

05;11

## **Нанокристаллическая структура поверхностного слоя гидроксиапатитовых покрытий, сформированных при плазменном напылении с предварительной индукционно-термической обработкой металлической основы**

© А.А. Фомин, А.Б. Штейнгауэр, В.Н. Лясников, С.Б. Вениг,  
А.М. Захаревич

Саратовский государственный технический университет  
им. Ю.А. Гагарина  
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
E-mail:afominalex@rambler.ru

*Поступило в Редакцию 29 декабря 2011 г.*

В ходе исследований получены биосовместимые гидроксиапатитовые покрытия внутрикостных имплантатов со средним диаметром зерен от 10 до 30 нм и повышенными показателями морфологической гетерогенности за счет применения индукционно-термической обработки изделий перед плазменным напылением. На основании результатов растровой электронной микроскопии и программной обработки изображений покрытий установлена зависимость их среднего диаметра зерен от температуры предварительного нагрева токами высокой частоты титановой основы.

Внутрикостные имплантаты представляют собой искусственные опоры зубочелюстного и опорно-двигательного аппаратов, выполненные из биосовместимых, в основном металлических, материалов. Многочисленные экспериментальные и клинические исследования в России и за рубежом доказывают, что биокерамические кальций-фосфатные покрытия на поверхности имплантатов наилучшим образом стимулируют остеоинтеграцию (приживание) и являются наиболее эффективным решением проблемы отторжения внутрикостных конструкций. При

этом покрытия имплантатов должны обладать необходимым фазово-структурным состоянием, а также определенным комплексом свойств, включающим высокую механическую прочность, а также развитую морфологическую гетерогенность, в том числе в нанометровом диапазоне.

Основа имплантата, чаще всего, изготавливается из металлических материалов, например титана и его сплавов, а покрытия — посредством напыления кальций-фосфатных материалов, например гидроксиапатита (ГА), трикальцийфосфата и др. Такие покрытия, полученные на микро рельефе поверхности металлической основы медицинских изделий, активно стимулируют костеобразование. Скорость приживления имплантата определяется как химическим и фазовым составом, так и размерами элементов тонкой структуры поверхностного слоя покрытий, а именно зерен нанометрового диапазона [1]. Предполагается, что взаимодействие материала биоактивного покрытия и биоструктур происходит на нанометровом уровне коллагеновых фибрилл. Атомно-силовая микроскопия поверхности костных трабекул указывает на то, что их структурные составляющие — коллагеновые фибриллы покрыты минеральными пластинками ГА среднего размера от 30 до 200 nm [2]. Соответствие биоструктурам костного ложа определяется размерами и свойствами морфологической гетерогенности структуры покрытий, в частности средним диаметром зерен. В связи с этим актуальным считается выявление зависимости среднего диаметра нанометровых зерен  $D$  биокерамических ГА-покрытий от режима индукционно-термической обработки (ИТО) титановой основы перед плазменным напылением, что, в свою очередь, влияет на скорость охлаждения сплэтов (напыляемых частиц) и характер их кристаллизации.

Недостатки покрытий, полученных традиционным газотермическим напылением, касаются существенного разброса величины нанометровых зерен относительно их среднего значения, высокой степени аморфизации и, как следствие, неоднородности физико-механических свойств. Во многих случаях недооценка важности указанных фактов приводит к значительному падению качества имплантации, что отражается в снижении надежности и долговечности функционирования внутрикостных имплантатов [3].

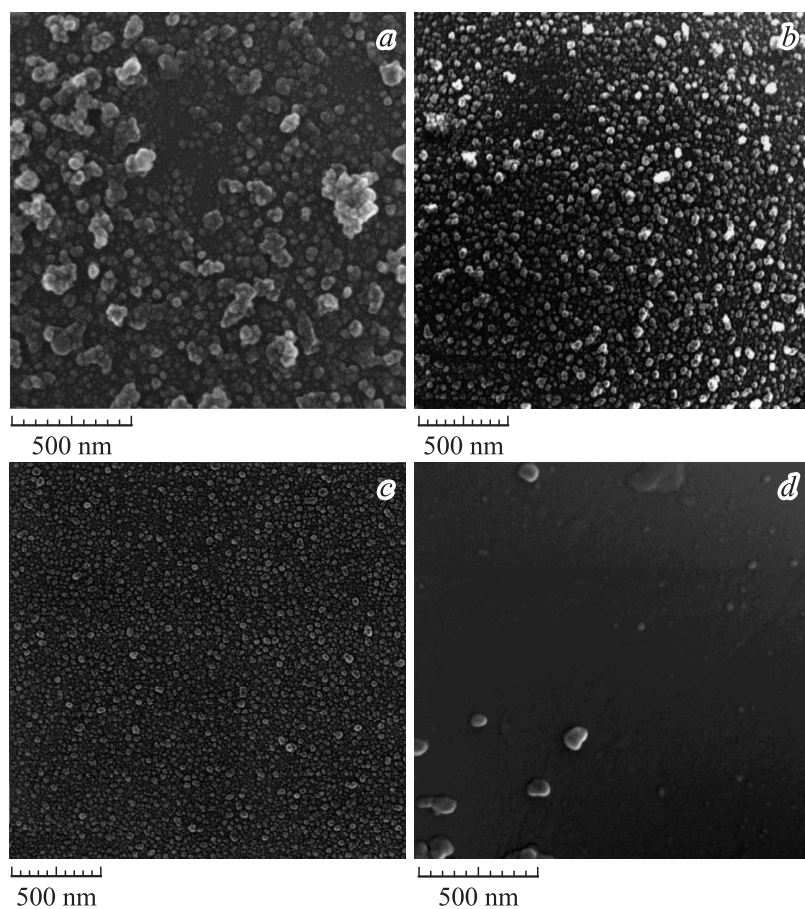
К одним из главных свойств газотермических покрытий внутрикостных имплантатов можно отнести морфологическую гетерогенность (сочетание элементов поверхностной структуры большого количества

размерных мод) и однородность распределения нанометровых зерен. Следует отметить, что к данным элементам не относятся пылевидные когезионно слабосвязанные частицы поверхностного слоя. При плазменном напылении ГА-покрытий протекают структурно-фазовые превращения, изменяющие исходную структуру материалов вследствие неконгруэнтного плавления и аморфизации при затвердевании на металлической основе. Устранить эти нежелательные явления можно путем создания условий облегченного растекания сплэтов по поверхности изделия и снижения их скорости охлаждения, задаваемой уровнем температуры контакта, в свою очередь, зависящего от температуры предварительной ИТО основы и дистанции напыления.

Образцы представляют собой пластины титанового сплава ВТ1-00 толщиной 2 мм. Нанесение ГА-покрытий осуществляется плазменным напылением в воздушной среде на установке ВРЕС 744.3227.001 при дистанции напыления 90 мм, электрической мощности 16 кВт (ток дуги плазмотрона 540 А), дисперсности частиц порошка от 2 до 30 мкм. При этом определяется влияние предварительной ИТО титановой основы на показатель среднего диаметра нанометровых зерен в температурном диапазоне от 20 до 1000°C.

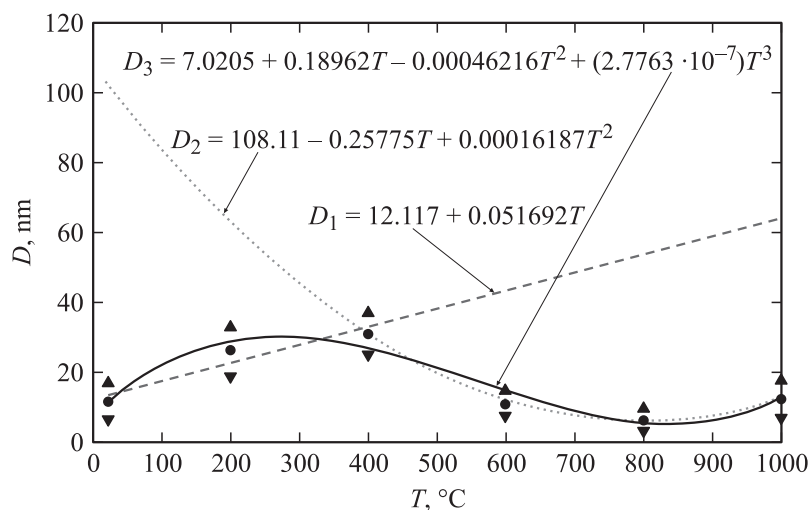
Исследование фазово-структурного состояния (среднего диаметра зерен  $D$ , их дисперсии и равномерности структуры) покрытий выполнено с использованием растровой электронной микроскопии (микроскоп MIRA II, Tescan; ЦКП СГУ им. Н.Г. Чернышевского) при последующей программной обработке. Ширина кадров варьируется в диапазоне от 1.0 до 2.3 мкм при сканировании с увеличением 117–200 тыс. крат соответственно. Образцы покрытий имеют нумерацию в диапазоне от 0 до 10 с шагом, кратным 2, соответствующую температуре  $T$  предварительного нагрева основы (0 — без нагрева; 2 — с нагревом от 200°C до 10–1000°C).

Структура поверхности ГА-покрытий в нанометровом масштабе исследований обусловлена процессом кристаллизации сплэтов [1]. Образцы, полученные без предварительного нагрева (режим 0; рис. 1, а), характеризуются средним диаметром зерен около 11 нм. На поверхности фиксируется множество агломератов величиной от 150 до 300 нм, представляющих собой скопление наночастиц. Таким образом, поверхность покрытий имеет существенную неравномерность наноструктуры. С предварительным нагревом основы до 200°C (режим 2) структура плазменных покрытий изменяется незначительно. Средний диаметр



**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхностной наноструктуры ГА-покрытий, полученных по режимам: *a* — 0; *b* — 4; *c* — 6; *d* — 8.

зерен возрастает до 26 nm, количество агломератов снижается. При дальнейшем увеличении температуры предварительной активации до 400°C (режим 4; рис. 1, *b*) покрытиям придается практически однородная структура. Агломераты носят единичный характер и состоят из малого (от 4 до 8) количества наночастиц. Средний диаметр достигает



**Рис. 2.** Зависимость среднего диаметра нанозерен от температуры предварительной ИТО.

максимума около 31 nm. Можно отметить, что на участке нагрева от 20 до 400 °С наблюдается линейный рост нанозерен (рис. 2, прямая  $D_1$ ).

Снижение вязкости, вызванное нагревом до 600 °С, способствует лучшему растеканию сплэтов, поэтому уменьшение среднего размера зерна  $D$  до начальной величины 11 nm представляется закономерным и носит параболический характер (рис. 2, кривая  $D_2$ ). Структура характеризуется высокой степенью однородности, агломераты не превышают величины 70–90 nm и носят единичный характер. Особенно интересным является тот факт, что при данных условиях (режим 6) становятся различимы 3–8-нанометровые отдельные кристаллиты и субзерна, доля которых составляет около 48% (рис. 1, *c*).

Заметные изменения происходят при температуре предварительного нагрева от 800 до 1000 °С. На данных режимах отдельные агломерированные частицы от 30 до 90 nm располагаются на „сглаженной“ поверхности ГА-покрытия, морфологическая гетерогенность заметно снижена, при этом средний размер нанозерен составляет 6 nm на режиме 8 и вдвое большую величину на режиме 10 (рис. 1, *d*).

Анализ результатов исследования структуры в нанометровом масштабе показывает, что за счет предварительной ИТО титановой основы образцов имплантатов и заданной дистанцией напыления теплокINETического воздействия на частицы напыляемого материала в плазменной струе удастся придать формируемым покрытиям требуемую равномерную нанокристаллическую структуру. Таким образом, выявлена обобщенная закономерность изменения среднего диаметра зерен (рис. 2, кривая  $D_3$ ) и установлена возможность сближения типов морфологии ГА-покрытий и костных трабекул при улучшении качества биомеханической совместимости [1]. По результатам экспериментальных исследований придание крупным сплэтам, формирующим несущую основу покрытия, равномерной нанокристаллической структуры со средним диаметром зерен  $31 \pm 6$  nm происходит при ИТО до  $400^\circ\text{C}$ , а при  $600^\circ\text{C}$  средний диаметр зерен составляет  $11 \pm 3$  nm.

## Список литературы

- [1] Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Лясников В.Н. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 6. С. 35.
- [2] Kindt J.H., Fantner G.E. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2005. V. 874.
- [3] Pikos M.A., Cannizzaro G. et al. // Int. Mag. of Oral Implantology. 2002. V. 1. N 3. P. 6.