

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 плазмонанпыленным адгезионнопрочным покрытиям на основе Si–ГА.

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

Синтез кремнийсодержащего гидроксиапатита с мольным 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 плазмонанпыленного Si–ГА-покрытия использовались цилиндрические титановые образцы (BT1-0, 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

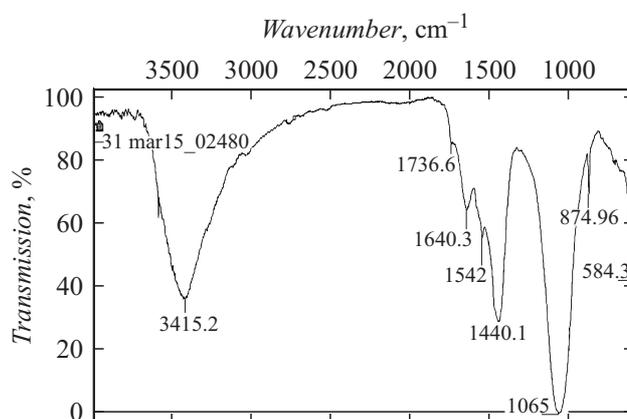


Рис. 1. ИК-спектр порошка Si–ГА.

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.%)

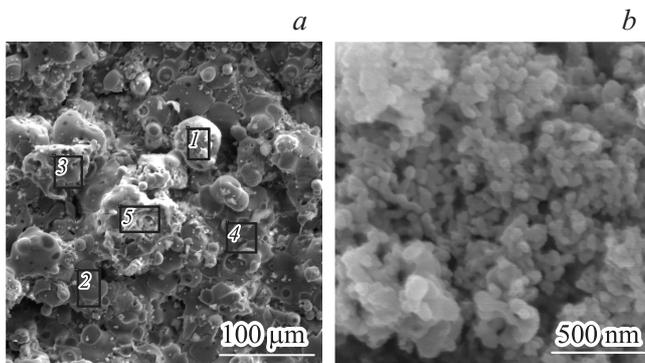
Спектр	O	Si	P	Ca	Ti
1	38.84	6.55	13.51	40.68	0.43
2	39.55	4.53	14.46	40.88	0.57
3	41.92	4.49	14.70	38.88	–
4	37.90	3.50	10.97	32.48	15.16
5	43.77	4.11	13.88	38.24	–
Макс.	43.77	6.55	14.70	40.88	15.16
Мин.	37.90	3.50	10.97	32.48	0.43

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 электродплазменное 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 мкм, образующих агломераты размером до 200 мкм, равномерно распределенных по всей поверхности образца. Обнаружено наличие наночастиц порошка Si–ГА размерами порядка 80–150 нм. 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.