

Плазменные биокомпозитные покрытия на основе медьзамещенных кальцийфосфатов

А. В. Лясникова, О. А. Дударева, О. А. Маркелова, И. П. Гришина, В. Н. Лясников

Исследована структура порошков медьзамещенных гидроксиапатита и трикальцийфосфата методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Приведены режимы плазменного напыления покрытий на основе порошков медьзамещенных гидроксиапатита и трикальцийфосфата, а также технологии обработки поверхности перед нанесением покрытий. Произведена сканирующая электронная микроскопия плазменных биокомпозитных покрытий на основе медьзамещенных порошков для выявления размеров частиц порошка, составляющих покрытие. Проанализирован химический состав покрытий на основе замещенных кальцийфосфатов. Проведены исследования адгезионных и гидрофильных характеристик плазмонанпыленных покрытий.

Ключевые слова: плазмонанпыленные покрытия, медьзамещенный трикальцийфосфат, медьзамещенный гидроксиапатит.

Введение

Плазменное напыление нашло широкое применение в качестве технологии нанесения покрытий на медицинские изделия благодаря возможности получения заданной пористости, адгезии и развитого микрорельефа [1–6].

Интерес представляет формирование покрытий на основе модифицированных порошков гидроксиапатита (ГА) и трикальцийфосфата (ТКФ), в частности, в варианте медьзамещенных [8–10]. Как известно [7, 8], медь обладает бактерицидными свойствами, что благоприятным образом может сказаться на остеоинтеграции биоактивных покрытий, а имплантаты, имеющие покрытия на основе медьзамещенных кальцийфосфатов, весьма перспективны для использования в восстановительной хирургии.

Целью работы являлось исследование структурно-морфологических и физико-химичес-

ких характеристик покрытий на основе порошков медьзамещенных гидроксиапатита (Cu-ГА) и трикальцийфосфата (Cu-ТКФ).

Материалы и методы

Синтез порошков Cu-ГА и Cu-ТКФ проводился на основе известных методик [11]. После 24 часов старения образовавшийся осадок отжигали при температуре 1150 °С. Полученный порошок остужали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего размалывали в керамической ступе нажатием пестика в течение 15 мин и выполняли фракционирование с применением сит дисперсностью до 90 мкм.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) синтезированных порошков проводился на дифрактометре Xcalibur/Gemini A с использованием рентгеновской трубки с медным анодом. Для анализа дифрактограмм применялась программная среда Match! 2003-2009 CRYSTAL IMPACT, (Bonn, Germany) с использованием баз данных AMCSD и COD.

Исследование ИК-спектров медьзамещенных порошков проводилось на Фурье-спектрометре Nicolet в интервале волновых чисел от 500 до 4000 см⁻¹.

Для исследования морфологии и фазового состава плазмонанпыленных покрытий использовались титановые образцы высотой 1,5 мм и диаметром 6,5 мм, причем адгезионную прочность покрытия определяли на плоских титановых образцах размером 10×20×2 мм.

Лясникова Александра Владимировна, зав. кафедрой, доцент, д.т.н.

Дударева Олеся Александровна, доцент, к.т.н.

Маркелова Ольга Анатольевна, ассистент.

Гришина Ирина Петровна, к.т.н.

Лясников Владимир Николаевич, профессор, д.т.н. Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77.

E-mail: kafbma2011@yandex.ru; markelovaoa@bk.ru;

grishinaip@list.ru

Статья поступила в редакцию 30 марта 2018 г.

© Лясникова А. В., Дударева О. А., Маркелова О. А., Гришина И. П., Лясников В. Н., 2018

Для подготовки поверхности образцов к напылению проводились их очистка и обезжиривание в установке ультразвуковой очистки «УЗУМИ-2» в водном растворе ПАВ (при температуре до 40 °С и частоте колебаний 18 кГц) в течение 5 мин. Следующим подготовительным этапом был процесс воздушно-абразивной обработки, который осуществлялся при помощи аппа-

рата АСОЗ 1.2 МЕГА порошком электрокорунда дисперсностью до 300 мкм в течение 10 мин.

Плазменное напыление покрытий выполнялось на полуавтоматической установке УПН-28. Покрытие на основе порошков Cu-ГА и Cu-ТКФ наносилось при одинаковых режимах. Характерные режимы плазменного напыления представлены в таблице 1.

Таблица 1

Режимы плазменного напыления покрытий на основе медьзамещенных порошков

Тип порошка	Ток дуги, А	Дисперсность порошка, мкм	Дистанция напыления, мм	Расход плазмообразующего/ транспортирующего газа, л/мин
Титан	300±2 А	100–150	150–200	20/5
Cu-ГА, Cu-ТКФ	350±2 А	40–90	50–100	20/5

Анализ морфологии и химического элементного состава поверхности были проведены с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (производство фирмы Tescan), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Разрешающая способность микроскопа – 1 нм, чувствительность детектора – 133 эВ/10 мм². Исследования проводились в режиме вакуума на уровне 10⁻² Па.

Адгезию плазмонапыленного покрытия определяли методом сдвига на испытательной универсальной машине ИР 5082-100. Образцы склеивали напыленными поверхностями при помощи эпоксидного клея Henkel Loctite EA 3425 (выдерживает удельные нагрузки на разрыв до 40 МПа) и оставляли под грузом до полного высыхания.

Для оценки степени гидрофильности покрытий проводили измерение краевых углов смачивания с водой и глицерином методом «лежащей кап-

ли» с последующим расчетом свободной энергии поверхности.

Результаты и обсуждение

Представленная на рис. 1, а дифрактограмма порошка Cu-ГА показывает наличие кристаллического продукта, причем отчетливо наблюдается линии ГА и Са₃(РО₄)₂. При расшифровке данных РФА для порошка Cu-ТКФ была обнаружена фаза Са₁₉Сu₂(РО₄)₁₄ (рис. 1, б).

ИК-анализ порошка Cu-ГА (рис. 2, а) выявил наличие характеристических линий валентных колебаний сорбированной воды, а также структурированной полосы деформационных плоскостного и внеплоскостного колебаний РО₄³⁻ (О-Р-О). Образец порошка Cu-ГА в основном соответствует образцу синтетического ГА.

ИК-спектр образца порошка Cu-ТКФ полностью соответствует структуре соединения в форме Са_{3-x}Сu_x(РО₄)₂, причем наблюдается отсутствие свободной и связанной воды, а также частот колебаний ОН-группы (рис. 2, б).

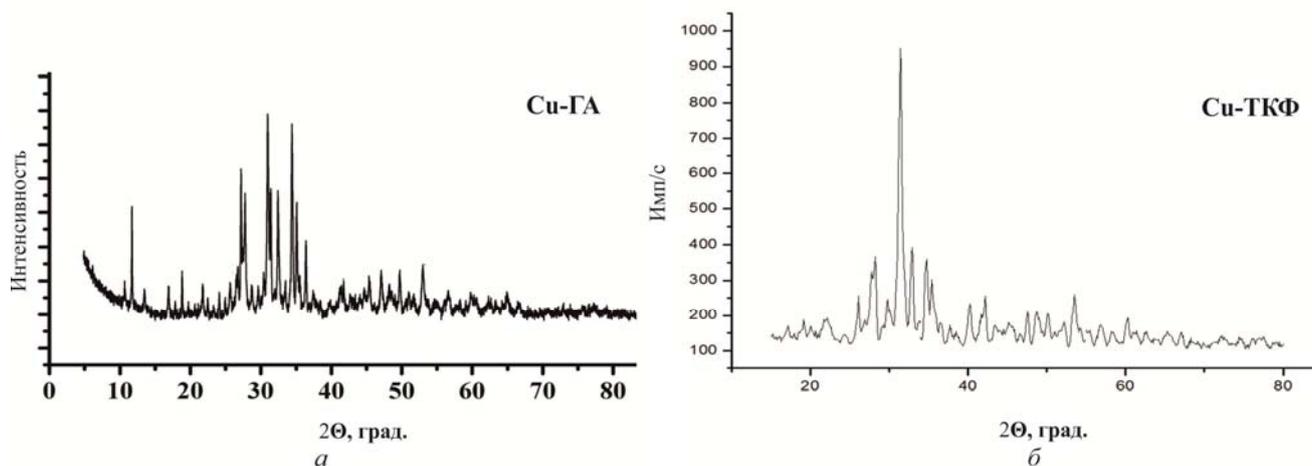


Рис. 1. РФА порошков Cu-ГА (а) и Cu-ТКФ (б).

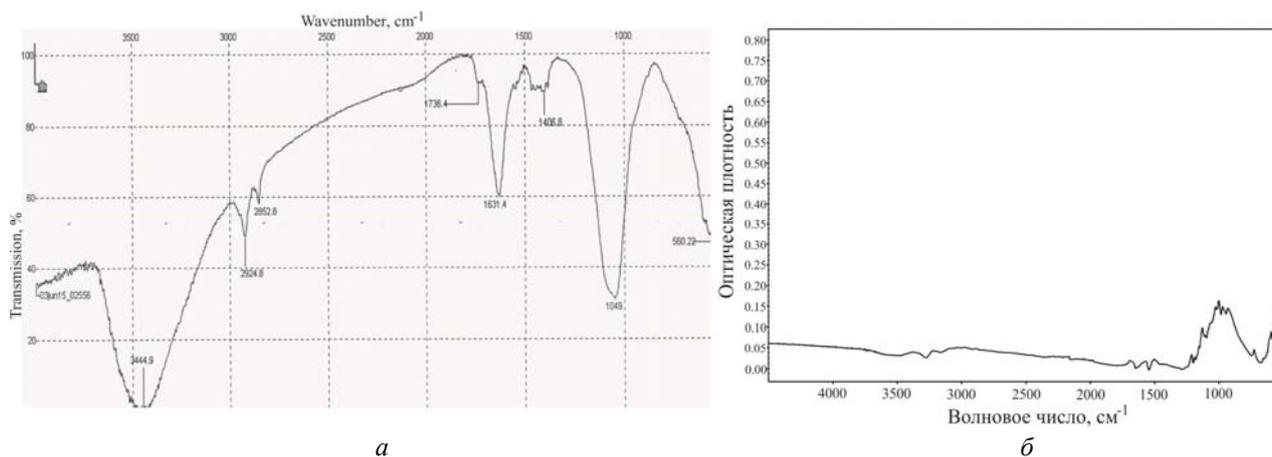


Рис. 2. ИК-порошков Cu-ГА (а) и Cu-ТКФ (б).

Покрытие на основе Cu-ГА представлено плоскими частицами размером 20–90 мкм, уложенными плотно друг на друга (рис. 3, а). На поверхности частиц имеются поры размером 2–5 мкм. Обнаружено наличие наночастиц размером 50–100 нм, имеющих разнообразную, преимущественно вытянутую игольчатую форму и распределенных на поверхности крупных образований в виде скоплений частиц.

Плазмонапыленное Cu-ТКФ покрытие состоит из частиц округлой формы размером 20–40 мкм с ровными краями (рис. 3, б). На поверхности частиц имеются сферические микрокапли размером до 5 мкм. Также установлено наличие

наночастиц порошка размером 30–100 нм, равномерно распределенных на поверхности крупных частиц.

Предположительно, различие микрорельефа поверхности покрытий связано с различным содержанием частиц меди в замещенных порошках.

Анализ элементного химического состава покрытий показал, что в обоих типах покрытия присутствует медь, но в различном процентном соотношении (табл. 2). Так, максимальный весовой процент меди в Cu-ГА покрытии – 11,62, а в покрытии на основе Cu-ТКФ несколько выше, а именно, 15,44.

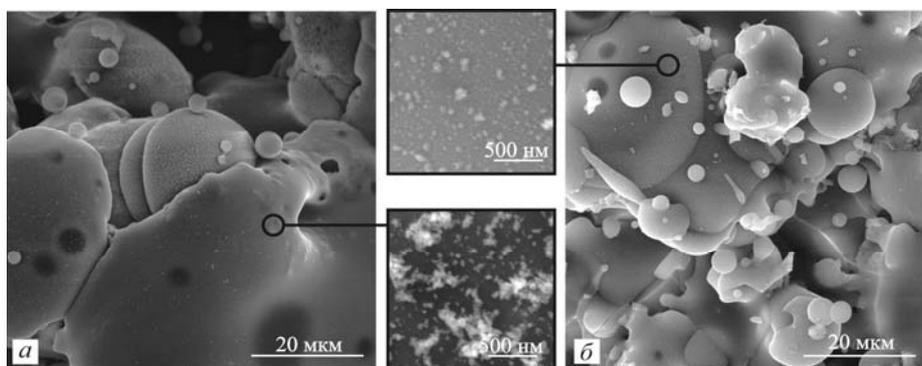


Рис. 3. СЭМ покрытий на основе порошков Cu-ГА (а) и Cu-ТКФ (б).

Таблица 2

Элементный состав плазмонапыленного Cu-ГА покрытия (весовые %)

Номер спектра	Кислород (О)	Фосфор (Р)	Кальций (Са)	Медь (Cu)
Cu-ГА покрытие				
1	45,21	16,84	26,00	9,72
2	47,41	18,44	24,76	9,11
3	43,59	17,93	26,05	11,18
4	43,36	18,97	26,05	11,62
Cu-ТКФ покрытие				
1	29,50	19,08	36,36	15,05
2	39,34	18,76	26,46	15,44
3	41,88	18,80	28,16	11,16
4	31,32	22,37	32,00	14,32

Покрyтия на основе медьзамещенных кальцийфосфатов проявляют гидрофильные свойства (табл. 3). Поверхностная энергия обоих типов по-

крытий определяется в бoльшей мере полярной составляющей, что свидетельствует о присутствии полярных групп.

Таблица 3

Значения краевого угла и поверхностной энергии медьзамещенных покрытий

Тип покрытия	Краевой угол, °		Поверхностная энергия, мН/м	
	Вода	Глицерин	Дисперсионная составляющая	Полярная составляющая
Cu-ГА	32,8	72,16	1,03	85,27
Cu-ТКФ	20	43	18,97	50,47

Краевой угол смачивания с глицерином для Cu-ГА покрытий составил 72,16°, а у Cu-ТКФ покрытий – 43°. Предположительно большая гидрофильность Cu-ТКФ покрытий связана с равномерностью плазмонапыленного покрытия, в т. ч. в области наночастиц.

Прочность на отрыв плазмонапыленного Cu-ГА покрытия составила 14,6 МПа, для Cu-ТКФ – 8,7 МПа, что, предположительно, связано с более плотной компоновкой частиц покрытия, сформированного порошком Cu-ГА, а, следовательно, большим когезионным взаимодействием частиц.

Заключение

В работе исследована структура порошков медьзамещенных гидроксипатита (ГА) и трикальцийфосфата (ТКФ) методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Приведены режимы плазменного напыления покрытий на основе порошков медьзамещенных гидроксипатита и трикальцийфосфата, а также технологии обработки поверхности перед нанесением покрытия. Произведена сканирующая электронная микроскопия плазменных биокomпозитных покрытий на основе медьзамещенных порошков для выявления размеров частиц порошка, составляющих покрытие.

Методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии подтверждена структура порошков медьзамещенных ГА и ТКФ. Покрытие на основе порошка Cu-ГА представлено плотноупакованными частицами размером до 90 мкм. Плазмонапыленное Cu-ТКФ покрытие состоит из частиц округлой формы размером до 40 мкм с ровными краями. В обоих типах покрытий обнаружено наличие наночастиц. Адгезия покрытия на основе порошка Cu-ГА (14,6 МПа) выше, чем у покрытия на основе Cu-ТКФ (8,7 МПа).

Оба типа покрытий проявляют гидрофильные свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента для государственной поддержки молодых российских ученых РФ – докторов наук МД-1403.2017.8 и стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-5048.2018.4, а также Грантов РФФИ в рамках научных проектов № 16-08-01250 а и № 18-38-00677 мол_а (в части исследования структурно-морфологических характеристик плазмонапыленных покрытий).

ЛИТЕРАТУРА

- Zheng B., Luo Y., Liao H., Zhang C. // Journal of the European Ceramic Society. 2017. Vol. 37. Iss. 15. P. 5017.
- Tsui Y. C., Doyle C., Clyne T. W. // Biomaterials. 1998. Vol. 19. No. 22. P. 2015.
- Wen C. Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials. – Woodhead Publishing, 2015.
- Nakamura M., Kobayashi A., Nozaki K., Horiuchi N., Nagai A., Yamashita K. // Journal of Medical and Biological Engineering. 2014. Vol. 34. No. 1. P. 44.
- Mohammadi Z., Ziaei-Moayyed A. A., Sheikh-Mehdi Mesgar A. // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253. Iss. 11. P. 4960.
- Лясников В. Н., Лясникова А. В. Плазменное напыление в промышленности и медицине: возможности, проблемы, перспективы: монография. – Днепропетровск: ФОП Середняк Т. К., 2014.
- Shanmugam S., Gopal B. // Ceramics International. 2014. Vol. 40. Iss. 10. Part A. P. 15655.
- Radovanovic Z., Jokic B., Veljovic D., Dimitrijevic S., Kojic V., Petrovic R., Janackovi D. // Applied Surface Science. 2014. Vol. 307. P. 513.
- Stanic V., Dimitrijevic S., Antic-Stankovic J., Mitric M., Jokic Ilij B., Plecas B., Raicevic S. // Applied Surface Science. 2010. Vol. 256. Iss. 20. P. 6083.
- Dong-Qin X., Dong-Wei W., Jun-Chen R., Ke D., Ning Y., Xiong L., Xiao-Tong Z., Jie W. // Journal of Inorganic Materials. 2014. Vol. 29. Iss. 7. P. 769.
- Баринoв С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2005.

Plasma biocomposite coatings based on copper substituted calcium phosphates

A. V. Lyasnikova, O. A. Dudareva, O. A. Markelova, I. P. Grishina, and V. N. Lyasnikov

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
77 Politechnicheskaya str., Saratov, 410054, Russia
E-mail: kafbma2011@yandex.ru

Received March 30, 2018

The structure of powders of copper-substituted hydroxyapatite and tricalcium phosphate was studied by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The modes of plasma spray coating on the basis of copper-substituted hydroxylapatite and tricalcium phosphate powders are given, as well as surface treatment technologies before coating. Scanning electron microscopy of plasma biocomposite coatings based on copper-substituted powders was made to reveal the particle sizes of the powder that make up the coating. The chemical composition of coatings based on substituted calcium phosphates is analyzed. The adhesion and hydrophilic characteristics of plasma spraying coatings were studied.

Keywords: plasma sprayed coatings, copper-substituted tricalcium phosphate, copper-substituted hydroxyapatite.

REFERENCES

1. B. Zheng, Y. Luo, H. Liao, and C. Zhang, *Journal of the European Ceramic Society* **37** (15), 5017 (2017).
2. Y. C. Tsui, C. Doyle, and T. W. Clyne, *Biomaterials* **19** (22), 2015 (1998).
3. C. Wen, *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials* (Woodhead Publishing, 2015)
4. M. Nakamura, A. Kobayashi, K. Nozaki, N. Horiuchi, A. Nagai, and K. Yamashita, *Journal of Medical and Biological Engineering* **34** (1), 44 (2014).
5. Z. Mohammadi, A. A. Ziaei-Moayyed, A. Sheikh-Mehdi Mesgar, *Applied Surface Science* **253** (11), 4960 (2007).
6. V. N. Lyasnikov and A. V. Lyasnikova, *Plasma spraying in industry and medicine: opportunities, problems, prospects: a monograph*. (Dnepropetrovsk, FOP Serednjak TK, 2014) [in Russian]
7. S. Shanmugam and B. Gopal, *Ceramics International*. **40** (10), part A, 15655 (2014).
8. Z. Radovanovic, B. Jokic, D. Veljovic, S. Dimitrijevic, V. Kojic, R. Petrovic, and D. Janackovi, *Applied Surface Science* **307**, 513 (2014).
9. V. Stanic, S. Dimitrijevic, J. Antic-Stankovic, M. Mitric, B. JokicIlij, B. Plecas, and S. Raicevic, *Applied Surface Science* **256** (20), 6083 (2010).
10. X. Dong-Qin, W. Dong-Wei, R. Jun-Chen, D. Ke, Y. Ning, L. Xiong, Z. Xiao-Tong, and W. Jie, *Journal of Inorganic Materials* **29** (7), 769 (2014).
11. S. M. Barinov and V. S. Komlev, *Bioceramics based on calcium phosphates* (Moscow, Nauka, 2005) [in Russian].