i>a</i> = 0,9437 нм, <i>c</i> = 0,6900 нм, <i>c/a</i> = 0,7311, <i>V</i> = 0,5322 нм ³

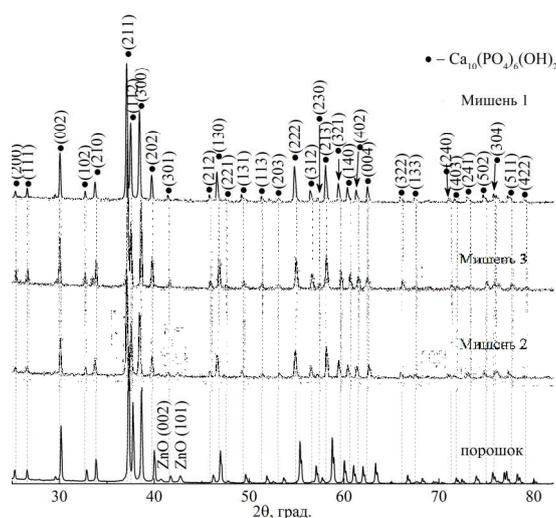


Рис.1. Рентгеновские профили исходного порошка Zn-замещенного гидроксипатита и мишеней, спеченных при различных режимах

Заключение. В работе показано значительное влияние дисперсности порошков Zn-ГА на режимы, требуемые для спекания спрессованных мишеней, и фазовый состав. Спекание мишеней, спрессованных из порошка Zn-ГА с малой удельной поверхностью, не обеспечивается одностадийным температурным режимом. Однофазный состав мишеней достигается спеканием в одну стадию на воздухе при использовании исходных порошков с удельной поверхностью порядка 40-60 м²/г.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, направление III.23.2.5, в ИФПМ СО РАН. Авторы выражают благодарность специалистам ЛФХВМ (зав. лаб. д.т.н. Лернер М.И.), ЛФНБ (Белявской О.А. и Толмачеву А.И.) за помощь в проведении исследований, специалистам ИХТТМ, д.х.н. Чайкиной М.В. за подготовку Zn-ГА с сопроводительной информацией по результатам исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bir, F., Khireddine, H., Touati, A., Sidane, D., Yala, S., Oudadesse, H. (2012). Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ on stainless steel substrates // Applied Surface Science. vol. 258, no. 18, pp. 7021–7030.
2. Чайкина М.В. Механохимический синтез изоморфных разновидностей апатита в качестве материалов для биокерамики // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – №5. – С. 101–110.