УДК 539.26

МИКРОСТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Кальцийфосфатных покрытий, полученных методами микродугового оксидирования и детонационно-газового напыления*

Е.В. ЛЕГОСТАЕВА, канд. физ.-мат. наук, с.н.с.
Т.В. ТОЛКАЧЕВА, технолог
Е.Г. КОМАРОВА, аспирант
Ю.П. ШАРКЕЕВ, доктор физ.-мат. наук, профессор
(ИФПМ СО РАН, г. Томск)
А.И. СМИРНОВ, канд. тех. наук, доцент
В.А. БАТАЕВ, доктор тех. наук, профессор
(НГТУ, г. Новосибирск)
В.И. ЯКОВЛЕВ, канд. тех. наук, с.н.с.
(АлтГТУ, г. Барнаул)

Статья получена 12 декабря 2012 года

Легостаева Е.В. - 634021, г. Томск, пр. Академический 2/4, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, e-mail: lego@ispms.tsc.ru

Показано, что кальцийфосфатные покрытия, полученные методом детонационно-газового напыления гидроксиапатита, имеют преимущества по фазовому и элементному составу (Ca/P = 1,5–1,7). Покрытия, нанесенные в электролите на основе ортофосфорной кислоты и гидроксиапатита методом микродугового оксидирования, находятся в ренгеноаморфном состоянии (Ca/P = 0,7), однако имеют преимущества по адгезионной прочности.

Ключевые слова: кальцийфосфатные покрытия, микроструктура, физико-механические характеристики, микродуговое оксидирование, детонационно-газовое напыление

Введение

Несмотря на значительные успехи протезирования в области стоматологии, травматологии и ортопедии, срок службы имплантатов ограничен приблизительно десятью годами, что обусловлено воспалительными процессами, токсическими реакциями, расшатыванием конструкционных элементов имплантатов и т. д. В настоящее время особое внимание уделяется формированию определенного рельефа (шероховатости) на поверхности имплантата, что позитивно сказывается на его остеоинтеграции. Однако предлагаемые технологии создания имплантатов не удовлетворяют в полной мере современным медицинским требованиям, в связи с чем идет активный поиск новых технологических решений для формирования биосовместимой шероховатой поверхности, обеспечивающей надежную интеграцию имплантата с костной тканью. При решении этой проблемы особое место занимают функционализация и модификация поверхностей. Важное значение имеет нанесение биоактивных кальцийфосфатных (КФ) покрытий, приближающих создаваемые имплантаты к классу биомиметических материалов для костной ткани.

На сегодняшний день существует ряд методов формирования КФ-покрытий на поверхности металлов, например, шликерный (золь-гель), микродуговое (микроплазменное) оксидирование, магнетронное распыление, плазменное напыление и др. Известно большое количество

^{*} Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.2065.

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

работ, посвященных разработке и исследованию покрытий на основе фосфатов кальция, полученных различными методами. Тем не менее проблема повышения механической прочности и адгезии сохраняется: с увеличением толщины КФ-покрытия (в диапазоне до 100 мкм) возрастает его биоактивность, способность к остеоиндукции и остеокондукции, но падает механическая прочность и адгезия к подложке. Кроме того, в настоящее время нет однозначных данных о том, какими свойствами должна обладать поверхность имплантата, обеспечивающая его остеоинтеграцию.

Целью работы являлось сравнительное исследование микроструктуры и физико-механических свойств микродуговых и детонационногазовых КФ-покрытий на поверхности наноструктурированного титана для получения покрытий с оптимальными характеристиками.

Методика эксперимента

Покрытия наносились на поверхность образцов титана ВТ1-0 в наноструктурированном состоянии, полученном методом *abc*-прессования с последующей прокаткой по схеме, предложенной в [1]. Перед нанесением покрытий образцы подвергались предварительной подготовке, состоящей из пескоструйной обработки с использованием порошка окиси алюминия и последующего химического травления в водном растворе 30 %-й соляной кислоты и 60 %-й серной кислоты, нагретом до температуры кипения [2].

Микродуговое оксидирование проводили на установке MicroArc-3.0 в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, биологического гидроксиапатита (ГА; ООО «Биотехника») и карбоната кальция (ч.д.а) в анодном режиме при напряжении 150...400 В, длительности импульсов 100 мкс, частоте 50 Гц, времени нанесения до 10 мин [2].

Детонационно-газовое напыление проводили на установке «Катунь-М» при частоте выстрелов 4 Гц, количество выстрелов составляло порядка 250–400 [3]. В качестве напыляемого порошка использовался биологический ГА двух фракций, полученных с помощью классификатора КЦЕ-2.

Морфологию и элементный состав КФпокрытий и частиц ГА исследовали на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 с приставкой для энергодисперсионного анализа (ТМЦКП ТГУ, г. Томск). Для измерения размеров частиц применяли стандартный метод «секущей». Электронно-микроскопические исследования КФ-покрытий проводились на просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai 20 (ЦКП «Лаборатория электронной микроскопии» НГТУ, г. Новосибирск). Рентгенофазовый анализ КФ-покрытий был выполнен на дифрактометрах ДРОН-7 (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ CO PAH) и BRUKER D8 Advance (Институт химии университета Дуйсбург-Эссена, г. Эссен, Германия) в излучении Си. Шероховатость поверхности определялась на профилометре-296 по Ra (ГОСТ 2789-73). Для оценки адгезионной прочности покрытия к подложке из титана использовался «метод отрыва».

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведено типичное РЭМ-изображение микродугового КФ покрытия на титане и соответствующие гистограммы распределения структурных элементов по размерам. Структура покрытия формируется слоями и состоит из тонкого беспористого оксидного подслоя и верхнего пористого КФ-слоя, состоящего из сфероидальных образований (сферолиты), которые име-



Рис. 1. РЭМ-изображение (*a*) микродугового КФ-покрытия и гистограммы распределения структурных элементов: сферолитов (б) и пор (в) по размерам

U	M	

Таблица 1

<i>U</i> , B	$D_{\text{пор}}$,мкм	$D_{ m c \phi ep}$,мкм	П, %	<i>L</i> , мкм	<i>R</i> _a , мкм	<i>P</i> , МПа
150	1,5	5,2	20	10	1,9	26,8
200	4,0	14,0	25	40	2,5	24,8
250	6,4	26,0	23	70	4,3	20,2
300	8,6	28,0	21	95	4,8	14,7
350	13,0	33,0	19	125	6	11,3
400	9,6	30,0	17	135	6	3,3

Основные характеристики микродуговых КФ-покрытий

U – напряжение микродугового оксидирования; D_{nop} – размер пор в покрытии; $D_{c\phi ep}$ – размер сферолитов в покрытии; П – общая поверхностная пористость; L – толщина покрытия; R_a – шероховатость покрытия; P – адгезионная прочность покрытия к подложке.

ют сквозные поры. Средний размер сферолитов составляет 14 мкм, средний размер пор – 4 мкм (рис. 1, *б-в*). Размер структурных элементов (сферолитов и пор) в значительной степени зависит от параметров микродуговой обработки, в частности, напряжения оксидирования. В табл. 1 приведены основные характеристики КФ-покрытий при варьировании напряжения оксидирования.

Были установлены оптимальные характеристики покрытий и диапазон напряжений (200...250 В), обеспечивающий их получение: толщина 40...70 мкм, пористость 25 %, шероховатость 2,5...4,5 мкм и адгезионная прочность 20...25 МПа. Для повышения агезионной прочности КФ была предложена предварительная обработка поверхности титана, посредством пескоструйной обработки и химического травления, которая позволила повысить адгезионную прочность микродуговых КФ-покрытий до 35 МПа.

Анализ результатов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактографии показал, что КФ-покрытие непосредственно после нанесения находится в рентгеноаморфном состоянии, на что указывают два диффузных гало на микродифракционной картине (рис. 2, *a*) и размытое гало на рентгенограмме (рис. 2, *в*). На светлопольных и темнопольных изображениях просматриваются отдельные кристаллиты покры-



Рис. 2. Микроструктура и фазовый состав микродуговых КФ-покрытий после нанесения (*a*–*e*), после отжига при температуре 800 °С (*c*–*e*): *a*, *c* – светлопольные электронно-микроскопические изображения с микродифракционными картинами; *б*, *d* – темнопольные изображения; *e*, *e* – рентгенограммы: * – CaTi₄(PO₄)₆, $\Box - \text{TiP}_2\text{O}_7$; $\Delta - \beta$ -Ca₂P₂O₇; • – TiO_{2(anatase)}

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ



Рис. 3. РЭМ-изображения частиц ГА (*a*, *c*); покрытий на их основе (*b*, *e*) и гистограммы распределения частиц ГА по размерам (*б*, *d*) для фракций: 1...20 мкм (*a*-*b*); 20...300 мкм (*c*-*e*)

тия размером менее 10 нм (рис. 2, а, б). С целью идентификации формирующихся фаз в покрытии был проведен отжиг в вакууме при температуре 800 °С в течение одного часа с охлаждением в свободном режиме. После отжига размер кристаллитов КФ-покрытия стал более крупным; встречаются как кристаллиты размером менее 100 нм, так и более крупные – до 200 нм (рис. 2, *г*, *д*). Микродифракционная картина (рис. 2, г) имеет кольцевой вид и представляет собой совокупность рефлексов, принадлежащих нескольким фазам. Расшифровка рентгеновской дифрактограммы показала, что основной фазой покрытия является двойной фосфат титана-кальция CaTi₄(PO₄)₆, в состав также входят β-пирофосфат кальция, β-Са₂Р₂О₇, пирофосфат титана, TiP_2O_7 , и диоксид титана, TiO_7 , в модификации анатаза (рис. 2, е).

Элементный состав микродуговых КФпокрытий представлен кальцием (9,4 ат.%), фосфором (13,4 ат.%), кислородом (70,5 ат.%) и титаном (6,7 ат.%), а соотношение Ca/P равно 0,7 (для костной ткани Ca/P =1,67).

Таким образом, микродуговые КФ-покрытия находятся в рентгеноаморфном состоянии, имеют соотношение Ca/P = 0,7, пористость 25 %, шероховатость 2,5...4,5 мкм, и адгезионную прочностью до 35 МПа.

Исследования показали, что основное влияние на физико-механические характеристики КФ- покрытий, полученных методом детонационногазового напыления, оказывает гранулометрический состав порошка ГА. На рис. 3 представлены РЭМ-изображения порошка ГА и покрытий на его основе, а также приведены гистограммы распределения частиц ГА по размерам для двух размерных фракций. Гистограммы имеют одномодальный характер, в обоих случаях для распределений наблюдаются вытянутые «хвосты» в сторону больших значений размеров частиц. Для первой фракции основная доля частиц имеет размер от 3 до 5 мкм (рис. 3, б), а во второй от 20 до 300 мкм (рис. 3, д). В процессе напыления наблюдается незначительное оплавление частиц ГА, а также их конгломерация. Покрытия состоят из частиц ГА, которые, как правило, плотно примыкают друг к другу, и лишь в отдельных случаях формируются полости (поры), по-видимому, вызванные локальным разогревом в данной области, что приводит к неоднородности покрытия по толщине и повышению поверхностной пористости до 5 %. При напылении частиц ГА размерной фракции 20...300 мкм покрытия практически не содержат пор, и его пористость не превышает 1 %.

Сравнительные исследования КФ-покрытий, полученных методом детонационно-газового напыления, показали, что они имеют более высокое соотношение Са/Р по сравнению с микродуговыми КФ-покрытиями. Показано, что при



Рис. 4. Микроструктура и фазовый состав КФ-покрытий, полученных методом детонационногазового напыления порошка ГА-фракций: 1...20 мкм (*a-в*); 20...300 мкм (*г-д*); *a*, *г* – светлопольные электронно-микроскопические изображения с микродифракционными картинами; б, *д* – темнопольные изображения; *в*, *е* – рентгенограммы; □ – Ca₁₀(PO₄)(OH)₂; ○ – Ti

напылении фракции 1...20 мкм на поверхности наблюдается незначительное количество титана, которое свидетельствует о неоднородности покрытий. Для фракции 20...300 мкм в покрытии содержатся кальций (23,23 ат.%), фосфор (13,82 ат.%) и кислород (62,95 %). Соотношение Са/Р в порошковой смеси составляет 1,5...1,7, что соответствует ГА.

На рис. 4 приведены электронно-микроскопические изображения и рентгенограммы покрытий, сформированных детонационно-газовым напылением порошка ГА-фракций 1...20 мкм (рис. 4, *a-в*) и 20...300 мкм (рис. 4, *г-д*). Светлопольный и темнопольный анализ показал, что КФ-покрытие, полученное денотационногазовым методом, имеет кристаллическую структуру и состоит из кристаллитов размером 10...100 нм независимо от размерной фракции (рис. 2 и 3, *a*, *б*). Микродифракционные картины (рис. 2, *a*, *г*) имеют кольцевой вид и представляют собой совокупность рефлексов, принадлежацим ГА. Ренфгенофазовый анализ показал, что в случае напыления частиц ГА размерной группы 1...20 мкм, в покрытии помимо основной фазы ГА присутствуют пики титана (рис. 4, *в*), что связано с неоднородностью покрытия по толщине.

В табл. 2 приведены основные свойства КФпокрытий, полученных методом детонационно-

Таблица 2

Основные свойства КФ-покрытий, полученных методом детонационно-газового напыления

Choř	Фракции порошка ГА, мкм		
Своиства КФ покрытии		120	20300
Шероховатость, мкм	Без пескоструйной обработки	3,27	5,62
	С пескоструйной обработкой	4,74	6,24
Адгезия, МПа	Без пескоструйной обработки	5	3
	С пескоструйной обработкой	20	15

67

газового напыления. При распылении частиц фракции 1...20 мкм шероховатость поверхности покрытий составляет 3,27 мкм (5-й класс по R₂), а при напылении частиц ГА размером 20...300 мкм шероховатость достигает 5,62 мкм (4-й класс по R_{a}). Необходимо отметить, что для успешной адгезии стволовых клеток к поверхности покрытия и их дальнейшей дифференцировки в костную ткань оптимальным является 5-й класс шероховатости (2,5< R_a <5) [4]. Адгезионная прочность КФ-покрытий, полученных без предварительной подготовки поверхности, не превышает 5 МПа [5], что недостаточно для их эксплуатации. Предварительная пескоструйная обработка и химическое травление поверхности позволяют повысить адгезионную прочность покрытий до 20 МПа – для фракции 1...20 мкм и до 15 МПа – для фракции 20...300 мкм.

Таким образом, КФ-покрытия, полученные детонационно-газовым методом, имеют кристаллическую структуру, соотношение Ca/P = = 1,5...1,7, пористость – 1...5 %, шероховатость – 4,7...6,24 мкм и адгезионную прочностью к подложке – до 20 МПа.

Заключение

Сравнительные исследования микроструктуры и физико-механических свойств микродуговых и детонационно-газовых КФ-покрытий показали, что преимущества в фазовом и элементном составе покрытий негативно сказываются на их адгезионной прочности. Выявлены оптимальные параметры микродугового оксидирования и установлен гранулометрический состав порошка ГА при детонационно-газовом напылении, позволяющие получать КФ-покрытия с высокими физико-механическими свойствами. Показано, что предварительная подготовка поверхности наноструктурного титана, включающая пескоструйную обработку и последующее химическое травление в растворе соляной и серной кислоты, позволяет повысить адгезионную прочность покрытий к титану.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», соглашение №8036, РФФИ №12-03-00903-а.

Список литературы

1. Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П., Толмачев А.И. и др. Структура и свойства объемного ультрамелкозернистого титана, полученного abc-прессованием и прокаткой // Перспективные материалы. –2009. – Спец. вып. № 7. – С. 107–112.

2. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Толкачева Т.В. и др. Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения. Патент РФ на изобретение № 2385740. Опубл. 10.04.2010. Бюл. № 10.

3. Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P., Yakovlev V.I. and all. Formation of calcium-phosphate biocoatings by method of detonation gas spraying and its properties. – Proceeding of the second Asian Symposium on Advanced Materials, 2009 – P.305-308.

4. Хлусов И.А., Карлов А.В., Шаркеев Ю.П. и др. Остеогенный потенциал мезенхимальных стволовых клеток костного мозга in situ: роль физикохимических свойств искусственных поверхностей // Клеточные технологии в биологии и медицине. – 2005. – № 3. – С. 164–173.

5. *«Implants for Surgery-* Hydroxyapatite. Part 2: Coatings of Hydroxyapatite», BS ISO 13779-2:2000, International Organisation for Standards, 2000.

Microstructure, physical and mechanical properties of calcium-phosphate coating formed by micro-arc oxidation and method of detonation gas spraying

E.V. Legostaeva, T.V. Tolkacheva, E.G. Komarova, Yu.P. Sharkeev, A.I. Smirnov, V.A. Bataev, V.I. Yakovlev

The comparative investigation of calcium-phosphate coating formed by micro-arc oxidation and method of detonation gas spraying was carried out. It was shown that calcium- phosphate coatings formed by method of detonation gas spraying of hydroxyapatite have advantage in phase and element composition (Ca/P = 1.5-1.7). The coatings formed by micro-arc oxidation in solution of phosphoric acid and hydroxyapatite have quasiamorphous state (Ca/P = 0.7), but have advantage in adhesion strength.

Key words: calcium-phosphate coating, microstructure, physical and mechanical properties, micro-arc oxidation, detonation gas spraying