

08

Электроплазменные покрытия на основе кремнийсодержащего гидроксиапатита: технология получения и исследование свойств

© А.В. Лясникова, О.А. Маркелова

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина,
410054 Саратов, Россия
e-mail: markelovaoa@bk.ru

(Поступило в Редакцию 21 января 2016 г.)

Проведен ИК-анализ и плазменное напыление порошка кремнийсодержащего гидроксиапатита. Показано, что покрытие обладает развитой морфологией и состоит из расплавленных частиц порошка, в том числе наноразмерных, равномерно распределенных по всей поверхности. Произведен расчет адгезионных характеристик и СЭМ полученного покрытия.

Гидроксиапатит кальция (ГА) давно и успешно применяется в медицинской практике, в том числе в составе биоактивных покрытий на поверхности внутрикостных имплантатов для стоматологии и травматологии. Большой интерес у исследователей вызывают замещенные ГА, которые обладают повышенной биологической активностью [1].

Кремнийсодержащий гидроксиапатит (Si–ГА) весьма перспективен для имплантологии, особенно внутрикостной, поскольку известно, что кремний содержится в активных зонах костного роста, а его дефицит приводит к аномальному развитию скелета [2,3]. Установлено также, что Si–ГА обладает более высокими по сравнению с ГА скоростью резорбции и биоактивностью [4].

На сегодняшний день в отечественной и зарубежной научной периодике опубликовано значительное количество работ по способам получения и исследованию свойств Si–ГА [1–4], но отсутствуют данные по плазмонапыленным адгезионнопрочным покрытиям на основе Si–ГА.

В связи с этим целью работы являлось электроплазменное напыление порошка кремнийсодержащего гидроксиапатита, комплексное исследование физико-химических свойств полученных плазмонапыленных наноструктурированных Si–ГА-покрытий, а также сравнение полученных покрытий с традиционными ГА-покрытиями.

Синтез кремнийсодержащего гидроксиапатита с молярным отношением $Ca/(P + Si) = 1.67$ и степенью замещения на кремний около 5.8 wt.% проводился в Лаборатории кафедры БМА СГТУ им. Ю.А. Гагарина (Саратов). Полученный порошок охлаждали при комнатной температуре в течение 2 h, после чего размалывали в керамической ступе нажатием пестика в течение 15 min и выполняли фракционирование с применением сит (до 90 μm).

Для исследования морфологии и фазового состава плазмонапыленного Si–ГА-покрытия использовались цилиндрические титановые образцы (ВТ1-0, ГОСТ 19807-91) высотой 1.5 mm и диаметром 6.5 mm, адгезионные характеристики определялись на плоских титановых образцах размером 10 × 30 × 2 mm.

Для подготовки поверхности образцов к напылению проводились их очистка и обезжиривание в установке ультразвуковой очистки „УЗУМИ-2“ (ООО „ТРИМА“, Саратов) в водном растворе ПАВ при температуре от 35 до 40°C, частоте 18 kHz в течение 5 min. Следующим подготовительным этапом был процесс воздушно-абразивной обработки, который осуществлялся при помощи аппарата АСОЗ 1.2 МЕГА (ООО „ВЕГА–ПРО“, Екатеринбург) порошком электрокорунда Белэкт № 25 (ТУ 9391-094-45814830-2003) дисперсностью 250–300 μm в течение 5 min.

Плазменное напыление биокompозитных покрытий производилось на полуавтоматической установке УПН-28 (ООО НПО „РЕМПЛАЗМА“, Москва) путем последовательного нанесения подслоя из порошка титана и слоя порошка Si–ГА при технологических режимах, указанных в табл. 1.

Исследование ИК-спектров порошка Si–ГА проводилось с применением фурье-спектрометра FT-801 (ООО НПФ „Симмекс“, Новосибирск) в интервале волновых чисел 500 . . . 4000 cm^{-1} , таблетки с KBr.

Исследование морфологии и химического элементного состава поверхности были проведены с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU производства фирмы Tescan

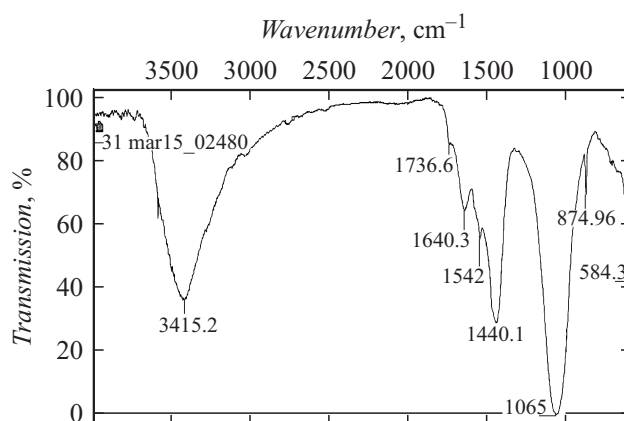


Рис. 1. ИК-спектр порошка Si–ГА.

Таблица 1. Технологические режимы плазменного напыления Si–ГА

Тип порошка	Ток дуги, А	Дистанция напыления, мм	Дисперсность порошка, μm	Время напыления, s	Расход плазмообразующего газа (аргон), l/min
Титан	300	до 150	100–150	5–7	20
Si–ГА	350	до 50	до 90	10–12	20

(Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Разрешающая способность микроскопа достигает 1 nm, а чувствительность детектора INCA Energy — 133 eV/10 mm².

Адгезионные характеристики Si–ГА плазменного покрытия определялись методом сдвига (ГОСТ 14759-69) при помощи испытательной универсальной машины ИР 5082-100 (ООО „Импульс“, Иваново) при скорости перемещения рабочей траверсы 0.5 mm/min. Для определения адгезии покрытия образцы попарно склеивали напыленными поверхностями и прижимали друг к другу с помощью грузов и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 h. В качестве клея использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (ТУ 2252-003-62517430-01) с полиэтиленполиаминовым отвердителем, которая выдерживает удельные нагрузки на разрыв 35...40 МПа.

ИК-анализ порошка Si–ГА показал, что образец в основном соответствует образцу синтетического гидроксиапатита, а именно имеется наличие характеристических линий валентных колебаний PO₄³⁻ с максимумами 1065, 874.69 cm⁻¹, а также структурированной полосы деформационных плоскостного и внеплоскостного колебаний PO₄³⁻ (O–P–O) с максимумами 874.96 и 584.3 cm⁻¹. Также имеются линии, определяющие степень монокристалличности ГА (частота 3415.2 и 584.3 cm⁻¹).

Анализ морфологии поверхности образцов с покрытием показал, что плазмонапыленное Si–ГА-покрытие состоит из плотноупакованных частиц порошка размерами порядка 40–100 μm , образующих агломераты размером до 200 μm , равномерно распределенных по всей поверхности образца (рис. 2, а). Также обнаружено наличие наночастиц порошка (80–150 nm), имеющих вытянутую

Таблица 2. Элементный состав плазмонапыленного Si–ГА-покрытия (вес.%)

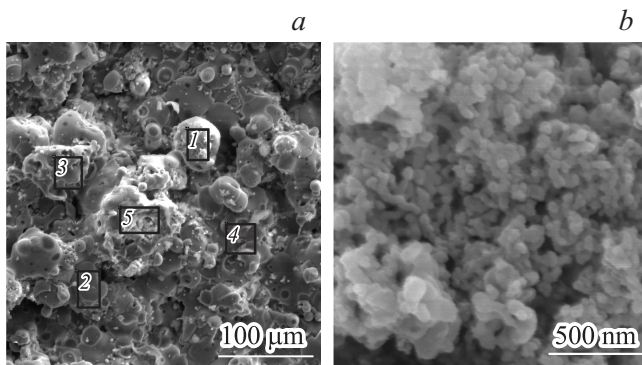
Спектр	O	Si	P	Ca	Ti
1	38.84	6.55	13.51	40.68	0.43
2	39.55	4.53	14.46	40.88	0.57
3	41.92	4.49	14.70	38.88	–
4	37.90	3.50	10.97	32.48	15.16
5	43.77	4.11	13.88	38.24	–
Макс.	43.77	6.55	14.70	40.88	15.16
Мин.	37.90	3.50	10.97	32.48	0.43

форму, плотно расположенных по поверхности более крупных частиц (рис. 2, б). Полученные данные для плазмонапыленных частиц макроразмеров сопоставимы с соответствующими значениями для плазмонапыленных ГА-покрытий, сформированных при аналогичных режимах. В то же время Si–ГА-покрытия демонстрируют более развитую морфологию и наличие большого количества наноразмерных структур по сравнению с ГА-покрытиями [5].

Для исследования химического элементного состава плазмонапыленных Si–ГА-покрытий производилась выборка площадок (не менее пяти) на поверхности образцов (рис. 2, а). Анализ результатов показал, что покрытие содержит такие элементы, как кислород, кальций, фосфор и кремний (табл. 2), причем кремний фиксируется на всех исследованных участках поверхности, что свидетельствует о равномерности распределения частиц в плазмонапыленном покрытии.

Адгезия Si–ГА определялась расчетным методом, как среднее отношение усилия отрыва склеенных образцов к площади участка отрыва (ГОСТ 27890-88). Максимальное усилие, при котором произошел отрыв плазмонапыленного покрытия, составило 4.3 kN. При этом адгезия плазмонапыленного Si–ГА-покрытия составила 12.0...12.6 МПа, что незначительно превышает средние показатели адгезии для ГА-плазмонапыленных покрытий (порядка 10...11 МПа) [5].

На основании проведенных исследований и литературных данных можно заключить, что полученные плазменным напылением Si–ГА-покрытия весьма перспективны для применения в медицинской практике ввиду наличия в их составе наноразмерных частиц Si–ГА [2,3], а также благодаря развитой морфологии поверхности и достаточно высоким адгезионно-когезионным характеристикам.

**Рис. 2.** СЭМ-изображения поверхности плазмонапыленного Si–ГА на титановой подложке.

Выводы

Проведено электроплазменное напыление порошка Si–ГА, структура которого подтверждена методом ИК-спектроскопии. Показано, что плазмонапыленное Si–ГА-покрытие состоит из плотноупакованных частиц порошка размерами порядка 40–100 μm , образующих агломераты размером до 200 μm , равномерно распределенных по всей поверхности образца. Обнаружено наличие наночастиц порошка Si–ГА размерами порядка 80–150 nm. Установлено, что адгезия плазмонапыленного Si–ГА-покрытия составляет порядка 12.0 . . . 12.6 МПа, что несколько превышает адгезионные характеристики ГА-покрытий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-02767 а, а также проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 11.1240.2014/К от 17.07.2014 г.

Список литературы

- [1] Данильченко С.Н. // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка, 2007. № 2. С. 33–59.
- [2] Patel N., Brooks R.A., Clarke M.T., Lee M.T., Rushton N. // J. Mater. Sci. Mater. in Medicine, 2005. Vol. 16. P. 429–440.
- [3] Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Kachaev A.A., Pichugin V.F., Chaikina M.V., Epple M. // Inorganic Mater. Appl. Res. 2013. Vol. 4. N 3. P. 227–235.
- [4] Белецкий Б.И., Свентская Н.В. // Стекло и керамика. 2009. № 3. С. 26–31.
- [5] Lyasnikov V.N., Lyasnikova A.V., Pivovarov A.V., Antonov I.N., Papshev V.A. // Biomedical Engin. 2011. Vol. 45. N 4. P. 119–127.