ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

INTERNATIONAL WORKSHOP

**«Multiscale Biomechanics and Tribology
of Inorganic and Organic Systems»**

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

**КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ МИШЕНИ Д
ЛЯ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ БИОПОКРЫТИЙ**

^{1,2}Болат-оол А.А., ^{1,2}Просолов К.А., ^{1,3}Химич М.А., ^{1,2}Чебодаева В.В., ¹Уваркин П.В.,
¹Толмачев А.И., ¹Белявская О.А., ^{1,2}Шаркеев Ю.П.

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

²*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск*

³*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск*
anna_bolat-ool@mail.ru

В настоящее время модификация поверхности имплантатов, используемых в стоматологии и эндопротезировании, перестала быть редкостью. Этап формирования покрытий на поверхности медицинских изделий необходим для защиты прилегающих к имплантату живых тканей в случаях возможного развития металлоза. Накопление ионов металлов в организме может носить токсический характер, даже в случае применения имплантатов из биосовместимых сплавов титана. Проблема развития металлоза часто встречается при износе пары трения [1]. Поэтому необходимо формировать защитные покрытия, обладающие высокой прочностью и достаточной степенью их адгезии к поверхности имплантата. С другой стороны, для ускорения регенерации костной ткани и для минимизации токсических реакций используют покрытия из кальцийфосфатов (СаР).

При производстве имплантатов широко применяются газотермический и электрохимический методы формирования СаР покрытий. Однако методы имеют ряд недостатков, прежде всего низкая адгезия покрытия к поверхности имплантата и риск формирования СаР крошки и отломков покрытия в процессе эксплуатации изделия. Альтернативой этим методам являются методы физического осаждения из паровой фазы (PVD). К методам PVD относятся метод лазерной абляции, метод высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления, метод испарения электронным пучком и др.

Для формирования СаР покрытий из паровой фазы с применением методов вакуумного напыления необходимы мишени для распыления. Форма и размеры мишеней зависят от типа вакуумной установки и могут изменяться в связи с техническими требованиями. Так для формирования покрытий с использованием вакуумной установки с ВЧ магнетронной распылительной системой [2], которая применялась в работе, необходимо решение задачи создания мишени из хрупкого материала, представляющей собой плоский тонкий диск толщиной 3-4 мм большого диаметра, ~ 110 мм, и обладающей прочностью, достаточной для закрепления на катоде.

Для получения мишеней используется процесс спекания – процесс уплотнения и объединения частиц порошка под действием высоких температур, вследствие которого происходит упрочнение материала. Из исследований процессов спекания керамики на основе гидроксиапатита (ГА) известно, что типичными процессами, влияющими на свойства однофазной керамики, являются уплотнение материала за счет сокращения пористости, рекристаллизация и каталитическое действие, оказываемое парциальным давлением паров воды в атмосфере [3]. Выбор режимов спекания ГА керамики осложняется возможной потерей радикалов гидроксильной группы и распадом ГА при высоких температурах на окись кальция, трикальцийфосфат, тетракальцийфосфат, а в вакууме - возможной диссоциацией ГА до образования фазы оксида фосфора (Р₂О₅). Известно также, что увеличение размера частиц исходного порошка ГА приводит к значительному повышению температуры начала интенсивной усадки при спекании.

Помимо защитной функции и ускорения процессов остеоинтеграции, СаР покрытия могут обладать антибактериальным эффектом. Для этого часть катионов кальция в кристаллической решетке ГА замещается ионами цинка, меди, серебра и других элементов, наличие которых не дает развиваться инфекции при внедрении имплантата в организм [4]. В нашей работе проведены исследования режимов спекания и исследованы механические

Секция 4. Научные основы разработки материалов с многоуровневой иерархической структурой, в том числе для экстремальных условий эксплуатации

свойства мишеней, сформированных методом одноосного прессования из порошков гидроксиапатитового состава с частичными замещениями катионов Ca^{+2} в элементарной ячейке кристаллов ГА катионами Zn^{+2} и Cu^{+2} ($\text{Ca}_{9,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Zn-ГА), $\text{Ca}_{9,8}\text{Cu}_{0,2}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Cu-ГА)), полученных методом механохимического синтеза с различной удельной поверхностью в диапазоне от 0,7 до 60,0 м²/г.

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 пресс-формы. 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, использовалась вакуумная электропечь типа СГВ–2,4–2/15ИЗ (МЭВЗ, Москва). Фазовый состав спеченных мишеней исследовался на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Элементный состав оценивался методом энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном микроскопе Zeiss Leo Evo 50. Анализ элементного и фазового составов проводился в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН. Микротвердость мишеней измерялась на микротвердомере Duramin 5 (“Struers”, Дания). Нагрузка составляла 50 г при продолжительности нагружения 12 с. Измерения проводились в 10-15 точках на поверхности мишени, выбранных произвольно.

Определено фазовое состояние мишеней нескольких кальцийфосфатных составов, спеченных с использованием различных методов, определены параметры кристаллических решеток. Спекание мишеней несколько изменяет параметры a и c кристаллической решетки относительно параметров исходных порошков, сохраняя объем элементарных ячеек. Показано значительное влияние дисперсности исходных порошков на режимы, обеспечивающие спекание спрессованных мишеней требуемого состава. Определены и построены зависимости микротвердости мишеней от величины дисперсности исходного порошка. Микротвердость для различных типов мишеней может изменяться от 370 МПа до 1630 МПа. Сформированы рекомендации по спеканию мишеней из порошков с различной удельной поверхностью, изменяющейся в диапазоне 0,7 - 60,0 м²/г.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, направление III.23.2. Авторы выражают благодарность сотрудникам ЛФХВМ ИФПМ СО РАН (зав. лаб. д.т.н. Лернер М.И.) за проведение исследований удельной поверхности порошков и д.х.н. Чайкиной М.В. из ИХТТМ СО РАН за подготовку катионозамещенных гидроксиапатитов с сопроводительной информацией по результатам исследований.

1. Металлоз, вызванный скользящими титановыми конструкциями, у больных сколиозом / М.Т. Сампиев, А.А. Лака, Д.С. Агзамов, С.П. Балашов, Л.Г. Макинян, А.А. Шевченко, Р.Ф. Каримов, К. Рамлугон // Вестник РНЦРР. 2015. №3. С. 1-19.
2. Glancing Angle Deposition of Zn-Doped Calcium Phosphate Coatings by RF Magnetron Sputtering / K.A. Prosolov, O.A. Belyavskaya, J. Linders, K. Loza, O. Prymak, C. Mayer, J.V. Rau, M. Epple, Yu.P. Sharkeev // Coatings. 2019. V. 9. №4. P. 220. Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings9040220>.
3. Баринов С.М., Комлев В.С. // Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 203 с.
4. V. Saxena, A. Hasan, L.M. Pandey // Effect of Zn/ZnO integration with hydroxyapatite: a review // Materials Technology. Advanced Performance Materials. 2017. P. 79-92. Doi: <https://doi.org/10.1080/10667857.2017.1377972>.