

## Исследование влияния бора на структуру и свойства многокомпонентных наноконпозиционных покрытий TiCaPCON

© 2016 г. И.В. Сухорукова, И.Ю. Житняк, Н.А. Глушанкова,  
Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.03.16 г., доработана 16.05.16 г., подписана в печать 18.05.16 г.

Методом магнетронного распыления получены наноструктурированные многокомпонентные покрытия TiCaPCON-B с содержанием бора 7,4–15,0 ат.%. Показано, что все элементы равномерно распределены по толщине покрытий. Покрытия TiCaPCON-B имеют плотную колонную структуру с поперечным размером колонн менее 80 нм. Установлено, что введение бора приводит к изменению фазового состава покрытий, однако не оказывает существенного влияния на их морфологию. Основу покрытий TiCaPCON-B составляют фазы Ti(C, N), TiB<sub>2</sub>, BN и свободный углерод. Исследование механических свойств показало, что покрытия обладают относительно высокой твердостью (20–24 ГПа) и низким модулем упругости (213–231 ГПа). Они характеризуются гидрофильными свойствами, которые сохраняются в течение 24 ч выдержки на воздухе. В зависимости от содержания бора в покрытии, скорость его выхода в физиологический раствор составляет 17–24 мкг/(л·см<sup>2</sup>·сут). В экспериментах *in vitro* наблюдалось улучшение остеогенных характеристик покрытий с содержанием бора 12,7–15,0 ат.% на 30–40 % по сравнению с титаном.

**Ключевые слова:** магнетронное распыление, покрытия, структура, механические свойства, выход ионов бора.

**Сухорукова И.В.** – инженер науч.-иссл. лаборатории «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр.-т, 4). Тел.: (495) 638-44-47. E-mail: irina\_bttn@mail.ru.

**Житняк И.Ю.** – канд. биол. наук, науч. сотр. лаборатории механизмов канцерогенеза Российского онкологического научного центра (РОНЦ) им. Н.Н. Блохина (115478, г. Москва, Каширское шоссе, 24). Тел. (499) 323-53-11. E-mail: irishaz@mail.ru.

**Глушанкова Н.А.** – докт. биол. наук, зав. лабораторией механизмов канцерогенеза РОНЦ им. Н.Н. Блохина. E-mail: natglu@hotmail.com.

**Штанский Д.В.** – докт. физ.-мат. наук., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС», гл. науч. сотр. Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН, зав. науч.-иссл. лабораторией «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». Тел.: (499) 236-66-29. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

**Для цитирования:** Сухорукова И.В., Житняк И.Ю., Глушанкова Н.А., Штанский Д.В. Исследование влияния бора на структуру и свойства многокомпонентных наноконпозиционных покрытий TiCaPCON // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. С. 94–103.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-94-103.

*Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Yu., Gloushankova N.A., Shtansky D.V.*

### **Investigation of boron influence on the structure and properties of multicomponent nanostructured TiCaPCON coatings**

Multicomponent nanostructured TiCaPCON-B coatings with 7,4–15,0 at.% of boron were obtained by magnetron sputtering. It was shown that all elements were uniformly distributed over the coating thickness. The TiCaPCON-B coatings revealed a dense columnar structure with a column width less than 80 nm. It was found that the introduction of boron changed the phase composition of the coatings, but had no significant effect on their morphology. The base of the TiCaPCON-B coatings consisted of free carbon and Ti(C, N), TiB<sub>2</sub>, BN phases. The study of mechanical properties revealed that the coatings had a relatively high hardness (20–24 GPa) and low Young's modulus (213–231 GPa). The coatings exhibited hydrophilic properties within the 24-hour exposure to air. Depending on the boron content in the coating, its rate of release into normal saline was 17–24 mkg/(l·cm<sup>2</sup>·day). In vitro biological studies showed 30–40 % improvement in bioactivity of coatings containing 12,7–15,0 at.% of boron as compared with titanium.

**Keywords:** magnetron sputtering, coatings, structure, mechanical properties, boron ion release.

**Sukhorukova I.V.** – engineer of Scientific-research laboratory «Inorganic Nanomaterials», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: irina\_bttn@mail.ru.

**Zhitnyak I.Yu.** – Cand. Sci. (Biol.), research scientist of Laboratory of carcinogenesis mechanisms, Russian Oncological Scientific Centre (ROSC) n.a. N.A. Blokhin (115478, Russia, Moscow, Kashirskoe shosse, 24). E-mail: irishaz@mail.ru.

**Gloushankova N.A.** – Dr. Sci. (Biol.), head of Laboratory of carcinogenesis mechanisms, ROSC n.a. N.A. Blokhin.  
E-mail: natglu@hotmail.com.

**Shtansky D.V.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), professor of the Department of powder metallurgy and multifunctional coatings NUST «MISIS», chief research scientist of Scientific-educational Centre SHS MISIS–ISMAN, head of Scientific-research laboratory «Inorganic Nanomaterials» NUST «MISIS». E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

**Citation:** Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Yu., Gloushankova N.A., Shtansky D.V. Issledovanie vliyaniya bora na strukturu i svoystva mnogokomponentnykh nanokompozitsionnykh pokrytii TiCaPCON. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 4. С. 94–103. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-94-103.

## Введение

Бор — важный элемент живого организма, содержащийся в крови, мышечной и костной ткани. Последние исследования показали, что в определенных дозах бор полезен для здоровья, снижая риск заболевания артритом, остеопорозом, раком, расстройством центральной нервной системы. По данным Международной организации здравоохранения и Института медицины, пищевых продуктов и питания США, безопасная доза бора составляет 20–28 мг/день [1]. В то же время ряд его соединений, например борная кислота, являются токсичными. Бор находит применение в качестве антипротозойного агента [2], входит в состав антивирусных и противогрибковых средств [3]. Антибактериальное действие бора связано с тем, что он подавляет самоорганизацию бактерий и, тем самым, препятствует образованию бактериальной пленки [4, 5]. Среди других возможных механизмов антибактериального действия бора можно отметить нарушение синтеза белка; дисфункцию митохондрий; нарушение деления бактериальных клеток; взаимодействие с ферментами (стимуляция, стабилизация, ингибирование); ухудшение функций и целостности мембран и мембранного потенциала [6, 7]. В настоящее время не установлено прямой зависимости между концентрацией бора и антибактериальной активностью материала [8–10]. В ряде работ отмечается, что антибактериальная активность связана либо с изменением степени кристалличности матрицы и размера кристаллитов [10, 11], либо с синергетическим эффектом от присутствия бора и углерода [12]. Высокой антибактериальной активностью обладают борсодержащие полимеры, однако такие материалы, как правило, легко гидролизуются в водных средах с образованием борсодержащих антибактериальных компонентов и полимерных остатков, биосовместимость которых остается под вопросом [3]. Отметим, что преимущество бора над другими антибактериальными агентами состоит в том, что он существенно улучшает биоактивность материала,

способствуя ускоренному формированию апатита за счет образования связей В—ОН [13].

Цель настоящей работы — разработка и получение борсодержащих многокомпонентных биосовместимых покрытий TiCaPCON, предназначенных для металлических и полимерных имплантатов. Исследовано влияние концентрации бора на структуру, химические и механические свойства покрытий, а также скорость выхода ионов бора в физиологический раствор с поверхности покрытий. В качестве модельной системы для исследования биосовместимости покрытий *in vitro* были использованы культуры остеобластов MC3T3-E1, растущих на подложках, покрытых тестируемыми покрытиями.

## Методика проведения экспериментов

Осаждение покрытий TiCaPCON—В осуществляли методом магнетронного распыления композиционных мишеней  $\text{TiC—Ti}_3\text{PO}_x\text{—CaO}$  и  $\text{TiB}_2$ , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве подложек был использован титан марки BT1-0.

Нанесение покрытий проводили в газовой смеси аргона с 15 % азота при давлении 0,1 Па, токах на магнетронах 1–1,4 А ( $\text{TiB}_2$ ) и 2 А ( $\text{TiC—Ti}_3\text{PO}_x\text{—CaO}$ ), дистанции до подложек 100 мм, напряжении смещения на подложках 50 В. Время напыления составляло 30 мин.

Структуру и элементный состав покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F (JEOL, Япония). Профили распределения бора по толщине покрытий были получены методом оптической эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда (ОЭСТР) на спектрометре «Profilier 2» («Horiba Jobin Yvon», Франция).

Наличие химических связей и функциональных групп на поверхности покрытий изучалось

методами колебательной спектроскопии. Измерение ИК-спектров покрытий было проведено с помощью приставки ATR (полного внутреннего отражения) на вакуумном ИК-Фурье спектрометре «Vertex 70v» («Bruker», Германия). Съемку проводили при диаметре апертуры 6 мм под углом  $15^\circ$  в диапазоне  $400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . Ко всем полученным спектрам применяли функцию коррекции базовой линии и сглаживание. Спектры комбинационного рассеяния света покрытий были получены на спектрометре «LabRam HR800» («Horiba Jobin Yvon», Франция) при длине волны излучения 514 нм со спектральным разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ . Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий был проведен на установке «D8 Advance» («Bruker», США) с использованием при съемке монохроматизированного  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения (интервал дифракционных углов составлял  $2\theta = 10\div 90^\circ$ , шаг —  $0,1^\circ$ , время съемки в каждой точке — 10 с). Фазовый анализ был выполнен с помощью программы EVA и международной базы данных PDF2. Для визуализации рентгеновских пиков на малых углах для отдельных образцов с покрытием осуществляли рентгеновскую съемку по схеме «скользящего пучка» при наклоне образца на угол  $3^\circ$ .

Кинетику выхода бора в физиологический раствор с поверхности покрытий TiCaPCON—B изучали методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой на установке «X-Series II» («Thermo Scientific», США). Для этого образцы площадью  $1\text{ см}^2$  погружались в 0,9 %-ный раствор NaCl объемом 40 мл при комнатной температуре. Через определенные промежутки времени (1, 3, 5 и 7 суток) из общего объема раствора отбирали пробы по 1,5 мл, которые анализировали на предмет присутствия ионов бора. Скорость выхода ионов определяли как количество вышедших ионов бора в 1 мл физиологического раствора с поверхности покрытий площадью  $1\text{ см}^2$  в единицу времени.

Измерения твердости, модуля упругости и упругого восстановления покрытий осуществляли по методу Оливера—Фарра согласно стандарту ASTM E 2546-07 с использованием нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» («CSM Instruments», Швейцария). Адгезионную/когезионную прочность покрытий исследовали методом царапания с помощью прибора REVETEST («CSM Instruments», Швейцария) при непрерывно нарастающей нагрузке. В качестве контртела применяли индентор типа Роквелла с радиусом закругления 200 мкм. Для

анализа характера разрушения покрытий использовали следующие обозначения для критической нагрузки:  $L_{c1}$  — возникновение первой трещины,  $L_{c2}$  — начало отслаивания участков покрытия,  $L_{c3}$  — появление материала подложки вследствие пластичного истирания или отслоения покрытия.

Смачиваемость покрытий изучали с помощью установки CAM 101 («KSV Instruments», Финляндия) по методу «лежащей капли». В качестве смачивающей жидкости применяли дистиллированную воду. Объем капли составлял 5 мкл.

Биосовместимость покрытий TiCaPCON—B исследовали *in vitro* с использованием теста на пролиферацию остеогенных клеток MC3T3-E1. Клетки MC3T3-E1 рассеивали на поверхность пластинок, помещенных в 12-луночные планшеты с культуральной средой DMEM/F12 («Invitrogen», США) с добавлением 10 % телячьей эмбриональной сыворотки (РАА, Австрия). Далее планшет помещали в термостат при температуре  $37^\circ\text{C}$ . Через 24 и 72 ч после посева осуществлялась замена культуральной среды. Через 1, 3, 5 и 7 дней после посева клетки фиксировали 3,7 %-ным раствором параформальдегида; мембрану фиксированных клеток экстрагировали 0,5 % Тритоном X100. Далее клетки MC3T3-E1 окрашивали ядерным флуоресцентным красителем DAPI («Sigma», США) и заключали в фиксирующую среду на предметных стеклах. Препараты исследовали с помощью микроскопа «Axioptan» («Zeiss», Германия) с объективом x40, камеры высокого разрешения C8484-05 («Hamamatsu», Япония). Подсчитывали количество клеток в 30 полях зрения и определяли среднее значение плотности клеточной популяции.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

### Состав и структура покрытий TiCaPCON—B

Изучение элементного состава покрытий методом ОЭСТР показало, что все элементы равномерно распределены по толщине покрытия (рис. 1). Увеличение тока магнетрона от 1,0 до 1,4 А при распылении мишени  $\text{TiB}_2$  приводит к повышению содержания бора в покрытиях от 7,4 до 15,0 ат. % (табл. 1). Концентрации биоактивных элементов — кальция и фосфора — находятся соответственно в диапазонах 0,8—1,2 и 0,4—0,5 ат. %.

Морфология покрытий с различным содержа-

нием бора представлена на рис. 2. Толщина покрытий составляет 1,0–1,2 мкм. Все покрытия обнаруживают плотную колонную структуру с поперечным размером столбчатых элементов структуры менее 80 нм. По данным РФА (рис. 3) основу покрытия составляют три фазы: ГЦК-фаза типа NaCl с преимущественной ориентировкой (111), гексагональная фаза  $\text{TiB}_2$  с текстурой (100) и BN в гексагональной или орторомбической конфигурации (картотека JCPDS, карточки № 74-1878 и № 18-0251). Пик (001) от BN хорошо заметен при съемке с наклоном  $3^\circ$  (вставка на рис. 3, а). Увеличение содержания бора не оказывает существенного влияния на морфологию и фазовый состав покрытий. Средний размер кристаллитов ГЦК-фазы в покрытиях  $\text{TiCaPCON-B}$ , рассчитанный исходя из полуширины линии (200) по формуле Селякова–Шеррера, составляет 7 нм.

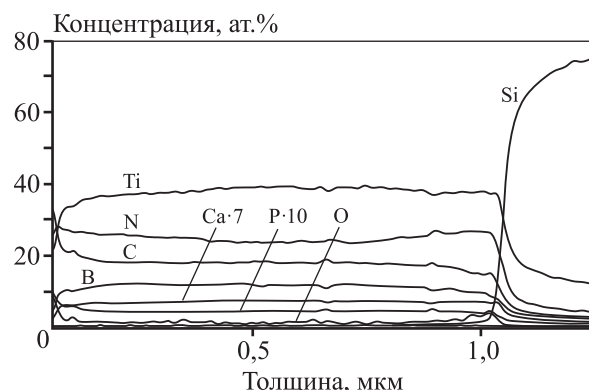


Рис. 1. Профили распределения элементов по толщине покрытия  $\text{TiCaPCON-12,7ат.\%В}$

Структура покрытий была также исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. На всех спектрах отмечено наличие дублета в диапазонах  $250\text{--}270$  и  $520\text{--}540\text{ см}^{-1}$ , что ха-

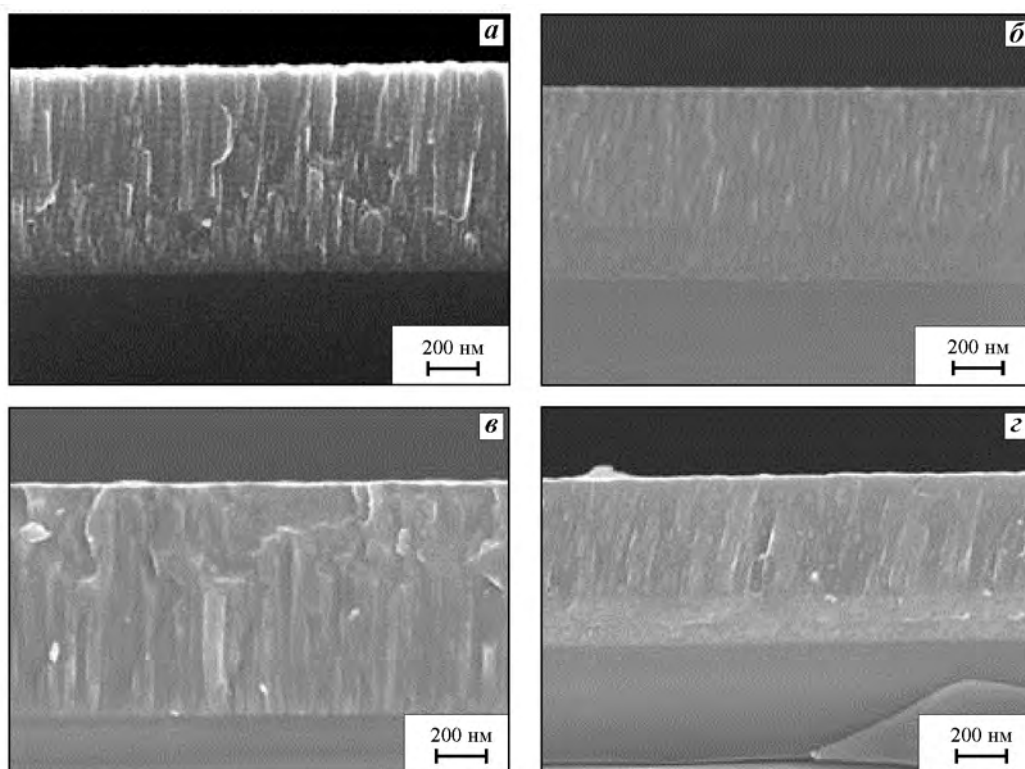
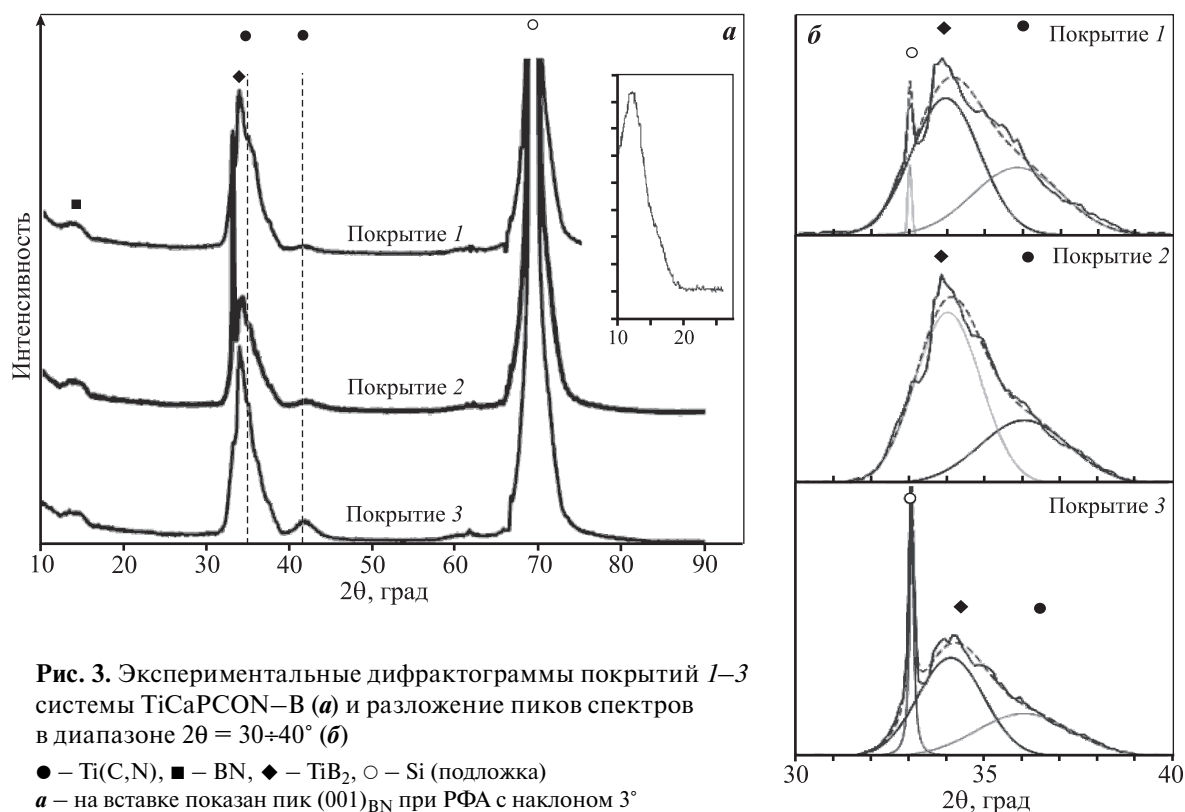


Рис. 2. СЭМ-изображения изломов покрытий  $\text{TiCaPCON-B}$  с различным содержанием бора В, ат. %: а – 0; б – 7,4; в – 12,7; г – 15,0

Таблица 1. Элементный состав покрытий, ат. %

Покрытие	Ток магнетрона, А	Ti	N	O	C	P	B	Ca
1	1,0	36,0	28,6	5,3	21,2	0,4	7,4	1,1
2	1,2	40,0	24,4	2,1	19,1	0,5	12,7	1,2
3	1,4	32,3	32,3	4,0	15,1	0,5	15,0	0,8



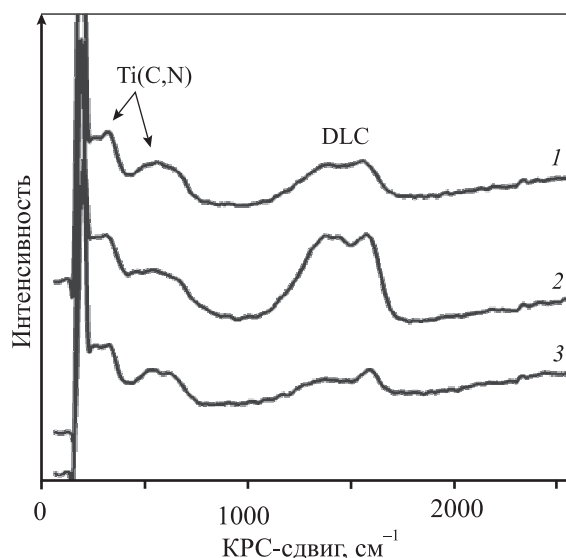
**Рис. 3.** Экспериментальные дифрактограммы покрытий 1–3 системы TiCaPCON–В (а) и разложение пиков спектров в диапазоне  $2\theta = 30\div 40^\circ$  (б)

● – Ti(C,N), ■ – BN, ◆ – TiB<sub>2</sub>, ○ – Si (подложка)  
а – на вставке показан пик (001)<sub>BN</sub> при РФА с наклоном 3°

рактерно для фазы TiCN. В области больших длин волн ( $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ) также наблюдаются два характерных максимума, которые обычно приписывают пикам *D* и *G* от неупорядоченного графитоподобного углерода [14] (рис. 4).

Наличие функциональных групп на поверхности покрытий TiCaPCON–В было изучено методом ИК-спектроскопии (рис. 5). Для сравнения на рис. 5 также показаны спектры карбида титана и оксида бора. Идентификация ИК-спектра исследуемого многокомпонентного покрытия является довольно сложной задачей. Это связано с тем, что все элементы покрытия склонны к образованию связей с кислородом, поглощения от которых наблюдаются в близких диапазонах волновых чисел: связи Ti–O (Ti–O–Ti) –  $400\div 500$  [15, 16] и  $700\div 800\text{ см}^{-1}$  [17]; P–O –  $570\div 620\text{ см}^{-1}$  [18]; B–O –  $1100\div 1500\text{ см}^{-1}$  [16, 19] и B–O–C –  $800\div 1100\text{ см}^{-1}$  [20]; Ca–O –  $1380\div 1500\text{ см}^{-1}$  [21]; C–O –  $1000\div 1500\text{ см}^{-1}$  [22]. Анализ полученных результатов проводился с учетом ранее полученных экспериментальных данных по ИК-спектрам покрытий TiCaPCON, TiCaPCON–Si, TiCaPCON–Ag, TiCaPCON–Ta [23–26], а также известных литературных источников по борсодержащим материалам TiBN, TiBCN и TiO<sub>2</sub>–В [8, 15, 16, 20]. Помимо

связей титана с углеродом и азотом, которые имеют характерные пики поглощения в области  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , в покрытиях TiCaPCON–В наблюдали связи B–O и B–O–C (пики поглощения в диапазоне  $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ), C–O (характерные пики в области  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ), а также B–ОН при волновых числах  $>3500\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 4.** Спектры КРС покрытий 1–3 системы TiCaPCON–В

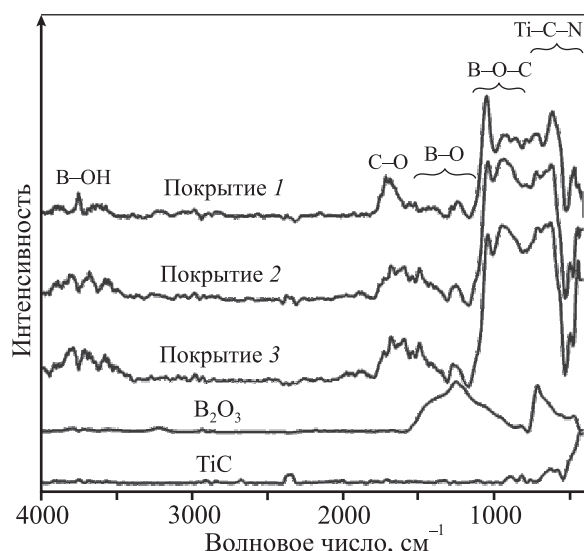


Рис. 5. ИК-спектры покрытий TiCaPCON—В

### Механические свойства покрытий TiCaPCON—В

Механические свойства покрытий TiCaPCON—В представлены в табл. 2. Покрытия имели твердость  $H = 20 \div 24$  ГПа, модуль упругости  $E = 213 \div 231$  ГПа и упругое восстановление  $W_e = 62 \div 67$  %. При содержании бора 12,7 % наблюдался небольшой пик  $H$ . Значения и наличие пика твердости согласуются с ранее полученными результатами по покрытиям в системе TiBCN [27]. Так, твердость покрытий TiBCN с содержанием бора 8—9 ат.%, полученных реакционным магнетронным распылением, составляла 14—19 ГПа, а повышение содержание бора до 11 ат.% приводило к увеличению твердости покрытий до 21—23 ГПа. Полученные значения модуля упругости также соответствуют известным литературным данным по покрытиям TiBCN [27, 28].

### Адгезионная прочность покрытий TiCaPCON—В

Адгезионные свойства покрытий TiCaPCON—В, осажденных на титановую подложку, были изучены методом скратч-тестирования. На рис. 6 показаны оптические изображения царапин и зави-

Таблица 2. Механические свойства покрытий TiCaPCON—В

Покрытие	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$W_e$ , %
1	$20,5 \pm 1$	$218 \pm 10$	62
2	$24 \pm 5$	$231 \pm 30$	67
3	$20 \pm 2$	$213 \pm 21$	62

Таблица 3. Критические нагрузки разрушения покрытий TiCaPCON—В

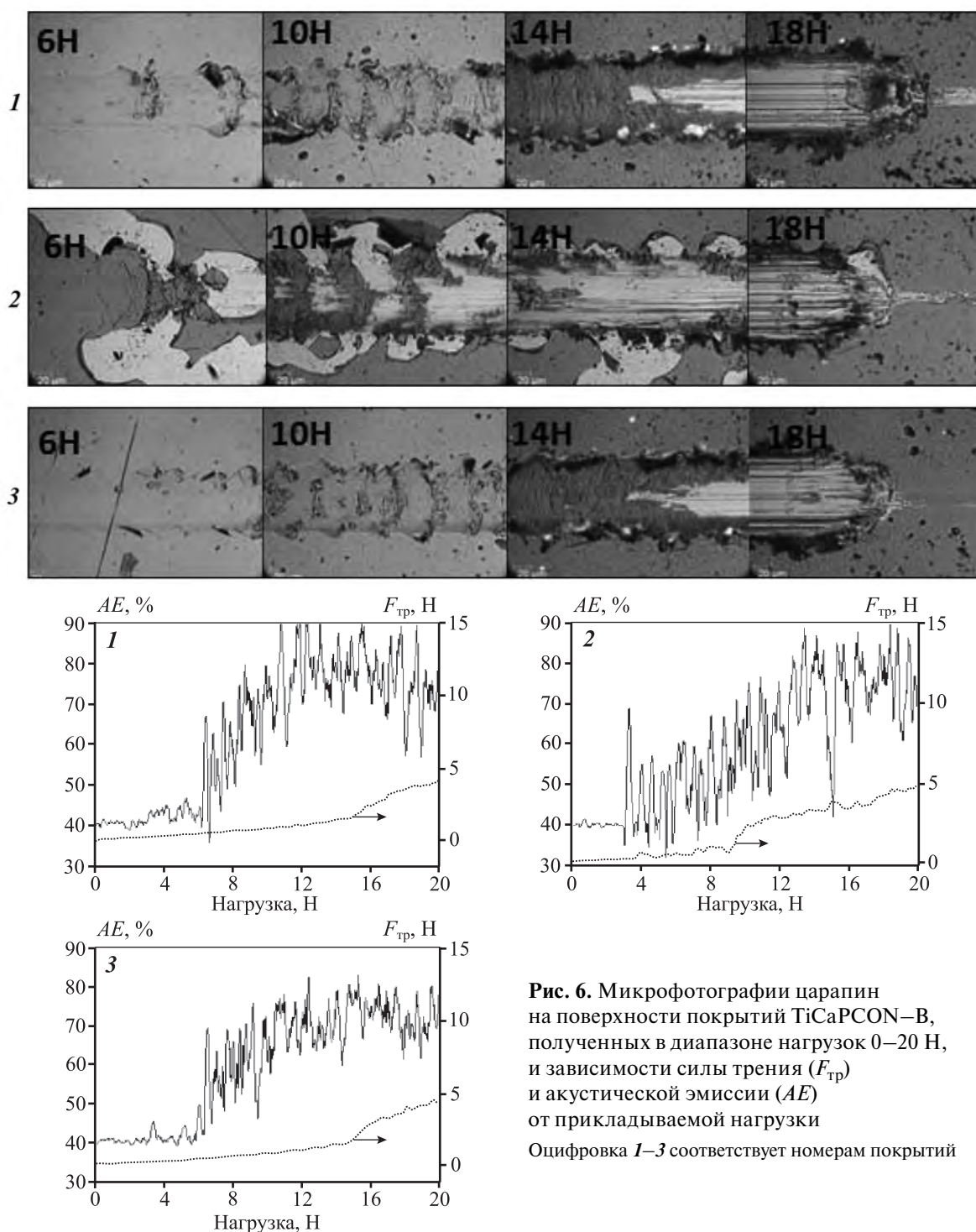
Покрытие	$L_{c1}$ , Н	$L_{c2}$ , Н	$L_{c3}$ , Н
1	4	—	14
2	4	6	10
3	4	—	14

симости силы трения и амплитуды сигнала акустической эмиссии от прикладываемой нагрузки в процессе царапания поверхности покрытий TiCaPCON—В алмазным индентором. Критические нагрузки адгезионного и когезионного разрушения этих покрытий представлены в табл. 3.

Покрытия 1 и 3 показали сходные результаты. Появление первых пиков акустической эмиссии отмечали при нагрузке 6 Н, что связано с образованием шевронных трещин и соответствует началу когезионного разрушения покрытий. Появление материала подложки происходило при критической нагрузке 14 Н. В целом можно отметить, что оба типа покрытия обладают хорошей адгезией к поверхности титановой подложки, так как при вдавливании покрытия на глубину 5 мкм отслаивания и сколов покрытий не наблюдалось. В покрытие 2 (12,7 ат.% В) отслаивание значительных участков покрытия возникало уже при нагрузке 6 Н. Образование сколов покрытия сопровождалось не только пиками акустической эмиссии, но и изменениями силы трения, которые имели осциллирующий характер. Это связано с тем, что индентор попеременно находился в контакте то с покрытием, то с материалом подложки.

### Смачиваемость покрытий

Смачиваемость покрытий является важной характеристикой биоматериалов, предназначенных для замены поврежденных участков костной ткани. Гидрофильные поверхности, как правило, способствуют улучшению адгезии и пролиферации клеток. Результаты измерения краевого угла смачивания покрытий приведены в табл. 4. Измерения, проведенные через 1 ч после осаждения покрытий, показали, что его значения находятся в диапазоне  $42\text{—}56^\circ$ , что свидетельствует о гидрофильности покрытий. Выдержка на воздухе в течение 24 ч приводит к небольшому увеличению краевого угла смачивания, однако покрытия сохраняют свои гидрофильные характеристики.



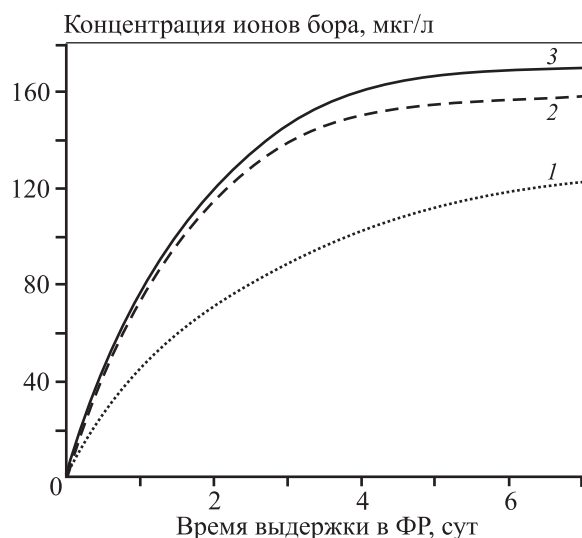
**Рис. 6.** Микрофотографии царапин на поверхности покрытий TiCaPCON–B, полученных в диапазоне нагрузок 0–20 Н, и зависимости силы трения ( $F_{тр}$ ) и акустической эмиссии (AE) от прикладываемой нагрузки. Оцифровка 1–3 соответствует номерам покрытий

### Кинетика выхода бора в физиологический раствор

На рис. 7 представлена кинетика выхода ионов бора в физиологический раствор (ФР). Для всех покрытий наблюдалось непрерывное увеличение концентрации ионов бора в ФР. Средняя скорость их выхода из покрытия 1 составляла 17 мкг/(л·см<sup>2</sup>·сут), при этом кривая достигает насыщения только че-

**Таблица 4. Краевой угол смачивания, град, покрытий TiCaPCON–B**

Покрытие	1 ч	24 ч
1	42±1	72±4
2	51±4	71±2
3	56±4	73±3



**Рис. 7.** Кинетика выхода ионов бора в физиологический раствор с поверхности покрытий TiCaPCON—B  
1–3 — номера покрытий

рез 6 сут. Для покрытий 2 и 3 средняя скорость выхода ионов бора выше: 22–24 мкг/(л·см<sup>2</sup>·сут). Максимальная концентрация антибактериального компонента, составляющая около 150 мкг/л, устанавливается после трех дней выдержки, сохраняясь затем на постоянном уровне. При такой концентрации ионов бор в растворе может находиться в виде борной кислоты [29], антибактериальные свойства которой хорошо известны [30–32].

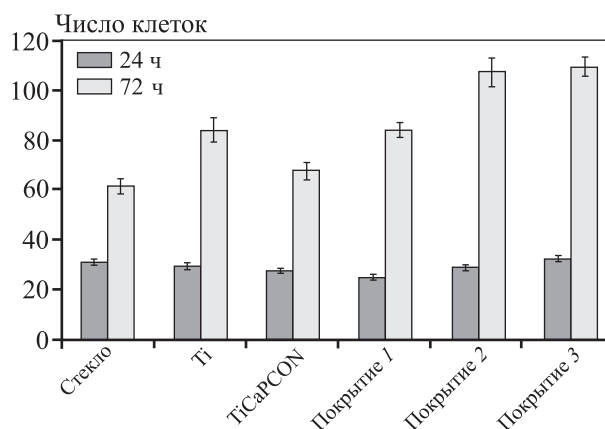
### Биосовместимость

На рис. 8 представлены результаты исследования биосовместимости покрытий *in vitro*. В качестве образцов сравнения использовались покровное стекло, титановая подложка без покрытия и покрытие TiCaPCON без бора. Видно, что в первые 24 ч инкубации количество остеогенных клеток на поверхности покрытий TiCaPCON—B сопоставимо с контрольными образцами. Клетки, растущие на покрытиях с бором, активно размножались, и уже через 72 ч плотность популяции клеток на поверхности покрытий с содержанием бора 12,7 и 15,0 ат.% превышала контрольные образцы на 30–40 %. Наблюдаемое улучшение биоактивных характеристик покрытий при введении в их состав бора согласуется с ранее полученными результатами. Так, при включении бора в биоактивное стекло отмечалась ускоренная пролиферация остеобластов [33] и эндотелиальных клеток [34].

Таким образом, изучение влияния бора на структуру покрытий TiCaPCON показало, что его добавка в количестве 7,4–15,0 ат.% не оказывает существенного влияния на морфологию покрытий, однако приводит к существенному изменению фазового состава. Помимо образования борсодержащих фаз BN и TiB<sub>2</sub> в объеме покрытия, на поверхности наблюдались связи B—O, B—O—C и B—OH, которые могут способствовать формированию костноподобного слоя апатита на поверхности покрытия. Содержание бора в покрытии может легко контролироваться путем варьирования лишь одного технологического параметра — тока магнетрона с мишенью TiB<sub>2</sub>.

Важным достоинством покрытий TiCaPCON—B является гидрофильность их поверхности. Известно, что поверхности с низким краевым углом смачивания, как правило, обеспечивают хорошую адгезию и последующую пролиферацию клеток остеобластов. Отметим, что вследствие выдержки на воздухе, в результате которой происходит адсорбция газообразных примесей, а также образуется оксидная пленка, гидрофильные свойства покрытий могут ухудшаться. В случае материалов медицинского назначения особенно актуально сохранение гидрофильных характеристик в течение нескольких часов на период проведения хирургической операции. В данном исследовании показано, что покрытия TiCaPCON—B сохраняют свои гидрофильные характеристики в течение 24 ч нахождения на воздухе.

Предполагается, что достижение концентрации бора порядка 80 мкг/л через 1 сут может быть достаточным для обеспечения антибактериальной активности покрытия [29]. Известно, что на



**Рис. 8.** Пролиферация клеток остеобластов MC3T3-E1 на поверхности покрытий TiCaPCON—B

поверхности имплантата вследствие адгезии бактерий к поверхности и их последующей активной колонизации образуется плотная бактериальная биопленка. Поэтому достижение определенной концентрации антибактериального компонента (бора) непосредственно у поверхности имплантата обеспечивает подавление развития бактериальной инфекции. Преимуществом использования бора в качестве антибактериального агента является его широкий спектр действия против различных классов бактерий и микробов. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение антибактериальных характеристик покрытий TiCaPCON—B.

## Заключение

Методом магнетронного распыления композиционных мишеней  $\text{TiC—Ti}_3\text{PO}_x\text{—CaO}$  и  $\text{TiB}_2$  получены гидрофильные наноконпозиционные покрытия TiCaPCON—B с содержанием бора 7,4—15,0 ат.%. Основу покрытий составляли фазы  $\text{Ti(C,N)}$ ,  $\text{TiB}_2$ , BN и свободный углерод. Покрытия имели плотную однородную структуру с поперечным размером столбчатых зерен менее 80 нм и размером кристаллитов ГЦК-фазы порядка 7 нм. Твердость и модуль упругости покрытий составляли соответственно 20—24 и 213—231 ГПа. Покрытия обладали хорошей адгезией к титановой подложке, за исключением покрытия с 12,7 ат.% B. Установлено, что средняя скорость выхода ионов бора из покрытия в физиологический раствор увеличивается с 17 мкг/(л·см<sup>2</sup>·сут) (7,4 ат.% B) до 22—24 мкг/(л·см<sup>2</sup>·сут) (12,7—15 ат.% B). Показано, что введение бора в количестве 12,7—15,0 ат.% приводит к повышению пролиферативной активности клеток MC3T3-E1, культивируемых на поверхности покрытий TiCaPCON—B.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.578.21.0086, RFMEFI57814X0086).

Авторы выражают признательность М.Я. Бычковой за определение адгезионной прочности покрытий и А.В. Новикову за получение композиционных мишеней методом СВС.

## Литература/References

1. Forrest H. Nielsen. Update on human health effects of boron. *J. Trace. Elem. Med. Bio.* 2014. Vol. 28. P. 383—387.
2. Jacobs R.T., Plattner J.J., Keenan M. Boron-based drugs as antiprotozoals. *Curr. Opin. Infect. Dis.* 2011. Vol. 24. P. 586—592.
3. Baker S.J., Ding C.Z., Akama T., Zhang Y.K., Hernandez V., Xia Y. Therapeutic potential of boron-containing compounds. *Future Med. Chem.* 2009. Vol. 1. No. 7. P. 1275—1288.
4. Chen X., Schauder S., Potier N., Van Dorsselaer A., Pelczar I. Structural identification of a bacterial quorum-sensing signal containing boro. *Nature.* 2002. Vol. 415. P. 545—549.
5. Lowery C.A., Salzedo N.T., Sawada D., Kaufmann G.F., Janda K.D. Medicinal chemistry as a conduit for the modulation of quorum sensing. *J. Med. Chem.* 2010. Vol. 53. P. 7467—7489.
6. Reid R.J., Hayes J.E., Post A., Stangoulis J.C.R., Graham R.D. A critical analysis of boron toxicity in plants. *Plant. Cell Environ.* 2004. Vol. 25. P. 1405—1414.
7. Camgöz B., Saç M.M., Bolca M., Özen F., Oruç Ö.G., Demirel N. Investigation of radioactive and chemical contents of thermal waters; Izmir Seferihisar region representative. *Ekoloji.* 2010. Vol. 19. No. 76. P. 78—87.
8. Yang H., Wang Y., Xue X. Influences of glycerol as an efficient doping agent on crystal structure and antibacterial activity of B—TiO<sub>2</sub> nano-materials. *Colloid. Surf. B.* 2014. Vol. 122. P. 701—708.
9. Bursali E.A., Coskun S., Kizil M., Yurdakoc M. Synthesis, characterization and in vitro antimicrobial activities of boron/starch/polyvinyl alcohol hydrogels. *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 83. P. 1377—1383.
10. Wang Y., Xue X., Yang H. Synthesis and antimicrobial activity of boron-doped titania nano-materials. *Chinese J. Chem. Eng.* 2014. Vol. 22(4). P. 474—479.
11. Xue X., Wang Y., Yang H. Preparation and characterization of boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 264. P. 94—99.
12. Wang Y., Xue X., Yang H. Preparation and characterization of carbon or/and boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 12533—12537.
13. Huang Q., Yan X., Zhang R., Liu X., Shen Z., Feng Q. Enhanced hydrophilicity and in vitro bioactivity of porous TiO<sub>2</sub> film through the incorporation of boron. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 3. P. 4452—4459.
14. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.* 2000. Vol. 61. P. 14095—14107.
15. Pierson J.F., Alnot M., Fagot-Revurat Y., Jolly J. Influence of the oxygen flow rate on the properties of reactively sputtered Ti—B—O films. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 174 — 175. P. 1145—1150.
16. Jeong J., Jung D., Shin E.W., Oh E.-S. Boron-doped TiO<sub>2</sub> anode materials for high-rate lithium ion batteries. *J. Alloy Compd.* 2014. Vol. 604. P. 226—232.

17. Uma T., Izuhara S., Nogami M. Structural and proton conductivity study of  $P_2O_5$ — $TiO_2$ — $SiO_2$  glasses. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. P. 2365—2372.
18. Sobczak-Kupiec A., Wzorek Z. The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite. *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 641—647.
19. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Torabi O. Combination of mechanochemical activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite  $Al_2O_3/B_4C$  powder. *J. Alloy. Compd.* 2012. Vol. 514. P. 54—59.
20. Skrinskii P.L., Kuzmichev A.I., Ivashchenko V.I., Ivashchenko L.A., Timofeeva I.I., Butenko O.O., Khizhun O.Yu., Tomila T.V., Dub S.N. Structural and mechanical properties of TiN/BCN coatings. *Powder Metall. Metal C.* 2013. Vol. 52. No. 1—2. P. 73—82.
21. Atalay S., Adiguzel H.I., Atalay F. Infrared absorption study of  $Fe_2O_3$ — $CaO$ — $SiO_2$  glass ceramic. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 304—306. P. 796—799.
22. Romanos J., Beckner M., Stalla D., Tekeei A., Suppes G., Jalilati S., Lee M., Hawthorne F., Robertson J.D., Firlej L., Kuchta B., Wexler C., Yu P., Pfeifer P. Infrared study of boron—carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon. *Carbon.* 2013. Vol. 54. P. 208—214.
23. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bashkova I.A., Mavrin B.N., Ignatov S.G., Filipovich S.Yu., Rojas C. Si-doped multifunctional bioactive nanostructured films. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. 728—739.
24. Shtansky D.V., Batenina I.V., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Anisimova N.Y., Zhitnyak I.Yu., Gloushankova N.A. Ag- and Cu-doped multifunctional bioactive nanostructured TiCaPCON films. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 285P. P. 331—343.
25. Sukhorukova I.V., Sheveyko A.N., Zhitnyak I.Y., Gloushankova N.A., Denisenko E.A., Filipovich S.Yu., Ignatov S.G., Shtansky D.V. Towards bioactive yet antibacterial surfaces. *Colloid Surf. B.* 2015. Vol. 135. P. 158—165.
26. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Bashkova I.A., Khari-tonova M.A., Moizhess T.G., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Osaka A., Mavrin B.N., Levashov E.A. Ta-doped multifunctional bioactive nanostructured films. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 3615—3624.
27. Vyas A., Lu Y.H., Shen Y.G. Mechanical and tribological properties of multicomponent Ti—B—C—N thin films with varied C contents. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 1528—1534.
28. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Sproul W.D. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. No. 5. P. 1554—1564.
29. Wang B., Guo X., Bai P. Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions: A review. *Colloid. Surf. A.* 2014. Vol. 444. P. 338—344.
30. Saglam M., Arslan U., Bozkurt S.B., Hakki S.S. Boric acid irrigation as an adjunct to mechanical periodontal therapy in chronic periodontitis patients: a randomized clinical trial. *J. Periodontol.* 2013. Vol. 84. No. 9. P. 1297—1308.
31. Haesebrouck F., Baele M., De Keyser H., Hermansand K., Pasmans F. Antimicrobial activity of an acetic and boric acid solution against *Staphylococcus pseudintermedius*. *Vlaams Diergen. Tijds.* 2009. Vol. 78. No. 2. P. 89—90.
32. Demirel S., Kara M.I., Erciyas K., Ozdemir H., Ozer H., Ay S. Effects of boric acid on experimental periodontitis and alveolar bone loss in rats. *Arch. Oral. Biol.* 2012. Vol. 57. P. 60—65.
33. Wu C., Miron R., Sculean A., Kaskel S., Doert T., Schulze R., Zhang Y. Proliferation, differentiation and gene expression of osteoblasts in boron-containing associated with dexamethasone deliver from mesoporous bioactive glass scaffolds. *Biomaterials.* 2011. Vol. 32. P. 7068—7078.
34. Durand L.A.H., Góngora A., López J.M.P., Boccaccini A.R., Zago M.P., Baldi A., Gorustovich A. In vitro endothelial cell response to ionic dissolution products from boron-doped bioactive glass in the  $SiO_2$ — $CaO$ — $P_2O_5$ — $Na_2O$  system. *J. Mater. Chem. B.* 2014. Vol. 2. P. 7620—7630.