

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

И.П. Мельникова, А.В. Лясникова, В.Н. Лясников

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.
г. Саратов, ул. Политехническая, 77. kafbma2011@yandex.ru*

Известно, что для достижения оптимальной биологической совместимости имплантируемый материал по своим физико-химическим и структурно-морфологическим характеристикам должен приближаться к замещаемым им структурам [1]. Поэтому формирование структуры покрытий, содержащей наноэлементы, является целесообразным для интенсификации процесса интеграции имплантата с костью. Основным недостатком широко распространенной в имплантологии кальцийфосфатной керамики является ее низкая механическая прочность, поэтому при изготовлении имплантатов, предназначенных для замещения костных дефектов, ее используют в качестве пористого покрытия на других более прочных биосовместимых материалах, например титане марки ВТ1-00 [1]. Наноструктурирование покрытия повышает его прочность [2]. Согласно многочисленным исследованиям среди существующих методов нанесения кальцийфосфатных порошковых материалов наиболее приемлемым, практичным, технически хорошо управляемым процессом является метод плазменного напыления [2].

При работе с порошками, для создания из них изделий с равномерной пористой структурой, применялся процесс агломерирования и последующий размол [3,4]. Ранее в работе [5] исследовалось влияние агломерирования на размер нанокристаллических порошков ГА размером 50 нм и было показано, что после агломерирования при температуре 700 °С образуются глобулы с размерами порядка 100 нм, а при температуре 900 °С частицы достигают размеров свыше 150 нм. Последующего размола не выполняли.

В отличие от работы [5] нами после процесса агломерирования порошка ГА с размером частиц 40-90 мкм производился размол. Предварительно отожженный и размолотый порошок становился менее полидисперсным, чем исходный, при этом средний размер частиц увеличивался [3,4]. Подобная обработка исходных порошков приводит к повышению их степени кристалличности и получению равномерной пористой структуры покрытий с пониженным уровнем внутренних напряжений и более развитой шероховатостью поверхности [6].

Изменение морфологии частиц исходного порошка ГА позволило также предложить новые способы наноструктурирования биосовместимых покрытий внутрикостных имплантатов в процессе плазменного напыления [7]. Физическая основа этих способов состоит в том, что при подготовке порошка к плазменному напылению формируются комбинированные частицы, представляющие собой агломераты из иммобилизированных мелких частиц на крупных частицах. При отсутствии подобной подготовки при напылении мелких частиц ~40 мкм происходит их перегревание, в результате чего часть из них испаряется. Остальные частицы, обладая невысокой кинетической энергией, мало деформируются при ударе о подложку, и в конечном итоге, прочность сцепления их с подложкой мала.

Плазменное напыление комбинированных частиц приводит в процессе распыления в высокотемпературной струе к теплоотводу от мелкой частицы к крупной,

что сохранит часть мелких закрепленных частиц от полного расплавления. При ударе о подложку комбинированная частица раздробится с отрывом мелкой частицы от крупной. При этом можно предположить, что мелкая частица, имея кинетическую энергию крупной частицы, разобьется на частицы нанометрового размера.

Исходя из свойств, которым должны удовлетворять биосовместимые покрытия, и ранее выполненных исследований отчетливо прослеживается перспектива использования процесса пропитки суспензией на основе наноструктурных материалов покрытия, в котором поры взаимосвязаны поровыми каналами размером не менее 5-7 мкм [6].

Еще одним перспективным методом наноструктурирования является заполнение пор и поровых каналов, существующих в частицах исходного порошка [5] суспензией на основе наноструктурных материалов с использованием поверхностно-активных веществ и ультразвукового воздействия.

В данной работе исследованы особенности формирования наноструктурированных биосовместимых плазмонапыленных покрытий на массивном титане на примере экспериментальных результатов, полученных при применении нами для модифицирования структуры различных методик наноструктурирования.

Образцы для исследований изготавливали из титана марки ВТ1-00, в качестве подслоя под покрытие использовали порошок титана марки ПТС с размером частиц от 40 до 100 мкм, внешние слои покрытий формировали на основе кальцийфосфатных порошков и их композиций. Использовали порошок ГА с размером частиц 40-100 мкм, синтезированный химическим способом, фракционирование которого выполняли с применением сит. Кроме того, для наноструктурирования покрытий при их напылении создавались комбинированные частицы с помощью агломерирования и последующего размолва из порошка ГА с размером частиц 40-90 мкм.

Для методики наноструктурирования покрытий методом пропитки частиц ГА размером 40-90 мкм их пропитывали суспензиями на основе наноструктурного бемита АЮ(ОН), содержащими 20 % (вес) бемита от веса порошка ГА с размером частиц ~50 нм и воду дистиллированную или 20 % (вес) бемита и 5 % раствора поверхностно-активного вещества полиэтиленгликоля ПЭГ-400 в дистиллированной воде. Количество дистиллированной воды определялось из расчета 1 г порошка на 10 мл воды.

Порошок бемита перемешивали с водой или раствором ПЭГ-400 и подвергали ультразвуковой обработке в ванне ПСБ-ГАЛС при частоте 18 кГц в течение 10 минут. Полученные суспензии добавляли в порошок ГА и тщательно перемешивали. Кроме того, порошок ГА смешивали с суспензией бемита в 5 % растворе ПЭГ-400 и подвергали обработке в ультразвуковой ванне в течение двух минут. Полученные три суспензии на основе порошка ГА сушили на воздухе в течение суток, после чего в муфельной печи при температуре 200 °С в течение 1 часа.

Поверхность образцов перед напылением покрытий подвергали абразивно-струйной обработке на установке «Чайка-20». После этого выполняли химическую очистку образцов в ультразвуковой ванне ПСБ-ГАЛС. Плазменное напыление покрытий осуществляли на установке типа ВРЕС 744.3227.001 с плазменной горелкой ГН-5.

Для наноструктурирования покрытий путем их пропитки суспензиями на основе наноструктурного бемита покрытия из порошка ГА пропитывали вышеописанными суспензиями (1 г бемита на 10 мл раствора) погружением образцов в них на 60 минут. Использовали также пропитку покрытия суспензиями на основе бемита и 5 % раствора ПЭГ-400 в дистиллированной воде с обработкой в ультразвуковой ванне ПСБ-ГАЛС при частоте 18 кГц в течение 2 минут с последующей выдержкой образцов в суспензии до 60 минут.

Отжигали порошки с целью агломерирования в муфельной печи с контролем температуры термопарой при 800°, 900° и 1000°C в течение 3 часов. Размол спека выполняли в керамическом барабане на валковой мельнице в течение 15 мин при соотношении порошка и керамических размольных шаров 2:1 в режиме «перекатывания» при скорости вращения барабана $V = 0,6N_{кр}$, где $N_{кр}$ – критическая частота вращения барабана, когда порошок и шары одновременно движутся по стенке барабана.

Морфология напыленных покрытий исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA II LMU фирмы TESCAN (Чехия) с приставкой ЭДС Ynka Energy 350 при ускоряющем напряжении 20-30 кВ. Для исследования на образцы наносился тонкий слой золота (10-20 нм) методом магнетронного напыления.

Адгезию покрытий определяли на разрывной машине МР-0,5. Для испытаний прочности на сдвиг использовали образцы размером 20×80×2 мм, длина нахлестки образцов составляла 15 мм. Образцы склеивали клеем марки ВК-9 по ОСТ1 90143-74. Испытания выполняли в соответствии с ГОСТ 14759-69.

Распределение бемита по толщине покрытий исследовалось с помощью лазерного спектроаналитического комплекса, который включает в себя лазер на Nd:YAG с длиной волны 1,06 мкм, работающий в импульсном режиме с длительностью импульса 9 нс, частотой следования импульсов 25 Гц. Система регистрации включает дифракционный спектрограф ДФС-458С и ПЗС-приставку МИРС.

Для характеристики распределения бемита в покрытии параллельно рассматривались линии алюминия 309.28 нм и кальция 317.96 нм (из гидроксипатита).

Толщина покрытий измерялась на поперечных шлифах на оптическом микроскопе МИМ-8М.

Агломерирование и последующий размол приводят к изменению морфологии частиц. Частицы порошка ГА и смесей на его основе в результате иммобилизации мелких частиц на крупных становятся более округлыми и равномерными по размеру (рис. 1).

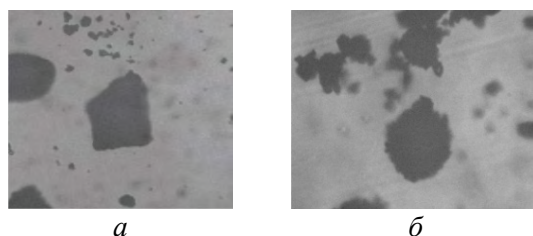


Рис. 1. Частицы ГА в исходном (а) и обработанном (б) состоянии, 300^x

С увеличением температуры отжига процесса агломерирования при обработке порошков укрупнение частиц приводит к получению более развитой шероховатости покрытия и повышению ее равномерности. Установлено, что использование порошков с модернизированным гранулометрическим составом после применяемой обработки, приводит к формированию плазмонапыленных покрытий с равномерной структурой [8].

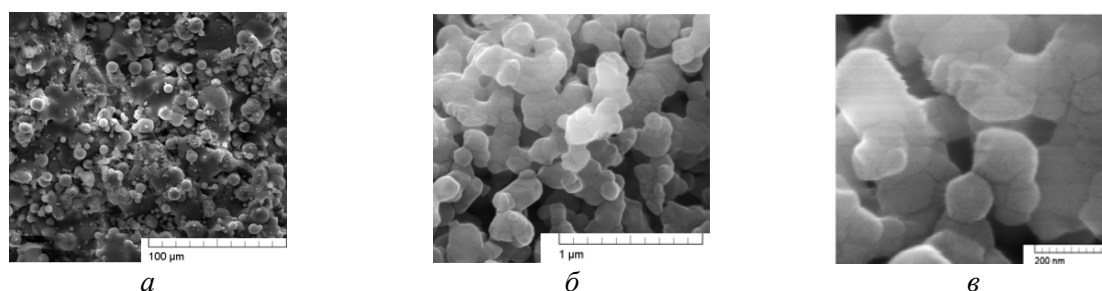


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии плазмонапыленного покрытия из комбинированных частиц порошка ГА (40-90 мкм) после агломерирования при 800 °С и последующего размола

СЭМ-микрофотографии показывают, что поверхность плазмонапыленных покрытий из комбинированных частиц гидроксиапатита после обработки с отжигом при 800 °С является однородной. Самые крупные частицы имеют размер 40-60 мкм (рис. 2 а). В структуре покрытий содержится много наночастиц размером 80-100 нм (рис. 2 б) и незначительное количество частиц с наименьшим размером ~50-60 нм (рис. 2 в).

Эти результаты свидетельствуют о том, что при ударе частиц о подложку происходит дробление как ГА частиц, так и иммобилизованных на них мелких частиц ГА. Дробление последних приводит к наноструктурированию.

Для улучшения эксплуатационных характеристик биосовместимых покрытий, связанных с их механическими свойствами и антисептическим воздействием, мы используем наноструктурный АЮ(ОН) [9-11].

Применение ПАВ ПЭГ-400, а тем более совместное применение ПЭГ-400 и ультразвуковой обработки, приводит к более качественной пропитке.

Анализ спектров лазерного микроспектрального анализа, выполненных с поверхности покрытий, пропитанных разными суспензиями на основе наноструктурного бемита, включая пропитку с обработкой в УЗ ванне, показал, что применение УЗ приводит к появлению в спектре интенсивных линий Тi от подложки из титанового порошка (рис. 3). Пропитка покрытия без использования УЗ и ПЭГ характеризуется практически полным отсутствием линий Тi в спектре покрытия. Это может быть связано с более равномерным распределением частиц бемита в покрытии и появлением открытых поровых каналов, наличие которых необходимо в биосовместимом покрытии [6] при применении пропитки с использованием ультразвука.

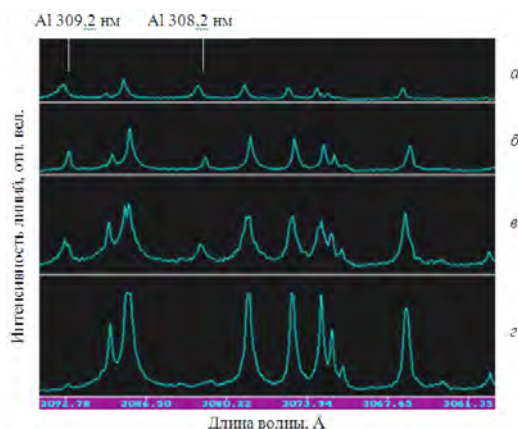


Рис. 3. Спектр лазерного микроспектрального анализа покрытия ГА на титановом подслое, насыщенного бемитом: а – пропиткой суспензией бемита в дистиллированной воде; б – пропиткой суспензией бемита в 5% растворе ПЭГ; в – пропиткой с ультразвуковой обработкой в суспензии бемита в 5% растворе ПЭГ; г – спектр титана

Анализ содержания алюминия по глубине ГА покрытия при модифицировании частиц ГА наночастицами бемита перед их плазменным напылением свидетельствует о более равномерном его распределении вплоть до подложки, чем при пропитке непосредственно покрытий. Изменение интенсивности линий алюминия не всегда связано с изменением интенсивности линий кальция, принадлежащих ГА, как это наблюдалось при пропитке покрытий. Наиболее интенсивно, но менее равномерно по значениям, алюминий определяется в покрытиях из порошков, в которых использовали ПАВ в суспензии и обработку в подобной суспензии с применением УЗ.

Отклонение распределения значений интенсивности линий Са и Аl у подложки, в отличие от пропитки покрытий непосредственно суспензиями, мы объясняем

наличием бемита не только на поверхности частиц ГА, но и в порах частиц. Также, как и при пропитке покрытий суспензиями на основе наноструктурного бемита, применение ПАВ и УЗ обработки способствуют появлению в спектрах лазерного анализа интенсивных линий титанового подслоя, что свидетельствует о появлении открытых поровых каналов в плазмонапыленном покрытии ГА, модифицированном бемитом, при его более равномерном распределении в покрытии (рис.4).

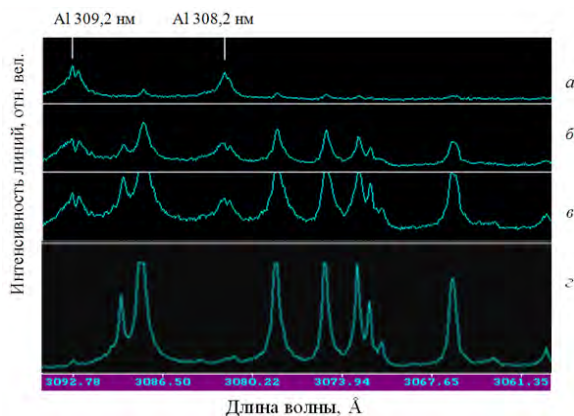


Рис. 4. Спектр лазерного микроспектрального анализа покрытия ГА на титановом подслое из порошков ГА, насыщенных бемитом перед напылением: а – пропиткой суспензией бемита в дистиллированной воде; б – пропиткой суспензией бемита в 5% растворе ПЭГ; в – пропиткой с ультразвуковой обработкой в суспензии бемита в 5% растворе ПЭГ; г – спектр титана

Влияние наноструктурирования плазмонапыленных покрытий, сформированных из комбинированных частиц на адгезию, приведено в табл. 1. Видно, что покрытия из комбинированных частиц обладают более высокой адгезией.

ГА покрытия, модифицированные наночастицами бемита, также отличаются более высокой адгезией (табл. 2).

Таблица 1. Адгезия плазмонапыленных ГА покрытий из комбинированных ГА частиц, сформированных при агломерировании и последующем размоле

Состав порошков перед напылением	Температура агломерирования, °С	Прочность на сдвиг, $\sigma_{сд}$, МПа
ГА (40-90 мкм)	без обработки	8,4
ГА (40-90 мкм)	800	14,4
ГА (40-90 мкм)	900	16,1

Таблица 2. Адгезия плазмонапыленных ГА покрытий из порошков ГА, модифицированных АЮ(ОН) перед напылением

Объект пропитки	Пропитывающее вещество	Обработка УЗ (2 мин) при пропитке	Прочность на сдвиг, $\sigma_{сд}$, МПа
ГА порошок	Без обработки	–	8,4
	Суспензия АЮ(ОН) в 5% растворе ПЭГ-400	–	16,5
		+	17,1

Резюмируя вышеизложенное можно заключить, что:

1. Для наноструктурирования плазмонапыленных покрытий возможно применение процесса агломерирования порошков ГА с последующим размолом с целью формирования комбинированных частиц, представляющих собой агломераты из мелких

частиц, иммобилизованных на крупных частицах. При ударе о подложку при плазменном напылении с кинетической энергией комбинированной частицы мелкая частица (~40 мкм) дробится на наночастицы размером 60-100 нм.

2. Использование капиллярных явлений взаимосвязанных пор плазмонапыленных покрытий позволяет производить их наноструктурирование путем пропитки суспензиями на основе наноструктурных материалов. Процесс пропитки целесообразно проводить с использованием ПАВ (ПЭГ-400) и УЗ обработки.

3. Введение в поры и поровые каналы исходного порошка ГА наноструктурного бемита с помощью суспензий на его основе с добавками ПАВ и обработки в УЗ способствует наноструктурированию плазмонапыленных биосовместимых покрытий с увеличением их адгезионных свойств.

Список литературы

1. Лясникова А.В. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство и клиническое применение / А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Н.В. Бекренев, Д.С. Дмитриенко. Саратов: СГТУ, 2006. – 254 с.
2. Лясникова А.В., Дударева О.А. Технология создания многофункциональных композиционных покрытий / А.В. Лясникова, О.А. Дударева. – М.: Спецкнига, 2012. – 301 с.
3. Патент SU №1634044Н 01 j 9/04. Способ изготовления металлопористых катодов/ Мельникова И.П., Усанов Д.А.; заявитель и патентообладатель ГНПП "Алмаз". – №4650656/21; заявл. 13.02.89; опубл. 29.02.90, Бюл. №18 – 4 с.
4. Патент RU №2003193 5 Н 01 j 9/04. Способ изготовления катодного узла электровакуумного прибора/ Мельникова И. П., Ворожейкин В. Г., Бугрова С. Ю., Усанов Д. А.; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт "Волна", Центральный научно-исследовательский институт измерительной аппаратуры. – №04950351/21, заявл. 27.06.91, опубл. 30.07.92, Бюл. № 12. – 10 с.10.
5. Д.Л. Голощапов, В.М. Кашкаров, Н.А. Румянцева и др. Получение нанокристаллического гидроксиапатита методом химического осаждения с использованием биогенного источника кальция / Конденсированные среды и межфазные границы // Изд. Воронежского государственного университета, 2011. – т. 13. – №4. – С. 427-441.
6. Мельникова И. П., Лясникова А. В., Лясников В. Н. Исследование возможности повышения функциональных характеристик биосовместимых покрытий медицинских имплантатов за счет изменения морфологии частиц порошков перед электроплазменным напылением. Вестник Саратовского государственного технического университета, 2010, №3(46), с. 68-76.
7. Патент RU №2443434С1МПКА61L27/02, А61L27/06, А61L27/12, А61F2/28, В82В3/00. Способ изготовления внутрикостных имплантатов / Мельникова И. П., Лясникова А. В., Лясников В. Н., заявитель и патентообладатель СГТУ – №2010142243/15, заявл. 18.10.2010; опубл. 27.02.2012. – 10 с.
8. Мельникова И. П. Улучшение функциональных характеристик биосовместимых плазмонапыленных покрытий медицинских имплантатов путем повышения равномерности их пористой и стабилизации кристаллической структур. / И. П. Мельникова, А. В. Лясникова, В. Н. Лясников // Биотехносфера, 2013. №5-6. – С. 56-61.
9. Мазалов Ю.А., Федотов А.В., Берш А.В., Судник Л.В., Лисицин А.В. Перспективы применения нанокристаллических оксидов и гидроксидов алюминия / М.: Технология металлов, № 1, 2008.- С. 8-11.
10. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: Учеб.пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192с.
11. Пат. RU 2424825 С2 Гелеобразное покрытие из эластичного пенополиуретана для закрытия ран различной этиологии / Литинский М. А., Куранов А. А., Мальков А. В., Афонин А.