НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 6, с. 627–631

УДК 621.793.74

ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФОСФАТНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ И ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2021 г. В. И. Калита[1, *], Д. И. Комлев[1], А. А. Радюк[1], В. С. Комлев[1], В. Ф. Шамрай[1], В. П. Сиротинкин[1], А. Ю. Федотов[1]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия*

**e-mail: vkalita@imet.ac.ru*

Поступила в редакцию 29.09.2020 г.
После доработки 25.01.2021 г.
Принята к публикации 27.01.2021 г.

Установлено изменение фазового состава в покрытиях относительно фазового состава напыляемых порошков: 100 мас. % гидроксиапатита (ГА), и порошков трикальций фосфата (ТКФ): 100 мас. % α-ТКФ и 100 мас. % β-ТКФ, при плазменном напылении на Ti-подложки при начальной температуре 20, 300, 550°C и последующей гидротермической обработке (ГТО) при 650°C. После напыления ГА-порошком покрытия содержат 87–91 мас. % ГА и 9–13 мас. % CaO, а после ГТО – 89–93 мас. % ГА и 7–11 мас. % CaO. В покрытиях, полученных напылением порошка α-ТКФ при начальной температуре подложек от 20 до 550°C, присутствует только кристаллическая фаза α-ТКФ. В покрытиях, полученных напылением порошка β-ТКФ, наблюдаются как β-ТКФ, так и α-ТКФ, причем содержание последней фазы снижается со 100 до 80% при повышении температуры подложки от 20 до 550°C. Независимо от фазового состава исходных ТКФ-порошков в покрытиях после ГТО присутствует 26–28% ГА.

Ключевые слова: плазменное покрытие, гидроксиапатит, трикальцийфосфат, подогрев подложки, гидротермическая обработка

DOI: 10.31857/S0002337X21060038

ВВЕДЕНИЕ

Для прочного соединения титанового имплантата с костной тканью используются плазменные покрытия из Ti и гидроксиапатита (**ГА**) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ с пористостью до 30% [1–4]. Пористость покрытия формируется слабодеформированными напыляемыми частицами при уменьшении их температуры и скорости. Такие покрытия имеют сдвиговую прочность ниже 40 МПа, что делает их ненадежными для практического использования [1–4]. Напыление ГА-покрытия на Ti-подложку при 20°C формирует рентгеноаморфную неравновесную структуру, в которой, по данным просвечивающей электронной микроскопии при диаметре пучка 5 нм, фиксируются наноразмерные (20 нм) кристаллы. При этом на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) при нагреве до 753°C наблюдается тепловой эффект с выделением тепла за счет роста кристаллитов до 125 нм при снижении их удельной поверхности с 25 до 5 $м^2/г$ [5–8]. ГА-покрытия с такой структурой быстро растворяются в среде организма.

В работе [9] предложены трехмерные капиллярно-пористые (**ТКП**) Ti-покрытия с новым типом пористой структуры в виде гребней с высотой, равной толщине покрытия, и впадин. Примененные режимы напыления Ti-покрытия позволили достичь сдвиговой прочности до 110 МПа при общей пористости до 45%, которая сосредоточена преимущественно во впадинах. Удельная площадь впадин ТКП-покрытий составляет 414 $мкм^2/мкм$, что превостходит 71 $мкм^2/мкм$ для традиционного порошкового пористого Ti-покрытия на имплантатах [9]. ГА-покрытие на ТКП Ti-подложке получается равновесным плотным, прочным, с повышением адгезии и когезии с 40 до 150 МПа, что может обеспечить длительную эксплуатацию имплантата [10–12]. ГА-покрытия с такими свойствами можно сформировать при напылении на предварительно подогретые до 300–550°C Ti-поверхности, но активность кристаллического ГА в организме будет ниже, чем у аморфного покрытия. Повышения биоактивности покрытия можно достичь напылением на ГА дополнительного слоя α-ТКФ или β-ТКФ [13]. Биоактивность

Таблица 1. Фазовый состав покрытий, напыленных из ГА-порошка

Образец	$t_п$, °C	ГТО	*C*, мас. %	
			ГА	CaO
1	20	–	87	13
1*t*		+	93	7
2	300	–	91	9
2*t*		+	93	7
3	550	–	89	11
3*t*		+	89	11

α-ТКФ более чем в 2 раза выше, чем у β-ТКФ [14]. После 8 недель вживления площадь замещения новой костной тканью материала имплантата, спрессованного из α-ТКФ, достигает 32% из β-ТКФ только 7% [14]. В покрытии, напыленном порошком β-ТКФ на неподогретую подложку, содержатся (мас. %): 2 ГА, 20 β-ТКФ, 78 α-ТКФ; при его термообработке при 700°C состав изменяется: 14 ГА, 81 β-ТКФ, 4 α-ТКФ [15].

Работы по исследованию фазового состава покрытий из ГА- и ТКФ-порошков, напыленных на титановые подложки при температурах 300–550°C, не обнаружены, то же относится и к сведениям о фазовом составе этих покрытий после гидротермической обработки (**ГТО**), необходимой для компенсации частичной потери OH^--групп при плазменном напылении.

Цель настоящей работы – установить закономерности формирования фазового состава покрытий при плазменном напылении порошков ГА, α-ТКФ и β-ТКФ на титановые подложки с начальной температурой в диапазоне 20–550°C и при последующей ГТО, компенсирующей вакансии групп OH^- в покрытии. Напыление биоактивных покрытий на подогретые Ti-подложки является новым направлением в работах по совершенствованию биоактивных покрытий на внутрикостных имплантатах, его реализация стала возможной на разработанной авторами установке для напыления покрытий двумя плазмотронами в инертной атмосфере. Особенность такого напыления – температура ТКП Ti-покрытия 550°C на момент окончания его напыления, что позволяет исключить дополнительную операцию по подогреву перед началом напыления ГА-покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия напыляли тремя порошками: 100% ГА, 100% α-ТКФ и 100% β-ТКФ с размерами частиц 25–71 мкм на универсальной плазменной установке УПУ-3д плазмотроном ПП-25 с диаметром канала анода 6 мм и вводом порошка внутрь канала на расстоянии 9 мм от выходного торца анода. Покрытия формировали на плоских подложках 12 × 12 мм толщиной 1.5 мм из титанового сплава ВТ-4-1. Подложки располагали на стальных пластинах толщиной 5 мм для максимального сохранения температуры предварительного подогрева. Подложки перед напылением подвергали абразивной обработке оксидом алюминия со средним размером частиц 750 мкм. Оптимизация режимов плазменного напыления была проведена по величине коэффициента использования материала [16]. Нанесение всех покрытий проводили при одном режиме: расход смеси плазмообразующих газов Ar + N 32.5 л/мин, напряжение на дуге плазмотрона 62 В, ток 375 А (мощность плазмотрона 23.3 кВт), дистанция 95 мм, скорость перемещения подложек относительно плазмотрона 300 мм/с.

В используемом режиме большая часть напыляемых частиц при соударении с подложкой находится в жидком состоянии. В этом случае формируются плотные покрытия, состоящие из дискообразных частиц, затвердевших на подложке при высоких скоростях охлаждения – 10^8 K/c.

Толщина покрытий варьировалась от 200 до 300 мкм. Начальная температура подложек: 20, 300 и 550°C (табл. 1). Нагрев подложек перед напылением проводился в муфельной печи (на воздухе) в течение 20 мин. Нагретые образцы помещали под плазмотрон в течение 1 с и напыляли. После напыления образцы возвращались в печь и охлаждались вместе в ней. Часть образцов подвергали ГТО при 650°C при подаче водяного пара в лабораторной установке, аналогичной предложенной в работе [17].

Фазовый состав измельченных покрытий и исходных порошков устанавливали с использованием рентгеновского дифрактометра UltimaIV Rigaku (Япония) (CuK_α-излучение, метод Брэгга–Брентано, интервал по 2θ 9°–125°, шаг съемки 0.02°, экспозиция на точку съемки 2 с). Для анализа микроструктуры поперечного сечения ГА-покрытия оптической микроскопией были изготовлены шлифы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ГА- и ТКФ-покрытиях, нанесенных плазменным напылением, фиксируется типичная для плазменных покрытий макроструктура, состоящая из дискообразных напыленных частиц со средней толщиной 2 мкм и порового пространства между ними (рис. 1). В покрытиях, напыленных из ГА, наблюдаются кристаллические фазы ГА и CaO. Фазовый состав покрытий мало зависит от начальной температуры подложки (87–91 мас. % ГА и 9–13 мас. % CaO) и незначительно изменяется в сторону повыше-

ния содержания ГА после ГТО (89–93 мас. % ГА и 7–11 мас. % CaO) (табл. 1).

При напылении порошка α-ТКФ в покрытии независимо от температуры подложки фиксируется 100% α-ТКФ (табл. 2). После ГТО покрытий сохраняется 33–36% α-ТКФ, при этом формируется 38–40% β-ТКФ и 27–28% ГА.

При напылении порошка β-ТКФ при начальной температуре подложки 20°C в покрытии фиксируется 100% α-ТКФ, но с повышением температуры подложки до 300 и 550°C, кроме 79–81% α-ТКФ, фиксируется 19–21% β-ТКФ (табл. 3). После ГТО в двухфазных покрытях содержание α-ТКФ снижается до 35–39%, β-ТКФ увеличивается до 33–37%, а содержание ГА составляет 26–28%, примерно как в покрытиях, полученных из порошков α-ТКФ после ГТО. Более высокое содержание фазы β-ТКФ, 74%, фиксируется после ГТО покрытий, напыленных при начальной температуре подложки 20°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав покрытий из ГА-порошка. Содержание фазы ГА в покрытиях, напыленных из ГА-порошка, соответствует результатам, полученным ранее [16]. Высокое содержание ГА в покрытии после ГТО предполагает, что его содержание после напыления в меньшей степени определяется изменением отношения Ca/P и в большей степени разложением при напылении вследствие высокой температуры частиц [1]. В настоящем исследовании после ГТО получили меньшее содержание ГА-фазы (93 мас. %), по сравнению с [16] (98 мас. %). Такой результат, видимо, определяется сравнительно медленным и равномерным охлаждением с печью напыленных покрытий. В этом случае концентрация закалочных структурных дефектов (вакансий) снижается и последующая ГТО менее эффективна для повышения содержания ГА-фазы. Закалочные дефекты уменьшают энергию формирования ГА-фазы из продуктов разложения при ГТО. Известно, что структурные дефекты (вакансии) формируются на месте потери гидроксильных групп при напылении, а при ГТО снова замещаются гидроксильными группами [18].

Фаза CaO присутствует в плазменных покрытиях из порошка ГА при режимах напыления с полным расплавлением частиц [18, 19]. Содержание этой фазы можно снижать, уменьшая размер напыляемых порошков до 38–45 мкм, поскольку частицы меньшего размера нагреваются до более высоких температур и в большей степени разлагаются [20].

Фазовый состав покрытий из ТКФ-порошков. При начальной температуре подложки 20°C в покрытиях фиксируется 100% высокотемпературной фазы α-ТКФ. Сохранение исходного фазового состава порошка характерно для плазменного напыления материалов с составом, близким к эвтектическому, вследствие закалки напыляемых частиц из жидкого состояния со скоростью охлаждения 10^8 K/c [1]. Эти покрытия имеют размеры кристаллитов 20 нм и закалочные вакансии [1]. После ГТО в покрытиях из порошков α-ТКФ и β-ТКФ независимо от температуры предварительного подогрева подложки фиксируется 26–28% ГА-фазы, содержание которой, видимо, определяется режимом ГТО (650°C, 2 ч) и способом подачи паровой фазы к образцам. Содержание фаз (34–37% α-ТКФ, 35–39% β-ТКФ) после ГТО покрытий, напыленных при температурах предварительного подогрева подложек 300 и 550°C, также не зависит от состава исходного порошка, а определяется режимом ГТО.

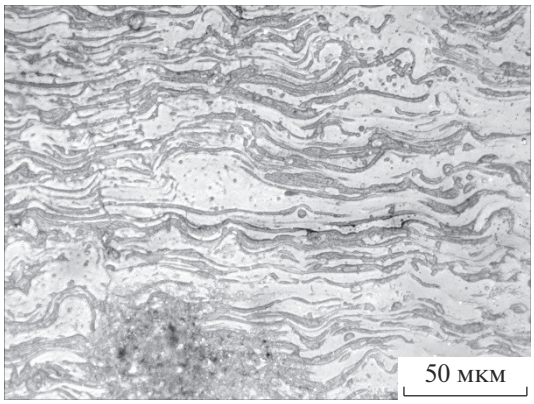

Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения ГА-покрытия, напыленного на Ti-подложку при начальной температуре 550°C.

Есть и различия в формировании фазового состава в покрытиях из порошков α-ТКФ и β-ТКФ. При предварительном подогреве подложки до 300 и 550°C покрытие из порошка α-ТКФ состоит из 100% α-ТКФ, а в покрытии из порошка β-ТКФ фиксируются 79–81% α-ТКФ и 19–21% β-ТКФ.

Таблица 2. Фазовый состав покрытий, напыленных из α-ТКФ-порошка

Образец	$t_п$, °C	ГТО	*C*, мас. %		
			α-ТКФ	β-ТКФ	ГА
4	20	–	100	–	–
4*t*		+	33	40	28
5	300	–	100	–	–
5*t*		+	36	38	27
6	550	–	100	–	–
6*t*		+	33	40	27

Таблица 3. Фазовый состав покрытий, напыленных из β-ТКФ-порошка

Образец	$t_п$, °C	ГТО	*C*, мас. %		
			α-ТКФ	β-ТКФ	ГА
4	20	–	100	–	–
4*t*		+	–	74	26
5	300	–	81	19	–
5*t*		+	39	33	27
6	550	–	79	21	–
6*t*		+	35	37	28

Таблица 4. Фазовый состав покрытий, напыленных из порошка β-ТКФ, после последующей термообработки [15]

Температура, °C	*C*, мас. %		
	ГА	β-ТКФ	α-ТКФ
После напыления	2	20	78
500	3	16	81
600	16	43	41
700	14	81	4
800	17	83	0
900	9	91	0
1000	3	97	0
1050	0	100	0

В покрытиях, особенно полученных на холодных подложках, имеется рентгеноаморфная нанокристаллическая фаза с решеткой, соответствующей решетке исходного порошка. Предварительный нагрев подложек и ГТО приводят к рекристаллизации нанодисперсной кристаллической фазы, и она фиксируется на дифрактограмме.

Плазменное покрытие формировали на подложке при комнатной температуре из порошка 100 мас. % β-ТКФ [15]. Порошок для напыления после спекания при 1100°C имел размер кристаллитов 32 нм, в покрытии он снижался до 22 нм. В покрытии сохранилось 20 мас. % фазы β-ТКФ от ее содержания в напыляемом порошке (табл. 4).

Наши экспериментальные результаты по фазовому составу покрытий, напыленных из порошка β-ТКФ на подложку при 300°C, хорошо соответствуют результатам работы [15] (табл. 4), особенно если учесть используемую в этой работе мощность плазмотрона 42 кВт вместо 23.3 кВт в нашем исследовании. При большей мощности плазмотрона на момент окончания процесса напыления температура поверхности ГА-покрытия достигает 450°C [20]. В этом случае фазовый состав покрытия, напыленного из β-ТКФ (3% ГА, 16% β-ТКФ, 81% α-ТКФ), соответствует данным настоящей работы для покрытия, напыленного на подложку при температуре 300°C (19% β-ТКФ, 81% α-ТКФ) (табл. 3). Следует отметить хорошее соответствие фазового состава нашего покрытия, напыленного на подложку при 300°C после ГТО (27% ГА, 33% β-ТКФ, 39% α-ТКФ), фазовому составу покрытия в работе [15] после термообработки при 600°C (16% ГА, 43% β-ТКФ, 41% α-ТКФ) с учетом подачи водяного пара в нашем исследовании. Активность покрытия, состоящего из фазы α-ТКФ, в исследованиях *in vitro* в 2 раза выше активности покрытия из β-ТКФ после термообработки [15]. Влияние фазового состава исходного ТКФ-порошка на фазовый состав покрытия следует учитывать при напылении композиционных покрытий ТКП Ti–ГА–ТКФ с максимальной биоактивностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержание ГА-фазы 87–91% в покрытиях, напыленных ГА-порошком, мало зависит от начальной температуры подложки и незначительно повышается после ГТО до 89–93%.

При напылении порошков α-ТКФ и β-ТКФ при начальной температуре подложки 20°C в покрытиях фиксируется 100% высокотемпературного α-ТКФ. После ГТО в этих покрытиях образуется 26–28% ГА. После ГТО покрытия, напыленные порошками ТКФ на подложки при температурах 300 и 550°C, независимо от фазы исходного порошка состоят из 34–37% α-ТКФ и 35–39% β-ТКФ.

Для покрытий из порошка α-ТКФ, нанесенных на подогретые до 300 и 550°C подложки, фиксируется 100% α-ТКФ, а в покрытиях из порошка β-ТКФ – 79–81% α-ТКФ и 19–21% β-ТКФ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-19-00671.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berndt C.C., Hasan F., Tietz U. et al.* A Review of Hydroxyapatite Coatings Manufactured by Thermal Spray // Advances in Calcium Phosphate Biomaterials. Berlin: Springer, 2014. P. 267–329. https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0__9
2. *Robert B. Heimann*. Plasma-Sprayed Bioactive Ceramic Coatings with High Resorption Resistance Based on Transition Metal-Substituted Calcium Hexaorthophosphates // Materials. 2019. V. 12. № 13. P. 2059. https://doi.org/10.3390/ma12132059
3. *Dorozhkin S.V.* Calcium Orthophosphate Deposits: Preparation, Properties and Biomedical Applications // Mater. Sci. Eng., C. 2015. V. 55. P. 272–326. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.033

4. *Bart A.J.A. van Oirschot, Rhandy M. Eman, Pamela Habibovic et al.* Osteophilic Properties of Bone Implant Surface Modifications in a Cassette Model on a Decorticated Goat Spinal Transverse Process // Acta Biomater. 2016. V. 37. P. 195–205. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.03.037
5. *Eanes D., Termine J.D., Nylen M.U.* An Electron Microscopic Study of the Formation of Amorphous Calcium Phosphate and Its Transformation to Crystalline Apatite // Calcified Tissue Res. 1973. V. 12. № 1. P. 143–158.
6. *Suvorova E.I., Buffat P.A.* Electron Diffraction from Micro- and Nanoparticles of Hydroxyapatite // J. Microsc. 1999. V. 196. P. 46–58.
7. *Haberko K., Bućko M.M., Brzezińska-Miecznik J. et al.* Natural Hydroxyapatite—Its Behaviour During Heat Treatment // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 4–5. P. 537–542. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.033
8. *Tong W., Yang Z., Zhang X. et al.* Studies on Diffusion Maximum in X-Ray Diffraction Patterns of Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings // J. Biomed. Mater. Res. 1998. V. 40. № 3. P. 407–413.
9. *Kalita V.I., Komlev D.I., Komlev V.S. et al.* The Shear Strength of Three-Dimensional Capillary-Porous Titanium Coatings for Intraosseous Implants // Mater. Sci. Eng., C. 2016. V. 60. P. 255–259. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.033
10. *Калита В.И., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Радюк А.А., Комлев В.С., Мамонов В.И., Севастьянов М.А., Баикин А.С.* Сдвиговая прочность композиционных покрытий титан-гидроксиапатит для внутрикостных имплантатов // Перспективные материалы. 2016. № 10. С. 37–47.
11. *Комлев Д.И., Калита В.И., Радюк А.А., Иванников А.Ю., Баикин А.С.* Адгезия плазменных покрытий гидроксиапатита // Перспективные материалы. 2020. № 11. С. 26–33. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-11-26-33
12. *Калита В.И., Радюк А.А., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Комлев В.С., Демин К.Ю.* Граница раздела покрытия гидроксиапатита с титановой подложкой // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 5. С. 27–35.
13. *Wang Y., Khor K.A., Cheang P.* Thermal Spraying of Functionally Graded Calcium Phosphate Coatings for Biomedical Implants // J. Therm. Spray Technol. 1998. V. 7. № 1. P. 50–57.
14. *Yamada M., Shiota M., Yamashita Y. et al.* Histological and Histomorphometrical Comparative Study of the Degradation and Osteoconductive Characteristics of α-and β-tricalcium Phosphate in Block Grafts // J. Biomed. Mater. Res. Part B. 2007. V. 82. № 1. P. 139–148. https://doi.org/10.1002/jbm.b.30715
15. *Pillai R.S., Frasnelli M., Sglavo V.M.* HA/β-TCP Plasma Sprayed Coatings on Ti Substrate for Biomedical Applications // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 2. P. 1328–1333. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.113
16. *Калита В.И., Комлев Д.И., Комлев В.С., Федотов А.Ю., Радюк А.А.* Покрытия на основе гидроксиапатита для внутрикостных имплантатов // Материаловедение. 2015. № 10. С. 42–48.
17. *Lugscheider E., Knepper M., Heimberg B. et al.* Cytotoxicity Investigations of Plasma Sprayed Calcium Phosphate Coatings // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1994. V. 5. № 6–7. P. 371–375.
18. *McPherson R., Gane N., Bastow T.J.* Structural Characterization of Plasma-Sprayed Hydroxylapatite Coatings // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1995. V. 6. № 6. P. 327–334.
19. *Weng J., Liu X., Zhang X., de Groot K.* Integrity and Thermal Decomposition of Apatite in Coatings Influenced by Underlying Titanium during Plasma Spraying and Post-Heat-Treatment // J. Biomed. Mater. Res. 1996. V. 30. № 1. P. 5–11. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199601)30:1<5::AID-JBM2>3.0.CO;2-W
20. *Liu X.M., He D.Y., Zhou Z. et al.* Atmospheric Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings with (002) Texture // J. Therm. Spray Technol. 2018. V. 27. № 8. P. 1291–1301. https://doi.org/10.1007/s11666-018-0768-1